

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORAKS DEKAHİDRATIN KEKLEŞMESİNİN ÖNLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurbanu SUBAŞI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORAKS DEKAHİDRATIN KEKLEŞMESİNİN ÖNLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nurbanu SUBAŞI
(506121024)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü' nün 506121024 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nurbanu SUBAŞI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BORAKS DEKAHİDRATIN KEKLEŞMESİNİN ÖNLENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Perviz SAYAN
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **27 Mayıs 2014**

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Tezimin her aşamasında her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen, fikirleriyle çalışmalarımı yönlendiren , bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU'ya ve bölümümüzün tüm öğretim üyeleri ve yardımcılara sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar desteklerini her daim hissetiren aileme yanımda olduklarından dolayı çok teşekkür ederim.

Son olarak, yüksek lisans eğitimim boyunca gerek derslerimde, gerek bitirme çalışmamda yardımcı olan ve en çok da manevi olarak yanımda olan sevgili arkadaşım Deniz UYKUN'a teşekkür ederim.

Mayıs 2014

Nurbanu SUBAŞI
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİ.....	3
2.1 Bor	3
2.1.1 Bor kaynakları.....	3
2.1.2 Borun kullanım alanları	4
2.1.3 Dünyadaki bor rezervleri ve Türkiye'nin sektördeki durumu	6
2.2 Boraks Dekahidrat.....	8
2.2.1 Boraks dekahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.2.2 Boraks dekahidratın kullanım alanları	9
2.2.3 Boraks dekahidrat üretimi ve karşılaşılan sorunlar	10
2.3 Kekleşme	11
2.3.1 Kekleşmenin nedenleri ve engelleme yolları	11
2.3.2 Boraksın kekleşmesi üzerine yapılan çalışmalar	13
2.4 Deneysel Teknikler	15
2.4.1 Sayı yoğunluğu teorisi ve MSMPR tipi kristalizörlere uygulaması	15
2.4.2 Ürün özelliklerinin ölçüm yöntemleri.....	21
2.4.2.1 Döküm yoğunluğu analizi	21
2.4.2.2 Elek analizi	22
2.4.2.3 Çözünme hızı tayini	23
2.4.2.4 Kekleşmenin ölçülmesi	24
2.4.2.5 Mikroskobik inceleme.....	24
2.4.2.6 İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma spektrometresi (ICP) ile Si ve Mg tayini	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	27
3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar	27
3.2 MSMPR Tipi Kristalizörde Yürütülen Deneyler	27
4. SONUÇLAR	31
4.1 Kekleşme Özelliği Sonuçları.....	32
4.2 Elek Analizlerinin Sonuçları	33
4.3 Mikroskop ile Görüntü Analizi Sonuçları	33
4.4 Deneylerde Elde Edilen Sonuçların Birlikte Değerlendirilmesi	34
KAYNAKLAR	37
EKLER.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Boraks dekahidratın depolama şekilleri.	2
Şekil 2.1 : Bor tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı	6
Şekil 2.2 : Dünyadaki bor üretiminin bölgesel bazda dağılımı	8
Şekil 2.3 : MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi.	16
Şekil 2.4 : Deneyde kullanılan MSMPR tipi kristalizör.	19
Şekil 2.5 : Serbest akışlı döküm yoğunluğu ölçüm sistemi.	21
Şekil 2.6 : Çözünme hızı tayini için kullanılan sistem.	23
Şekil 3.1 : MSMPR deney sistemi.....	27
Şekil 3.2 : Deneysel akış şeması.....	30
Şekil A.1 : Saf ortamda yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği	41
Şekil A.2: 60 ppm SiO ₂ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği.....	42
Şekil A.3: 60 ppm SiO ₂ – 120 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği.....	43
Şekil A.4: 120 ppm SiO ₂ – 240 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği	44
Şekil A.5: 180 ppm SiO ₂ – 360 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği.....	45
Şekil A.6: 60 ppm SiO ₂ – 240 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği.....	46
Şekil B.1: Saf ortamda yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.....	47
Şekil B.2: 60 ppm SiO ₂ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.	48
Şekil B.3: 60 ppm SiO ₂ – 120 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.	49
Şekil B.4: 120 ppm SiO ₂ – 240 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.	50
Şekil B.5: 180 ppm SiO ₂ – 360 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.	51
Şekil B.6: 60 ppm SiO ₂ – 240 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.	52

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bulundukları ülkeler .	4
Çizelge 2.2 : Borun kullanım alanları	5
Çizelge 2.3 : Dünyadaki bor rezervinin ülkelere göre dağılımı	7
Çizelge 2.4 : Dünyadaki bor ürünleri üretim kapasiteleri	7
Çizelge 2.5 : Ticari boraks dekahidratın kimyasal bileşimi	8
Çizelge 2.6 : Boraks dekahidratın kimyasal özellikleri	9
Çizelge 4.1 : MSMPR tipi kristalizörde elde edilen toplu deney sonuçları	31
Çizelge A.1 : Saf ortamda yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri	41
Çizelge A.2 : 60 ppm SiO ₂ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri	42
Çizelge A.3 : 60 ppm SiO ₂ – 120 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri	43
Çizelge A.4 : 120 ppm SiO ₂ – 240 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri	44
Çizelge A.5 : 180 ppm SiO ₂ – 360 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri	45
Çizelge A.6 : 60 ppm SiO ₂ – 240 ppm MgSO ₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri	46

BORAKS DEKAHİDRATIN KEKLEŞMESİNİN ÖNLENMESİ

ÖZET

Dünya üzerinde önemli elementlerden biri olan bor birçok endüstriyel alanda yer almaktadır. Bor bileşiklerinin birçoğu başta borosilikatlı camlar olmak üzere fiberglasların yapısında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bor bileşiklerinden deterjanlarda, yangın geciktiricilerde, nükleer reaktörlerde, zirai uygulamalarda ve malzeme proseslerinde yararlanılmaktadır.

Sanayi alanında en çok kullanılan bor bileşiklerinden biri de boraks dekahidratıdır. Boraks dekahidrat endüstriyel alanda özellikle seramiklerin yapısında, deterjan üretiminde, borosilikatlı camlarda ve yalıtım malzemesi olan fiberglasların bileşiminde kullanılmaktadır.

Boraks dekahidrat gibi kristal ürünler havayla temasları kesilerek depolanmalarına rağmen üst üste konulduklarında karşılaşılan en önemli sorun kristallerin serbest akış özelliğini kaybetmesi yani kekleşme problemidir. Bu problemi başlatan en önemli faktör maddenin suda çözünür olmasıdır. Sudaki çözünürlüğü çok düşük ya da çok yüksek olan maddelerde uygun koşullar sağlanmadığı için kekleşmeye rastlanmaz. Boraks dekahidrat gibi çözünürlüğün sıcaklıkla değiştiği durumlarda sıcaklık arttıkça çözünürlük artarken doygun çözeltinin buhar basıncı düşer. Bu durum kritik nemin düşmesine neden olur. Kekleşme açısından en tehlikeli durum ise kritik nemin ortam nemine yakın olduğu durumdur.

Bu amaçla tez çalışması kapsamında boraks dekahidratın kekleşmesi önlenmeye çalışılmıştır. Akıcılığı etkileyen temel faktörler göz önünde bulundurulduğunda akıcılığın muhafaza edilmesi amacıyla boraks dekahidrat kristallerinin çözünürlüğü düşük bir katkı maddesiyle kaplanması amaçlanmıştır. Bunu gerçekleştirebilmek için MSMR tipi kristalizör kullanılmıştır.

İlk olarak referans alınmak üzere MSMR kristalizörde saf boraks dekahidrat kristalleri üretilmiştir. Daha sonra ikinci bir referans olması için boraks dekahidrat çözeltisine $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ eklenerek MSMR kristalizörde üretimi sağlanmıştır. İkinci katkı maddesi $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olarak seçilmiştir. Katkı seçiminde, tıkalı cevherinden boraks dekahidrat üretiminde çözeltiye 60 ppm seviyesinde SiO_2 geçtiği ve çözünmüş silisin MgSO_4 ile MgSiO_3 oluşturarak kristal yüzeylerinin kaplanma olasılığı gözönüne alınmıştır. İlk iki deney sonuçları baz alınarak diğer deneylere bir arada eklenecek $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarları belirlenmiştir. Deneylerde 0,9 saat bekleme süresi baz alınmıştır. Bu sürenin son bir saatlik kısmında kekleşme özelliği tayin edilecek kristaller toplanırken, süre bitiminde alınan kristallerin elek analizi yapılarak tane boyut dağılımı belirlenmiş ve her elek üstü kristalin mikroskopik görüntüsü alınmıştır. Ayrıca döküm yoğunluğu ve çözünme hızı analizleri yapılmıştır. Deney bitiminde alınan son numuneden ele geçen çözeltilerin içerisindeki Mg ve Si miktarları belirlenerek bu elementlerin çözeltide çökme oranı hesaplanmıştır.

Kekleşme özelliği tayin edilecek kristaller kuruduktan sonra torbalanarak hava ile temasları kesilmiştir. Bu şekilde torbaların üzerine ilk testte 30 kg ağırlık koyularak 29 gün süreyle beklenmiştir. Bu aşamada torbaların boyutları ve maruz kalacakları ağırlık miktarı endüstrideki uygulamalardan yola çıkılarak hesaplanmış, ağırlık endüstride cm^2 alana düşen ağırlık miktarının fazlası alınarak belirlenmiştir. 29 günlük sürenin sonunda torbalar açılarak kristaller mesh numarası 18 olan $1000\mu\text{m}$ lik elekten elenmiş elek üstü ağırlıklar belirlenmiştir. Elek üstü ağırlık ve toplam ağırlığın bilinmesiyle birlikte her deneye ait kekleşme indeksi hesaplanarak sonuçlar birbiriyle kıyaslanmıştır. İkinci testte ise yine 30 kg ağırlık konulmuş fakat 15 gün süreyle kristaller ağırlık altında bekletilmiştir. Süre sonunda yine ilk testteki gibi kristaller elenerek kekleşme indeksi belirlenmiştir.

Diğer bir kekleşme özelliği tayini için belirlenen yöntemde ise her deneyde üretilen kristallerden 100 g tartılarak beherlere aktarılmıştır. İki farklı desikatör alınarak birinin tabanına H_2O diğerinin tabanına CaCl_2 koyulmuştur. Beherlerin yeri 12 saat bir desikatörde sonraki 12 saat diğer desikatörde olacak şekilde değiştirilmiştir. Kekleşme eğilimi yüksek olan kristaller beherin üst kısmında topaklanmalara neden olmuştur. Tüm beherlerdeki oluşan iri parçalar görsel olarak tayin edilmiştir. Bu sayede desikatöre yerleştirilen ağırlığı belli kristallerinin kekleşmesine CaCl_2 - H_2O çiftinin etkisi gözlenmiştir.

Elde edilen kekleşme özelliği , sayı yoğunluğu, döküm yoğunluğu, çözünme hızı analizlerine ait sonuçlar incelenmiştir. Kullanılan tekniğin ve katkı maddelerinin kekleşmeye olan etkisi incelenerek en iyi sonucu hangi oranlarda katkıyla yapılan üretimin sağladığı kekleşme indekslerine bakılarak yorumlanmıştır. Elek analizi sonucunda elde edilen kristallerin görüntüleri incelenmiş kristallerin sahip oldukları şekilleri deney sonrasında da korudukları anlaşılmıştır.

PREVENTION OF CAKING OF BORAX DECAHYDRATE

SUMMARY

Boron is one of the important element on the Earth. This element is used lots of industrial areas such as medicine, ceramic etc. Many of boron compounds are used in structure of glasses which have borosilicates and construction of fibreglasses. On the other hand, boron compounds are drawn on detergents, in fire-retardant, nuclear reactors and agricultural processes.

In industrial area, borax decahydrate is the one of the most used boron compounds. It is especially used in the structure of ceramics, production of detergents, glasses which is with borosilicates and composite of fibreglasses which are used for insulation.

Crystal particles like borax decahydrate, lost their flowability speciality when they are stored during the long time.

The flowability of dry crystals depends on many parameter such as crystal density, crystal size distribution, median crystal size, shape of crystals, residual moisture content and etc. The smaller the particles and the more they deviate from spheres, the stronger the friction and cohesion forces are, with the result that the flowability is reduced.

The flowability of solid material depends on its lifetime because important parameters such as the voidage fraction, interparticle forces and crystalline bridges, adsorbates, and so both change with time.

During transport and storage, first the gas bubbles and then the interstitial gas leave, with the result that voidage fraction decreases and flowability worsens. With increasing deaeration, small particles enter the interstices between the large ones and the voidage fraction decreases more and more, especially in the lower part of the layer. Cohesion progresses due to the weight of the crystals. The solid material exposed to an atmosphere which sometimes contains various adsorptives, especially vapor.

Caking of crystals is very common, especially during relatively long storage periods. Besides caking becomes more severe when there are a large number of contact points between crystals. Small crystals with a broad crystal size distribution therefore have a stronger tendency to cake than large isometric and especially spherical crystals. Sometimes crystals are coated with a thin layer that is a barrier to water diffusion and may even serve as a water adsorbent.

Major factor of caking problem is having water soluble ability. If solubility in water is very low or very high, caking problem is not occurred. Because suitable conditions for caking is not ensured. For borax decahydrate crystals, solubility changes with temperature. If temperature increases, vapor pressure of saturated solution decreases. This situation causes a reduction in the critical moisture. The most dangerous situation for caking is that the ambient humidity is close to critical humidity.

For this purpose, in this study has been tried to be prevented caking problem of borax decahydrate. When key factors of caking which affect the flowability are considered, decided to coat borax crystals with a low soluble additive. To achieve this aim, MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) crystallizer was used.

First, pure borax decahydrate crystals is produced in MSMPR crystallizer to use reference. On this stage, borax decahydrate solution that is at 90 °C, is feeded to the crystallizer which is at 30°C. Waiting period is 0,9 hour and for all of experiments this value is used. When the suspension that is in the crystallizer reaches over 2200 liter, 200 mililiter is taken from crystallizer. This suspension is not waste because borax decahydrate crystals are pure. So this suspension is transfered to the reactor and then filtered. Obtained crystals are waited at room conditions. Dried borax crystals are used in future experiment. For last one hour, suspension which was taken from crystallizer is filtered. Produced borax crystals is left for drying at room temperature in air conditions. These crystals are used for caking analysis. When the experiment finishes, last one or two samples are taken from crystallizer. Final obtained crystals are used for measuring bulk density, solubility analysis, mesh analysis.

Production of borax decahydrate from tincal ore, 60 ppm SiO_2 transfers to the solution. Dissolved silica combines with MgSO_4 to form MgSiO_3 . In this stage, MgSiO_3 may coat borax crystals to reduce solubility. This possibility is thought while additives are chosen.

Other experiments, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ additive added in the reactor that have borax decahydrate solution and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ additive is added to the crystallizer. Again, when the suspension that is in the crystallizer reaches over 2200 liter, 200 mililiter is taken from crystallizer. This suspension is waste because borax crystals are not pure anymore, so they are discarded. For last one hour suspension which was taken from crystallizer is filtered. Produced borax crystals is left for drying at room temperature in air conditions. When the experiment finishes, last one or two samples are taken from crystallizer. Final obtained crystals are used again for measuring bulk density, solubility analysis, mesh analysis.

Produced borax crystals for all experiments are analysed. These analyses are determining of caking index, measuring bulk density, solubility analysis, mesh analysis.

For determining caking index, crystals are put in pouches. Then 30 kg weight is put on these pouches.

In industrial applications there is a specific weight at storage conditions. 30 kg weight is heavier than this conditions for cm^2 area based. After waited for 29 days, crystals in pouches are sifted in 1000 μm mesh.

With the results, crystals that are above mesh and total crystal weight are estimated to obtain caking index. When caking index that belongs to reference crystals and other caking index are compared, results shows that experiment four which is at 120ppm $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ – 240 ppm $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ conditions does not cake to a great extent. So can be said that MgSiO_3 coated borax crystals to prevent caking problem successfully. The most successful result belongs to experiment four.

At the second test, 30 kg weight is put on the pouches for 15 days. After waited for 15 days, crystals in pouches are shifted in 1000 μm mesh. Results shows that

experiment four has the most minimum caking index again. The most successful result belongs to experiment four.

For other caking analysis, two desiccators are used. One has H_2O and the other has $CaCl_2$ at the bottom. 100 g crystals for each experiments are put into different beakers and beakers are left in desiccator which has H_2O for 12 hours. When period ends, beakers are taken this desiccator and transfered to another which has $CaCl_2$. This series is repeated for a while. Large size of crystals are formed in progress of time. If flocculation increases, large size of crystals increases so caking tendency of crystals increases. Beakers are kept under observation. Results show that, flocculation in experiment four is at least so caking problem is prevent in experiment four largely.

For mesh analysis, 1000 μm , 850 μm , 710 μm , 600 μm , 500 μm , 425 μm , 355 μm , 300 μm , 250 μm , 212 μm , 180 μm , 150 μm , 125 μm , 106 μm , 90 μm meshes are used. From 1000 μm to 212 μm , machine is run for 15 minutes and from 180 μm to 90 μm meshes machine is tun for 25 minutes to separate crystals very well. When the time is over, oversize crystals for each meshes are weighed. According to this results, calculations are done and crystal size distribution graphs are obtained.

In microscope, crystals that are taken from diffrent size of meshes, are viewed. Results of microscope analysis shows that shapes of crystals did not change with different amount of additives. Crystals protect their shapes during experiments.

For solubility analysis, 8 g of crystals are put into a reactor which has 200 g pure water at 25 °C and stopwatch is run. When all of crystals dissolve, stopwatch is stop. Results show that, solubility is reduced with experiments one to six.

For measuring bulk density, crystals are put into a reservoir and suddenly cap of reservoir is opened. Crystals are rubed off into another reservoir which is at the bottom of the other reservoir. Hit to reservoir for 75 times and crystals are weighed.

Results showed that at examination four, caking problem is prevented exceedingly.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz dünyanın en zengin bor kaynaklarına sahiptir. Dünya üzerindeki en değerli elementlerden biri olan bor endüstride de birçok alanda kullanılmaktadır. Pek çok bor bileşiği gıda sektörü hariç geniş bir kullanım imkanına sahiptir. Bor bileşiklerinin yarıdan fazlası başta borosilikatlı camlar olmak üzere fiberglasların yapısında kullanılmaktadır. Bunun yanısıra bor bileşiklerinden deterjanlarda, yangın geciktiricilerde, nükleer reaktörlerde, zirai uygulamalarda ve malzeme proseslerinde kullanılmaktadır.

En çok kullanılan bor minerallerinden biri de boraks dekahidrat olup Türkiye en önemli boraks dekahidrat üreticilerindedir.

Sodyum tetraborat dekahidrat , disodyum tetraborat dekahidrat ya da boraks adlarıyla ifade edilen boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) oldukça önemli bir bor bileşiği olup endüstriyel alanda özellikle seramiklerin yapısında, deterjan üretiminde borosilikatlı camlarda ve yalıtım malzemesi olan fiberglasların bileşiminde kullanılmaktadır.

Üretilen boraks dekahidrat silolarda veya polietilen torbalarda havadan izole edilerek depolanmaktadır. Şekil 1.1 boraks dekahidratın 1000, 50 ve 25 kg lık torbalarının tipik depolama şekillerini göstermektedir. Depolama sürecinde veya farklı iklim koşullu dış ülkelere nakliye sonrasında torbalanmış ürünlerde kekleşmenin oluştuğu ve akışkanlığın azaldığı görülmektedir. Kekleşen boraks dekahidratın alıcılar tarafından kullanımında yeniden kırılması gerekmekte ve bu işlem ek maliyet getirdiği ve kendi üretimlerinin akışını geciktirdiği için sorun oluşturmaktadır.

Tez çalışmasında boraks dekahidrat ürünlerinde görülen kekleşme probleminin önlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla MSMR tipi kristalizörde katkılı ortamda üretilen boraks dekahidrat kristallerinin kekleşme özellikleri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çiftine karar verilmiştir. Katkı seçiminde, tıkal cevherinden boraks dekahidrat üretiminde çözeltiye 60 ppm seviyesinde SiO_2 geçtiği ve çözünmüş silisin MgSO_4 ile magnezyum silikat oluşturarak kristal yüzeylerinin kaplanma olasılığı gözönüne alınmıştır.



Şekil 1.1 : Boraks dekahidratın depolama şekilleri.

Deneyssel çalışmada öncelikle saf boraks dekahidrat kristalleri üretilerek bu kristallerin kekleşme davranışları referans olarak alınmıştır. Endüstriyel uygulamada 60 ppm SiO_2 içeren çözeltilerde yürütülen kristalizasyon sırasında ana çözeltide kalan SiO_2 nin 5-6 ppm'e düştüğü ve silisin ürün içine geçtiği bilinmektedir. Bu nedenle ikinci adımda 60 ppm SiO_2 içerecek şekilde $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ katkılı ortamda gerçekleştirilen kristalizasyonla üretilen kristallerin kekleşme davranışları incelenmiştir ve ürünle birlikte çöken silisin kekleşmeye etkisinin olup olmadığı incelenmiştir. Son olarak farklı oranlardaki $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkılı ortamlarda gerçekleştirilen kristalizasyonla üretilen kristallerin kekleşme davranışları öncekilerle kıyaslanmıştır. Tüm deneyler sabit bekleme sürelerinde ve sabit kristalizasyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının temel amacı MSMPR tipi kristalizörde üretilen boraks dekahidrat kristallerinin MgSiO_3 ile kaplanmasının ve bu sayede kekleşmesinin önlenmesinin mümkün olup olmadığını araştırmaktır.

2. TEORİ

2.1 Bor

2.1.1 Bor kaynakları

Periyodik tabloda element numarası 5 olan bor, doğada tek başına değil oksijenle birlikte borat formlarında bulunur. İlk olarak 8. yüzyılda değerli metallerin arıtımında kullanılmasının ardından 10. yüzyılda Çin’de tıp ve seramik alanında kullanılmaya başlanmıştır [1]. Bu şekilde başlayan kullanımla birlikte insanlık tarihi boyunca bor mineralleri bugün de olduğu gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalar tekstil elyafından camlara, nükleer uygulamalardan yeni ve ileri müknaatıslara hatta gübrelelere kadar geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır. Bu açıdan bakıldığında, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren tekno-ekonomik bir unsur haline gelmiştir. Bor yatakları dünyada birkaç bölgede yoğunlaşmıştır ve en önemli yataklar Türkiye’dedir. Bu göz önünde bulundurulduğunda durumun son derece önemli, hayati ve stratejik olarak değerlendirilmesi gerektiği görülmektedir [2].

Farklı endüstrilerde hammadde olarak kullanılan bor bileşikleri, kullanıldıkları alanlardaki tüketimin hızlı artışı, günden güne yeni kullanım alanlarının ortaya çıkışı ve yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılıkları nedeniyle farklı bir öneme ve ayrıcalığa sahiptirler [3].

Doğada serbest olarak bulunmayan bor elementi, toprakta, kayada ve suda kristal ya da amorf yapıda ortalama 100 ppm değerinde bulunur. Bor elementi, doğada değişik oranlarda B_2O_3 ile 150’den fazla mineralin yapısı içerisinde yer alır.

Ekonomik değerine göre ise bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunmalarına göre sınıflandırılırlar. Ticari öneme sahip bor mineralleri; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, datolit, borasit, pandemit, szaybelit, hidroborasit ve kernittir.

Bor madenleri topraktan çıkarıldıktan sonra yıkanıp kırılarak kullanıma hazır hale getirilir.

Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bulundukları ülkeler [3].

Mineral	Bulunduğu Ülkeler
Probertit	Kırka, Emeç, Bigadiç, ABD, Arjantin
Kolemanit	Emet, Bigadiç, A.B.D
Szaybelit	Kazakistan, Çin
Üleksit	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Datolit	Kazakistan, Rusya
Tinkal	Kırka, A.B.D
Kernit	Kırka, A.B.D, Arjantin
Pandermit	Sultançayır, Bigadiç
Propertit	Kestelek, Emet, A.B.D
Borasit	Almanya
Sasolit	İtalya

2.1.2 Borun kullanım alanları

Bor çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketilse de konsantre bor olarak da doğrudan tüketildiği alanlar bulunmaktadır. Ancak bunun yanında istenmeyen safsızlıklardan arındırılmış kaliteli cevherler daha çok tercih sebebidir. Ham bor ve rafine bor bileşikleri nihai üretimde girdi olarak kullanıldığı gibi, ara ürün olarak rafine bor ürünleri imalatında büyük miktarlarda tüketimi söz konusudur [4].

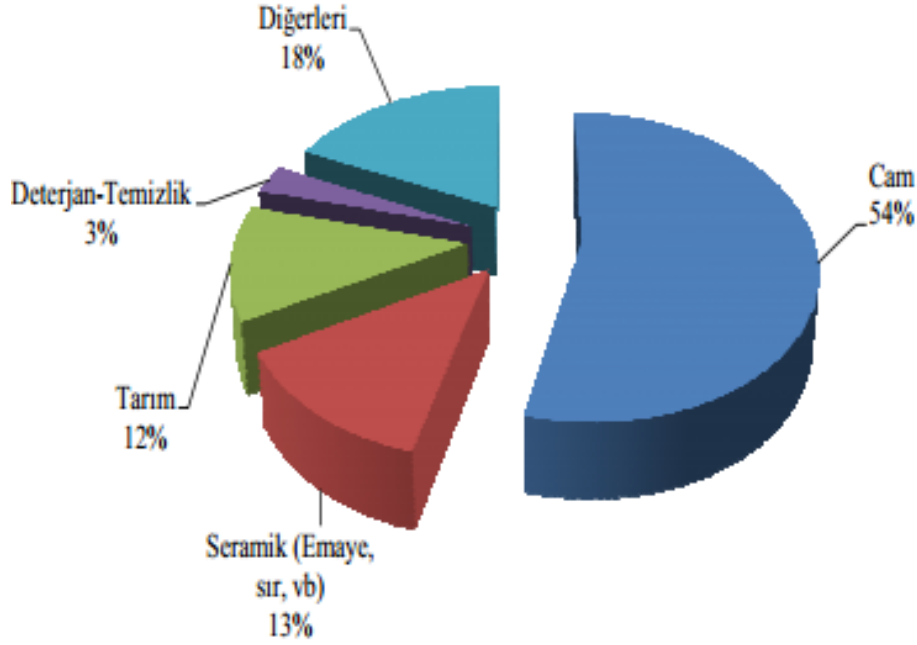
Cam, seramik, uzay ve havacılık, nükleer, inşaat, çimento, ulaşım, tekstil, ilaç, deterjan, kauçuk gibi başlıca kullanım alanlarına sahip olan bor ürünleri daha birçok kullanımı bulunması nedeniyle stratejik ve ekonomik öneme sahiptir [4].

Çizelge 2.2’de borun kullanım alanları ayrıntılı olarak gösterilmektedir [5].

Çizelge 2.2 : Borun kullanım alanları [5].

Kullanım Alanı	Kullanım Yerleri
Savunma Alanı	Zırh plakalar, seramik plakalar, silah namluları, fişek vb.
Cam Sanayi	Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, otomotiv camlar, diğer düz camlar vb.
Elektronik- Bilgisayar Sanayi	Sensörler, süper iletkenler, yarı iletkenler, magnetler, LCD ekranları, akım lavhaları, vakum tüpler, kapasitörler, bataryalar, piller vb.
Enerji Sektörü	Gaz türbinleri, bor hidrür yakıtları, ısı enerjisi depolayıcıları, piller, hidrojen depolayıcılar, hücre yakıtları vb.
Görüş Sistemleri	Kamera ve mercek camları, fotoğraf makineleri, dürbünler, banyo ve film imalatı
İlaç-Kozmetik Sanayi	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
İletişim Araçları	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
İnşaat Sektörü	Çimentoda mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Yüksek kaliteli kağıtların parlaklaştırılmasında, kağıt hamurunun beyazlatılmasında
Kimya Sanayi	Flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyaları, yanmayan-erimeyen boyalar, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar vb.
Koruyucu	Ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında, küf önleyiciler vb.
Makine Sanayi	Manyetik cihazlar, kompozit malzemeler, titreşim söndürücü ve sert malzemeler, motorlar vb.
Metalurji	Kaplama elemanları, paslanmaz ve alaşımlı çelik, kaynak elektrotları, briket malzemeleri, zımpara ve aşındırıcılar vb.
Nükleer Sanayi	Nükleer atık depolama, reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer sanayinde emniyet malzemeleri vb.
Otomobil Sanayi	Titreşim söndürücü malzemeler, hava yastığı şişirme mekanizmaları, bor hidrür yakıtları, ısı enerjisi depolayıcılar, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler, vb.
Seramik Sanayi	Emaye, fayans, porselen boyaları vb.
Spor	Tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları, vb.
Malzemeleri	
Tarım Sektörü	Sentetik gübreler, küf ve mantar önleyiciler, yabani otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya dayanıklı kumaşlar, izolasyon malzemeleri suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
Tıp	Yapay organlar, antibiyotikler, alerjik hastalıklarda, kemik gelişiminde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında, vb.
Uzay-Havacılık Sanayi	Sürtünmeye, aşınmaya ve sıcaklığa dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler,zeplinler, balonlar vb.

Bor ürünleri kullanım alanlarının sahip olduğu yoğunluk incelendiğinde kullanımın cam sanayisinde yoğunlaştığı görülmektedir. Şekil 2.1 incelendiğinde kullanım alanlarının %85'e yakınının cam, seramik, tarım ve deterjan sektörlerinden oluştuğu görülmektedir [3].



Şekil 2.1 : Bor tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı [3].

2.1.3 Dünyadaki bor rezervleri ve Türkiye'nin sektördeki durumu

Dünyadaki bor yataklarının en önemlileri Türkiye, Rusya, ABD ve güney Amerika'da toplanmıştır.

Dünya ticari bor rezervlerini 4 ana bölgede toplamak mümkündür. Bunlar; ABD'de Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da yer alan "And Kemer", Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemer" ve Doğu Rusya'dır [3].

Çizelge 2.3'deki veriler incelendiğinde Türkiye'nin toplamda %73'lük paya sahip olduğu böylelikle dünyadaki toplam bor rezervi sıralamasında birinci olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.3 : Dünyadaki bor rezervinin ülkelere göre dağılımı [3].

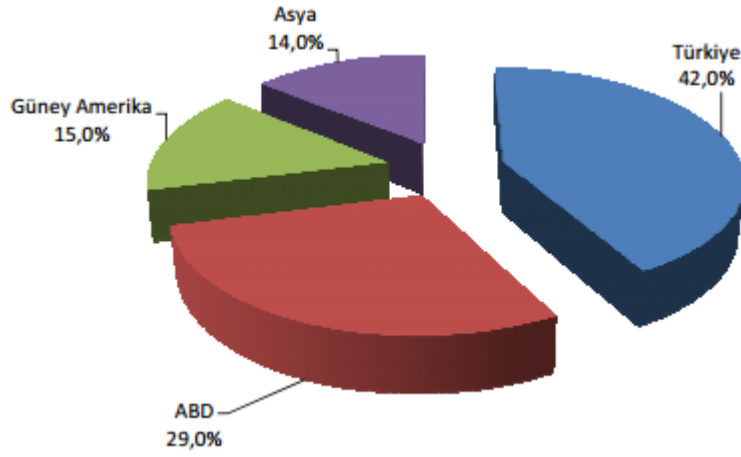
Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	935.800	72,5
A.B.D	80.000	6,2
Rusya	100.000	7,7
Çin	47.000	3,6
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Peru	22.000	1,7
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	22.000	1,7
TOPLAM	1.290.800	100

Çizelge 2.4 : Dünyadaki bor ürünleri üretim kapasiteleri [3].

Ülkeler	Kurulu Kapasite (Bin Ton B ₂ O ₃)
Türkiye	973
A.B.D	673
Güney Amerika	340
Asya	312
Dünya Toplamı	2.298

Çizelge 2.4 incelendiğinde toplam rezerv miktarı göz önünde bulundurulduğunda ve tüketim miktarları incelendiğinde bor sıkıntısının yaşanmayacağı daha uzun yıllar olduğu görülmektedir [3].

Bor üretiminin yüzdesel dağılımına bakılacak olursa Şekil 2.2'deki gibi bir dağılım söz konusudur [3].



Şekil 2.2 : Dünyadaki bor üretiminin bölgesel bazda dağılımı [3].

Dünya fiili bor üretimi 2012 yılında yaklaşık 3,8 milyon ton (1,8 milyon ton B_2O_3) civarında gerçekleşmiştir. Şekil 2.2’de görüldüğü üzere bor üretiminin B_2O_3 bazda bölgesel dağılımı; Türkiye % 42 pay ile birinci sırada yer alırken, ABD % 29, Güney Amerika % 15 ve Asya % 14 payla sıralamayı takip etmiştir [3].

2.2 Boraks Dekahidrat

2.2.1 Boraks dekahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sodyum borat, disodyum tetraborat dekahidrat, sodyum tetraborat gibi isimlerle adlandırılabilen boraks dekahidrat yüksek tonajlarda üretilen ticari bir bor bileşiğidir [6]. Kimyasal bileşimi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ şeklinde ifade edilir. Beyaz toz halinde suda çözünebilir formda bulunur. Ticari boraks dekahidrata ait kimyasal bileşim Çizelge 2.5’de verilmiştir [3].

Çizelge 2.5 : Ticari boraks dekahidratın kimyasal bileşimi [3].

İçerik	Değer
B_2O_3	% 36.47 min.
Safiyet	% 99.90 min.
Na_2O	% 16.24 min.
SO_4	135 ppm max.
Cl	70 ppm max.
Fe	15 ppm max.

Boraks dekahidrata ait kimyasal özellikler Çizelge 2.6’de verilmiştir:

Çizelge 2.6 : Boraks dekahidratın kimyasal özellikleri [3].

Kimyasal Özellik	Değer
Özgül Ağırlık	1,72 g/cm ³ (20°C)
Dökme Yoğunluğu	0,835 g/cm ³ (granül) 0,882 g/cm ³ (toz) 1,01 g/cm ³ (kristal)
Molekül Ağırlığı	381,37 g/mol
Erime Noktası	741°C
Kaynama Noktası	1575 °C

2.2.2 Boraks dekahidratın kullanım alanları

Sanayi alanında en çok kullanılan bor bileşiklerinden biri de boraks dekahidrattır. Tarım sanayinde bitkilerin yetişmesi ve gelişimi için toprakta bulunması gereken borun yanı sıra boraks dekahidrat tarımda verimliliği arttırmak ve daha kaliteli ürün elde edilmesi için kullanılmaktadır [3].

Sabun ve deterjan sanayinde mikrop öldürücü ve yumuşatıcı özelliğinden yararlanılır [3].

Boraks dekahidrat kozmetik sanayinde ürünlere yumuşaklık, yapışkanlık ve dayanıklılık katması açısından önemlidir. Günlük hayatta kullanılan fondöten, kapatıcı, ruj, oje gibi birçok ürünün içeriğinde bulunmaktadır [3].

Alev geciktiriciler tutuşmayı ve alevin yayılmasını önlemeleri bakımından önemli bir yere sahiptirler. Boratlar farklı maddelerde geciktirici olarak kullanılabilir. Mekanizma boratın eriyerek malzemenin üzerini örtmesi ve oksijen ile alevin temasını kesmesi şeklinde gelişmektedir. Boraks dekahidrat gibi çözünen boratlar selülozik malzemelerde işlenerek alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [3].

Termal depolama pillerinin yapısında bulunan sodyum sülfat, su ve boraks dekahidrat karışımı ile gündüz güneş enerjisi depolanıp daha sonra ısınma amacıyla kullanılabilir [3].

Seramik sanayisinde emaye hammaddesi olarak kullanılan boraks dekahidrattan, metal oksitlerdeki çözünme özelliği sayesinde metalurji sanayinde de

yararlanılmaktadır. Özellikle demir yüzeylerin boraks dekahidrat ile kaplanır. Bu sayede yüzey oksidasyonu engellenmiş olur [3].

2.2.3 Boraks dekahidrat üretimi ve karşılaşılan sorunlar

Boraks dekahidratın endüstriyel üretim yöntemlerinden biri yüksek sıcaklıkta hazırlanan konsantre tinkal çözeltisinin kristalizasyonudur. Öncelikle tinkal cevheri ana çözeltide 95-96°C'ta çözülerek $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ değerinin %18'e çıkacak şekilde çözeltisi hazırlanır. Daha sonra çözünmemiş partiküller flokülasyon ve filtrasyon teknikleriyle doymuş çözeltiden ayrılır. Sıcak boraks çözeltisi geçiş sıcaklığının altına (60.6-60.8 °C) soğutulur ve boraks dekahidrat kesikli veya sürekli kristalizörde kristallendirilir. Bu üretim esnasında karşılaşılan en önemli sorun kristal ürünün safsızlık içeriği ve üretilen boraks dekahidrat kesin bir kompozisyona sahip olsa da kesin bir kristal boyut dağılımına sahip olmamasıdır [7].

Rafine boraks üretiminde konsantre tinkal cevheri yaklaşık <2,5 cm olacak şekilde öğütülür. Öğütülen maddenin 80°C'ta sıcak boraks çevrimi şeklinde çözünmesi beklenir. Ele geçen derişik çözelti arıtıldıktan sonra vakum kristalizörüne beslenir. En az maliyetle belirli saflıkta ve kristal boyut dağılımında kristaller üretmek amacıyla kristalizörü metastabil bölgede optimum aşırı doymunlukta çalıştırmak gerekir [8].

Vakum kristalizöründe tinkal cevherinden üretilen rafine boraks için kinetik veriler büyüme ve çözünme hızlarıyla ilişkilidir. Bu veriler belirli bir boyutta boraks kristalleri üretiminin dizaynı ve kontrolünde büyük önem taşımaktadır. Literatürde boraks dekahidratın büyüme hızı 30°C'ta döner disk tekniğı kullanılarak çalışılmıştır. Döner diskin hızı ve disk kalitesinin boraks dekahidrat büyüme hızına etkisi araştırılmıştır. Ancak literatürde boraks dekahidratın partikül boyutuna ve sıcaklığa bağılı olarak çözünme kinetiğine ve kristal büyümesine ait bir veri bulunmamaktadır. Boraks dekahidrat kristalleri üretiminin kontrolü ve dizaynı için büyüme ve çözünme hızına ait kinetik datalar büyük bir önem taşımaktadır. Bu nedenle kinetik parametreler partikül boyutu ve sıcaklığa bağılı olarak hesaplanmalıdır [6].

Boraks kristalizasyonunda yapılan çalışmalar kaliteli ürün geliştirebilmek adına bor endüstrisi için büyük önem taşımaktadır. Boraksın tinkalden üretimi kesikli bir prosesle gerçekleştirilebilmektedir. Bu proses esnasında ortaya çıkan problemleri

çözmek amacıyla boraks kristallerinin yapısına ve kristal büyümesine katkı maddelerinin etkisi araştırılmıştır. Katkı maddeleri, kristalizasyon prosesini yavaşlatmak, kristallerin şeklini ve boyutunu geliştirmek, döküm özelliklerini değiştirmek için başarılı bir şekilde uygulanır. Bu amaçla sodyum dodesilbenzen sülfonik asit katkı maddesi olarak kullanılmıştır ve boraks kristallerinin büyümesinin katkı maddesi konsantrasyonu ile değiştiği gözlemlenmiştir [9].

Kesikli reaktörde gerçekleştirilen boraks üretimi sırasındaki kaybın önlenmesi amacıyla yapılan bir başka çalışmada konsantrasyonların boraks kristallerinin büyüme hızına etkisi araştırılmıştır. 25°C'taki farklı konsantrasyonlardaki denemelerde iletkenlik ölçümleri yapılarak büyüme mekanizması çalışılmıştır. Ayrıca aşırı doygunluğun boraks kristallerinin büyüme hızına etkisi incelenmiştir [10].

Boraks dekahidratın kesikli soğutmalı kristalizörde üretiminde kalitesine olduğu kadar nükleasyon ve kristal büyüme kinetiğine de karıştırıcının hızının ve çeşidinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla iki çeşit karıştırıcı kullanılmıştır. Kristalizördeki nükleasyon bütün karıştırma koşullarında heterojen nükleasyon kinetiği ile gerçekleşmektedir. Karıştırma hızı bütün deneylerde 250 rpm'de sabit tutulmuştur. Karıştırıcı boyutlarının değiştirilmesine bağlı olarak Reynolds sayısı değişmiş ve buna bağlı olarak da nükleasyon hız sabiti değişmiştir. Çalışma sonucunda karıştırıcı geometrisinin kristalizasyon dinamiğine etkisi anlaşılmıştır [11].

2.3 Kekleşme

2.3.1 Kekleşmenin nedenleri ve engelleme yolları

Üretim prosesine sahip işletmelerde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri kekleşme problemidir. Kekleşme büyük kütlelerdeki küçük partiküllerin aglomerasyonu yani daha büyük partiküllerin oluşumudur [12].

Bir çok kristal maddenin torbalarda ya da kaplarda depolanması sürecinde kekleşme problemiyle karşılaşılır. Bu süreçte kristaller serbest akış özelliklerini kaybederler. Bu probleme neden olan başlıca özellik maddenin suda çözünür olmasıdır. Bu nedenle suda çözünürlüğün düşük veya çok düşük olması kekleşmeyi engeller. Aynı zamanda suda çözünürlüğün çok yüksek olması da maddede kekleşmenin meydana gelmemesini sağlar [13].

Kuru kristallerin akmaya karşı gösterdikleri direnç kuvveti partiküller arasındaki çekim ve sürtünme nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Kristallerin sahip olduğu akışkanlık birçok parametreye bağlıdır. Bunlar:

- Kristal yoğunluğu
- Kristal boyut dağılımı
- Ortalama kristal boyutu
- Kristallerin şekli
- Katıların boşluk oranı
- Kristallerin iç boşluğu
- Artık nem içeriği
- Absorblanan buhar ve gazların konsantrasyonu [14]

Partikül boyutu küçüldükçe küresellikten sapma artar. Partiküller arası sürtünme ve kohezyon kuvvetlerin artması kristallerin serbest akış yeteneğini düşürür. Bu durum özellikle plaka ve iğne ucu şeklinde kristaller için geçerlidir. Temas yüzeyinin artması akışkanlığı azaltırken partikül boyutunu ve küreselliğin artması akışkanlığı artırır [14].

Katı maddenin akışkanlığı maddenin raf ömrüne bağlıdır. Çünkü boşluk oranı, partiküller arası kuvvetler, kristal köprüleri, absorblama ortamı gibi önemli parametreler zamanla değişir.

Örneğin akışkan yataklı kurutucuyu terk eden madde yüksek oranda akışkanlığa sahiptir. Ancak taşıma ve depolama süresince öncelikle gaz kabarcıkları ve gözenekler arası gaz ortamdan ayrılır. Böylece boşluk oranı azalır ve akışkanlık kötüleşir. Boşluklar arasındaki gaz çıkışının artmasıyla küçük partiküller büyük partiküllerin arasındaki boşluklara dolar. Kristal ağırlığına bağlı olarak kohezyon oluşumu meydana gelir. Sıkışma neticesinde artan kohezyon ve partiküller arası sürtünme ve çekim kuvvetleri neticesinde özellikle uzun depolama sürecine sahip olan kristal maddelerde kekleşme problemi kaçınılmazdır [14].

Kristaller arasındaki iç boşluğun kekleşmeye etkisini belirleyebilmek için maddenin serbest akışlı ve sıkıştırılmış döküm yoğunluğu ölçülebilir. Bu iki değer arasındaki oran Hausner oranı, HR olarak ifade edilir.

$$\text{Hausner oranı (HR)} = \frac{\rho_{\text{sıkıştırılmış}}}{\rho_{\text{serbest}}} \quad (2.1)$$

Hausner oranı ile kristallerin akışkanlığı arasında belirli bir ilişki vardır. Bu oran ne kadar büyükse kristaller arası boşluk o kadar azalabilir. Dolayısı ile akışkanlığın azalma eğilimi de o denli yüksektir [13].

Kristallerin akış özelliklerinin karakterizasyonu hakkında bilgi verebilecek bir diğer özellik ise kristallerin statik ve dinamik kayma açısıdır. Statik kayma açısı yığının yatay açısı olarak belirlenir. Dinamik kayma açısı ise yavaş hareket eden tozların sahip olduğu açı şeklinde ifade edilir. Bu açıları değiştiren temel etmen yerçekimi kuvveti ve partiküller arası kohesif kuvvetlerdir [13].

Depolarda hava ile temas halinde bulunan kristallerin kekleşme eğilimi hava almayan torbalarda muhafaza edilen kristallere göre daha yüksektir. Havanın belirli bir relatif rutubeti vardır ve bu nedenle kristal yüzeyinde doymuş çözelti filmi oluşturarak kekleşmeye neden olur. Temas yüzeyinin artması kekleşmeyi arttırmaktadır.

Kekleşmeyi etkileyen bir diğer faktör de kritik nemdir. Kritik nem, havanın relatif rutubetinden küçükse kristal partiküller havadan su alarak yüzeyde doymuş çözelti oluşumuna neden olacak tersi durumda ise rutubetini kaybedecektir. Bu olay sürekli olarak yinelenirse kekleşme başlayacaktır. Gece ve gündüz arasında oluşan sıcaklık farkı da ayrıca bu olayı hızlandıracaktır. Kritik nemin ortam nemine yakın olduğu durum ise kekleşme açısından büyük risk taşımaktadır. Bunun önlenmesi amacıyla birçok madde suda çözünmeyen veya çözünürlüğü düşük bir maddeyle kaplanır [13].

2.3.2 Boraksın kekleşmesi üzerine yapılan çalışmalar

Schmitt. L.C. ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, uzun zaman periyotlarında sodyum tetraborat dekahidratın serbest akışı ve dehidratasyonu geciktirmek için kristal yüzeyinde film oluşturması incelenmiştir.

Sodyum tetraborat dekahidratın ticari formu olarak bilinen boraks, depolanma sürecinde kekleşmektedir. Bu duruma dehidratasyonun ve daha sonra suyun evaporasyonunun neden olduğuna inanılır. Böylece birbirine bitişik durumda olan kristaller arasında kenetlenme meydana gelir.

Boraksın kekleşmesini önlemek amacıyla birçok metod denenmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı boraks kristal yüzeylerinin iyi bölünmüş, nem-absorblayan ya da hidrofobik malzeme olan ya da organik bir yüzey aktif bir madde ile kaplanmasıdır.

Boraksın kekleşmesinin önlenmesi için sunulan bir diğer metod da safsızlığın giderilmesidir.

Genellikle sodyum tetraborat dekahidrat kristali formunda bulunan boraks, eğer pH'ı 5.5'in altında olan bir asit çözeltisine maruz bırakılırsa sürekli olarak serbest akış özelliğini koruyabilir. Daha ayrıntılı olarak açıklanırsa, hidratlı yapıdaki sodyum tetraborat ağırlıkça %3-%30 arasında olan içerisinde %0,5-5 asit içeren çözeltiyle işleme tabi tutulursa ve çözeltinin pH'ı 5,5'dan düşükse, boraks kristalleri kekleşmeyen bir özellik sergiler. Bu durumda boraks kristalleri yüzeyinde stabil bir sodyum pentaborat dekahidrat filmi oluştuğuna inanılır. Bu durum dehidratasyonu ve bu nedenle de kekleşmeyi geciktirir.

Bu işlem için en az borik asit kadar güçlü asitler kullanılabilir. Tercih edilen asitler ise sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, okzalik asit, fosforik asittir.

Sodyum tetraborat dekahidrat alkalın bir çözeltiden elde edildiğinde saflık kalitesi için öncelikle yıkama yapılabilir.

Çalışmada kullanılan sodyum tetraborat dekahidrat Searles Lake tuzlu suyundan hazırlanan çözeltiden kristalize edilmiştir. Bu su boraks dışındaki malzemelerin giderimi için önceden işleme tabi tutulmuştur.

Boraksın eldesinden sonra sulu karışım santrifüjlenmiş ve ağırlıkça %13 suyla yıkanmış, kekleşmiş yapı elde edilmiştir. Farklı oranlarda alınan numuneler suyla yıkanmıştır. Ele geçen numuneler iki hafta süresince ağırlık altında bekletilmiştir ve farklı oranlarda kekleşmeler meydana gelmiştir.

Deneyler sonucunda kullanılan asit konsantrasyonlarının optimum sonuç elde etmedeki etkisi incelenmiştir.

Sonuçta; saf haldeki boraksın kekleşmesi %50-70 arasında değişirken kekleşme indeksi 29 olarak bulunmuştur. %0,25 H_3BO_3 çözeltisiyle işleme tabi tutulduğunda kekleşmenin %10 olduğu ve indeksin 1.3'e düştüğü görülmüştür. Daha konsantre asit çözeltileri kullanılsa da sonucta bir gelişme olmayacağı bu nedenle %0,5-5 aralığının tercih edileceği belirlenmiştir.

Aynı çalışmanın devamında sodyum tetraborat dekahidrat pH'ı 5.5'in altında olan konsantrasyonları değişen sülfürik asit çözeltilerine ve okzalik asit çözeltilerine tabi tutulmuş ve kekleşme indeksleri hesaplanmıştır [15].

Başka bir çalışmada belirli bir yapıda ve homojen dağılım gösteren boraks kristallerinin üretilmesiyle birlikte karşılaşılan kekleşme ya da topaklaşma probleminin önlenmesi için boraks dekahidratın özellikleri incelemiştir.

Bu amaçla farklı Ca içeriğine sahip boraks kristalleri üretilerek tek hücre büyümesi işlemine tabi tutulmuş ve kristal büyüme hızı, büyüme kinetiği gibi faktörler incelenmiştir. Ayrıca Mg iyonunun kristal şekli üzerine etkisi incelenmiş, anyonik ve katyonik flokülünlerin kristal yapısı üzerine etkileri araştırılmıştır.

Daha sonra oleik asit, hekzanoik asit ve dekanöik asit varlığında kristal yapısında meydana gelen değişimler incelenmiş ve tek hücre büyümesi işlemi oleik asit varlığında tekrarlanmıştır.

Sonuçta oleik asit varlığında kristal şeklinin diğer safsızlıkların varlığından daha iyi netice verdiği görülmüştür. Tek hücre büyümesinde ise safsızlıkların varlığında büyüme hızı değerlerinin değişmediği görülmüştür [16].

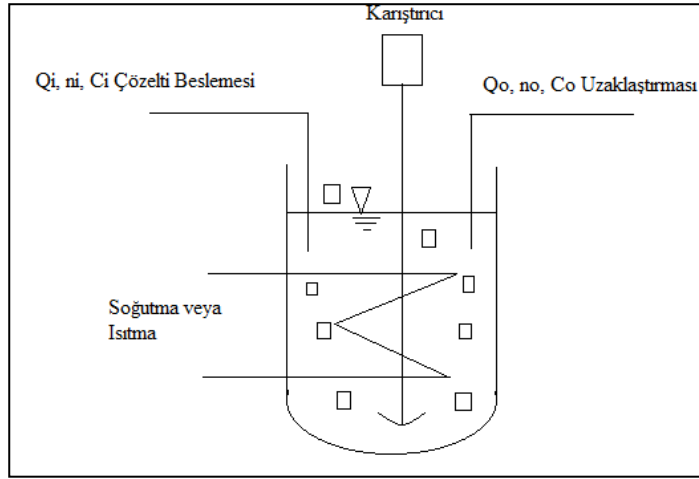
Başka bir çalışmada kramer depozitlerinde sodyum borat hidratları arasındaki ilişki incelenirken kekleşme üzerinde etkisi olan kritik nem üzerinde de durulmuştur. Doygun boraks çözeltisine ait sıcaklık-nem grafiği çizildiğinde, relatif nemin %100 olduğu görülmüştür [17].

2.4 Deneysel Teknikler

2.4.1 Sayı yoğunluğu teorisi ve MSMPR tipi kristalizörlere uygulaması

Kristalizasyon prosesinde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, ürünün tane boyut dağılımıdır. Tane boyut dağılımı, nükleasyon ve büyüme hızlarına bağlı olduğu kadar kırılma, aglomerasyon gibi doğum ve ölüm oranlarına da bağlıdır. Tüm bu faktörleri, yatışkın ve yatışkın olmayan hal operasyonları için sayı yoğunluğu teorisi ile incelemek mümkündür.

Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulandığı MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) tipi kristalizörler, kristal tane boyut dağılımında etkili olan kristal büyüme hızı ve nükleasyon hızı gibi kinetik parametrelerin saptanabilmesi açısından oldukça önemlidir [18].



Şekil 2.3 : MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi.

MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

MSMPR tipi kristalizörlerde sayı yoğunluğu teorisinin uygulanabilmesi için aşağıdaki kabullerin yapılması gerekir:

- Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır.
- Kristalizörden ürün çekiminde tane sınıflaması yoktur yani ürün partikül dağılımı, kristalizördeki partikül dağılımı ile aynıdır.
- Kristalizörde kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.
- Kristalizör hacmi sabit tutulmaktadır.
- Kristal uçlarındaki parçalanmalardan nüklei boyutunda partiküller oluşur ve bu durum gerçek kristal boyutundan ölçülemeyecek bir değişim yaratır.

Bu kabuller neticesinde, verilen herhangi bir boyut bölgesindeki kristal sayısını ifade etmek amacıyla kullanılan tane yoğunluğunun fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} = n \quad (2.2)$$

Eşitlikte, ΔN sistemin birim hacminde yer alan, L_1 ve L_2 ($L_2 - L_1 = \Delta L$) tane boyutu bölgesindeki tanecik sayısıdır.

Yatışkın özellik göstererek çalışan bir kristalizörde, verilen boyut bölgesine giren kristal sayısı ile o bölgeden çıkan kristal sayısı aynı olmalıdır. Bu göz önünde bulundurulduğunda V hacimli kristalizörde keyfi olarak seçilen ΔL boyut aralığında, L_1 ve L_2 tane boyutundaki kristallerin sayı yoğunlukları n_1 ve n_2 , büyüme hızları G_1 ve G_2 olması durumunda t süresince bölgeye giren tanecik sayısı,

$$V n_1 G_1 \Delta t + Q_i n_i \Delta L \Delta t \quad (2.3)$$

Büyüme ile bölgeyi terk eden tanecik sayısı,

$$V n_2 G_2 \Delta t + Q_o n_o \Delta L \Delta t \quad (2.4)$$

olur. Kararlı halde sayı dengesi oluşturulursa,

$$V n_1 G_1 \Delta t + Q_i n_i \Delta L \Delta t = V n_2 G_2 \Delta t + Q_o n_o \Delta L \Delta t \quad (2.5)$$

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} V(n_2 G_2 - n_1 G_1) = \Delta L (Q_i n_i - Q_o n_o) \quad (2.6)$$

ΔL sıfıra giderken n_1 ve n_2 'nin ortalama değeri aynı olur ve denklem aşağıdaki şekli alır:

$$V \frac{d(nG)}{dL} = Q_i n_i - Q_o n_o \quad (2.7)$$

Besleme akımında aşı kristali yoksa $Q_i n_i$ terimi sıfır olur ve denklem aşağıdaki şekle dönüşür,

$$V \frac{d(nG)}{dL} = - Q n \quad (2.8)$$

Kristalizörde bekleme süresi,

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2.9)$$

ise, eşitlik aşağıdaki halini alır,

$$\tau \frac{d(nG)}{dL} + n = 0 \quad (2.10)$$

Bu eşitlik Mc-Cabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu koşullarda,

$$\tau G \frac{dn}{dL} + n = 0 \quad (2.11)$$

ifadesine dönüşür ve çözülürse,

$$n = n^o \exp\left(-\frac{L}{G \tau}\right) \quad (2.12)$$

elde edilir.

Eşitlikteki G büyüme hızını ifade eder ve aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G \Delta c^g \quad (2.13)$$

Denklemde nükleasyon hızı doğrudan verilmediği için

$$\frac{dN^o}{dt} = \frac{dN}{dt} \Big|_L \rightarrow 0 = \frac{dN}{dL} \Big|_L \rightarrow 0 \frac{dL}{dt} \quad (2.14)$$

bağıntısından nükleasyon hızı,

$$\frac{dN^o}{dt} = n^o G = k_N \Delta c^l \quad (2.15)$$

olarak bulunur. Eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$n^o = k G^{\frac{l}{g}-1} \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir.

Sürekli çalışan laboratuvar tipi MSMPR kristalizörü bekleme süresinin 8-10 katı sürede çalıştırılıp kararlı hale getirildikten sonra alınan numune filtre edilir ve kurutulduktan sonra elek analizi yapılır. Elek analizinde bir elekten geçip diğer elekte tutulan partiküller için ΔL , iki elek arasındaki açıklık farkıdır. $\bar{L}$ ise iki elek arasındaki açıklığın ortalamasıdır. Bir eleme işlemi sonucunda elek fraksiyonu Δw , süspansiyon yoğunluğu M_T , α hacim şekil faktörü olarak alınırsa sayı yoğunluğu,

$$n = \frac{\Delta w M_T}{\Delta L \alpha \bar{L}^3} \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanır.

Deneyssel olarak elde edilen verilerden $\ln n - \bar{L}$ grafiği oluşturulursa, doğrunun eğimi $-\frac{1}{G\tau}$ kayımı ise $\ln n^o$ olur. Tane sayısı-tane boyutu dağılımını veren eşitliğin üçüncü momenti alınırsa birim hacimdeki kristal ağırlığını veren denklem elde edilir [19].

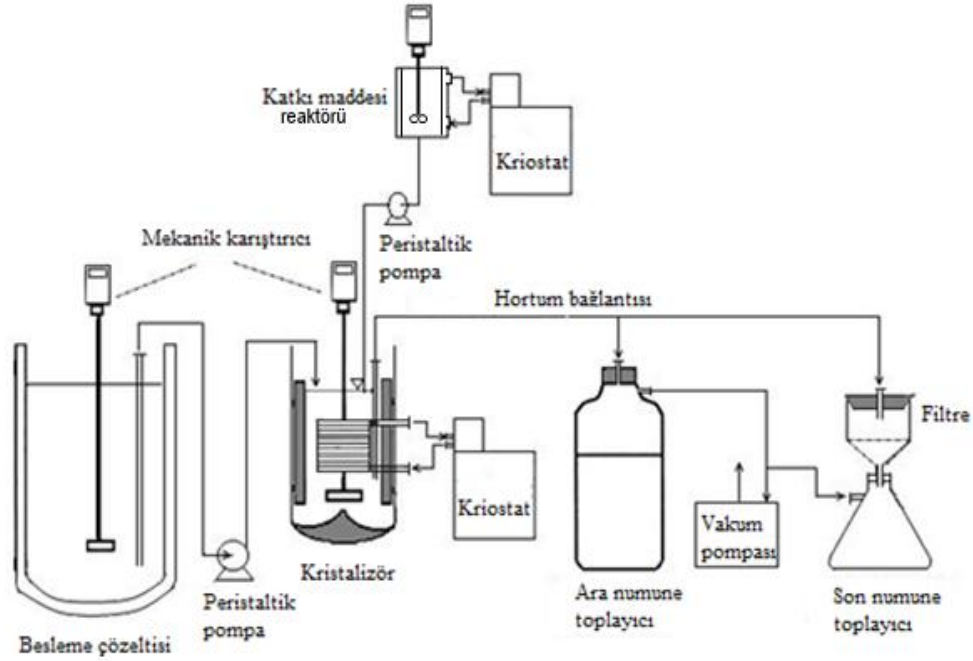
$$M_T = 6 \alpha \rho n^o (G\tau)^4 \quad (2.18)$$

2.4.1.1 Sayı yoğunluğu teorisinde görülen sapmalar

Sayı yoğunluğu teorisinin uygulanabilmesi için MSMPR koşullarının sağlanması gerekmektedir; fakat bu koşullar çeşitli nedenlerden dolayı her zaman geçerli olmamaktadır. İdeal sayı yoğunluğundan sapmalar kararsız hal koşulları, eleme hataları, sınıflandırma etkisi, yetersiz karıştırma, boyuta bağlı büyüme, mekanik etki sonucu kristallerde aşınma veya kırılma gibi nedenlerden kaynaklanabilir [9].

2.4.1.2 Deneylerde kullanılan MSMPR tipi kristalizör

Sürekli beslemeli ve ürün çekişli MSMPR tipi kristalizör kullanılarak yapılan deneylere ait düzenek Şekil 2.4’de gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Deneyde kullanılan MSMPR tipi kristalizör.

Deneylerin yürütüldüğü kristalizör 2 litre hacme sahiptir ve silindirik pleksiglastan yapılmıştır. İçerisinde üç adet akım kırıcı bulunmaktadır. Kristalizör iç sıcaklığı kriostata bağlanmış bir metal boru yardımıyla kontrol edilmiştir. MSMPR teorisine uygun olarak mükemmel bir karıştırma sağlanabilmesi için karıştırıcının ve sıcaklık kontrol borusunun konumları ayarlanmıştır. Kristalizörün iç sıcaklığı başka bir termometreyle sık aralıklarla kalibre edilmiştir. Sıcaklık değerlerine bağlı olarak termometre kriostata sinyal göndermiş bu sayede soğutma suyu aktarımı aktif hale gelerek sıcaklık istenilen değerde sabit tutulmuştur.

Besleme çözeltisi paslanmaz çelikten imal edilmiş buhar ceketli ve karıştırıcısı bulunan bir tanktan kristalizöre pompa yardımıyla aktarılmıştır. Tankın iç sıcaklığını, kristalizasyon süresince sabit tutmak amaçlanmıştır. Bu amaçla buhar hattına bağlı selenoid valfin aktif hale gelerek buhar geçişini sağlaması yolundan yararlanılmıştır. Reaktördeki çözeltinin kristalizöre geçişi debisi ayarlanabilen bir pompa yardımıyla sağlanmıştır. Önceden kalibre edilmiş pompa ve boru hattı kullanılarak çözelti kristalizasyon süresince sabit debide kristalizöre aktarılmıştır. Magnezyum sülfat

  zeltisinin kristaliz  re beslenmesi de yine kalibrasyonu önceden yapılmış peristaltik pompa yardımıyla deney süresince sabit debide yapılmıştır.

Kristaliz  re besleme işlemi deney süresince sürekli olarak devam ederken ürün çekimi kesikli olarak yapılmıştır. Bunun nedeni laboratuvar tipi küçük kristaliz  rlerde numune çekme borusundaki hızın düşük olması nedeniyle taneciklerin sınıflandırmaya uğramasıdır. Bu nedenle deney süresince kristaliz  rdeki süspansiyonun %10 artışına izin verilmiş olup bu aralıklarla hızlı bir şekilde numune çekilmiştir. İstenen hacme ulaştığında kristaliz  rden numune çekimi vakum pompası yardımıyla hızlı bir şekilde yapılmıştır.

Her deneyde 0,9 saat bekleme süresinde çalışılmış olup bu süre boyunca ilk 6 saat çekilen numune atık olurken sonraki bir saatte çekilen numune kekleşme özelliği incelenmek üzere ayrılmıştır. 8 saat bekleme süresi bittiğinde son bir numune çekimi yapılmış olup bu numune döküm yoğunluğu, elek analizi ve çözünürlük analizi yapılmak üzere ayrılmıştır.

Kristaliz  rden belirli aralıklarla çekilerek toplanan numuneler havada kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler üzerinde yukarıda belirtilen analizler yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

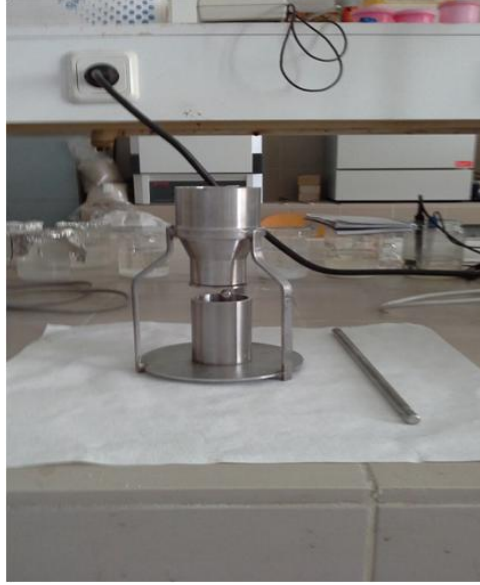
Deneyde %16'lık besleme çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan boraks dekahidrat boraks pentahidratın kristalizasyonuyla elde edilmiştir. Bu amaçla teknik kalitedeki boraks pentahidrat reaktörde bulunan 90 C'taki saf su içerisinde çözülmüştür. Çözelti belirli aralıklarla kontrol edilerek taneciklerin hepsinin çözünmüş olduğundan emin olunmuştur. Tamamen   z nem sağlandığında bu çözelti fitre edilerek çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözelti yine reaktöre transfer edilerek 20 C'ta soğutulmuş böylece kristaller elde edilmiştir. Elde edilen kristaller bir kez daha kristalizasyon işlemine tabi tutularak tüm aşamalar tekrarlanmıştır. İkinci kristalizasyon sonucu elde edilen kristaller vakumda süzülerek ana çözeltiden kurtarılmıştır. Elde edilen kristaller saf su ile yıkanmıştır. Süzme ve yıkama işlemleri sonrası saf boraks dekahidrat kristalleri elde edilmiş ve kurumaya bırakılmıştır. MSMPR deneylerinde bu yolla elde edilen boraks dekahidrat kullanılmıştır.

2.4.2 Ürün özelliklerinin ölçüm yöntemleri

2.4.2.1 Döküm yoğunluğu analizi

Döküm yoğunluğu, maddenin kekleşme özelliğinin tanımlanabilmesi açısından oldukça önemli bir kriterdir. Tanımı katı maddenin boşluklu olarak birim hacimdeki ağırlığı şeklindedir.

Şekil 2.5’ de deneylerde ele geçen kristallerin döküm yoğunluğunun tayini için kullanılan serbest akışla ölçüm yapan döküm yoğunluğu sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Serbest akışlı döküm yoğunluğu ölçüm sistemi.

Ürün boraks dekahidratın kalitesini belirleyen en önemli özelliklerden birisi olan döküm yoğunluğu kristalin dış yapısı ile ortalama tane büyüklüğüne ve tane boyut dağılımına bağlıdır.

MSMPR deneyleri sonucu üretilen boraks dekahidrat kristallerinin döküm yoğunluğu tayini için ölçüleri milimetre cinsinden Şekil 2.5’de verilen ve ölçme kabı 100 cm^3 hacminde olan paslanmaz çelikten yapılmış bir cihaz kullanılmıştır.

Üst hazneye hafif taşma yapacak şekilde doldurulan fazlası sıyrılarak alınan numune alt kapak bir kerede hızla açılarak numunenin alttaki 100 cm^3 hacimli ölçme kabına akması sağlanarak gevşek döküm yoğunluğu tayin edilmiştir. Tanelerin sıkıştırılması, kristaller arasındaki boşlukların maksimum düzeyde kapanması amacıyla ölçme kabına 75 vuruş yapılır ve bu aşamada kap içerisindeki numune azaldıkça tamamlanır. Son vuruşun ardından ölçme kabının üzerinden taşma yapan kısım sıyrılarak tartım alınır ve numunenin döküm yoğunluğu belirlenmiş olur.

2.4.2.2 Elek analizi

Elek analizi farklı büyüklükteki tanelerden oluşmuş malzemenin tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla yapılır. Bu yöntemle ortalama partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı hesaplanır. Kristal boyut dağılımı, maddenin önemli özelliklerinden biridir ve döküm yoğunluğunu da etkilemektedir. Bu amaçla yapılacak analiz ucuz, basit ve sorunsuz bir ölçüm yöntemi olduğu için genellikle tercih sebebi olan elek analizidir.

Bu yöntemde analiz için ayrılan numune elek açıklıkları birbirinden farklı ve titreşimi sabit hızda olan bir dizi elekten geçirilir. Eleme işlemine en büyük açıklığa sahip elekten başlanılır ve gittikçe küçülen delik açıklıklı eleklerle sıralamaya devam edilir. Elek seti makinesine yerleştirilir ve vidaları sabitlenir. Makine eleklerle sürekli titreşim verir ve bu sayede kristaller boyutlarına bağlı olarak delik açıklıklarından geçerler. Eleme işlemi sonucunda eleklerin üzerinde kalan kristallerin tartımları alınır ve o tane boyutuna ait ağırlık yüzdesi toplam miktara oranla hesaplanır.

Deneyisel çalışmada 1000 µm, 850 µm, 710 µm, 600 µm, 500 µm, 425 µm, 355 µm, 300 µm, 250 µm, 212 µm, 180 µm, 150 µm, 125 µm, 106 µm, 90 µm açıklığına sahip elekler kullanılmıştır. 1000 µm - 180 µm arasında bulunan elek seti için eleme süresi 15 dakika iken 150 µm ve altındaki elekler için eleme süresi partiküllerin daha iyi ayrılmasını sağlamak amacıyla 25 dakika olarak belirlenmiştir. Bu süre sonucunda her bir elek üstünde kalan kristal ağırlıklarının tartımı alınarak kaydedilmiştir.

Elek analizinden elde edilen sonuçların grafiğe uyarlanabilmesi için her kristal boyutuna ait hacim şekil faktörünün, k_v , bulunması gerekmektedir. Deneyisel çalışmada bu faktör - 600µm +500µm, -300µm+250µm, -125µm+106µm tane boyutuna sahip kristaller için hesaplanmıştır. Elde edilen üç k_v değerinin ortalaması alınarak hesaplamalarda kullanılmıştır.

Hacim şekil faktörünün belirlenebilmesi için aşağıdaki denklem kullanılır:

$$k_v = \frac{w}{Y\rho_s L^3 N} \quad (2.19)$$

Burada;

w: banta yapışan tanelerin toplam ağırlığı (g)

Y: bantın alanı (cm²)

ρ_s : kristalin yoğunluğu (g/cm³)

L: şekil faktörü tayin edilen fraksiyonun ortalama tane boyutu (cm)

N: şekil faktörü tayininde kullanılan eleğin birim alanındaki delik sayısı (adet/cm²)

Bilinmeyenleri incelediğimizde N eleğin birim alanındaki delik sayısıdır. Bu değerin hesaplanmasında kv tayini yapılacak kristallerin bulunduğu eleğin açıklığının iki üst açıklığına sahip eleğin kullanılması uygun görülmüştür. Bunun nedeni sınır tanelerin açıklıklara yerleşerek delik başına düşen tane sayısını arttırmasıdır.

Tekniğin kullanımında yapışkanlı bir banttıan yararlanılır. Ölçüleri belirlenmiş ve tartımı alınmış bant kullanılacak eleğin alt kısmına yerleştirilir ve kristaller bu elekte elenir. Eleme sürecinde bantın bulunduğu kısımdaki her bir açıklığa bir kristalin yerleştiğinden emin olduğunda bant tanecikleri kaybetmeden elekten ayrılır ve tartımı alınır. Bantın ilk ve son ağırlığı arasındaki fark banta yapışan tanelerin toplam ağırlığını temsil eder. Tüm bilinmeyenler belirlenip denkleme aktarıldığında kv, hacim şekil faktörü hesaplanmış olur.

2.4.2.3 Çözünme hızı tayini

Üretilen kristallerin karakterizasyonu için kullanılan bir diğer teknik de çözünme hızı tayinidir. Analiz için kullanılan sistem Şekil 2.6’da görülmektedir:



Şekil 2.6 : Çözünme hızı tayini için kullanılan sistem.

Çözünme hızı tayininde her deney için Şekil 2.6’da görülen sistem içerisinde 25°C’ta sabit karıştırma hızında çalışılmıştır. Sisteme bağlı olan kriostat analiz süresince iç sıcaklığı ölçerek istenen sabit değerde kalmasını sağlamıştır. Her deney sonunda

Üretilen kristaller kurutulduktan sonra 8 gram tartılarak reaktör içerisinde 25°C'ta bulunan 200 gram saf su içerisine hızlı bir Şekilde aktarılarak aynı anda kronometre başlatılmıştır. Tüm kristaller czndğnde kronometre durdurulmuştur. Böylelikle üretilip tartımı alınan kristallerin 25°C'ta 200 gram saf su içerisindeki cznrlğ belirlenmiştir.

2.4.2.4 Kekleşmenin llmesi

Kekleşmenin llmesi için iki ayrı sistem kullanılmıştır. Bunlardan ilkinde deneylerde üretilen kristaller havada serbest olarak kurutulur. Tamamen kurutulduktan sonra her bir deneye ait kristaller havadan izole olacakları Şekilde torbalanır ve torbalar ağırlık etkisiyle patlamaması için sıkıca bantlanır. Aynı boyutlarda torbalara hapsedilen kristallerin üzerine 30 kg ağırlık yerleştirilir ve sistem bu Şekilde bırakılır. Kekleşmenin ayrıntılı olarak incelenebilmesi için ortam sıcaklığı, ağırlık miktarı, depolanan kristallerin toplam ağırlığı, depolama süresi gibi bir cok faktörün değıştirilmesi gerekmektedir. Ancak deneysel calışmada oda sıcaklığında sabit ağırlık altındaki kristallerin kekleşmesi incelenmiştir. Belirlenen süre sonuna gelindiğinde torbalardaki kristaller 1000 µm aıklığā sahip elekten elenerek elek üstünde kalan kristallerin tartımı alınır. Bu miktarın toplam ağırlığā oranı ile kekleşme indeksi belirlenmiş olur. İlk deneyde saf boraks dekahidratın kristalizasyonu ile üretilen kristallerin kekleşmesi referans alınarak diğerk deneylere ait kekleşme oranları yüzdesel olarak ifade edilir.

Kekleşmenin gözlenebilmesi için oluşturulan bir diğerk sistemde ise H₂O-CaCl₂ ikilisinden yararlanılır. İki adet desikatörden birinin tabanına H₂O diğerkinkine ise kurutucu ajan olarak CaCl₂.2H₂O koyulur. Her deney için üretilen kristallerden 100 gram tartılarak numaralandırılmış beherlere alınır. Daha sonra beherler H₂O olan desikatörün içerisine yerleştirilir. Sabah-akşam dönüşümlü olarak beherler bir desikatörden alınıp diğerkine transfer edilir. Bu Şekilde ortamın nem dengesine bağılı olarak beherlerin üst yüzeyinde oluşmaya başlayan kristal topaklanmalarına ve ağırlık artışına göre kekleşme eğılimi belirlenebilir.

2.4.2.5 Mikroskobik inceleme

Elde edilen kurutulmuş kristallerin Şekilleri, Evolution LC Color PL – A 662 dijital kameralı Olympus BX51 optik mikroskobunda, Image Pro.Plus (ver. 5.0) analiz programı ile incelenmiştir.

Kekleşmeye neden olan kuvvetlere kristal şeklinin de etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle her deneyde üretilen kristallerin çekilen resimleri incelenerek kekleşme eğilimleri hakkında yorum yapmak mümkündür.

2.4.2.6 İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma spektrometresi (ICP) ile Si ve Mg tayini

ICP katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde ölçülmesine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir.

Her deney sonunda analiz için son numune alınır ve bu son numuneye ait çözelti ağzı kapatılarak muhafaza edilir. Ele geçen bu çözelti filtre edilir. Filtre edilen çözeltilerden numune alınarak Si ve Mg miktarları ICP cihazında tayin edilir. Böylelikle bu elementlerin çözeltiliye geçen miktarları belirlenmiş olur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Deneyde kullanılan saf boraks dekahidrat Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tesislerinde üretilen teknik boraks pentahidratın iki kez kristalize edilmesiyle elde edilmiştir. Si kaynağı olarak Riedel de Haen firmasına ait $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, Mg kaynağı olarak ise Merck firmasına ait $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasalları kullanılmıştır. Kimyasallar analitik saflıktadır. Ayrıca tüm çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

3.2 MSMPR Tipi Kristalizörde Yürütülen Deneyler

Deneyler MSMPR tipi kristalizörde yürütülmüştür. Bu amaçla kullanılan deney sistemi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



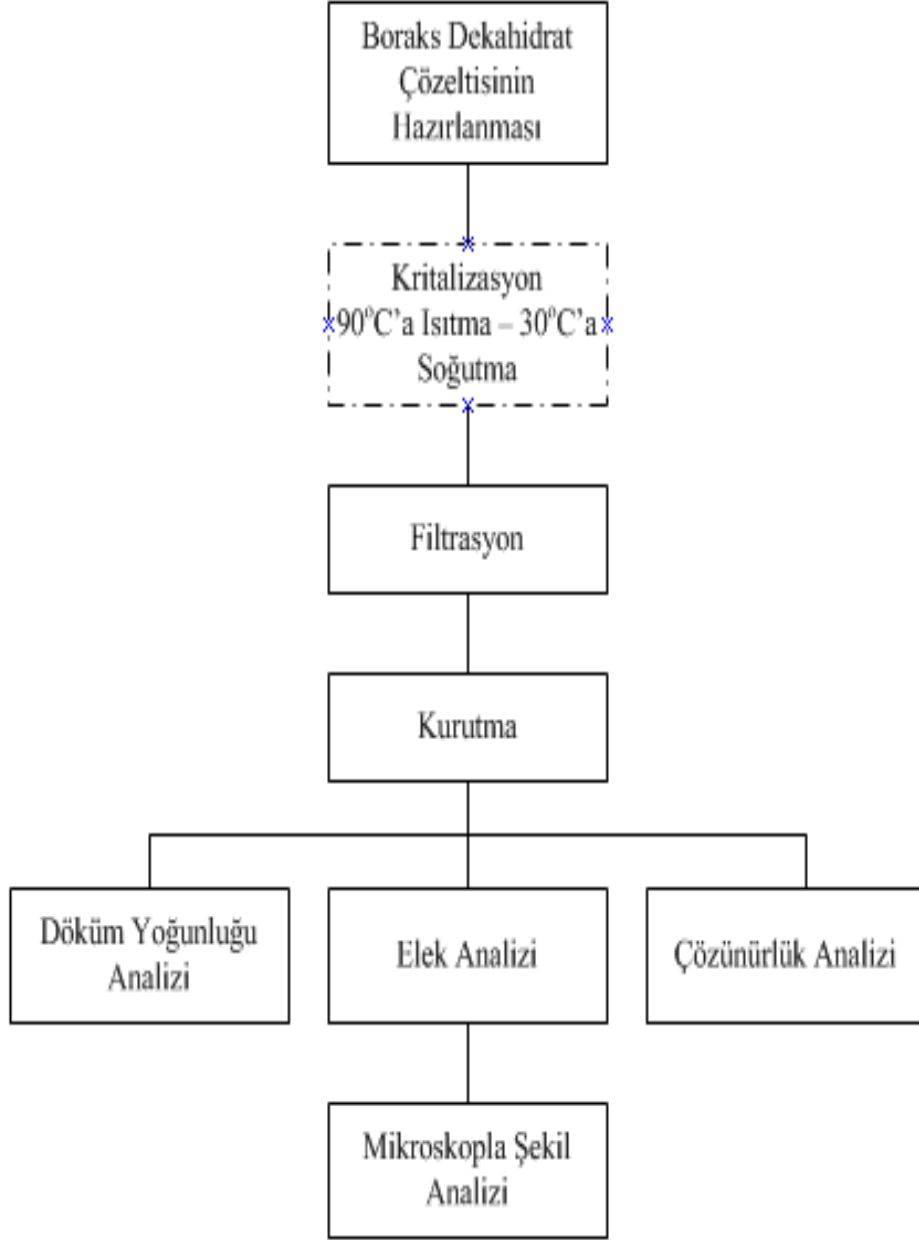
Şekil 3.1 : MSMPR deney sistemi

$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ve $\text{MgO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkı maddelerinin kekleşmeye etkisini incelemek amacıyla kullanılan MSMPR tipi kristalizörde öncelikle referans olarak değerlendirilmek amacıyla saf boraks dekahidrat çözeltisiyle her deney için sabit tutulacak olan 0,9 saat bekleme süresinde çalışılmıştır. Bu amaçla 17 kg distile su sabit karıştırıcılı reaktör içerisine alınarak sıcaklığı 80°C 'a getirilmiştir. Daha sonra içerisine 7,4 kg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eklenerek kristallerin tamamen çözünmesi beklenmiştir. Bu süreçte reaktörün geri soğutucusu açılarak içerisindeki konsantrasyonun sabit tutulması hedeflenmiştir. Bu süreçte sıcaklığı 30°C 'a sabitlenen kristalizör içerisine 2 litre su ve bir miktar boraks dekahidrat alınarak kristalizasyonun hızlandırılması amaçlanmıştır. Reaktörden besleme çıkışı hortum bağlantıları yardımıyla 112 rpm devirde sabit tutulan peristaltik pompa aracılığıyla gerçekleşmiştir. Transfer sırasında kullanılan borular içerisinde oluşabilecek kristalizasyonu önlemek amacıyla önceden içerisinden sıcak su geçirilmesi yoluyla ısıtılmıştır. Deney süresince kristalizöre transfer edilen besleme çözeltisinin hızı sabit tutulmuştur. Deney süresince kristalizör içerisindeki süspansiyonun yalnızca 2200 ml'ye kadar artışına izin verilmiştir. Bu sınır geçildiğinde bir pompa yardımıyla numune hızlı bir şekilde çekilerek değerin 2000 ml'ye düşmesi sağlanmıştır. Toplanan numuneler ilk 6 saat için atıktır. Ancak bu deneyde üretilen boraks dekahidrat kristalleri saflığını koruduğu için toplanan numuneler başka bir reaktöre aktarılmış ve reaktör içerisindeki sıcaklık 20°C 'a düştüğünde elde edile kristaller filtre edilerek serbest hava ortamında kurutulmuş ve geri kazanılmıştır. 6 saatlik süre tamamlandığında 1 saat için toplanan tüm numuneler filtre edilmiş ve kekleşme özelliği tayin edilmek üzere serbest hava ortamında kurumaya bırakılmıştır. Bu işlemin ardından sistemden çekilen son (gerekirse son iki) numune filtre edilmiş ve ayrı ayrı katı-çözelti tartımları alınmıştır. Tartımı alınan kristaller daha sonra analizleri (elek analizi, çözünme hızı analizi, döküm yoğunluğu analizi) yapılmak üzere kurumaya bırakılmıştır. Son numunenin alınmasının ardından kristalizasyon işlemi sonlandırılmış ve sistem temizlenmiştir.

İkinci deneyde ise yalnızca $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ katkısı varlığında çalışılmıştır. Birinci deneyle aynı oranlarda boraks dekahidrat çözeltisinin reaktörde hazırlanmasının ardından bir pipet yardımıyla belirlenen miktardaki $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ reaktöre aktarılır. Daha sonra besleme çözeltisinin kristalizöre transferine izin verilerek kristalizasyona başlanmıştır. Bu deneyde ilk 6 saat toplanan numune boraks dekahidratın saflığını

kaybetmesine nedeniyle atık kabul edilmiştir. Son 1 saat aynı şekilde numune toplanmaya devam edilmiş ve filtrasyonla ele geçen kristaller kurumaya bırakılmıştır. Bu işlemin ardından sistemden çekilen son (gerekirse son iki) numune filtre edilmiş ve ayrı ayrı katı-çözelti tartımları alınmıştır. Tartımı alınan kristaller daha sonra analizleri yapılmak üzere kurumaya bırakılmıştır. Son numunenin alınmasının ardından kristalizasyon işlemi sonlandırılmış ve sistem temizlenmiştir.

Sonraki dört deneyde $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ maddeleriyle bir arada çalışmıştır. Belirlenen miktardaki $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak içerisinde 1 litre saf su bulunan cam reaktör içerisine alınmıştır. 80°C 'ta sabit karıştırma hızında karıştırılarak partiküllerin tamamen çözünmesi ve homojen çözelti oluşumu amaçlanmıştır. Reaktör içerisine 1 litre saf suyun diğer reaktörde kullanılması nedeniyle 16 litre saf su ve 7,4 kg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ koyulmuştur. Sıcaklık, borularda kristal oluşumunu ve tıkanmayı önleyebilmek için 90°C 'ta çıkarılmıştır. Berrak çözelti elde edildiğinde reaktör içerisine bir pipet yardımıyla miktarı belirlenmiş $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ eklenmiştir. Besleme çözeltisi hazır olduğunda yine 112 rpm sabit devirde çalıştırılan pompa yardımıyla kristalizöre transfer edilmeye başlanmıştır. Aynı anda cam reaktörde bulunan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi de 13 rpm devirde çalıştırılan pompa yardımıyla borular aracılığıyla kristalizöre transfer edilmeye başlanmıştır. Bekleme süresi diğer deneylerde olduğu gibi bu dört deneyde de 0,9 saat bekleme süresinde sabitlenmiştir. Yine ilk 6 saat toplanan numuneler atık olurken son bir saat toplanan kristaller filtrasyonla çözülden kurtarılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Alınan son numune ise ayrıca tartılarak analizleri yapılmak üzere kurutulmuştur. Süre tamamlandığında kristalizasyon sonlandırılmış ve sistem temizlenmiştir.



Şekil 3.2 : Deneysel akış şeması

Deney öncesini ve sonrasını da kapsayan deneysel akış şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Buna göre, ilk olarak deney öncesinde besleme çözeltisi hazırlanır. Daha sonra MSMPR tipi kristalizörde kristalizasyon gerçekleştirilir. Kristalizasyon sonucu elde edilen süspansiyonun filtre edilmesinin ardından ele geçen kristaller kurumaya bırakılır. Serbest hava ortamında kurutulan kristallerin döküm yoğunluğu analizi, elek analizi ve çözünürlük analizi yapılır. Ayrıca elek analizi sonucu ele geçen her bir elek üstü kristalin mikroskop ile şekil analizi gerçekleştirilir.

4. SONUÇLAR

Deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 : MSMPR tipi kristalizörde elde edilen toplu deney sonuçları

Deney	Ort. bekleme süresi τ saat	Kristalizasyon ortamı		Kristalizasyon sonrası çözeltide kalan miktarları		Döküm yoğunluğu Sıkışt. Gevşek kg/m ³	Hausner oranı	Çözünme süresi dakika	Süspansiyon yoğunluğu M _T kgkristal/kg süspansiyon	Nükleasyon hızı no $\mu\text{m}^{-1}.\text{kg}$ süspansiyon	Büyüme hızı G $\mu\text{m}/s$	Kekleşme indeksi		
		SiO ₂ ppm	MgSO ₄ ppm	Mg ppm	Si ppm							Test 1 (29 gün) %	Test 2 (15 gün) %	CaCl ₂ - H ₂ O ortamı %
1	0,9	-	-	-	-	583/658	1,129	7.49	0,393	359.10 ⁶	82,92	17,79	0,185	15,1
2	0,9	60	-	-	1,7	554/573	1,034	8.42	0,384	230.10 ⁶	93,37	-	0,141	2
3	0,9	60	120	23,4	7,30	576/619	1,075	9.15	0,304	231.10 ⁶	90,33	8,31	0,625	8,5
4	0,9	120	240	49,1	18,9	602/640	1,063	9.35	0,281	142.10 ⁶	93,37	1,61	0,033	3,7
5	0,9	180	360	77,1	37,4	570/606	1,063	9.46	0,338	265.10 ⁶	87,49	-	0,281	-
6	0,9	60	240	65,2	4,64	597/636	1,065	9.48	0,341	208.10 ⁶	93,37	-	0,222	-

*ppm mg/ kg çözelti boyutundadır.

4.1 Kekleşme Özelliği Sonuçları

Deneylerin sonunda serbest hava ortamında kurutulup ardından havadan izole edilerek torbalanan ve yaklaşık 1200 kg/m^2 değerindeki ağırlık altında 29 gün süreyle tutulan kristallerin $1000\mu\text{m}$ açıklığa sahip elekten elenerek kekleşme indekslerinin hesaplanması neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Sonuçlar incelendiğinde saf boraks dekahidratın kekleşmesinin birinci testte %17,79 olduğu görülmektedir. Bu değer referans olarak alındığında üçüncü ve dördüncü deneylere ait kekleşme indekslerinin bu değere oranla büyük ölçüde azaldığı elde edilen sonuçlar arasındadır. Bu üç sonuç kendi arasında kıyaslandığında üçüncü deneyde yaklaşık yarı yarıya bir azalma gözlenirken en iyi sonucun 120 ppm SiO_2 ve 240 ppm MgSO_4 varlığında gerçekleştiği söylenebilir. Bu deneyde boraks kristalleri yüksek oranda MgSiO_3 ile kaplanabilmiş ve kekleşme boraks kristallerinin çözünürlüğü düşürülerek büyük oranda engellenmiştir. Ancak kekleşmenin tam olarak engellenebilmesi için birçok farklı faktörün değiştirilmesi gerekmektedir. Deney kapsamında yalnızca belirli bir süre içerisinde hava ile teması kesilen kristallerin kekleşme özelliğine ağırlık etkisi incelenmiş ve dördüncü deneye ait verilerin uygunluğu belirlenmiştir.

Kekleşme indeksinin belirlenmesi için yapılan ikinci testte 15 gün süreyle kristaller ağırlık altında bekletilmiştir. Bu süre sonucunda elde edilen kekleşme indeksi verileri Çizelge 4.1’de yer almaktadır. Sonuçlara göre, ilk testte olduğu gibi yine dördüncü deneye ait kristallerin kekleşmesi büyük oranda önlenmiştir. Buna istinaden dördüncü deneyde kristallerin daha büyük oranda MgSiO_3 ile kaplanabildiği söylenebilir. Ancak kekleşme indekslerinin düşük değerlerde olması bu sürenin yeterli olmadığını göstermiştir.

$\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ içeren desikatörlerde bekletilen kristallerin kekleşme indeksi sonuçları incelendiğinde yine dördüncü deneye ait kekleşme indeksinin düşük olduğu görülmektedir. Kekleşme dördüncü deneyde büyük oranda önlenmiştir. Bu test sonuçları incelenirken ikinci deneye ait kristallerin nem aldığı bu nedenle kekleşme indeksinin sağlıklı hesaplanamadığı söylenebilir. Bu nedenle kıyaslama yapılırken bu deneye ait kekleşme indeksi sonucu ele alınmamıştır. Diğer sonuçlar incelendiğinde referans olarak kullanılan birinci deneye ait kekleşme indeksinin en yüksek olduğu

bunun yanısıra üçte ve dörtte kekleşmenin büyük oranda azaldığı en iyi sonucun ise dördüncü deneyde elde edildiği söylenebilir.

Çözünme hızları incelendiğinde birinci deneyden itibaren her deneyde çözünme süresi artmıştır. Amaç boraks dekahidrat kristallerinin çözünürlüğü düşük $MgSiO_3$ ile kaplanması olduğu için çözünme hızı verilerinin tutarlı olduğu söylenebilir.

Döküm yoğunluğu verilerine bakıldığında ikinci deney hariç ilk deneye kıyasla diğer deneylere ait yoğunluk verilerinde önemli bir düşüşe rastlanmamıştır.

4.2 Elek Analizlerinin Sonuçları

Her deney için yapılan elek analizleri neticesinde elde edilen verilerden yola çıkılacak hesaplanan deneylere ait tablolar ve bu değerler kullanılarak oluşturulan sayı yoğunluğu grafikleri Ek-A’da verilmiştir.

Sayı yoğunluğu teorisine göre oluşturulan grafiklerde çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından elde edilen büyüme ve nükleasyon hızı hesaplamalarının sonuçları Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Sayı yoğunluğu grafiklerinin eğimlerinden elde edilen büyüme hızı değerleri incelendiğinde saf boraks dekahidratın büyüme hızına göre katkı maddeleriyle çalışılan deneylerde büyüme hızında çok az bir artış olduğu görülmektedir. Ancak bu artış oranı yüksek değildir. Aynı doğrunun kayımından elde edilen nükleasyon hızları incelendiğinde saf boraks dekahidrat ile çalışılan ilk deneydeki nükleasyon hızının devam eden deneylere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Genelde katkılı ortamda yürütülen deneyler nükleasyon hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Dördüncü deneyde ise diğer deneylere oranla daha fazla oranda bir düşüş görülmektedir.

4.3 Mikroskop ile Görüntü Analizi Sonuçları

Elde edilen kurutulmuş kristallerin resimleri, Evolution LC Color PL – A 662 dijital kameralı Olympus BX51 optik mikroskopunda, Image Pro.Plus (ver. 5.0) analiz programı ile çekilmiştir. Kristallere ait resimler Ek-B’de yer almaktadır.

Deneylerde kekleşme önlenmeye çalışılırken kristal yüzeyine yapılan kaplamanın kristallerin şeklini nasıl etkilediği de resimleri çekilerek araştırılmıştır. Görüntü analizi sonuçları incelendiğinde kristallerin şekillerinde büyük bir değişim olmadığı görülmektedir.

4.4 Deneylerde Elde Edilen Sonuçların Birlikte Değerlendirilmesi

Boraks dekahidrat kristallerinde görülen kekleşme probleminin önlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada Çizelge 4.1’de yer alan tüm sonuçlara göre;

- Sıkıştırılmış döküm yoğunluğunun gevşek döküm yoğunluğuna bölünmesiyle elde edilen Hausner oranı sonuçlarına göre en yüksek yani en iyi sonucu dördüncü ve beşinci deneyler vermektedir. Burada, ikinci deneyin sonucu, deneyde elde edilen kristallerin nem aldığı gözlemlendiği için değerlendirmeye alınmamıştır. Partiküller arası boşlukların kekleşmeye etkisi olduğu ve boşluk oranının artması kekleşme eğilimini arttırdığı için referans olarak kullanılan birinci deney sonucuna göre dördüncü ve beşinci deneylerdeki kristallerin kekleşme eğiliminin azaldığı söylenebilir.
- Çözünme süreleri karşılaştırıldığında en yüksek sonucu saf boraks dekahidrat kristalleri vermiştir. Takip eden deneylere ait kristallerin çözünme hızları gitgide artmıştır. Bu da kristallerin çözünürlüğünün azaldığını göstermektedir. Kekleşmeyi etkileyen en önemli faktörlerden biri de sudaki çözünürlüktü. Buna göre sonuçlar incelendiğinde katkı maddeli ortamda çalışılan deneylerde elde edilen kristallerin kekleşme eğiliminin azaldığı söylenebilir.
- Nükleasyon hızı saf ortamda çalışılan deneyde en yüksek değerini alırken, ortama katkı maddesi eklendiğinde nükleasyon hızı azalmıştır. En düşük değerini ise dördüncü deneyde almıştır.
- Büyüme hızlarında büyük bir değişim görülmemiştir. En düşük değerini saf boraks dekahidrat kristalleriyle yapılan analiz sonucunda alırken en yüksek değerini iki, dört ve altıncı deneylerde almıştır.
- 29 gün bekleme süresinde gerçekleştirilen test 1’in kekleşme indeksi sonuçlarına göre 3. ve 4. deneylere ait kristallerin kekleşme eğilimi saf boraks dekahidrat kristallerininkine göre büyük ölçüde azalmıştır. En iyi sonuç ise 4. deneyde alınmıştır. 15 gün bekleme süresinde gerçekleştirilen test 2’nin sonuçları değerlendirilirken yine kristallerin nem aldığı gözlemlendiği için 2. deneye ait veri kullanılmamıştır. Diğer deneylerdeki sonuçlar incelendiğinde yine 4. deneyde üretilen kristallerin kekleşme eğiliminin saf boraks dekahidrat kristallerininkine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak iki testteki sonuçlar birlikte incelendiğinde zaman parametresinin kekleşme

üzerine büyük oranda etkili olduğu bu nedenle testin daha uzun zaman aralığı için yapılması gerektiği söylenebilir. Ayrıca kekleşmeye iklim farklılıkları, maruz kalınan ağırlık gibi daha birçok farklı parametre etkilidir. Bu nedenle en güvenilir sonuç için birçok parametre birlikte değiştirilmelidir.

- $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ortamında tutulan kristallerin kekleşme indeksleri hesaplandığında en iyi sonucu yine 4. deneyde üretilen kristallerin verdiği söylenebilir.
- Tüm sonuçlara bağlı olarak, saf boraks dekahidrat kristallerine ait sonuçlar diğer deneylerde üretilen kristallere ait sonuçlarla karşılaştırıldığında, 120 ppm SiO_2 – 240 ppm MgSO_4 katkılı ortamda çalışılan 4. deneyde üretilen kristallerin kekleşme eğiliminin büyük ölçüde azaldığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Roskil Information Services**, (2010). Boron: Global Industry Markets and Outlook Report (2. Edition)
- [2] **Tübitak**, Vizyon 2023 Bilim ve Teknoloji Stratejileri Teknoloji Öngörü Projesi, *Bor Raporu*, (2003).
- [3] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü**, (2013, Mayıs). *Bor Sektörü Raporu*, Ankara.
- [4] **Türkiye Petrol Kimya Lastik İşçileri Sendikası**, (2012, Mayıs). Türkiye’de Bor Mineralleri ve Eti Maden’in Konumu, Borlarda Son Özelleştirme Girişimi. *Petrol-İş Dergisi*.Yayın: 116.
- [5] **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, (2003, Temmuz). *Bor Raporu*.
- [6] **Ceylan A.A.,Şahin Ö. And Bulutcu A.N.**,(2007). Crystallization kinetics of the borax decahydrate, *Journal of Crystal Growth*, 300, 440-437.
- [7] **Sayan, P., Titiz Sargut, S. ve Kıran, B.**, (2009). Effect of impurities on the microhardness of borax decahydrate, *Powder Technology*, 197, 254–259.
- [8] **Gürbüz, H. ve Özdemir, B.**, (2002). Experimental determination of the metastable zone width of borax decahydrate by ultrasonic velocity measurement, *Journal of Crystal Growth*, 252, no.1-3, 343–349.
- [9] **Suharso**, (2007), Effect of sodium dodecylbenzenesulfonic acid (SDBS) on the growth rate and morphology of borax crystal, *Indon. J. Chem.*,7 (1), 5-9
- [10] **Suharso**, (2008), Mechanism of borax crystallization using conductivity method, *Indon. J. Chem.*,8 (3), 327 - 330
- [11] **Akrap, M., Kuzmanic, N., Kardum, J. P.**, (2012), Impeller geometry effect on crystallization kinetics of borax decahydrate in a batch cooling crystallizer, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 793-802
- [12] **Johanson, J. R.**, (1996), Eliminating caking problems, *Chemical processing*, 75.
- [13] **Bulutcu, A. N.**, (2013). Endüstriyel kristalizasyon ders notları, İTÜ Kimya Mühendisliği, İstanbul.
- [14] **Mersmann, A.**, (2001), Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc.,(2. Edition), pp.249-286.
- [15] **Schmitt, L. C.**, (1963). Production of Non-Caking Borax, *ABD Patenti*, No: 3,109,705.
- [16] **Göcen, Ü.**, (2010). Boraks dekahidratın kristalizasyon özelliklerinin incelenmesi, *YL Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği.

- [17] **Christ, C.L. and Garrels, R.M.,** (1959). Relations among sodium borate hydrates at the kramer deposit, *American Journal of Science*, 257, 516–528.
- [18] **Sayan, P.,** (1995). Polielektrolitlerin borik asit kristalizasyonuna etkisi, *DR Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği.
- [19] **Titiz, S.,** (1997). Sodyum perborat kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkisi, *DR Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği.

EKLER

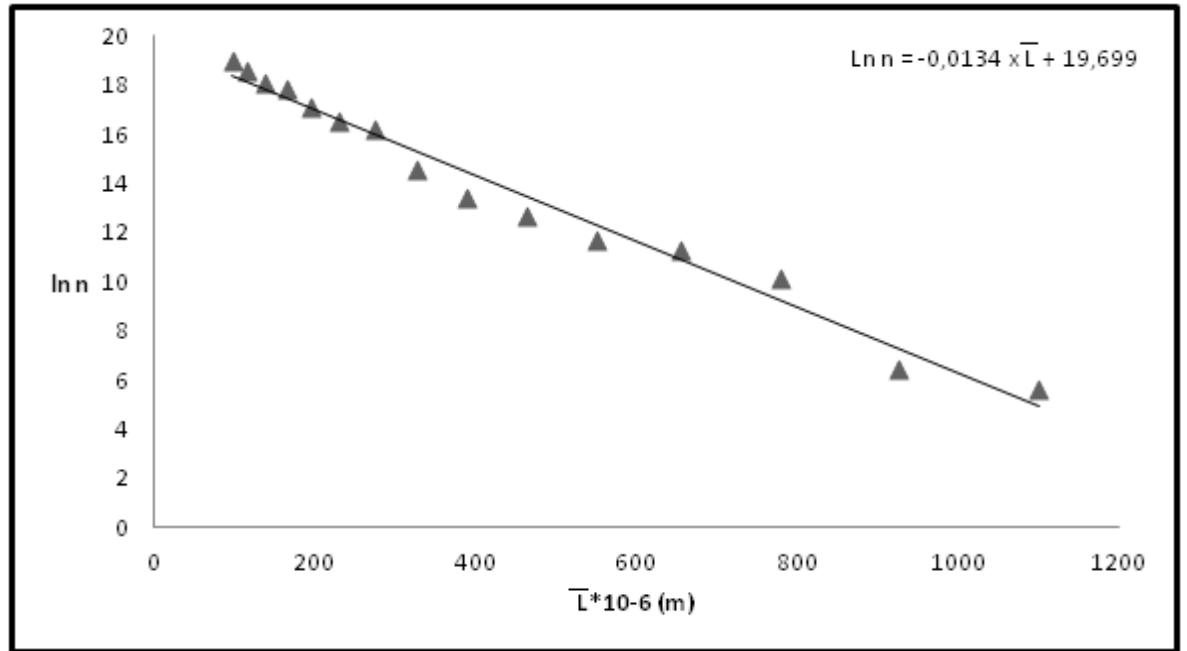
EK A: MSMPR tipi kristalizörde yürütülen deneylere ait sayı yoğunluğu çizelgeleri ve grafikleri

EK B: Mikroskopik analiz resimleri

EK A

Çizelge A.1 Saf ortamda yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri

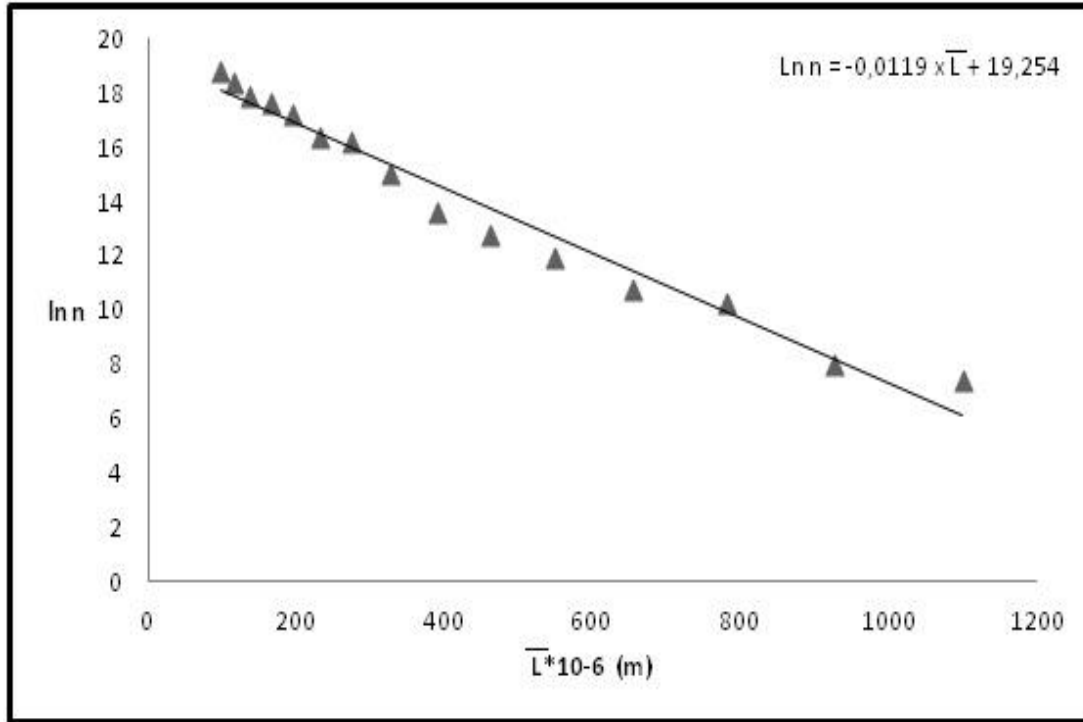
Elek Açıklığı $m \cdot 10^6$	İki Eleğin Açıklık Farkı ΔL $m \cdot 10^6$	Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ $m \cdot 10^6$	Elek Fraksiyon Yüzdesi Δw . 100 kg/100 kg	Şekil Faktörü α	Sayı Yoğunluğu n adet/ $m \cdot m^3$	$\ln n$
1200+1000	200	1100	0,130037948	0,384	289,05801	5,666627
1000+850	150	925	0,131673646	0,384	656,30446	6,486625
850+710	140	780	2,750834206	0,384	24500,533	10,10645
710+600	110	655	4,195563988	0,384	80315,01	11,29371
600+500	100	550	3,502028265	0,384	124553,1	11,73249
500+425	75	462,5	3,989466108	0,384	318156,83	12,6703
425+355	70	390	4,733299529	0,384	674520,38	13,42176
355+300	55	327,5	6,874427506	0,384	2105537	14,56008
300+250	50	275	19,50282976	0,384	11098199	16,22229
250+212	38	231	12,02033172	0,384	15185177	16,53583
212+180	32	196	11,10843038	0,384	27280822	17,12169
180+150	30	165	12,60182217	0,384	55332872	17,82888
150+125	25	137,5	8,033319157	0,384	73142512	18,10792
125+106	19	115,5	6,040221801	0,384	122088929	18,62026
106+90	16	98	4,385713818	0,384	172331644	18,96493



Şekil A.1 Saf ortamda yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge A.2 60 ppm SiO₂ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri

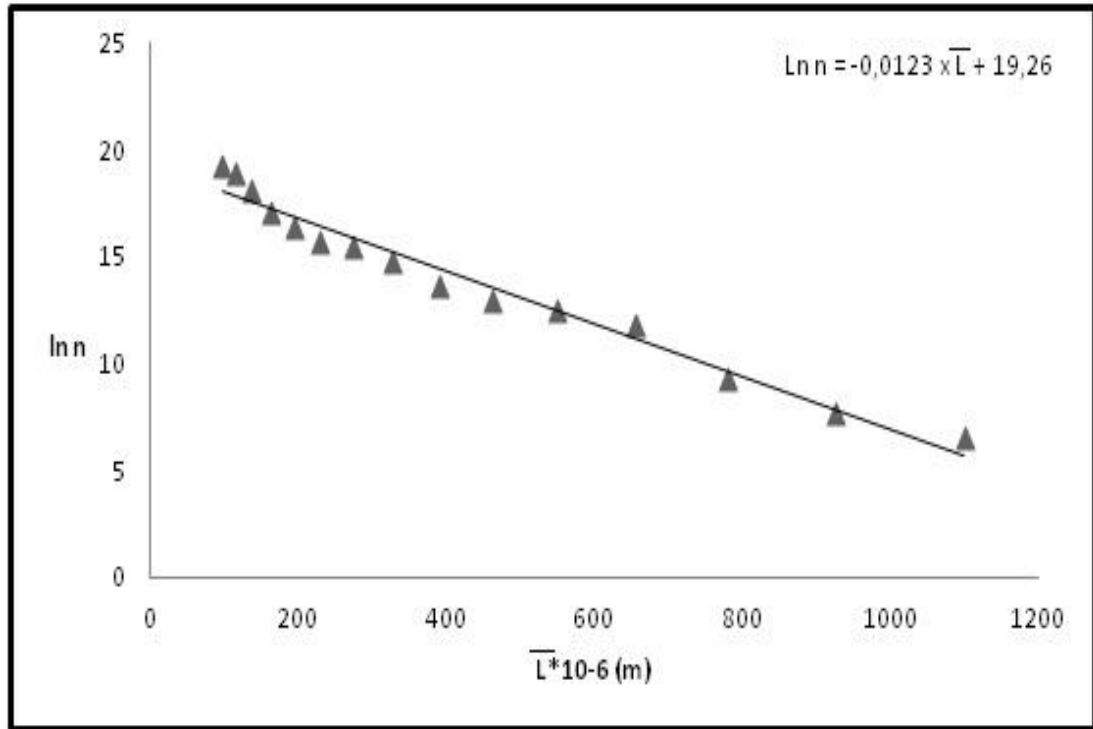
Elek Açıklığı $m \cdot 10^6$	İki Eleğin Açıklık Farkı ΔL $m \cdot 10^6$	Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ $m \cdot 10^6$	Elek Fraksiyon Yüzdesi Δw . 100 kg/100 kg	Şekil Faktörü α	Sayı Yoğunluğu n adet/m.m ³	Ln n
1200+1000	200	1100	0,71942137	0,375667	1595,5272	7,374959
1000+850	150	925	0,62455734	0,375667	3105,8808	8,041053
850+710	140	780	3,32067049	0,375667	29508,21	10,29242
710+600	110	655	2,53342777	0,375667	48386,128	10,78697
600+500	100	550	4,24784839	0,375667	150733,53	11,92327
500+425	75	462,5	4,31309424	0,375667	343179,55	12,74601
425+355	70	390	5,86568798	0,375667	833980,74	13,63397
355+300	55	327,5	11,291825	0,375667	3450614,6	15,05406
300+250	50	275	19,3878909	0,375667	11007569	16,21409
250+212	38	231	10,178353	0,375667	12828826	16,36721
212+180	32	196	12,0644732	0,375667	29560998	17,20197
180+150	30	165	10,3560621	0,375667	45368089	17,63032
150+125	25	137,5	6,28163029	0,375667	57062815	17,85966
125+106	19	115,5	4,99774644	0,375667	100786785	18,42852
106+90	16	98	3,81731161	0,375667	149654000	18,82384



Şekil A.2 60 ppm SiO₂ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge A.3 60 ppm SiO₂ – 120 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri

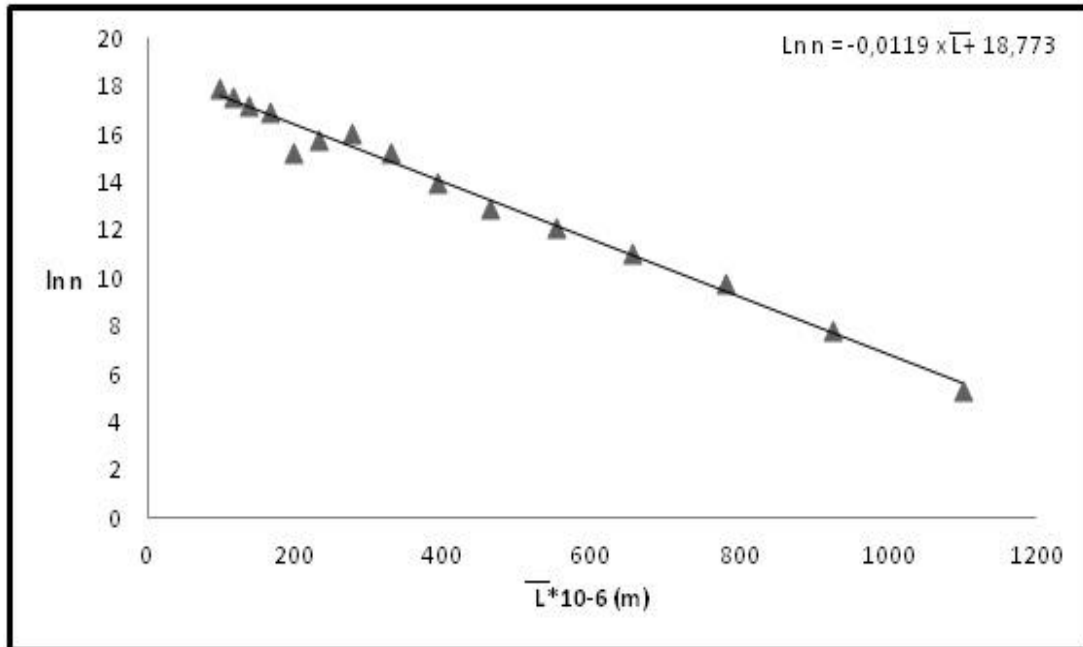
Elek Açıklığı $m \cdot 10^6$	İki Eleğin Açıklık Farkı ΔL $m \cdot 10^6$	Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ $m \cdot 10^6$	Elek Fraksiyon Yüzdesi Δw . 100 kg/100 kg	Şekil Faktörü α	Sayı Yoğunluğu n adet/m.m ³	Ln n
1200+1000	200	1100	0,376578	0,358	693,67222	6,542
1000+850	150	925	0,491705	0,355333	2046,1761	7,623728
850+710	140	780	1,53008	0,355333	11377,762	9,339416
710+600	110	655	8,651264	0,355333	138266,7	11,83694
600+500	100	550	9,2373	0,355333	274291,01	12,52194
500+425	75	462,5	6,25513	0,355333	416480,29	12,93959
425+355	70	390	6,671445	0,355333	793748,03	13,58452
355+300	55	327,5	10,13641	0,355333	2592042,2	14,76796
300+250	50	275	11,11685	0,355333	5281632,1	15,47975
250+212	38	231	6,288925	0,355333	6633022,9	15,70757
212+180	32	196	6,586028	0,355333	13503924	16,41849
180+150	30	165	7,252281	0,355333	26586193	17,0959
150+125	25	137,5	9,223559	0,355333	70114045	18,06563
125+106	19	115,5	9,410362	0,355333	158803984	18,88318
106+90	16	98	6,772089	0,355333	222166735	19,21894



Şekil A.3 60 ppm SiO₂ – 120 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge A.4 120 ppm SiO₂ – 240 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri

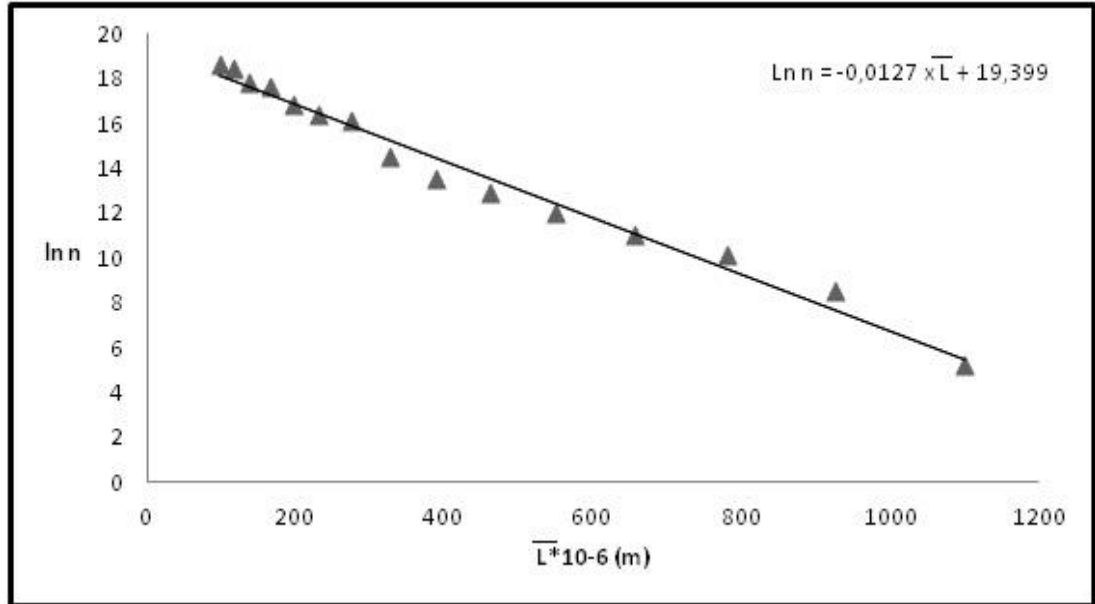
Elek Açıklığı $m \cdot 10^6$	İki Eleğin Açıklık Farkı ΔL $m \cdot 10^6$	Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ $m \cdot 10^6$	Elek Fraksiyon Yüzdesi Δw . 100 kg/100 kg	Şekil Faktörü α	Sayı Yoğunluğu n adet/m.m ³	Ln n
1200+1000	200	1100	0,129991	0,3715	213,8262	5,365164
1000+850	150	925	0,683114	0,3715	2519,612	7,83186
850+710	140	780	2,7948	0,3715	18420,25	9,821206
710+600	110	655	4,625282	0,3715	65520,66	11,09012
600+500	100	550	6,761286	0,3715	177949,9	12,08926
500+425	75	462,5	6,6817	0,3715	394318,5	12,88491
425+355	70	390	11,52894	0,3715	1215778	14,01089
355+300	55	327,5	18,12663	0,3715	4108442	15,22855
300+250	50	275	22,3699	0,3715	9420036	16,05835
250+212	38	231	7,883893	0,3715	7370175	15,81295
212+180	32	196	2,374762	0,3715	4315773	15,27779
180+150	30	165	6,771013	0,3715	22000736	16,90659
150+125	25	137,5	4,443118	0,3715	29936181	17,21458
125+106	19	115,5	2,775346	0,3715	41512054	17,54149
106+90	16	98	2,050228	0,3715	59615684	17,90343



Şekil A.4 120 ppm SiO₂ – 240 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge A.5 180 ppm SiO₂–360 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri

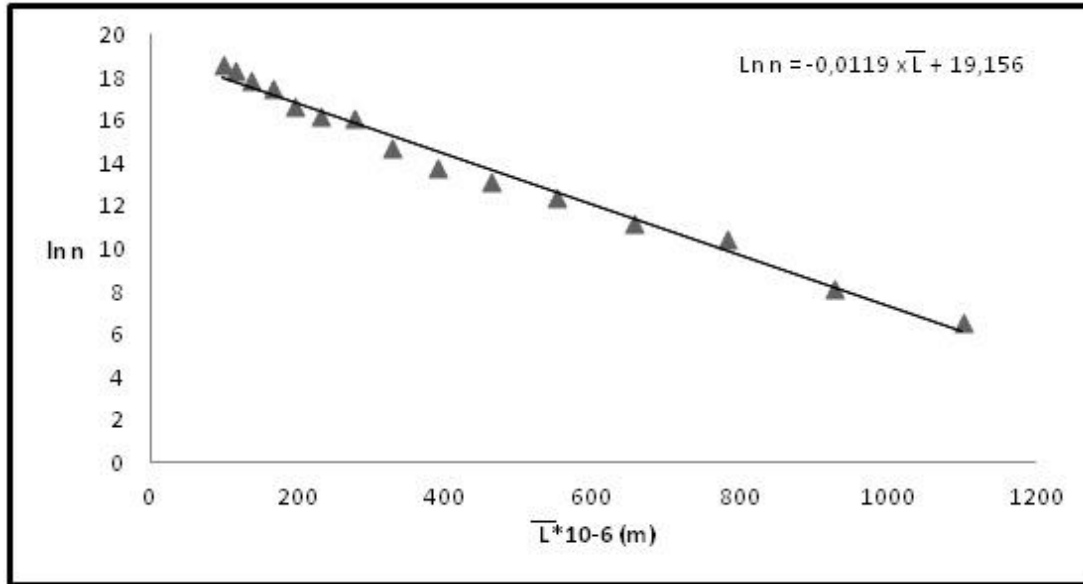
Elek Açıklığı $m \cdot 10^6$	İki Eleğin Açıklık Farkı ΔL $m \cdot 10^6$	Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ $m \cdot 10^6$	Elek Fraksiyon Yüzdesi $\Delta w. 100$ kg/100 kg	Şekil Faktörü α	Sayı Yoğunluğu n adet/m.m ³	Ln n
1200+1000	200	1100	0,089355	0,364333	180,2527	5,19436
1000+850	150	925	1,12831	0,364333	5103,674	8,537716
850+710	140	780	3,257801	0,364333	26332	10,17854
710+600	110	655	3,665585	0,364333	63679,23	11,06161
600+500	100	550	4,980322	0,364333	160746,1	11,98758
500+425	75	462,5	5,438063	0,364333	393567,1	12,88301
425+355	70	390	5,870216	0,364333	759159,9	13,53997
355+300	55	327,5	7,566336	0,364333	2103101	14,55892
300+250	50	275	19,59677	0,364333	10120160	16,13004
250+212	38	231	11,18684	0,364333	12825044	16,36691
212+180	32	196	9,596319	0,364333	21387377	16,87831
180+150	30	165	11,57878	0,364333	46138217	17,64715
150+125	25	137,5	6,76864	0,364333	55927365	17,83956
125+106	19	115,5	5,843816	0,364333	1,07E+08	18,49015
106+90	16	98	3,432856	0,364333	1,22E+08	18,62291



Şekil A.5 180 ppm SiO₂– 360 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge A.6 60 ppm SiO₂ – 240 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu verileri

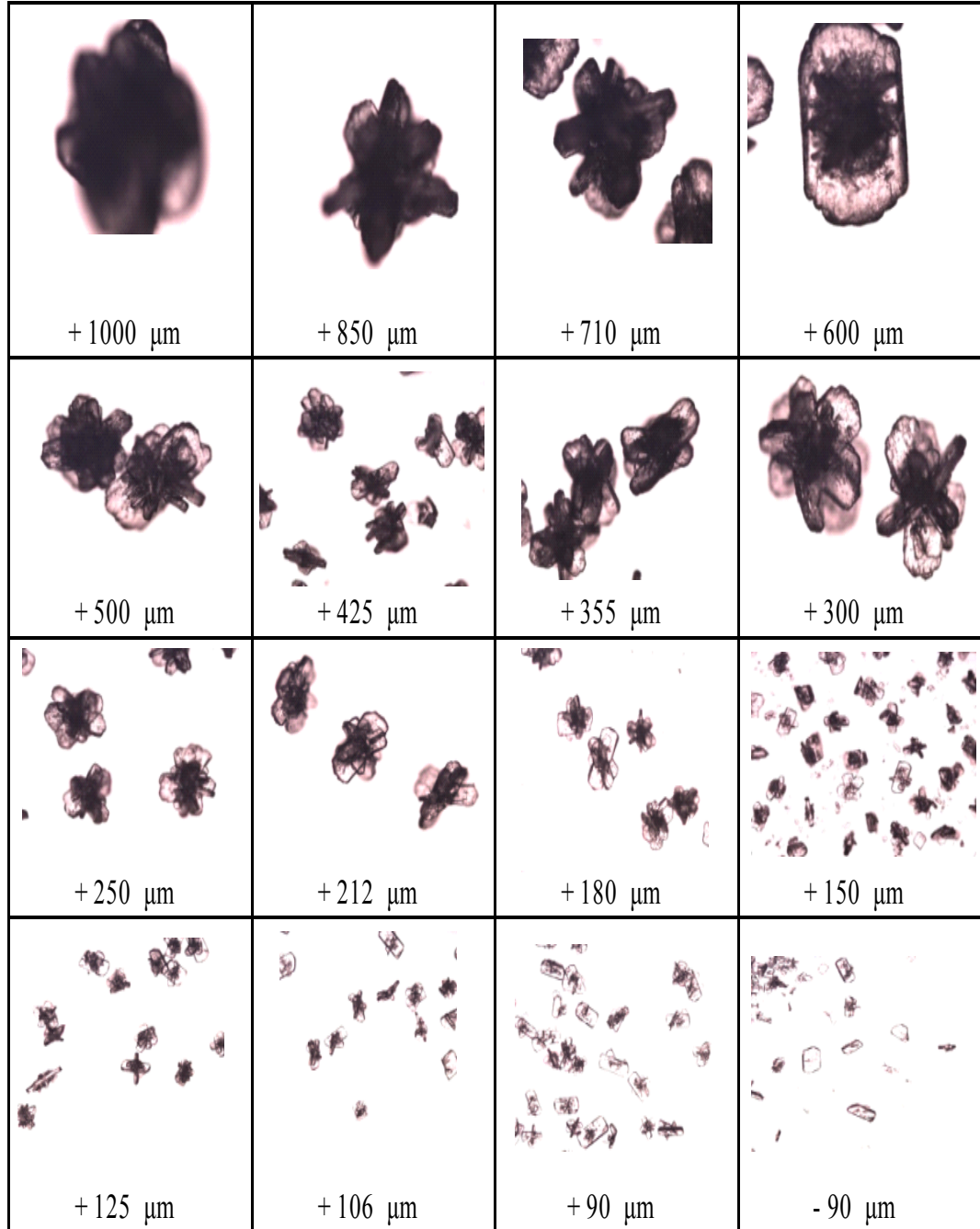
Elek Açıklığı m*10 ⁶	İki Eleğin Açıklık Farkı ΔL m*10 ⁶	Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ m*10 ⁶	Elek Fraksiyon Yüzdesi Δw . 100 kg/100 kg	Şekil Faktörü α	Sayı Yoğunluğu n adet/m.m ³	Ln n
1200+1000	200	1100	0,367147	0,3712	733,0205	6,597174
1000+850	150	925	0,767477	0,3712	3435,844	8,142018
850+710	140	780	4,284085	0,3712	34271,33	10,44206
710+600	110	655	4,164965	0,3712	71610,95	11,179
600+500	100	550	7,50034	0,3712	239594,9	12,3867
500+425	75	462,5	6,755837	0,3712	483913,1	13,08966
425+355	70	390	7,184245	0,3712	919547,1	13,73164
355+300	55	327,5	8,479681	0,3712	2332747	14,66256
300+250	50	275	18,31904	0,3712	9363092	16,05229
250+212	38	231	9,151011	0,3712	10383272	16,15571
212+180	32	196	7,369733	0,3712	16256171	16,60398
180+150	30	165	10,16439	0,3712	40086005	17,50654
150+125	25	137,5	6,82816	0,3712	55839342	17,83799
125+106	19	115,5	5,163876	0,3712	93747768	18,35612
106+90	16	98	3,500017	0,3712	1,24E+08	18,63196



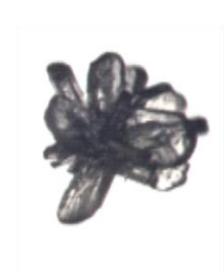
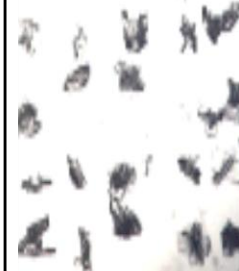
Şekil A.6 60 ppm SiO₂ – 240 ppm MgSO₄ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonuna ait sayı yoğunluğu grafiği

EK B

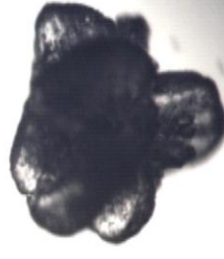
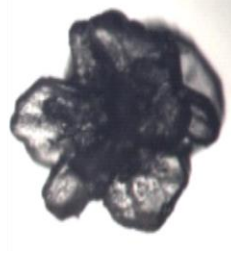
Mikroskobik analiz yapılarak kristallerin her bir elek dağılımı için resimleri çekilmiştir. Image ProPlus 5.0 kullanılarak elde edilen bu resimler her bir deney için gruplar halinde verilecektir.



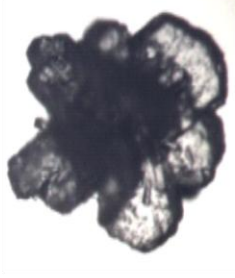
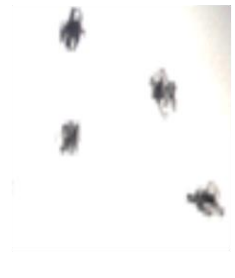
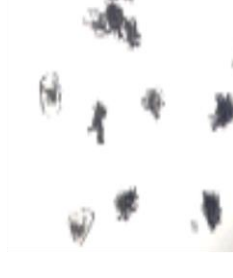
Şekil B.1 Saf ortamda yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.

			
+1000 µm	+850 µm	+710 µm	+600 µm
			
+500 µm	+425 µm	+355 µm	+300 µm
			
+250 µm	+212 µm	+180 µm	+150 µm
			
+125 µm	+106 µm	+90 µm	-90 µm

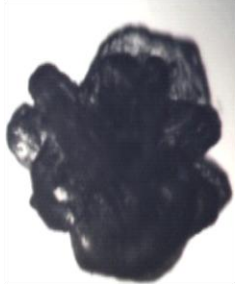
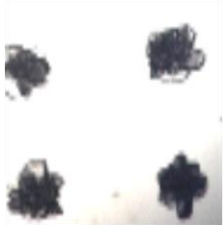
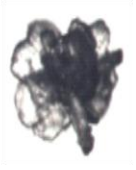
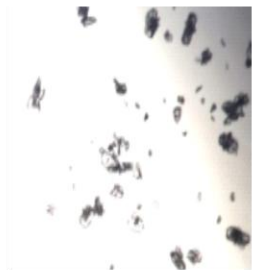
Şekil B.2 60 ppm SiO₂ varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.

			
+ 1000 μm	+ 850 μm	+ 710 μm	+ 600 μm
			
+ 500 μm	+ 425 μm	+ 355 μm	+ 300 μm
			
+ 250 μm	+ 212 μm	+ 180 μm	+ 150 μm
			
+ 125 μm	+ 106 μm	+ 90 μm	- 90 μm

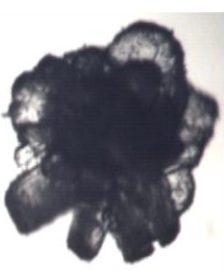
Şekil B.3 60 ppm SiO_2 – 120 ppm MgSO_4 varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.

			
+ 1000 μm	+ 850 μm	+ 710 μm	+ 600 μm
			
+ 500 μm	+ 425 μm	+ 355 μm	+ 300 μm
			
+ 250 μm	+ 212 μm	+ 180 μm	+ 150 μm
			
+ 125 μm	+ 106 μm	+ 90 μm	- 90 μm

Şekil B.4 120 ppm SiO_2 – 240 ppm MgSO_4 varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.

			
+ 1000 μm	+ 850 μm	+ 710 μm	+ 600 μm
			
+ 500 μm	+ 425 μm	+ 355 μm	+ 300 μm
			
+ 250 μm	+ 212 μm	+ 180 μm	+ 150 μm
			
+ 125 μm	+ 106 μm	+ 90 μm	- 90 μm

Şekil B.5 180 ppm SiO_2 –360 ppm MgSO_4 varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.

			
+ 1000 μm	+ 850 μm	+ 710 μm	+ 600 μm
			
+ 500 μm	+ 425 μm	+ 355 μm	+ 300 μm
			
+ 250 μm	+ 212 μm	+ 180 μm	+ 150 μm
			
+ 125 μm	+ 106 μm	+ 90 μm	- 90 μm

Şekil B.6 60 ppm SiO_2 – 240 ppm MgSO_4 varlığında yürütülen boraks dekahidrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin elek boyutuna göre resimleri.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Nurbanu SUBAŞI

Doğum Yeri ve Tarihi : Osmaniye, 23.09.1990

Adres : Maltepe/İSTANBUL

E-Posta : nurbanusubasi@hotmail.com

Lisans : Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği