

TİNKAL MİNERALİNDEN BORAKS TUZLARI ÜRETİMİNDE

SAFSIZLIK DAVRANIŞLARI VE GİDERİLMESİ

39272

DOKTORA TEZİ

Kim.Yük.Müh.Nergül YAVAŞOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Haziran 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Ekim 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr.A.Nusret BULUTÇU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.İsmet GÜRGEY

Doç.Dr.Hasancan OKUTAN

EKİM 1993

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖNSÖZ

Suda çözünebilir bor minerallerinin en önemlisi olan tinkal cevherinden, endüstride kullanılan bor bileşiklerinin ana hammaddeleri olan boraks dekahidrat ve pentahidratlar üretilmektedir.

Bu çalışmada, üretim prosesi sırasında ürüne geçmesi kaçınılmaz olan önemli safsızlıkların hangi kaynaklardan, ne şekilde geldiği ve giderilme yolları araştırılmıştır.

Bu çalışmanın yürütülmesi için gerekli her türlü olanağı sağlayan, çalışmanın her aşamasında çok büyük emeği geçen, yakın ilgisini, değerli yardım ve desteğini esirgemeyen Hocam, Sayın Prof.Dr.A.Nusret BULUTÇU'ya bu vesile ile teşekkür edebilmek benim için büyük bir görev ve mutluluktur.

Çalışmam sırasında gösterdikleri ilgi ve değerli yardımlarından dolayı Sayın Yar.Doç.Dr. Yıldız YÜKSEL'e, değerli arkadaşlarım Dr. Özgül ÖZCAN'a, Yar.Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ'e, Kimya Yük.Müh. Perviz SAYAN'a burada teşekkürlerimi sunabilmekten mutluluk duyarım.

Yaşantımın her safhasında olduğu gibi, bu çalışma süresince her türlü maddi ve manevi yardımlarını gördüğüm, bana sonsuz emekleri geçen annem, babam ve kardeşlerime derin şükranlarımı sunarım.

Yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım Dr. Melek TÖTER ve Yük.Müh. Hakan SESİGÖR'e, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür edebilmek benim için büyük bir mutluluktur.

Ayrıca, çalışmanın daktilo edilmesinde gösterdiği özen ve gayretlerden dolayı Sayın Zekiye GÜNDOĞMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

NOTASYON LİSTESİ

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM	3
2.1. Tinkal Cevherinin Yapısı	3
2.2. Tinkal Cevherinden Boraks Tuzlarının Üretimi	5
2.3. Boraks Tuzlarının Fiziksel Özellikleri	5
2.4. Boraks Üretim Çözeltisindeki Safsızlıklar	8
2.5. Boraks Üretim Çözeltisindeki Safsızlıkların Giderilmesi	12
BÖLÜM 3. ANALİTİK YÖNTEMLER, DENEYSEL TEKNİKLER VE TEORİK ESASLARI	16
3.1. Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör için Teorik Esaslar ve Sayı Yoğunluğu Teorisi	16
3.2. Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör ve Deney Düzenegi	20
3.3. Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Hazırlanması	22
3.3.1. Saf Boraks Dekahidratın Hazırlanması	22
3.3.2. Kolemanit ve Uleksitin Hazırlanması	23
3.3.3. Probertitin Hazırlanması	23
3.3.4. Dolomit ve Kalsiyum Karbonatın Özellikleri ve Killerin Hazırlanması	24
3.4. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri	24
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
4.1. Çeşitli Minerallerin Saf Boraks Çözeltisindeki Çözünürlükleri	25
4.1.1. Dolomit, Uleksit, Kolemanit, Kalsiyum Karbonat ve Değişik Ham Kil Minerallerinin Boraks Çözeltisindeki Çözünürlüklerinin İncelenmesi	25
4.1.2. Ham Kil Cinsine Bağlı Olarak Borakslı Çözeltilerde Silis Çözünürlüğü	48
4.2. Boraks Çözeltilerinden Kalsiyum İyonunun Giderilmesi	54
4.2.1. Boraks Çözeltilerinden Kalsiyum İyonunun İyon Değiştiricilerle Giderilmesi	54
4.2.2. Soda Kullanımı ile Boraks Çözeltilerinden Kalsiyum İyonunun Giderilmesi	56
4.2.2.1. Farklı Soda Konsantrasyonu ve Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Kalsiyum İyonu Giderilmesi	58
4.3. Kalsiyum Florürün Farklı Boraks Konsantrasyonlarındaki Çözünürlüğünün İncelenmesi	60
4.3.1. Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum İyonunun Sodyum Florür İlavesi ile Kalsiyum Florür Halinde Çöktürülmesi	62

4.3.2.	Sodyum Fosfat ve Sodyum Oleatın Boraks Çözelti- lerindeki Kalsiyum İyonunun Giderilmesine Etkisi	65
4.4.	Probertitin Boraks Çözeltisindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi	67
4.4.1.	Probertit, Uleksit ve Sodyum Florür'ün Boraks Çözeltisindeki Kalsiyum İyonunun Giderilmesine Etkisi	69
4.4.2.	Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum ve Magnezyumu Gidermede, Probertit ve Diamonyum Fosfatın Etki- sinin İncelenmesi	69
4.5.	Tinkal Konsantresinden Hazırlanan Boraks Çözelti- lerindeki Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Davranışı	72
4.5.1.	Tinkal Konsantresinden Hazırlanan Çözeltide, Kal- siyum İyonunun Probertit ile Giderilmesi	72
4.6.	Farklı Boraks Konsantrasyonlarına Sahip Çözeltilerde Probertitin Yüzey Yükünün İncelenmesi	75
4.6.1.	Sodyum Florür'ün Probertit Yüzey Yüküne Etkisi	77
4.6.2.	Boraks Çözeltisindeki Probertitin Yüküne Poli- elektrolitlerin Etkisi	78
4.6.3.	Boraks Çözeltisinden Kalsiyum İyonu Giderilmesinde Cat Floc TL Polielektrolitin Etkisi	80
BÖLÜM 5.	BORAKS PENTAHİDRAT KRİSTALİZASYONUNA SAFSIZLIKLARIN ETKİSİ VE ORONDEKİ DAĞILIMI	83
5.1.	Boraks Pentahidrat Kristalizasyonuna Kalsiyumun Etkisi	83
5.2.	Boraks Pentahidrat Kristalizasyonuna Silisin Etkisi	90
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		99
KAYNAKLAR		104
EKLER		107
ÖZGEÇMİŞ		153

NOTASYON LİSTESİ

ΔC : Aşırı doymunluk	kg/kg çözelti
C : Çözelti konsantrasyonu	kg/kg çözelti
C^* : Verilen sıcaklıktaki denge konsantrasyonu	kg/kg çözelti
S : Aşırı doymunluk oranı $=C/C^*$	
σ : Bağlı aşırı doymunluk oranı $=(\Delta C/C^*=S-1)$	
ΔL : İki elek arasındaki açıklık farkı (elek açıklığı)	μm
L : Kristal boyutu	μm
$\bar{L}$: Ortalama kristal boyutu	μm
n : Sayı yoğunluğu	adet/ μm .l.berrak çözelti
n^0 : Nüklei yoğunluğu	adet/ μm .l.berrak çözelti
V : Hacim	cm^3 ve l
G : Kristal lineer büyüme hızı	$\mu m/h$
t : Zaman	h
Q : Volumetrik debi	l/h
τ : Ortalama kalma süresi	h
k_G : Kristal büyüme hızı sabiti	$kg^{1-g}.m^{3g-2}.h^{-1}$
g : Kristal büyüme hızı mertebesi	-
ΔW : Elek fraksiyonu ağırlığı	g
M_T : Süspansiyon yoğunluğu	g katı/l berrak çözelti
α : Hacim şekil faktörü	-
ρ : Katı yoğunluğu	g/cm^3
A : Sabit	
k : Çözünürlük hız sabiti	
C_0 : Başlangıç konsantrasyonu	kg/kg çözelti
C_t : t anındaki konsantrasyon indisler	kg/kg çözelti.
i : Giriş akımına ait özellikler	
o : Çıkış akımına ait özellikler	

ÖZET

Bu çalışma, tinkal cevherinden boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat tuzlarının üretiminde safsızlıkların hangi kaynaklardan ne şekilde geldiği ve bu safsızlıkların giderilme yollarının araştırılması amacıyla yapılmıştır.

Bu amaçla, çalışmanın ilk kademesinde tinkal cevheri ile birlikte bulunması muhtemel uleksit, kolemanit gibi bor minerallerinin, yanısıra kalsit, dolomit ve değişik kil minerallerinin sıcaklığa ve boraks konsantrasyonuna bağlı olarak boraks üretim çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir.

Bu minerallerden boraks üretim çözeltilerine geçen en önemli safsızlıklar ise kalsiyum, magnezyum ve silistir. Bu safsızlıklar özellikle rafine boraks üretiminde önem kazanmaktadır.

Boraks tuzları üretim prosesi temelde basit olmasına rağmen, çözünebilen safsızlıklar çözme kademesinde üretim çözeltilisine geçmekte ve kristalizasyon sırasında borlu bileşikler olarak ürünle beraber kristalize olmakta ve ürün kalitesini bozmaktadır.

Çalışmanın ikinci kademesinde, çözme kademesinde üretim çözeltilisine geçmesi kaçınılmaz olan bu safsızlıkların giderilme yolları araştırılmıştır. Boraks tuzlarındaki en önemli safsızlık olan kalsiyumu gidermek için üç farklı yöntem uygulanmıştır.

Çalışmanın son kademesinde ise önemli safsızlıkların değişik konsantrasyonlarının boraks pentahidratın kristalizasyon kinetiğine etkisi, MSMR tipi kristalizörde incelenmiştir.

THE INVESTIGATION OF THE SOURCES AND REMOVAL OF IMPURITIES IN THE BORAX SALTS PRODUCTION PROCESSES FROM TINCAL ORE

SUMMARY

Tincal (borax decahydrate) is the main mineral among the various boron minerals for the production of borax decahydrate and pentahydrate salts since it is water soluble. Tincal ore contains some clay minerals (mainly montmorillonite), dolomite and ulexite as the major accompanying minerals and other calcium borate minerals at a lesser degree.

Although the production processes of borax salts are very simple, the impurities coming from the raw material (tincal ore) cause many problems in the processes. These impurities exist especially in the final salt products and consist mostly of calcium, magnesium and silica ions originating from the dissolution of ulexite, calcite, calcium borates and clay minerals. The greater part of the impurities in the product was observed as in their form of probertite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

The aim of this study is to determine the source, dissolution and precipitation behaviour of the impurities under different conditions and to develop methods for removing of them.

Calcium concentration in a borax solution can be decreased by one of the following ways:

- Precipitation of calcium ion as a calcium salt having a very low solubility.

- Accelerating the probertite precipitation.

- Removal of calcium by ion exchange.

Any source of carbonate, such as sodium carbonate, CO_2 , sodium bicarbonate, and sodium sesquicarbonate can be used in the first method to precipitate calcium ions as CaCO_3 in the borax solutions. Carbonate ion concentration must be 0.5-2.5% of the solution by weight. Under these conditions, calcium is precipitated as calcium carbonate and it is possible to reduce the calcium concentration to 150-90 ppm.

The more effective method for the removal of calcium from borax production solutions is to use an ion exchanger. However, this is an expensive method because of the initial investment costs and has the temperature problem when the solution at 95-100°C is contacted with ion exchanger having lower temperature stability limits.

The way of accelerating the probertite precipitation is based on the addition of the probertite seed crystals to the borax production solutions containing calcium ions.

In the first step of the study, the solubility of some minerals present in tincal ore was examined. For this purpose, calcite, dolomite, colemanite, ulexite and raw clay minerals were chosen. To see the effect of concentration and temperature on the solubility of impurities, borax solutions were prepared in different concentrations and different temperatures. The chosen borate concentrations were 3%, 8%, 18% and 30% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ which are at room temperature, mother liquor concentration of borax decahydrate production, mother liquor concentration of borax pentahydrate production and solution concentration of borate pentahydrate production, respectively.

The impurities were added to these prepared solutions and they were placed in a shaker equipped with a thermostate.

The calcium concentration changes versus time were examined in these solutions. From these experiments, the following results were found:

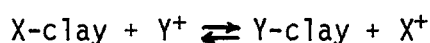
1) Calcium ions in the borax production solutions form calcium borate complexes having high solubilities first. Then these complexes reach a maximum concentration. Finally, calcium starts to precipitate very slowly in the form of probertite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

2) Calcite and dolomite represent higher solubilities than the other minerals in borax solutions. They reach the highest solubility in the 30% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution concentration and the precipitation of probertite is very slow in this concentration. For this reason, it is very difficult to control the probertite precipitation in the borax production processes and this causes some problems in the pipe lines. Therefore, it is necessary to precipitate probertite in a shorter time or calcium must be removed at the beginning, in a way.

In the case of raw clay minerals, on the other hand, it must be taken in to account both calcium and magnesium. The clay minerals are named as blue, green, white and green according to their seems and contain montmorillonite ($\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) and sometimes CaCO_3 . The changes of calcium and magnesium concentrations (as calcium) in 30% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ borax solutions at 92°C are very similar to the results of former minerals. The solubility and the

precipitation rates of calcium and magnesium ions in these solutions depend on the type of the raw clay mineral. Blue clay mineral has the lowest dissolution rate and the white clay mineral has the highest dissolution rate. As the clay mineral ratio increases in the raw clay mineral, the calcium concentration increases in the solutions. When the calcium concentration reaches a maximum value, magnesium concentration becomes minimum in the solution. As the calcium ion precipitates in the form of proberite, then magnesium ion concentration begins to increase.

According to these results, it is possible to say that, dolomite in clay minerals dissolves in borax solutions and clay mineral gives ion exchange reaction as in the following equation:



In conclusion, dolomite, calcium borates, calcium carbonate and raw clay minerals in tincal ore give calcium ions in to the borax solution in two different ways: Dissolution of the minerals or ion exchange mechanism.

Silica is one of the other important impurities in borax production solutions. This impurity comes from the dissolution of silica in borax solutions. Dissolution of silica depends on the concentration of borax solution, temperature and the clay mineral ratio in the raw clay mineral. Increasing of the clay mineral ratio in the raw clay mineral increases the silica concentration in borax solutions.

In the second step of the study, the methods of calcium removal were examined. Firstly, a synthetic ion exchanger, dualite ES 467 and natural zeolite were tried to remove calcium ion in borax solutions. It was not possible to remove calcium ion with natural zeolite because of the high sodium ion concentration in the solution. Dualite ES 467 was used in the 80°C borax solution because of its physical properties and it was possible to reduce the calcium concentration under the proberite precipitation limit. But the temperature (80°C) was lower then the temperature of borax production solutions:

Secondly, sodium carbonate was used to reduce calcium concentration in the borax production solutions. For this purpose, different amounts of sodium carbonate (from 0.5% to 3%) was added into the different concentrations of borax solutions containing calcium ions. Calcium concentration was reduced to very low levels with 2 and 3% sodium carbonate concentrations in borax solutions which contain 18% and 30% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, respectively. But these amounts of sodium carbonate are much more higher than the stoichiometric ratios and cause extra costs for the process.

In order to see the other ways of the reducing of the calcium

ion concentration, NaF, Na₃PO₄ and sodium oleate reagents were added individually into the borax solutions containing calcium ion. The addition of these reagents into the solution did not cause any new precipitation and probertite precipitation has continued.

At the third step, probertite and ulexite were used to reduce calcium ion concentration in borax production solution. Both of them reduced the calcium ion concentration in the solution. In the case of probertite, on the other hand, calcium removal is much more effective. When calcium and magnesium are present at the same time in borax solution, probertite addition effects only calcium ion concentration and it has not any effect on the magnesium ion concentration. The mechanism in the calcium ion removal by the probertite addition can be explained "the seed crystal role" of the added probertite crystals in the system. For this aim, probertite requirement is at least 3% of the solution and this amount is very high because of the filtration problems in the process.

To investigate the probertite precipitation mechanism, the surface charge of probertite was measured in different borax concentrations using a zeta-meter (Zeta-Meter 3.0⁺). The surface charge (zeta-potential) of probertite in borax solutions was found as negative (about -20 mV). Therefore, this negative surface charge might be neutralized by using a cationic polyelectrolyte. For this aim, non-ionic and cationic polyelectrolytes were tried. Non-ionic polyelectrolyte did not effect the probertite surface charge but cationic polyelectrolyte (WT 2479) neutralized the negative surface charge of probertite. Another cationic polyelectrolyte (Cat Floc TL) was also used in the experiments and it is found that, Cat Floc TL neutralizes the surface charge of probertite with the much more lower concentrations than the WT 2479 does. This polyelectrolyte (Cat Floc TL) is completely stable at high pH's and its lower viscosity is also an advantage compared to WT 2479 polyelectrolyte. Only 5 ppm concentration of Cat Floc TL is sufficient to change the negative surface charge of probertite to a positive value.

It is well known that, lower than 200 ppm calcium concentration in borax solution has no harmful effect in the process and it is possible to reduce the calcium concentration lower than 200 ppm when using 5 ppm Cat Floc TL with only 0.5% probertite seeds. From these results, the most important factor for probertite precipitation was found as the surface charge neutralization and the addition of very low percentage of probertite seeds is a good advantage for the filtration process.

At the last step of the study, the effects of the impurities on the nucleation and crystal growth kinetics of borax crystallisation were investigated. The experiments were carried out in a MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) type crystallizer with a 2 l volume. The crystallizer was made of cylindrical plexyglass and equipped with three flow breakers. There was a spiral acting as a heat exchanger and an internal draft tube in the crystallizer. Temperature inside the crystallizer was controlled by a contact thermometer

calibrated with ASTM thermometer either permitted the flow of cooling water to above mentioned spiral, or light on the infrared heating lamp basing on the signals. Feed solution was pumped from 25 l closed tank jacketed with steam and made of 316 stainless steel. This tank was stirred with a propeller. A peristaltic pump was used for feeding.

In order to attain a steady state in the crystallizer, the system was run for a period of 8 residence time which is 1 hour and then the characteristic sample was fed to graduated flask.

To measure the volume of the suspension, crystals were filtered and chemical analysis of the mother liquor was immediately performed. Crystals on the filter were washed with acetone (saturated with borax pentahydrate) and left remain to air for drying and then sieved and impurity analysis was done.

In order to examine the effects of calcium concentration to borax pentahydrate crystallization, 102, 440 and 1250 ppm calcium were added to the feed solution which contains about 23% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. After the particle size distributions of the product from the MSMPR crystallizer were evaluated according to the population density theory, it was possible to say that, the ideal population behaviour is not valid for borax pentahydrate crystallization and crystal growth depends on particle size. As a result, calcium ions accelerate nucleation rate and retard the growth rate of borax pentahydrate. Calcium distribution in the borax pentahydrate crystals was higher in the small crystals than the larger ones. However, calcium retards the agglomeration and causes the shape changes of borax pentahydrate crystals.

Similar experiments were done in the presence of silica. 18, 55, 148, 520 and 960 ppm silica were used in the feed solutions at the same conditions. Growth depends on the particle size in the presence of silica, as well. On the other hand, there is not any effect of silica on growth and nucleation rates of borax pentahydrate. In addition, crystal shape of borax pentahydrate was not affected by silica addition.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Suda çözünebilir bor minerallerinin en önemlisi olan tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) cevherinin dünyadaki en önemli yatağı, Eskişehir-Kırka bölgesindedir [1]. Bu cevherden, endüstride kullanılan bor bileşiklerinin ana hammaddeleri olan boraks deka ve pentahidratlar üretilmektedir. Bu boraks tuzları, konsantre, teknik kalite ve rafine edilmiş halde ticari olarak değerlendirilmektedir.

Üretim prosesi temelde basit olmasına rağmen cevherden gelen bazı safsızlıklar, konsantre boraks çözeltisinde önce çözülmekte, kristalizasyon sırasında ise borlu bileşikler olarak ürünle beraber kristalize olmakta ve ürün kalitesini düşürmektedir. Bu safsızlıklar özellikle rafine boraks tuzları üretiminde önem kazanmaktadır.

Endüstriyel uygulamada, ürün içindeki safsızlıkların büyük çoğunluğunun, cevherin yapısı nedeniyle kalsiyum ve magnezyum tuzlarından kaynaklandığı, bazı durumlarda da silisin önemli olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, tinkal cevherinden boraks tuzları üretiminde, safsızlıkların hangi kaynaklardan ve ne şekilde geldiğinin araştırılması, safsızlık konsantrasyonuna etki eden faktörlerin belirlenmesi, bu safsızlıkların giderilme yollarının araştırılması ve bu safsızlıklar giderilmediği takdirde kristalizasyon kinetiğine ne şekilde etki edeceğinin araştırılmasıdır.

Bu amaçla, bu çalışmanın ilk aşamasında, cevher ile birlikte mevcut olan diğer minerallerin sıcaklığa ve boraks konsantrasyonuna bağlı olarak çözünme kinetiği, çözeltide metastabil olarak kalma süreleri ve yeniden çökelme kinetikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, bu safsızlıkların giderilme yolları incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise önemli safsızlıkların değişen konsantrasyonlarının boraks pentahidratın kristalizasyon

kinetiğine etkisi, MSMPR tipi kristalizörde incelenmiş ve bu safsızlıkların ürünün değişik elek fraksiyonlarında ne şekilde dağıldığı tespit edilmiştir.



BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1. Tinkal Cevherinin Yapısı

Cevherdeki tinkal mineralinin yanında, genellikle suda çözünmeyen maddeler olarak dolomit, değişik cinsten kil mineralleri (özellikle montmorillonit) ve diğer borlu mineraller mevcuttur.

Eskişehir-Kırka'daki mevcut tinkal cevheri yatağı, üç ana cins cevherden oluşmaktadır [2]. Bunlar;

- a- Camsı Cevher: Bu cevher tipi, mevcut yataktaki cevherin yağmur ya da yeraltı sularıyla çözünüp yeniden kristalize olması ile oluşmuş olup, iri kristal kümeleri halinde ve oldukça saf yapıdadır. Ancak, bu cevher cinsi mevcut yatağın çok az bir kısmını oluşturmakta olup diğer cevher cinsleri arasında gelişigüzel dağılım göstermektedir.
- b- Tabakalı Cevher: Mevcut yatağın yaklaşık %10'unu oluşturan bu cevher cinsi, tinkal minerali ile suda çözünmeyen diğer minerallerin birbirini takip eden katmanları halinde dizilmesiyle oluşmuştur. Bu yatak, %75-80 tenörlü olup, camsı cevher hariç, yatağın en yüksek tenörlü kısmını oluşturur.
- c- Bileşik Cevher: Cevher yatağının %90'ına yakın kısmını oluşturan bu cevher cinsi, %60-70 tenörlü olup bu tenör, taban zonuna doğru daha da düşebilmektedir. Bu cevherde, tinkal minerali ile diğer mineraller birbirine iyice karışmış haldedir.

Cevherdeki suda çözünmeyen maddelerin en önemli kısmı, dolomit ve kil mineralleri olup diğer borlu mineraller olarak özellikle uleksit mevcuttur. Cevher yatağında bulunan uleksitin miktarı, kontakt zonlarında giderek artmaktadır [2]. Kırka tinkal cevher yatağında, uleksit yanında, kolemanit, inyoit, tünellit, hidroborasit,

tinkalkonit, kurnakovit ve meyerhofferit de bulunmaktadır [3], ancak bu minerallerin oranları çok düşüktür.

Tablo 2-1 cevher yapısını ve cevherde olabilecek diğer önemli bor minerallerini göstermektedir [4, 5].

Tablo 2-1 Önemli Bor Cevherleri ve Bileşimleri

İsim	Bileşim	Formül	%B ₂ O ₃	%H ₂ O
Tinkal (Ham Boraks)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	47.2
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8	30.9
Kernit (Razorit)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50.9	26.4
Uleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ .16H ₂ O	43.0	35.6
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.9	21.9
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	18.1
Priseit	5CaO.6B ₂ O ₃ .7.5H ₂ O	Ca ₅ B ₁₂ O ₂₃ .7.5H ₂ O	50.7	15.4
Borasit	5MgO.MgCl ₂ .7B ₂ O ₃	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5	26.1
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37.6	42.1
Aşarit	2MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41.4	10.7
Datolit	2CaO.B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .H ₂ O	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21.8	5.6
Sassolit (doğal Borik asit)	B ₂ O ₃ .3H ₂ O	H ₃ BO ₃	56.4	43.6
Proberbit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ .10H ₂ O	49.57	25.63
Meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46.73	28.19
Kurnakovit (triklinik)	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37.33	48.26
İnderit (monoklinik)	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37.33	48.26
Tünellit	SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	54.32	18.72

2.2. Tinkal Cevherinden Boraks Tuzlarının Üretimi

Kırka tinkal cevher yatağından açık ocak işletme yöntemi ile çıkarılan cevherin tabakaları arasında bulunan kil katmanları açık ocakta ayrıldıktan sonra, boraks tuzları iki kademeli bir yöntemle üretilmektedir. Başlangıçta %20-29 B_2O_3 içeren cevher, konsantratör tesisinde %32 B_2O_3 değerine kadar zenginleştirilmektedir. Bu kademe de elde edilen tinkal konsantresi, ikinci kademe de ana çözelti ile sıcakta çözöldükten sonra, çözünmeyen safsızlıklardan kurtarılmaktadır. Çözme sonucu eleögeçen $92^{\circ}C$ de boraksça doymun çözeltinin iki kademe de soğutulmasıyla, boraks penta ve dekahidratı ayrı ayrı üretmek mümkündür.

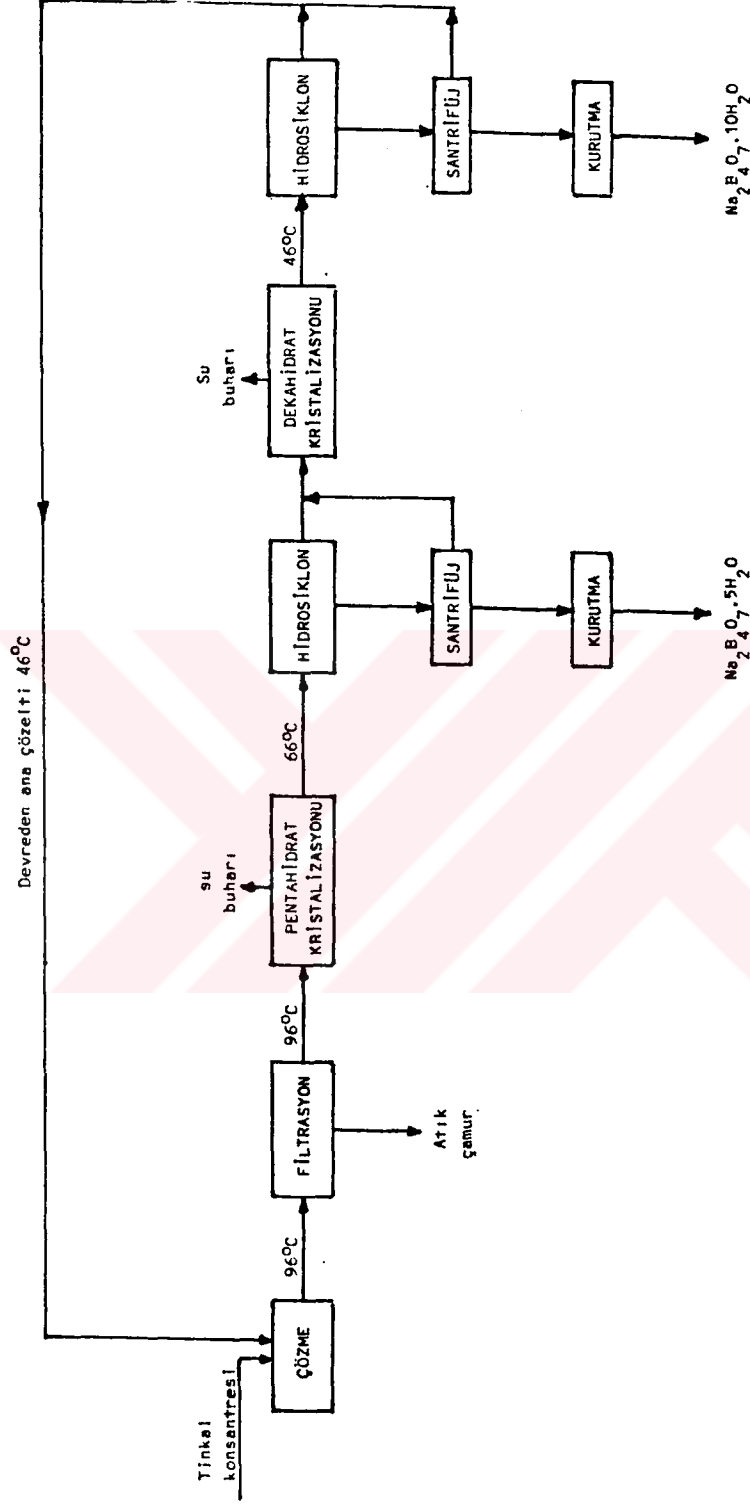
Uygulanan üretim yönteminin basitleştirilmiş akım şeması, Şekil 2-1'de görölmektedir. Etibank Kırka Tesisleri'nde, $96^{\circ}C$ sıcaklıkta ve $92^{\circ}C$ de doymun olacak şekilde hazırlanan çözelti, $66^{\circ}C$ ye soğutularak sadece boraks pentahidrat üretilmektedir. Boraks dekahidrat devresi kurulu olmasına rağmen çalıştırılmamaktadır.

Buna karşılık, Etibank Bandırma Tesisleri'nde, $90^{\circ}C$ sıcaklıktaki $60^{\circ}C$ civarında boraksça doymun çözelti, $35^{\circ}C$ civarına soğutularak boraks dekahidrat üretilmektedir.

Boraks pentahidrat, dekahidrata göre daha az kristal suyu içerdüğinden taşınım avantajı nedeniyle, daha iyi bir satış ürünüdür. Bu nedenle, boraks pentahidrat, Türkiye açısından önemli bir boraks tuzudur.

2.3. Boraks Tuzlarının Fiziksel Özellikleri

Boraks dekahidrat, yoğunluğu $1,71 \text{ g/cm}^3$ olan monoklinik kristal yapısında bir sodyum borat hidratıdır.



Şekil 2-1 Tinkal Konsantresinden Boraks Penta ve Dekahidratların Üretimini Öngören Yöntemin Basitleştirilmiş Akım Diyagramı.

Boraks pentahidrat ise, yoğunluğu $1,88 \text{ g/cm}^3$ olan trigonal yapıda bir sodyum borathidratıdır [1].

Ticari boraks pentahidrat genellikle 4,75 mol su içermektedir. Bunun nedeni kesin olarak bilinmemekte, ancak, aşırı kuruma nedeniyle olmadığı bilinmektedir [6].

Boraks çözeltilerinin pH'sı konsantrasyondan hemen hemen bağımsız olup, 9,2-9,5 arasında değişiklik göstermektedir [1].

Boraksın bazı organik çözücüler ile sudaki çözünürlük değerleri sırasıyla, Tablo 2-2 ve Tablo 2-3'te verilmiştir.

Tablo 2-2 Boraksın Organik Çözücülerdeki Çözünürlüğü [1].

Çözücü	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Boraks (% ağırlık)
Gliserin		
%98,5	20	52,6
%86,5	20	47,1
Etilen Glikol	25	41,6
Dietilen Glikol	25	18,6
Metanol	25	19,6
Etil Alkol		
%46,5	15,5	2,48
%95	36	0,24
Aseton	25	0,64
Etil Asetat	25	0,14

Şekil 2-2 de ise, boraks hidratların çözünürlük eğrileri görülmektedir.

Şekil 2-2'den görüleceği gibi, boraksın çözünürlüğü, sıcaklığın artması ile artmakta, penta ve dekahidratların çözünürlük eğrileri $60,6-60,8^{\circ}\text{C}$ civarında kesişmektedir. Buradan 100°C de doymuş boraks çözeltisinin 61°C ye soğutulması halinde boraks pentahidratın, aynı işlemin daha düşük sıcaklıklarda tekrarlanması halinde ise boraks dekahidratın kristalleneceği anlaşılmaktadır [1].

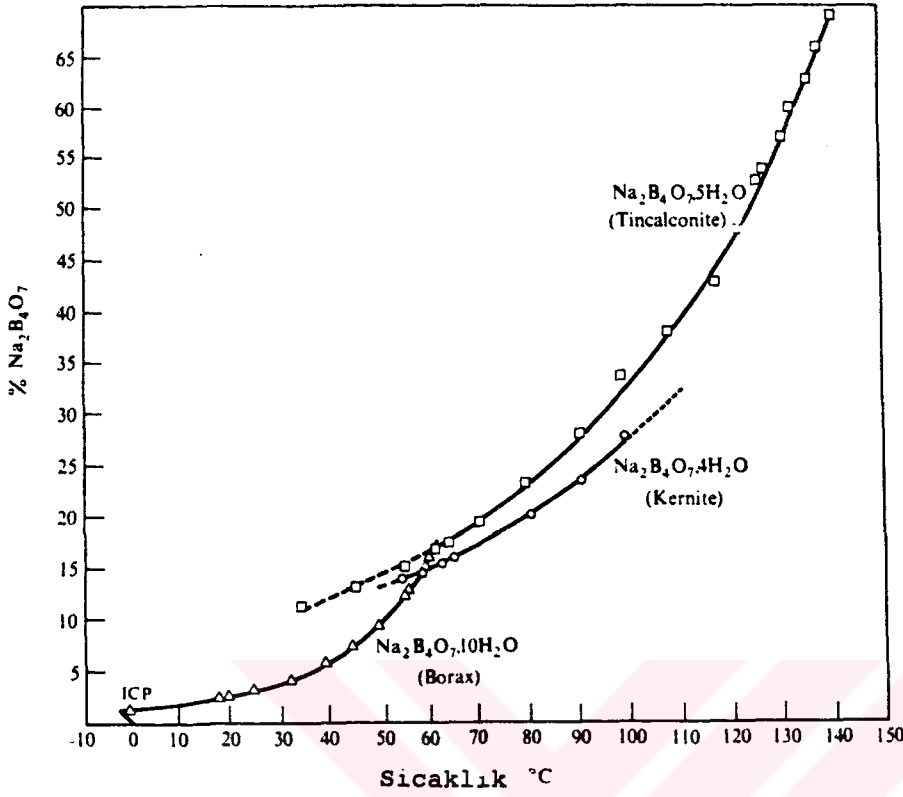
Tablo 2-3 Boraksın Sudaki Çözünürlüğü [7].

T°C	g Na ₂ B ₄ O ₇ /100 g doymun çözelti	Katı faz
0	1,18	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
5	1,44	"
10	1,76	"
20	2,58	"
25	3,13	"
30	3,85	"
35	4,76	"
40	6,00	"
45	7,58	"
50	9,55	"
55	12,25	"
58,5	14,52	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O+Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
60	14,82	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
65	18,88	"
70	17,12	"
75	18,41	"
80	19,88	"
85	21,48	"
90	23,31	"
95	25,55	"
100	28,22	"
60,8 (m)	16,65	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O+Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O
65 (m)	17,88	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O
70 (m)	19,49	"
75 (m)	21,30	"
80 (m)	23,38	"
85 (m)	25,73	"
90 (m)	28,37	"
95 (m)	31,28	"
100 (m)	34,63	"
102,8 (kaynama noktası)		
m== Metastabil çözünürlük		

2.4. Boraks Üretim Çözeltisindeki Safsızlıklar

Tinkal cevherinin düşük konsantrasyonlu boraks çözeltisinde çözünmesiyle üretilen konsantre boraks çözeltisine geçebilecek saf-sızlıklar, cevher içindeki tinkal minerali haricindeki borlu mine-rallerin ve kil minerallerinin çözünmesiyle oluşabilmektedir.

Zayıf bir asidin konjuge bazı olan borat iyonunun, uygun metal



Şekil 2-2 Boraks Hidratların Çözünürlük Eğrileri [4].

iyonlarıyla bir cins kompleks tuzları oluşturması beklenir. Oluşan bu tuzlar, çifte tuzlar olmayıp zayıf komplekslerden ibarettir. Ancak, çözeltilerde metalborat komplekslerinin varlığı hakkında kaynaklarda sınırlı bilgi vardır. Analitik kimyada borik asit tayininde, CaCl_2 gibi bazı tuzların kullanımı ile borik asitin asitliğinin artırılması ve bu yolla titre edilmesi, metal borat kompleks oluşumu ile açıklanabilmektedir [6].

Constable ve Isnel [8,9] tarafından yapılan, sulu tuz çözeltilerinde borik asitin çözünürlüğü ile ilgili ölçümler,

$$\log S = \log S_0 + K\sqrt{C}$$

şeklinde bir eşitlik vermektedir. Burada, S_0 ; borik asitin saf su-daki çözünürlüğünü, S ; borik asitin C konsantrasyonlu tuz çözeltisindeki çözünürlüğünü ve K ; tuzun cinsinin karakteristiği olarak bir sabiti göstermektedir.

K sabitinin tuzun katyon valansı ile artması, bu sistemlerde kompleks iyon oluşumunu desteklemektedir.

Kalsiyum boratlar, suda çok az çözünmesine rağmen, sıcak konsantre boraks çözeltilerinde denge değerinin çok üstünde bir çözünürlük değerine erişebilmektedir [6, 10, 11].

Tinkal cevherinin çözünmesiyle oluşan %22 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli konsantre boraks çözeltilerinde 300-700 ppm CaO bulunduğu ve bunun zamanla probertit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) şeklinde çökerek, hem ürün kalitesini bozduğu hem de çözelti hatlarını tıkayarak üretimde aksaklıklar yarattığı bilinmektedir [10, 11].

Benzer iki çalışmada, boraks dekahidrat üretim çözeltisinde (125-135 g/l B_2O_3 içerikli) çözünebilir kalsiyum konsantrasyonunun 260-300 ppm civarında olduğu [12], buna karşılık boraks pentahidrat üretim çözeltisinde (%29-30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli) 600 ppm civarında Ca bulunduğu belirlenmiştir [13].

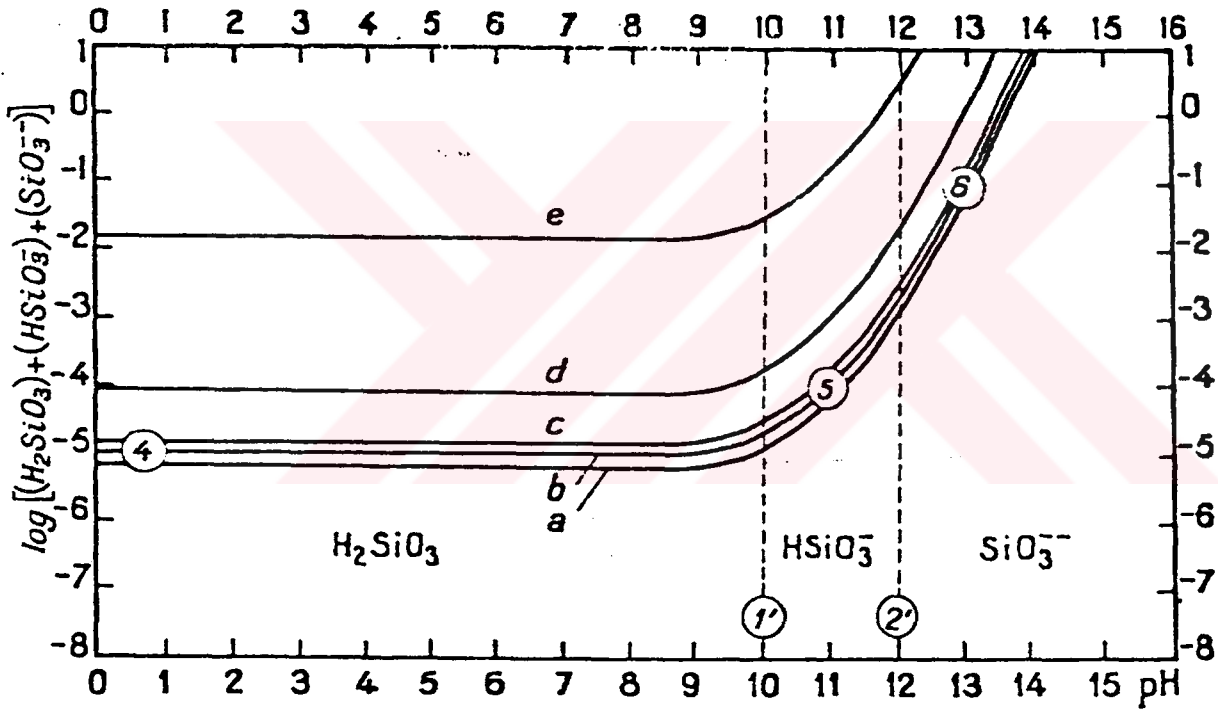
Etibank-Kırka Boraks İşletmeleri'ndeki endüstriyel tecrübeler, çözeltiye geçen CaO miktarının zaman zaman 1000 ppm seviyelerine de çıkabileceğini, çözülmüş SiO_2 konsantrasyonunun ise genellikle 50-60 ppm seviyelerinde olduğunu göstermiştir.

Tablo 2-4 Etibank Kırka Boraks Tesisleri'nde üretilen boraks pentahidratın içindeki safsızlıkları göstermektedir.

Tablo 2-4 Etibank Kırka Boraks Tesislerinde Üretilen Boraks Pentahidratın İçerdiği Safsızlıklar

Safsızlık Cinsi	Ürün içindeki Safsızlık Maksimum	Miktarı (%) Minimum
SiO_2	0.060	0.005
Fe_2O_3	0.010	0.002
Al_2O_3	0.60	0.002
CaO	0.032	0.020
MgO	0.008	0.002
Na_2SO_4	0.020	0.006
NaCl	0.006	0.002

Bu safsızlıklardan kalsiyum ve SiO_2 hariç diğerleri kristalizasyon sırasında ana çözeltide meydana gelen konsantrasyon azalması ve sıcaklık düşmesinden etkilenmemekte ve ürüne hemen hemen sadece kristal üründe kalan ana çözelti nedeniyle geçmektedir. Filtre edilmiş boraks pentahidrat üretim çözeltisinin bekletilmesiyle oluşan çökeltinin %16,2 CaO , %51,9 B_2O_3 ve %2,9 SiO_2 içerdiği ve bu yapının probertitin %15,95 CaO ve %49,57 B_2O_3 yapısına çok iyi uyduğu belirlenmiştir [13]. Çökeleğin yapısından görülebildiği gibi probertit yanında silikatlı bir bileşik de çökmektedir. Bu durumu kompleks oluşuyla değil, silisin çözünürlüğündeki değişimle açıklamak mümkündür (Şekil 2-3).



Şekil 2-3 Silisin Çözünürlüğüne pH'ın Etkisi [14].

a: quartz, b: kristobalit, c: tridimit; d: camsı silis, e: amorf silis.

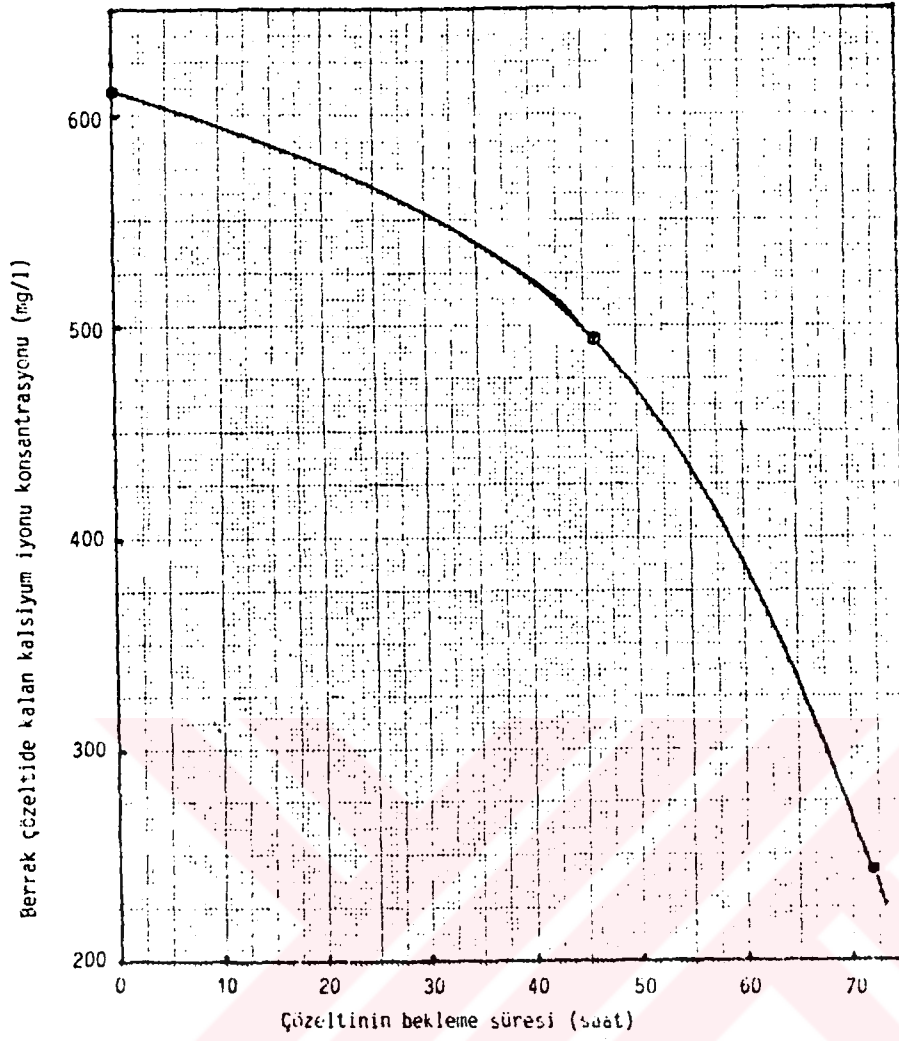
Şekil 2-3'ten de görüleceği gibi silisin çözünürlüğü pH=9'dan sonra hızla artmaktadır. Boraks pentahidrat kristalizasyonu öncesi derişik çözeltinin yaklaşık 9,5 civarındaki pH'sı kristalizasyon sonrası 9,2 civarına düşmektedir. Bu pH değişimi silisin çözünürlüğünde değişiklik yarattığı için, silis çökmesi olağan bir sonuçtur.

2.5. Boraks Üretim Çözeltisindeki Safsızlıkların Giderilmesi

Boraks üretim çözeltisine geçen en önemli safsızlıklar, kalsiyum ve silis olarak bilinmektedir. Silisin ürüne geçişi çözünürlük değişimi ile olduğu için, bu safsızlığı gidermek zordur. Ancak diğer önemli safsızlık olan kalsiyumu engellemenin değişik yolları bulunmaktadır. Çözeltiye kompleks etkisi ile geçen kalsiyum, bu kompleksin zayıf olması ve kalsiyum boratların çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle zamanla probertit halinde çökmektedir. Ancak, Şekil 2-4'ten de görüleceği gibi probertit çökmesi çok uzun sürelerde gerçekleşebilmekte ve bu nedenle kısa süreli sürekli üretim prosesinde probertitin çökmesi kontrol edilememektedir. Ürüne geçen kalsiyum safsızlığını azaltmak için üç temel yöntem vardır. Bunlar;

- a- Kalsiyumu, çözünürlüğü çok düşük olan tuzlar halinde çöktürmek.
- b- Probertit çökmesini hızlandırmak.
- c- İyon değiştiricilerle kalsiyumu önceden gidermek.

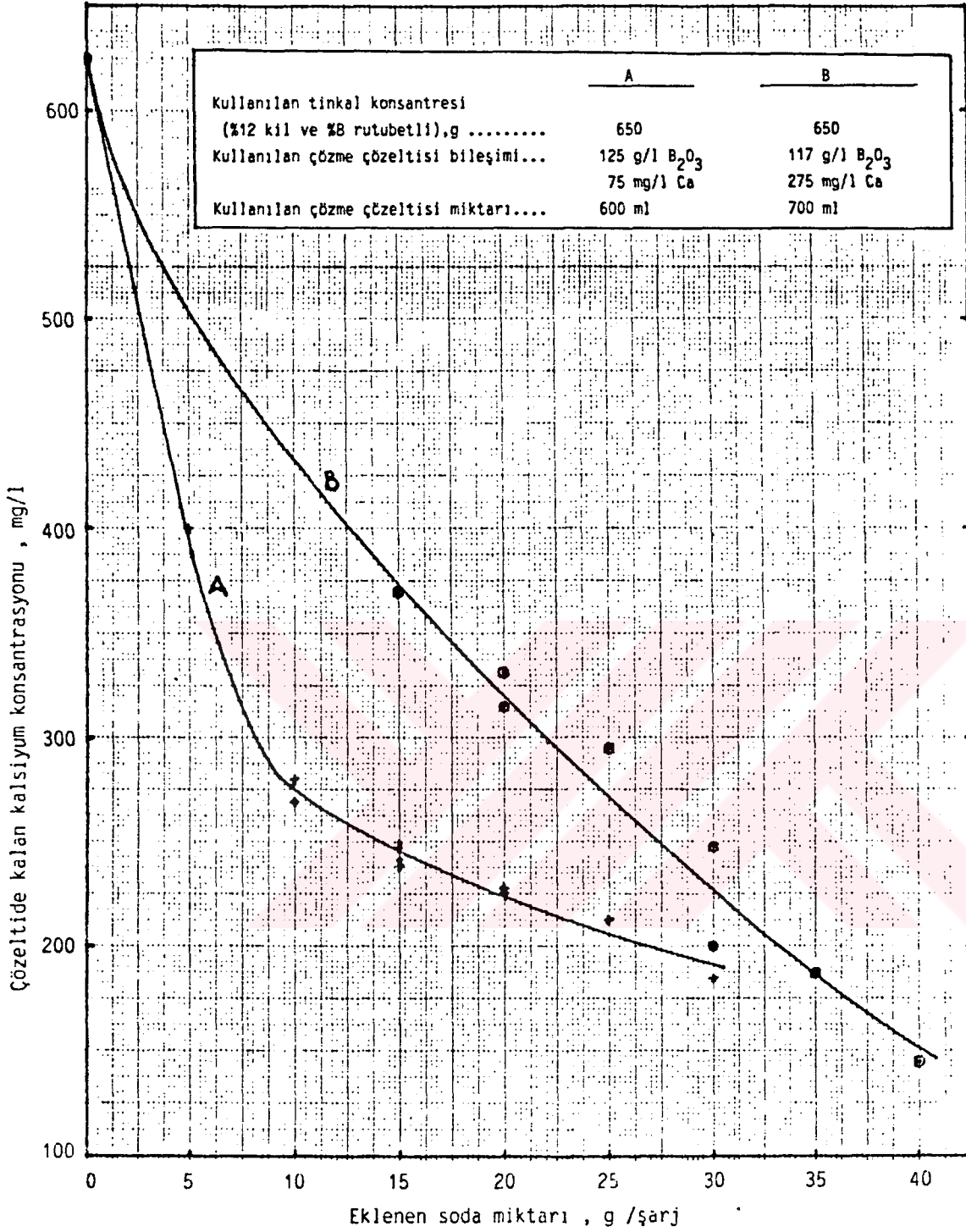
Boraks üretim çözeltisinde bulunan kalsiyum iyonlarını, çözeltiye karbonat iyonları ilave etmek suretiyle CaCO_3 halinde çöktürmek mümkündür. Karbonat iyonu kaynağı olarak, sodyum karbonat, karbondioksit, sodyumbikarbonat ve sodyumseskikarbonat gibi suda çözünebilen herhangi bir bileşik kullanılabilir. Karbonat iyonu kaynağı olabilecek bileşik, çözme sırasında çözeltiye veya çözme kademesinden önce cevhere katılabilir. CO_2 kullanılması halinde, çözme ünitesi, karbonatlaştırma kulesi gibi rol oynamaktadır. Üretim çözeltisine ilave edilecek karbonat iyonu, çözelti ağırlığının %0,5-%2,5'u kadar olmalıdır. Yukarıda açıklanan bileşiklerden herhangi biri vasıtasıyla ortama verilecek karbonat iyonu ile çözeltideki kalsiyumoksit konsantrasyonunu 300-700 ppm den 90-150 ppm'e düşürmek mümkündür. Ancak, tesiste sorun yaratmadan çalışılabilecek CaO konsantrasyonu 40 ppm civarındadır. İlk kademe suda çözünebilir karbonat bileşiği kullanılarak 90-150 ppm'e düşürülen CaO konsantrasyonu, ortama CaCO_3 ilave edilerek istenilen seviyeye düşürülebilmektedir. Bu kademe ilave edilmesi gereken CaCO_3 , üretim çözeltisinin %1-4'ü



Şekil 2-4 Borraks Çözeltisindeki Kalsiyumun Zamanla Çökmesi [13].

kadardır [11]. Şekil 2-5, tinkal konsantresinin çözme çözeltisinde çözülmesinde, 600 ppm civarındaki kalsiyum iyonunu CaCO_3 halinde çöktürmek üzere çözeltiye ilave edilen değişik miktarlardaki sodanın etkisini göstermektedir.

Bu iki eğri, tesiste elde edilebilecek minimum ve maksimum kalsiyum içerikli dekahidrat ana çözeltileri göz önüne alınarak hazırlanmıştır. Karbonat iyonu kaynağı olarak soda kullanımı ile çöktürülen CaCO_3 , sadece üretilen pentahidratın saflığını artırmaktadır. Pentahidrat üretimini takip eden boraks dekahidrat üretiminde ise, kullanılan boraks pentahidrat ana çözeltisinde kalan kalsiyumun ürünle beraber çökmesi kaçınılmazdır [13].

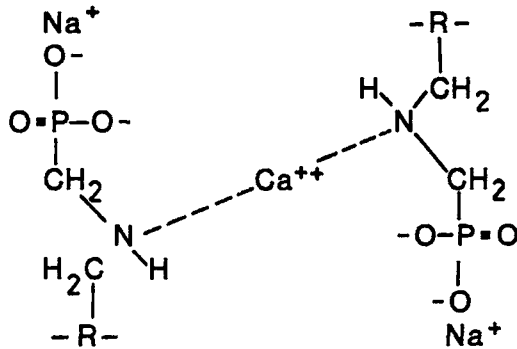


Şekil 2-5 Boraks Üretim Çözeltilerindeki Kalsiyum İyonunun Giderilmesinde Soda Miktarının Etkisi [13].

Boraks üretim çözeltilerinde bulunan 300-700 ppm CaO konsantrasyonlarındaki kalsiyum zamanla probertit ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$) yapısında çökmektedir [10]. Bu çökmenin çok yavaş olması nedeniyle kısa süreli üretim proseslerinde kontrolü oldukça zordur [13].

Çökmeyi hızlandırmanın bir yolu da üretim çözeltisine aşırı kristali olarak probertit ilave etmek suretiyle probertit oluşumunu hızlandırmaktır. 300-700 ppm CaO içeren boraks üretim çözeltisine, çözeltinin %5-%15'i oranında probertit ilavesiyle, çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonunu 40 ppm CaO seviyelerine düşürmek mümkündür. Bu çöktürme, 15-30 dakika gibi kısa sürelerde gerçekleştirilebilen etkin bir yöntemdir [10].

Boraks üretim çözeltilerindeki kalsiyum iyonunu gidermenin en etkin yolu, iyon değiştirici kullanımı ile kalsiyum iyonunu önceden gidermektir. Boraks çözeltilerinin çok yüksek sodyum içerikli olması sülfonik asit gruplu kuvvetli katyon değiştiricilerin kullanımını engellemektedir. Yüksek sodyum içerikli çözeltilerde, kalsiyum ve diğer toprak alkali metallerin giderilmesinde kullanılabilecek iyon değiştirici tipi, fosfonik asit grubu içerenlerdir. Bu tip iyon değiştiriciler doygun NaCl çözeltilerinden kalsiyum ve magnezyum giderilmesi için kullanılmaktadır [15]. Endüstriyel olarak kullanım alanı bulan kalsiyum seçici iyon değiştiricilerden biri olan Dualit ES 467'nin çalışma pH'sı 8-11 arasında olup, maksimum çalışma sıcaklığı 85°C'dir. -NH-CH₂-PO₃-Na₂ fonksiyonel grubuna sahip olan bu iyon değiştiricinin, kalsiyum iyonu ile yapması olası kompleks şu şekilde gösterilebilir.



Değişebilen iyonun sodyum iyonu olması ve çalışma pH'sının 8-11 olması, boraks üretim çözeltilerinde bir sakınca yaratmamasına rağmen, optimum çalışma sıcaklığı olan 60°C'nin boraks üretim çözeltisi sıcaklığı olan 96°C'nin çok çok altında kalması bir dezavantajdır. Ayrıca, böyle bir sistem için ilk yatırım masrafları ve rejenerasyon işlemleri de göz önünde bulundurulmalıdır.

BÖLÜM 3. ANALİTİK YÖNTEMLER, DENEYSEL TEKNİKLER VE TEORİK ESASLARI

3.1. Deneylerde Kullanılan MSMR Tipi Kristalizör İçin Teorik Esaslar ve Sayı Yoğunluğu Teorisi

Bir kristalizasyon işleminde, çözelti fazından katı faza bir kütle aktarımının gerçekleşebilmesi için bir itici güce gereksinim vardır. Bu itici güç, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzeyinin sınırındaki doymuş çözeltiden daha düşük olmasıyla yaratılır.

Aşırı doymuşluğu değişik şekillerde ifade edebilmek mümkündür. Genel olarak, çözeltiden kristalizasyon işlemlerinde, aşırı doymuşluk ifadesinde aşağıdaki tanımlar kullanılmaktadır.

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

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

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

Bu ifadelerdeki C , çözelti konsantrasyonu ve C^* , verilen sıcaklıktaki denge konsantrasyonudur [16].

Aşırı doymuş çözeltilerden kristalizasyon, iki farklı mekanizma ile oluşmaktadır. Bunlar nükleasyon ve kristal büyüme kademeleridir.

Ürün partikül dağılımı, bu iki kademenin hızlarına bağlı olarak oluşmaktadır.

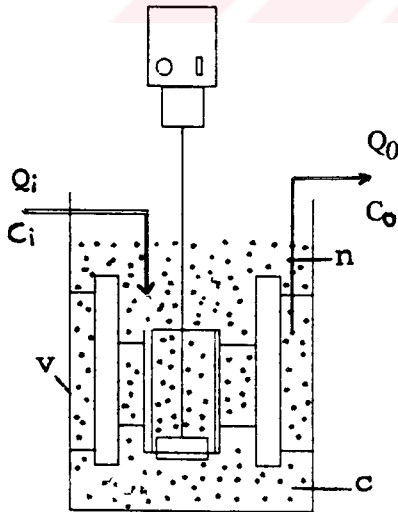
Nükleasyon ve kristal büyüme kademelerinin oluşum mekanizması, buna etki eden faktörler, nükleasyon ve kristal büyüme kinetiği literatürde detaylı olarak verilmektedir [16, 17, 18].

Endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde en önemli husus, ürün partikül dağılımıdır. Bu dağılımı en iyi karakterize eden teori ise sayı yoğunluğu (Population Balance veya Population Density) teorisi- dir. Bu teori, MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal) tipi olarak adlandırılan sürekli karıştırmalı, sürekli ürün çekişli kris- talizörler için geliştirilmiştir. Sayı yoğunluğu kavramı ilk ortaya atıldığı yıllardan bu yana büyük gelişmeler göstermiş, laboratuvar, pilot ve endüstriyel ölçekteki kristalizörlerin davranışlarının açık- lanmasında ve dizaynında başarıyla kullanılmıştır [19, 20, 21].

Sayı yoğunluğu teorisi ve MSMPR tipi kristalizörlerde uygula- nışı aşağıdaki şekilde özetlenebilir [16, 22]:

Bir kristalizördeki mevcut kristal tane dağılımı, nükleasyon ve büyüme hızlarına bağlı olduğu kadar, kırılma, aglomerasyon gibi doğum ve ölüm fonksiyonlarına da bağlıdır. Tam bir tane analizi için, her fonksiyonun göz önünde tutulması gereklidir.

Şekil 3-1, kristallerin ana çözeltide homojen olarak dağıldı- ğı, V hacimli bir kristalizöre sürekli besleme durumunu temsil etmek- tedir.



Q = Volümetrik Debi
 C = Çözelti Konsantrasyonu
 n = Tane Sayısı
 V = Kristalizör Hacmi

Şekil 3-1 MSMPR Tipi Kristalizörün Prensibi.

Burada, kristalizörün mükemmel olarak karıştığı varsayımı ge- çerlidir. Yani, kristalizör hacminin keyfi olarak seçilen herhangi bir

bölgesinde, tane dağılımı aynıdır. Ayrıca kristalizörden ürün çekimi sırasında tane sınıflanmasının olmadığı varsayılmaktadır. Bu, üründeki tane dağılımının kristalizördeki dağılımıyla aynı olduğu anlamına gelmektedir.

Birçok kristalizörde kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.

Tane yoğunluğu fonksiyonu, verilen bir boyut bölgesindeki kristal sayısını ifade etmek için kullanılmaktadır. Tane yoğunluğu aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır;

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} = n \quad (3.4)$$

Burada; ΔN , sistemin birim hacminde, L_1 ve L_2 ($L_2 - L_1 = \Delta L$) boyut bölgesindeki tanecik sayısıdır.

Kararlı çalışan bir kristalizörde, belli bir bölgeye giren kristal sayısı, bölgeden çıkan kristal sayısına eşit olmalıdır. Yani, verilen boyut bölgesindeki kristal sayısı korunmalıdır.

V hacminde, keyfi olarak seçilen $L_1 - L_2$ boyut bölgesinde, L_1 boyutunda sayı yoğunluğu n_1 , L_2 boyutunda sayı yoğunluğu n_2 , bu bölgeler için kristal büyüme hızları, sırası ile G_1 ve G_2 olsun. Δt süresince; büyüme ile bu bölgeye giren kristal sayısı,

$$V \cdot n_1 \cdot G_1 \cdot \Delta t \quad (3.5)$$

büyüme ile bölgeyi terk eden kristal sayısı,

$$V \cdot n_2 \cdot G_2 \cdot \Delta t \quad \text{dir.} \quad (3.6)$$

Kristalizörün ürün çekimindeki sayı ise,

$$Q \cdot \bar{n} \cdot \Delta L \cdot \Delta t \quad \text{olacaktır.} \quad (3.7)$$

Kararlı halde sayı dengesi kurulacak olursa,

$$V \cdot G_1 \cdot n_1 \cdot \Delta t = V \cdot G_2 \cdot n_2 \cdot \Delta t + Q \cdot \bar{n} \cdot \Delta L \cdot \Delta t \quad (3.8)$$

eşitliği ele geçer.

3.8 eşitliğinde ΔL sıfıra giderken n_2 ve n_1 'in ortalama değeri aynı olur ve denklem,

$$V \frac{d(Gn)}{dL} = -Qn \quad (3.9)$$

şeklini alır.

Büyüme hızı partikül boyutuna bağlı değilse, yani McCabe'in ΔL kanunu [23] geçerli ise, denklem;

$$\frac{V}{Q} \cdot G \cdot \frac{dn}{dL} = -n \quad (3.10)$$

haline dönüşür.

$V/Q = \tau$ (ortalama kalma süresi) olduğundan, 3.10 eşitliğinden,

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (3.11)$$

eşitliği elde edilirki, bu, sayı yoğunluğu teorisinin genel sonucunu ifade etmektedir. Burada n^0 , sıfır boyutundaki partikül yoğunluğudur. Bu denklem, yapılan kabullerin geçerli olması durumunda, kristal ürün-deki partiküllerin boyutuna bağlı olarak sayı dağılımını, diğer bir deyişle ürünün granülometresini karakterize etmektedir.

3.11 eşitliğinde G , büyüme hızını temsil etmekte ve,

$$G = dL/dt = k_G \Delta C^g \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir.

Sayı yoğunluğu teorisinin uygulamaları, çeşitli bilimsel makalelerde ve kristalizasyon konusunda yapılan sempozyumlarda değişik kristalizasyon teknikleri ve değişik maddeler için verilmektedir [24, 25]

Bu çalışmada, MSMPR kristalizasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi için laboratuvar tipi MSMPR kristalizörden alınan kristal süspansiyonu filtre edilip, kristallerin elek analizi yapılmıştır. Elek analizinde, bir elekten geçip diğer elekte tutulan partiküller için ΔL , iki elek arasındaki açıklık farkıdır. Ortalama elek açıklığını ise $\bar{L}$ karakterize etmektedir. Bir elek fraksiyonu ΔW ve süspansiyon yoğunluğu M_T ise, sayı yoğunluğu,

$$n = \frac{\Delta W}{\Delta L} \cdot \frac{M_T}{\alpha \rho \bar{L}^3} \quad (3.13)$$

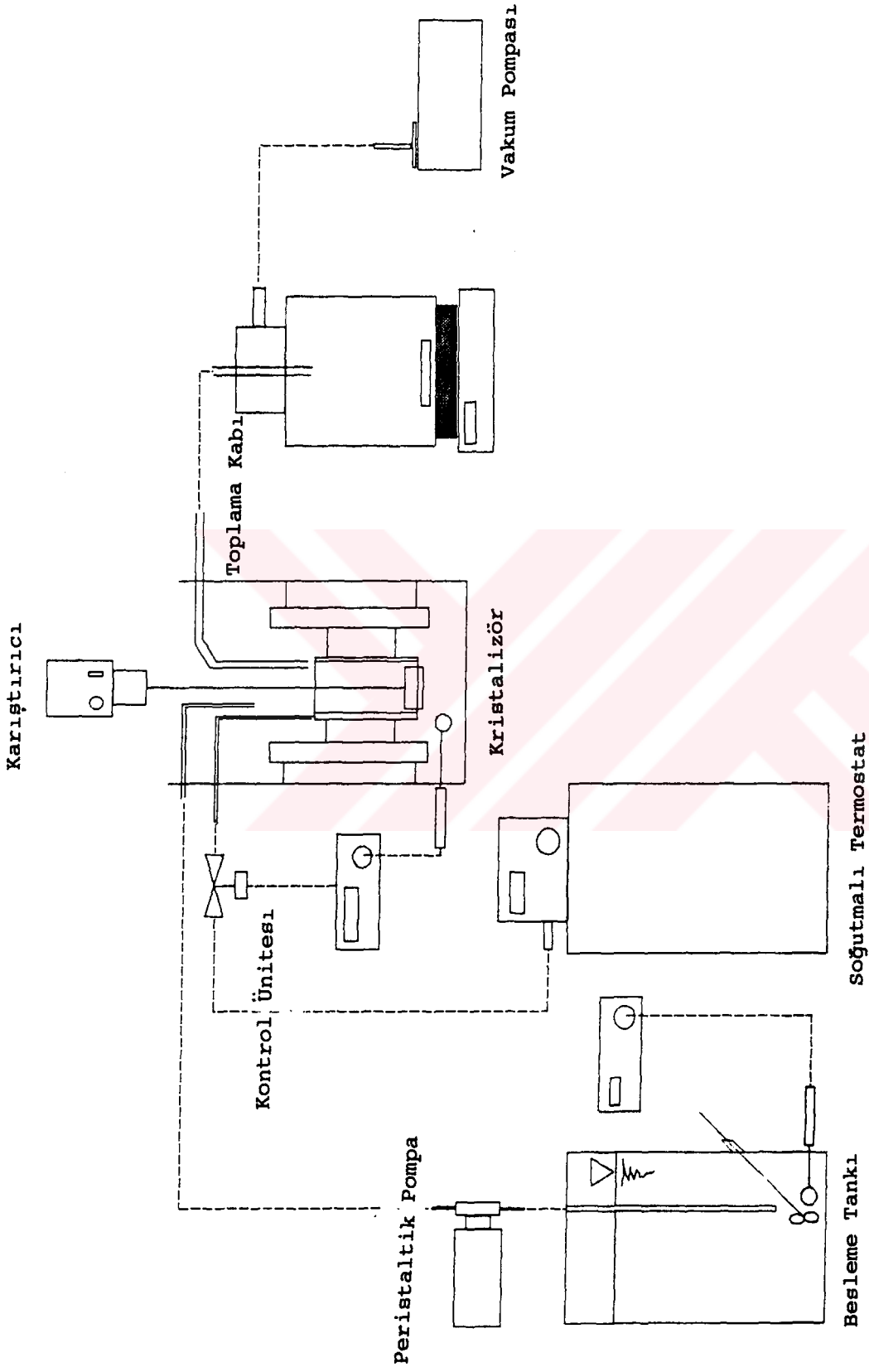
eşitliğine göre hesaplanır. Burada, α , hacim şekil faktörü; ρ ise, ürün kristallerin yoğunluğudur.

MSMPR deneylerinden elde edilen değerler, 3.13 eşitliğine göre hesaplanmış ve 3.11 eşitliği yardımıyla değerlendirilmiştir.

3.2. Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör ve Deney Düzeneği

Çalışmada, Şekil 3-2 de görülen deney düzeneği kullanılmıştır. Boraks pentahidrat kristalizasyonunun gerçekleştirildiği MSMPR tipi kristalizör, silindirik pleksiglastan yapılmış olup, içerisine üç adet akım kırıcı yerleştirilmiştir. Kristalizör iç sıcaklığını sabit tutabilmek amacıyla, 10 cm çapında ve 10 cm yüksekliğinde paslanmaz çelikten bir spiral sarılmıştır. Bu spiralin kristalizörün tüm merkezine yerleştirilmesiyle aynı zamanda draft tüp görevi de görmesi sağlanmıştır. Kristalizörün iç sıcaklığının kontrolü, ASTM termometre ile kalibre edilmiş kontakt termometre ile sağlanmıştır. Kontakt termometre, kristalizör içindeki sıcaklık değişimlerine bağlı olarak ya ısı değiştiriciden soğutma suyu geçmesini sağlamış yada IR ısıtıcı lambasını devreye sokmuştur.

Besleme çözeltisi, paslanmaz çelikten yapılmış sabit hızda karışmayı sağlayan karıştırıcıya sahip, buhar ceketli, kapaklı 50 litrelik bir tanktan sabit bir hızla pompalanmıştır. Tanktaki sıcaklık kontrolü, kontakt termometre vasıtasıyla ölçülen sıcaklığın, buhar hattına bağlı selenoid valfe kumandası ile sağlanmıştır.



Şekil 3-2 Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneği.

Besleme pompası olarak, debisi ayarlanabilen peristaltik pompa kullanılmıştır.

Kristalizörden belli sürelerde yapılan ürün çekişleri, numune alma borusuna, vakum uygulanarak kristalizördeki akım yönüne paralel olacak şekilde izokinetik hızda gerçekleştirilmiştir.

MSMPR tipi kristalizörde beslemenin sürekli olması, ürün çekiminin de sürekli olmasını gerektirmektedir. Ancak laboratuvar tipi çalışmalarda kullanılan kristalizörün hacmi küçük olduğundan ve düşük hızlı sürekli numune çekışı sırasında partikül sınıflanması meydana geleceğinden, alınan numune kristalizör içeriğini karakterize etmeyecektir. Bu nedenlerden dolayı ürün çekişleri, kesikli olarak yapılmıştır.

Sistemin dengeye gelme süresi, kristalizör de kalma süresinin sekiz katı olarak alınmıştır [19] ve bu süre sonunda karakteristik numune çekimi yapılmıştır. Kristalizörden çekilen bu süspansiyon vakumda süzölmüş ve ana çözelti hacmi okunduktan sonra kimyasal analizler yapılmıştır. Kristaller ise, üzerinde kalan ana çözeltinin uzaklaştırılması için boraks pentahidrat ile doyurulmuş asetonla yıkanarak havada kurumaya bırakılmıştır. Havada kurumuş numunede elek analizi yapılmış, daha sonra bu fraksiyonlarda safsızlık dağılımının ne şekilde olduğu tespit edilmiştir. Elek analizi sonuçları ise sayı yoğunluğu teorisinin uygulanmasında kullanılmıştır.

3.3. Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Hazırlanması

3.3.1. Saf Boraks Dekahidratın Hazırlanması

Tüm deneylerde kullanılan saf boraks dekahidrat, iki kez kristalize edilerek üretilmiştir. Bu amaçla, Etibank-Kırka Tesisleri'nde üretilen boraks pentahidrat, paslanmaz çelikten imal edilmiş bir reaktörde, 85-90°C'da doymuş olacak şekilde saf suda çözölmüş ve gerekli miktarda soda ilave edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için

gerekli sürenin sonunda, çözelti filtrepresten geçirilerek çözünmeyen safsızlıklardan kurtarılmıştır. Ele geçen berrak çözelti, 20-25 °C'ye soğutularak boraks dekahidrat kristallendirilmiştir. Bu kristaller daha sonra vakumda süzülerek ana çözeltiden kurtarılmış ve yeniden saf suda çözülmüştür. Böylece ilk kademede giderilememiş olan çözünbilir safsızlıkların da uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu çözelti, 0.45 µm'lik membran filtreden geçirildikten sonra tekrar soğumaya alınarak, boraks dekahidrat kristallendirilmiş, vakumda süzülerek ana çözeltiden kurtarılmıştır. Ele geçen kristallerde kalsiyum ve magnezyum analizleri yapılarak saflığı kontrol edilmiştir. Tüm deneylerde bu kristaller kullanılmıştır. Üretilen kristallerde analitik olarak saptanabilecek kalsiyum ve magnezyum tuzlarına rastlanmamıştır.

3.3.2. Kolemanit ve Uleksitin Hazırlanması

Etibank Emet Tesisleri'nden temin edilen kolemanit, cevher yatağının mümkün olan en saf bölümünden seçilmiş ve öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Uleksit ise, Bigadiç cevher yatağından alınmış olup, önce çeneli kırıcıda 2-3 cm boyutunda olacak şekilde kırılmış ve birkaç kez yıkama ile çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Bu numune daha sonra, 0,5-1 cm boyutuna kırılarak yıkama işlemleri tekrarlanmış ve numune havada kurumaya bırakılmıştır. Öğütme sonucu kolemanit ile aynı boyuta getirilen uleksit, deneylerde bu şekilde kullanılmıştır.

3.3.3. Probertitin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan probertit, 90°C'de hazırlanan %28-30'luk $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisine CaCl_2 çözeltisi ilave edilerek üretilmiştir. Çökme sonucu oluşan probertit filtre edilerek çözeltiden ayrılmış, içerdiği ana çözelti ise yıkama sonucu uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bu ürün 30°C'de havaalı etüvde kurutulularak kullanılmıştır. Ürünün

kimyasal analizi, probertit yapısına uyduğunu, X-ışınları analizi ise yapının amorf olduğunu göstermiştir.

3.3.4. Dolomit ve Kalsiyum Karbonatın Özellikleri ve Kitlerin Hazırlanması

Deneylerde, %99,5 saflıkta dolomit ve Reidel marka CaCO_3 kullanılmıştır.

Ham killeri ise, Eskişehir-Kırka tıncal cevher yatağının değik bölgelerinden alınmıştır. Ham killeri, tüvenanda bulunması muhtemel kil cinslerini temsil edecek şekilde seçilmiş, görünüşüne göre beyaz, yeşil, gri, mavi olarak adlandırılmış ve öğütölerek kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Bor Tayini: Mannitol kullanılarak 0,5 N NaOH ile titrimetrik olarak yapılmıştır. İndikatör olarak fenolftalein ve metil kırmızısı kullanılmıştır [26].

Ca+Mg Tayini: 0,01 M EDTA ile pH=10'da titrimetrik olarak yapılmıştır. İndikatör olarak Eriochromblack T ve metil kırmızısı kullanılmıştır [27].

Ca Tayini: 0,01 M EDTA ile pH=12,5'da titrimetrik olarak yapılmış, indikatör olarak calcein kullanılmıştır [28].

SiO_2 Tayini: Silis, amonyum molibdat yöntemi kullanılarak spektrofotometrik olarak ölçölmüştür. Bu amaçla, Coleman marka bir spektrofotometre kullanılmıştır [29].

Zeta Potansiyeli Ölçömleri: Zeta potansiyeli ölçömleri, Zeta-metre firmasının 3.0 + model cihazı kullanılarak yapılmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çeşitli Minarellerin Saf Boraks Çözeltisindeki Çözünürlükleri

Deneylerde, öncelikle çeşitli safsızlıkların boraks çözeltilerine geçiş mekanizması incelenmiş, daha sonra bunların giderilme yöntemleri araştırılmıştır. Son kademedede ise bu safsızlıkların giderilmediği takdirde kristalizasyon kinetiğine ve ürün saflığına etkileri incelenmiştir.

4.1.1. Dolomit, Uleksit, Kolemanit, Kalsiyum Karbonat ve Değişik Ham Kil Minerallerinin Boraks Çözeltisindeki Çözünürlüklerinin İncelenmesi

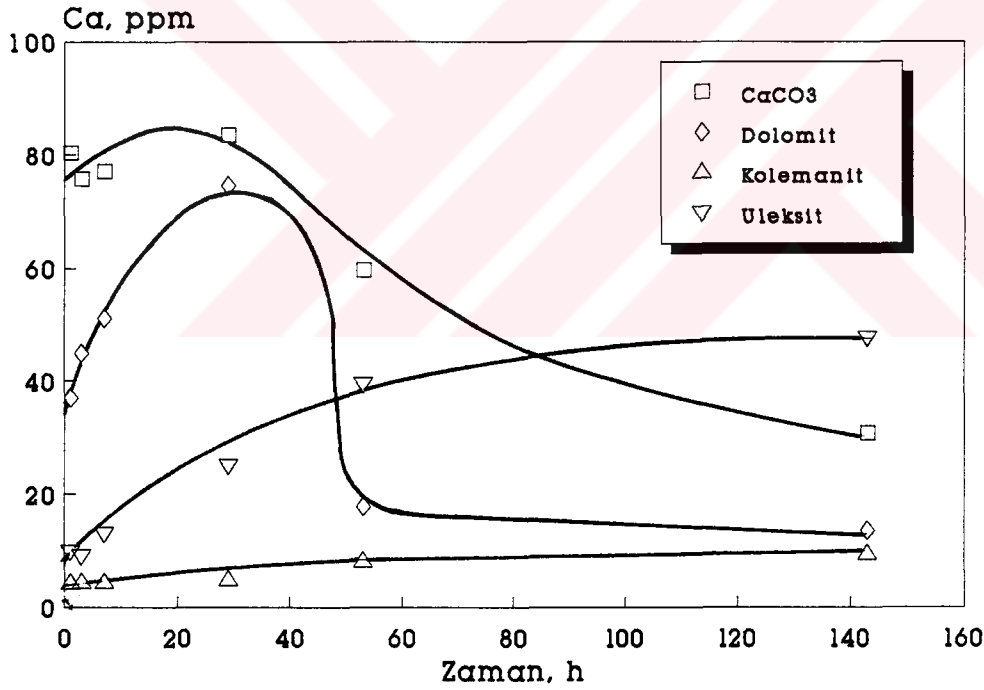
Tinkalden boraks dekahidrat ve pentahidrat üretiminde ürün saflığını bozan en önemli safsızlık, çözeltiye geçen kalsiyum iyonundan kaynaklanmaktadır. Kalsiyum iyonunun kaynağı, cevherin yapısında bulunan kalsit, dolomit ve çeşitli kalsiyumborat mineralleridir.

Bu minerallerin sıcaklık ve boraks konsantrasyonuna bağlı olarak çözünürlüğü incelenerek çözeltiye kalsiyum iyonu geçişinin mekanizması araştırılmıştır. Sıcaklık ve konsantrasyon parametrelerinin seçiminde, endüstriyel uygulamalarda geçerli olan sıcaklıklar ve boraks konsantrasyonları gözönüne alınmıştır.

Sıcaklık olarak, ortam sıcaklığı (25°C), boraks pentahidrat üretimi ana çözelti sıcaklığı olan 60°C ve boraks pentahidrat üretim çözeltisi sıcaklığı olan 90°C temel alınmıştır. Boraks konsantrasyonu ise aynı düşüncelere paralel olarak %3'lük ortam sıcaklığındaki boraks konsantrasyonu, %8'lik boraks dekahidrat ana çözelti konsantrasyonu, %18'lik boraks pentahidrat ana çözelti konsantrasyonu ve %30'luk boraks pentahidrat üretim çözeltisi boraks konsantrasyonu, temel alınarak seçilmiştir.

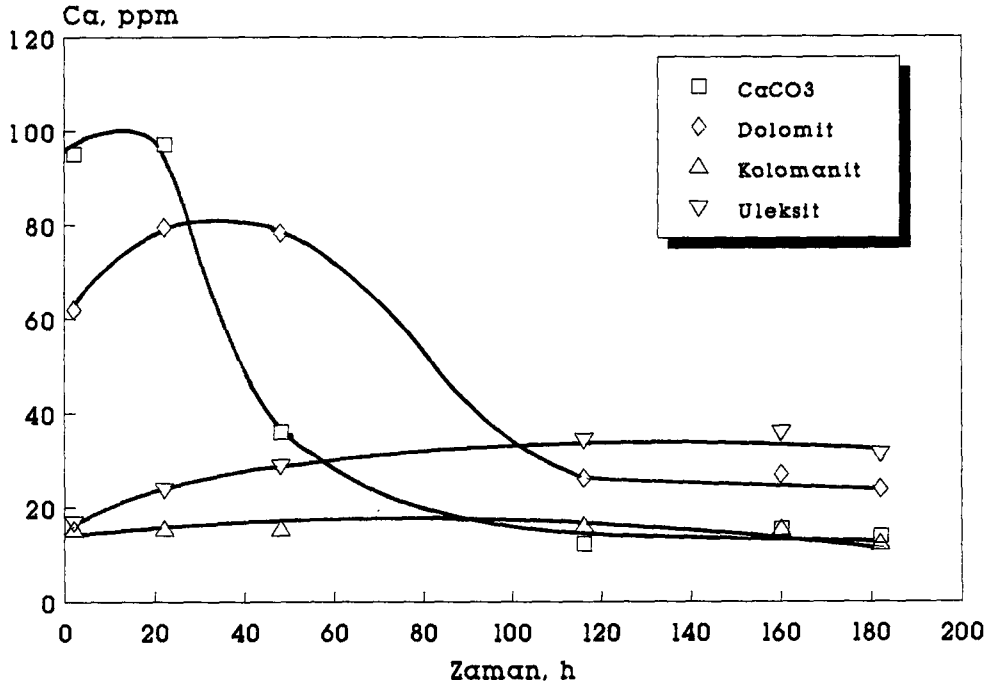
Bu bölümde yapılan deneylerde, 0,2 litre farklı boraks içerikli çözeltilere, 5 gram katı olacak şekilde dolomit, kalsit, uleksit ve kolemanit ilave edilmiştir. Süspansiyon halindeki bu karışımlar termostatlı bir çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve zamana bağlı olarak çözeltiye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonları tayin edilmiştir. Şekil 4-1'de, 25°C'de %3'lük $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konsantrasyonlu çözeltide, Şekil 2-4 de, 60°C'de ve %8 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konsantrasyonlu çözeltide; Şekil 4-3, 4-4 ve 4-5 de ise 90,92°C sıcaklıkta, %8, %18 ve %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltilerde, minerallerin çözünürlük davranışları gösterilmiştir.

Tüm bu şekillerden, minerallerin önce normal çözünürlüğe benzer bir davranış gösterdikleri, ancak belirli bir kalsiyum konsantrasyonundan sonra probertit çökmesinin başlamasıyla çözeltideki kalsiyum iyon konsantrasyonunun hızla düştüğü görülmektedir.

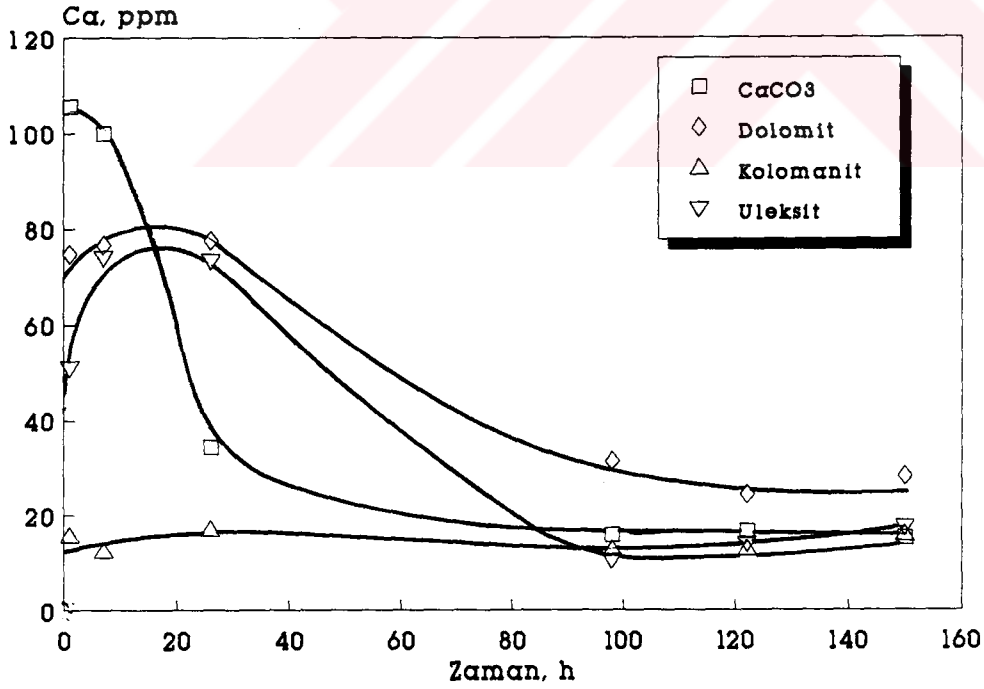


Şekil 4-1 25°C'da, %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Mineral Cinsine Göre Çözünen Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

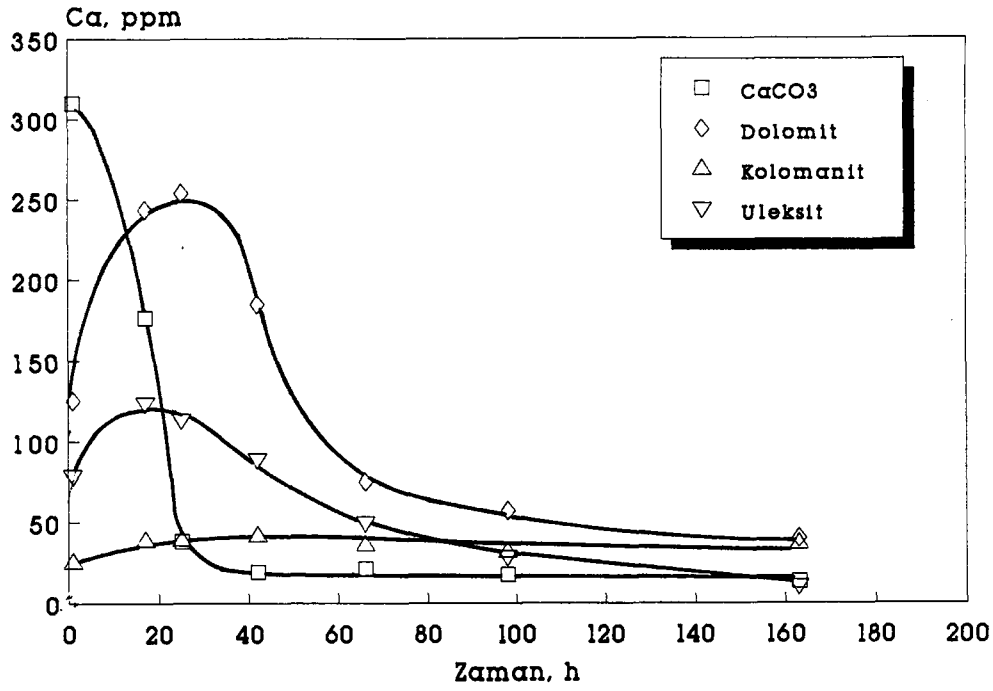
Bu nedenle, özellikle yüksek çözünürlüğe sahip mineraller (uleksit, dolomit ve kalsit) için, çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonunun artmasına neden olan çözünme hızıyla, kalsiyum iyonunun azalmasına neden olan probertit çökmesi birbiriyle yarışan iki



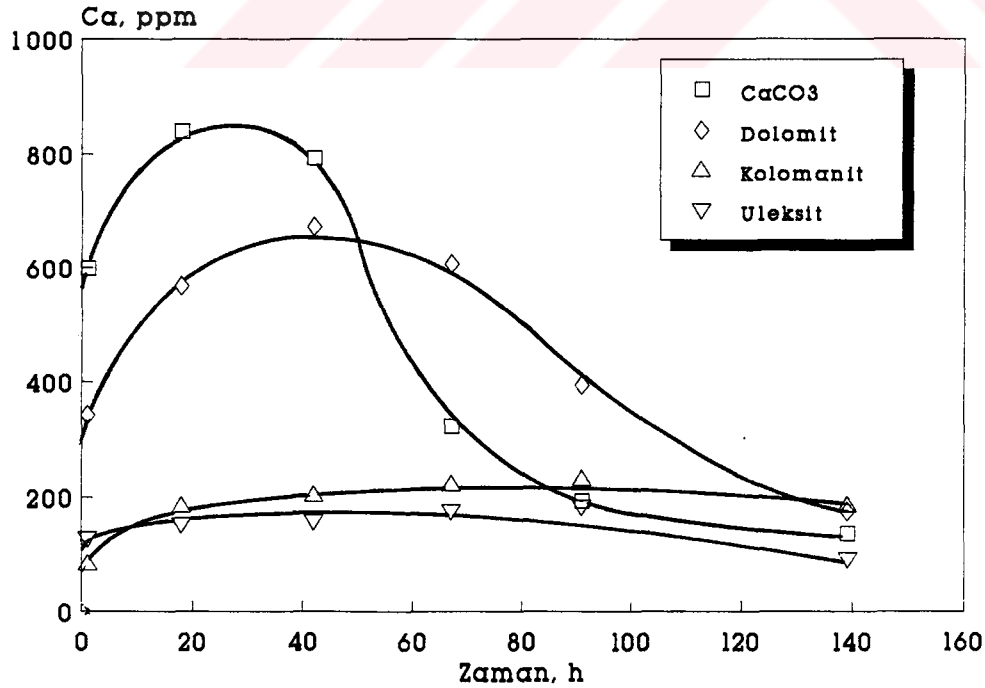
Şekil 4-2 60°C'da, %8 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide Mineral Cinsine Göre Çözünen Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-3 90°C'da, %8 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide Mineral Cinsine Göre Çözünen Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-4 90°C'da, %18 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide Mineral Cinsine Göre Çözünen Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-5 92°C'da, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide Mineral Cinsine Göre Çözünen Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

farklı mekanizmadır.

Kolemanit mineralinin, tüm boraks konsantrasyonları ve sıcaklıklarda, probertit çökmesine neden olmayacak ölçüde çözündüğü tespit edilmiştir. Diğer minerallerde ise, önce çözünme sonra probertit çökmesi gözlenmiştir. Bunlardan, kalsit mineralinin çok hızlı çözündüğü ve probertit çökme bölgesine çok kısa zamanda eriştiği belirlenmiştir.

Çözünme bölgesinin normal çözünme kinetiğine uyup uymadığı, aşağıdaki şekilde kontrol edilmiştir:

Çözünme kinetiği;

$$-\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k\Delta C \quad (4.1)$$

Genel bağıntısıyla ifade edilebilmektedir [16]. Çözünürlük değerlerinin çok düşük olması ve ortama fazla miktarda mineral eklenmesi nedeniyle çözünürlük yüzeyindeki değişim ihmal edilebilecek seviyededir ($A=sbt$).

Çözünürlük deneyleri sabit hacimde gerçekleştirildiği için, kütle dengesinden:

$$dm = -VdC \quad (4.2)$$

bağıntısı geçerlidir.

4.2 bağıntısı, 4.1 eşitliğinde yerine konursa

$$\frac{+VdC}{dt} = k'\Delta C \quad (4.3)$$

bağıntısı elde edilir.

4.3 eşitliği ve $\Delta C = C^* - C$ bağıntısı kullanılarak,

$$\frac{+dC}{\Delta C} = \frac{k'}{V} dt \quad (4.4)$$

bağıntısı elde edilir.

4.4. eşitliği, aşağıdaki sınır koşullarında çözüldüğünde,

$$\begin{aligned} t=0 & \quad \text{ için } C=C_0 \\ t=t & \quad \text{ için } C=C_t \quad \text{ olduğundan,} \end{aligned}$$

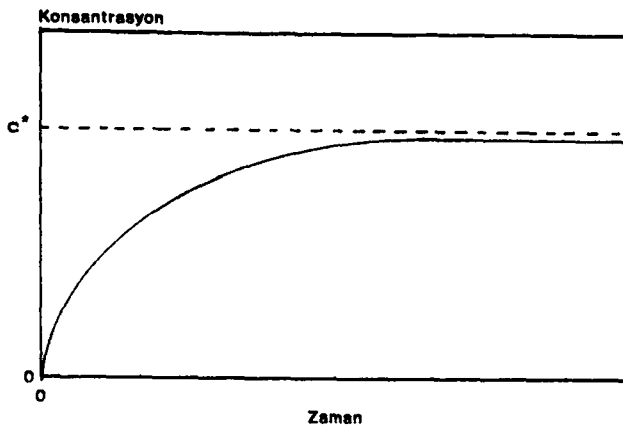
$$\ln \frac{C^*-C_0}{C^*-C_t} = k't \quad (4.5)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade yeniden düzenlenirse;

$$\ln \frac{C^*}{C^*-C_t} = k't + \ln \frac{C^*}{C^*-C_0} \quad \text{elde edilir.}$$

Şayet $C_0=0$ ise $\ln \frac{C^*}{C^*-C_t}$ değerleri t 'ye karşılık çizilirse, orijinden geçmelidir. C_0 'nın sıfırdan farklı değerinde kayım $\ln \frac{C^*}{C^*-C_0}$ değerini verecektir.

Şekil 4-6'da tipik bir çözünürlük diyagramı görülmektedir [30].

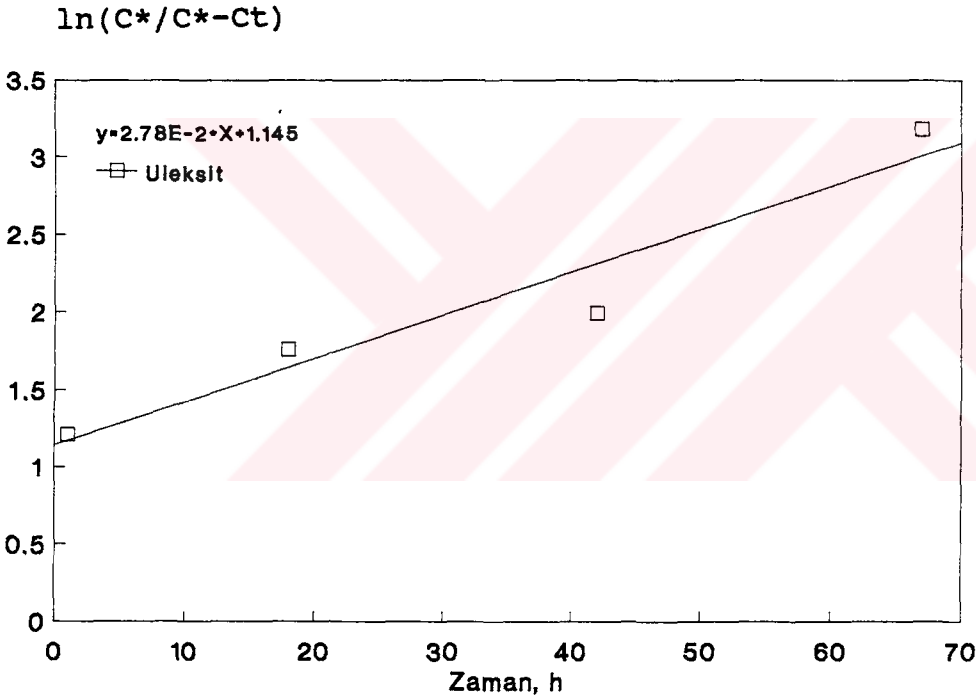


Şekil 4-6 Tipik Bir Çözünürlük Diyagramı.

4.5 eşitliği, Şekil 4-1 ila 4-5 arasında gösterilen deneysel değerlerin çözünme bölgesine uygulanarak, kullanılan minerallerin çözünme kinetikleri incelenmiştir.

Deneylerin yorumunda, C^* değeri tespit edilirken bazı zorluklarla karşılaşmıştır. Mineral cinsine bağlı olarak denge çözünürlüğüne erişmeden probertit çökmesinin başladığı durumlarda, C^* değeri en iyi çözünürlük doğrusu verecek şekilde seçilmiştir.

Şekil 4-7, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltide, 92°C de uleksit mineralinin çözünürlük ölçümlerinin değerlendirilmesini göstermektedir. Bu şekil, tüm diğer mineraller ve koşullar için karakteristiktir. Diğer tüm değerlendirmeler, ekler bölümünde, Ek A'da verilmiştir.



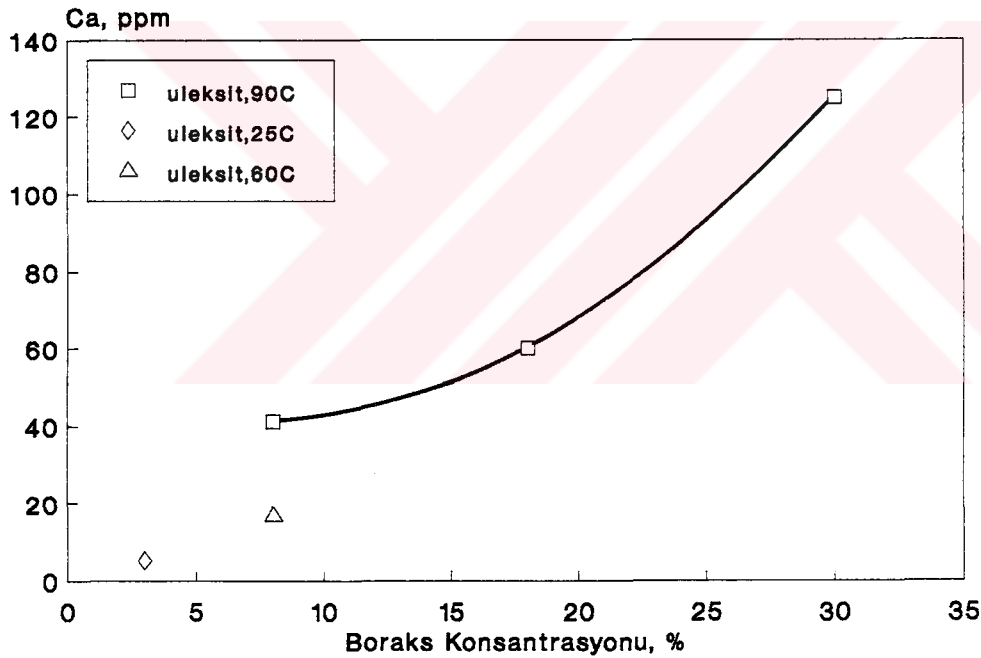
Şekil 4-7 Uleksitin 92°C de %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Çözeltisinde Çözünürlük Hızının Tespiti.

Şekil 4-7'den görüldüğü gibi deneysel noktalar oldukça iyi bir doğru vermektedir. Elde edilen doğruların en önemli özelliği orijinden geçmemesidir. Gerçekte, Şekil 4-7'ye benzer bir çözünürlük değerlendirmesi, orijinden geçmek zorundadır [16].

Doğrulara belli bir kayımın olması, çözünürlük haricinde ikinci bir mekanizmanın söz konusu olduğunu göstermektedir. Bu

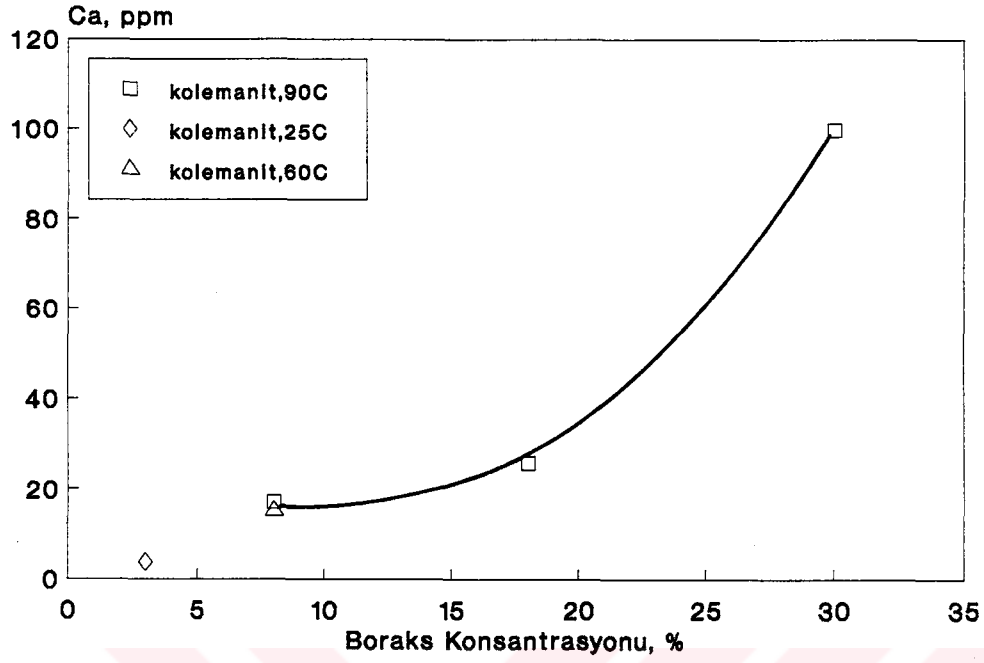
mekanizma nedeniyle çok hızlı bir şekilde belirli bir kalsiyum konsantrasyonuna erişilmekte ve daha sonra normal çözünme eğilimi görülmektedir. Bu ikinci mekanizmanın, boraksın zayıf da olsa kalsiyum iyonu ile komplekslenme etkisinden olduğu tahmin edilmektedir [6].

Gerçekte böyle bir etki varsa, bu etkinin boraks konsantrasyonu ile değişmesi gerekir. Bu durumu görebilmek için, çözünürlük doğrularının kayımları, kullanılan tüm mineraller için ayrı ayrı çizilmiştir. Şekil 4-8, 4-9 ve 4-10, uleksit, kolemanit ve dolomit minerallerinin değişik boraks konsantrasyonu ve sıcaklıklar için elde edilen kayım değerlerinin (komplekslenme konsantrasyonu) değişimini göstermektedir.

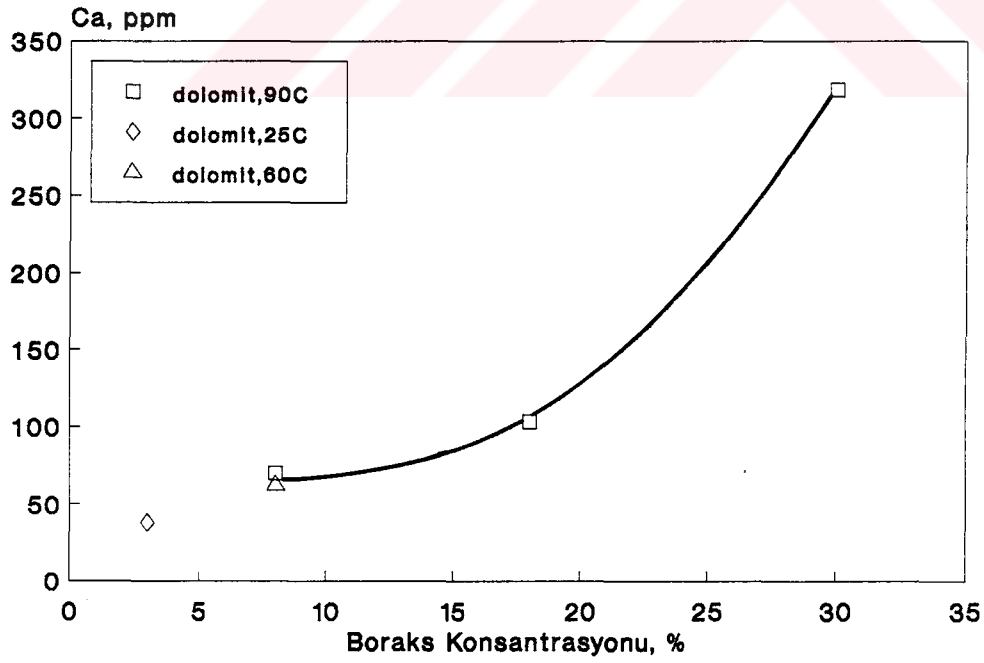


Şekil 4-8 Uleksit Mineralinin Komplekslenme Konsantrasyonunun Değişimi.

Bu şekiller, komplekslenme etkisinin boraks konsantrasyonuna oldukça bağlı olduğunu göstermektedir. Boraks konsantrasyonuna bu hızlı bağımlılık, komplekslenme mekanizması düşüncesini desteklemektedir.



Şekil 4-9 Kolemanit Mineralinin Komplekslenme Konsantrasyonu Değişimi.

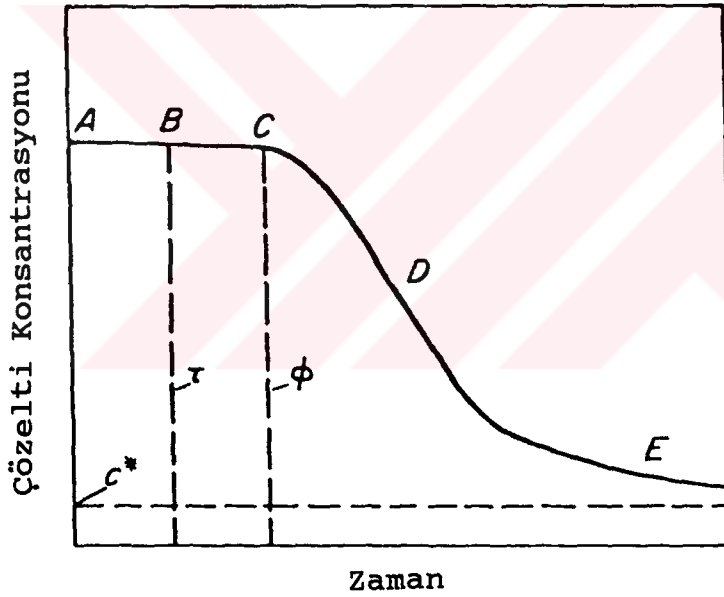


Şekil 4-10 Dolomit Mineralının Komplekslenme Konsantrasyonu Değişimi.

Komplekslenmenin sıcaklığa bağımlılığı, uleksit hariç etkin değildir.

Şekil 4-1'den Şekil 4-5'e kadar gösterilen grafiklerden görüldüğü gibi çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu mineral cinsine bağlı olarak belirli bir maksimum değere geldikten sonra probertit çökmesi başlamaktadır. Çözeltideki kalsiyum iyonu cinsinden ifade edilen probertit aşırı doygunluğundaki değişim ölçümleri kullanılarak probertit çökmesi için aşağıdaki düşünceler geliştirilmiştir.

Tipik bir aşırı doygunluk giderilme eğrisi Şekil 4-11'de gösterilmiştir [16].



Şekil 4-11 Tipik Bir Aşırı Doymuluk Giderilme Eğrisi.

C^* = Denge konsantrasyonu, τ = Endüksiyon periyodu,

ϕ = Latent periyod.

$t=0$ anında aşırı doymuluk yaratılmıştır, ancak ilk nüklei görününceye kadar belli bir süre (endüksiyon periyodu) geçer ve bu arada konsantrasyon değişimi gözlenmez. Nükleasyon başladıktan sonra çözelti konsantrasyonunda belirli bir zaman için (latent periyod) çok az değişiklik olur. Daha sonra hızlı bir aşırı doymuluk giderilmesi oluşur. Kristal büyümesi bu son bölgede olur. Eğri sonunda denge

değerine yaklaşır.

Latent periyoduna kadar olan kısımda kristal büyümesi söz konusu olmayıp sadece nükleasyon vardır. Nükleasyonun başladığı konsantrasyonla doyumluk konsantrasyonu arasındaki fark, kritik aşırı doyumluk olarak tanımlanır [17]. Bu kritik aşırı doyumluk, çözeltideki yabancı madde yüzeyinin cinsiyle ilişkilidir. Deney sonuçlarını yorumlamak için latent periyodundan sonra nükleasyonun devam etmediği, sadece çok az konsantrasyon değişimi ile oluşan ilk nükleilerin büyüdüğü varsayılmıştır.

Kapalı izotermal bir sistemde nükleasyon olmadığı varsayımı ile, kütle dengesi eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir [31].

$$\frac{d(\Delta C)}{dt} = -k_G \cdot A_C \cdot \Delta C^g \quad (4.6)$$

Eğer toplam kristal yüzey alanı, A_C çok değişmezse bu denklem aşağıdaki şekilde integre edilebilir.

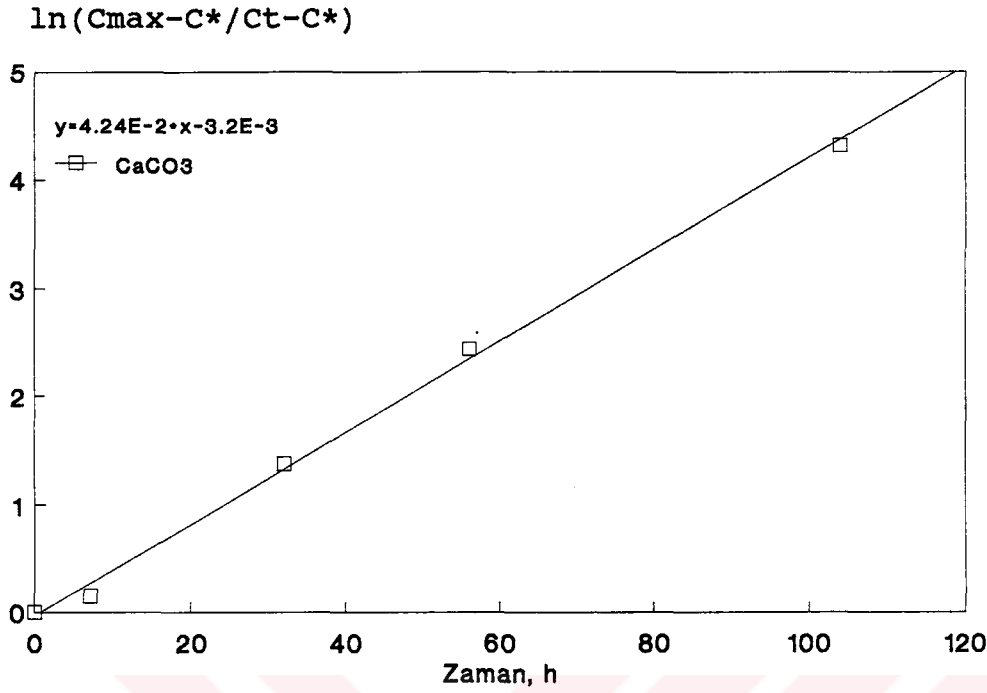
$$k_G = \frac{1}{(g-1)A_C \cdot t} (\Delta C_t^{1-g} - \Delta C_0^{1-g}) \quad (4.7)$$

Deneylerde çöken madde miktarı çok az olduğu için kristal yüzey alanındaki değişim fazla değildir ve bu nedenle kabul geçerlidir.

$g=1$ için bu integralin çözümü:

$$k_G = \frac{1}{A_C \cdot t} \ln \left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C_t} \right) \text{ şeklindedir.} \quad (4.8)$$

Burada, ΔC_t , t anındaki aşırı doyumluktur. Bu değerlendirmelere göre, $\ln \frac{\Delta C_0}{\Delta C_t}$ değerleri zamana karşılık çizilirse bir doğru verecektir. Bu doğrunun apsisi kestiği nokta, toplam latent periyodunu temsil edecektir. Şekil 4-12, 92°C'de %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltide, CaCO_3 varlığında çöken probertitin çökme hızlarını göstermektedir.



Şekil 4-12 CaCO_3 Varlığında Probertit Çökme Hızı.

Bu grafikten, CaCO_3 'un 92°C de %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisindeki latent periyodunun pratik olarak olmadığı görülmektedir.

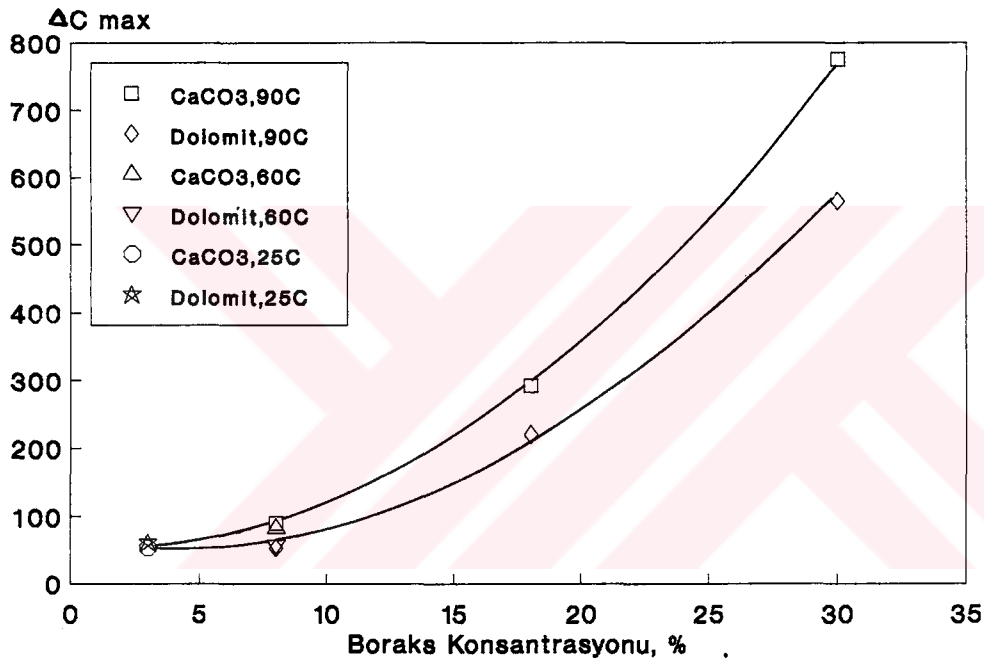
Deneyisel değerlerin lineerleştirilmesi sırasında, son konsantrasyonlar denge konsantrasyonu olarak alındığında, doğruyu takip eden bir basamak elde edilmiştir. Böyle bir basamağın fiziksel bir anlamı olmayıp denge konsantrasyonuna (C^*) erişilmediğini göstermektedir. Bu nedenle denge konsantrasyonu basamak oluşturan noktalar doğru oluşacak şekilde deneme yanılma yöntemiyle bulunmuştur. Çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun zamanla değişimi eğrilerinden, maksimum kalsiyum konsantrasyonu okunmuş ve bu konsantrasyon baz alınmıştır.

Gerçekte, deney sonuçlarına göre bulunan latent periyodunun fiziksel anlamı çok fazla değildir. Zira, çözünme hızı ölçümlerinde belirtildiği gibi, özellikle dolomitte, çözünme ve probertit çökmesi birlikte yürümekte ve bu nedenle geniş bir latent periyodu var gibi gözükmektedir.

Diğer koşullarda çökelme kinetiği ile ilgili değerlendirme

sonuçları, ekler bölümünde Ek B'de verilmiştir. Bu değerlendirmelerin toplu sonuçları, Tablo 4-1'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, kritik aşırı doygunluk üzerine sıcaklığın etkisinin fazla olmadığı, esas etkinin çözeltideki boraks konsantrasyonundan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4-13, CaCO_3 ve dolomit varlığında kritik aşırı doygunluk üzerine boraks konsantrasyonunun etkisini göstermektedir.



Şekil 4-13 CaCO_3 ve Dolomit Varlığında Kritik Aşırı Doygunluğun Boraks Konsantrasyonu ile Değişimi.

Kritik konsantrasyon yükseldikçe, çökme hız sabiti k_G 'nin daha büyük olması beklenmesine rağmen, Tablo 4-1'de verilen ve k_G 'yi temsil eden eğimlerden en yüksek çökme hızının %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözelti-lerinde gerçekleştiği görülmektedir. Tablodaki sonuçlara göre, probertitin CaCO_3 yüzeyi varlığındaki çökme hızı, dolomit varlığına göre çok daha hızlıdır. Bu sonuç literatürce de desteklenmektedir [11].

Ancak, boraks pentahidrat üretiminde ürüne probertit safsızlığı vermeyecek kalsiyum seviyesine inebilmek için, her durumda endüstriyel olarak uygulanması pratik olmayan sürelerle ihtiyaç vardır.

Tablo 4-1 Değişik Minerallerden Boraks Çözeltilerine Geçen Kalsiyumun Çökme Kinetiği Değerlendirmesi

Sıcaklık	Boraks konsantrasyonu (g Na ₂ B ₄ O ₇ /100 g dak)	Eğimx10 ²	Görünür latent periyodu y=0 için x	C _{max}	ΔC _{max}	C _{min.}
CaCO ₃	92°C	4.24	0	900.0	775.0	125.0
	90°C	9.05	0	309.7	292.1	17.6
	90°C	4.00	0	105.5	90.5	15.0
	60°C	-	-	97.0	83.0	14.0
	25°C	-	-	83.5	52.9	30.6
Dolomit	92°C	3.10	2.40	690.0	565.0	125.0
	90°C	5.26	1.13	260.0	220.0	40.0
	90°C	-	-	77.6	53.3	28.2
	60°C	-	-	79.5	55.6	23.9
	25°C	-	-	74.5	61.0	13.5
Uleksit	92°C	-	>100	183.0	-	-
	90°C	2.32	3.45	124.0	113.6	10.4
	90°C	-	-	74.1	63.0	-
	60°C	-	-	36.0	-	-
	25°C	-	-	>47.6	-	-

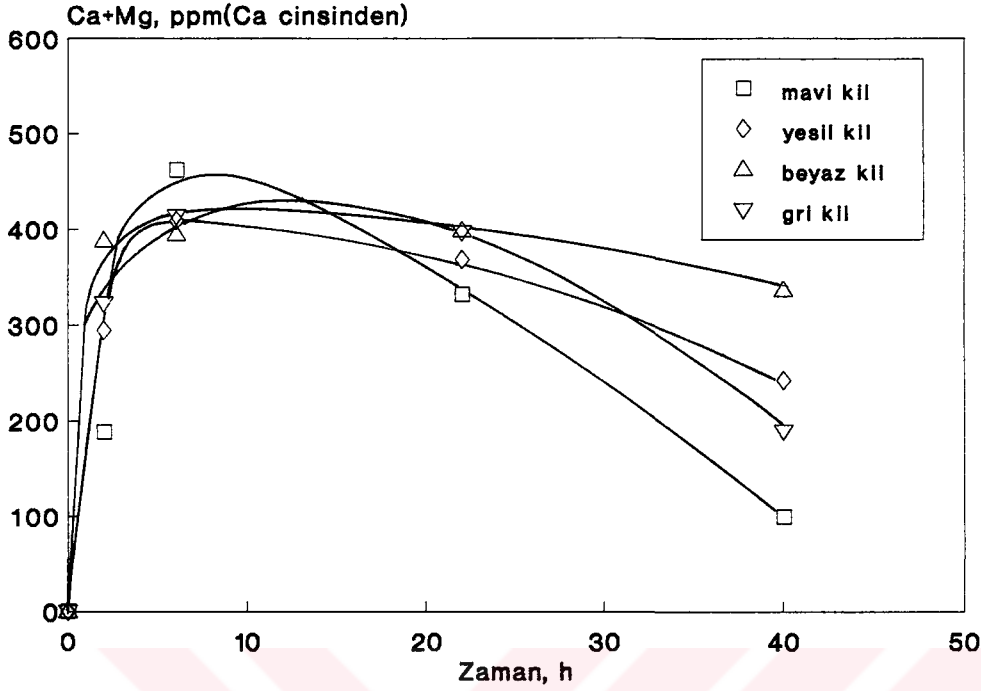
Şimdiye kadar yapılan deneylerde, saf kalsiyum mineralleri kullanılarak çözeltiye kalsiyum geçme ve probertit çökelme mekanizması incelenmiştir. Tinkal cevherinde bu mineraller killeriyle karışık halde bulunduğu için, gerçek ortamlarda çözeltiye kalsiyum ve magnezyum geçme mekanizmaları incelenmiştir.

Tinkal cevherinde genellikle, kil ve diğer kalsiyum minerallerinden oluşan, dört farklı suda çözünmeyen madde mevcuttur. Bu maddeler görünüşlerine göre, mavi, yeşil, beyaz ve gri olarak adlandırılmıştır. Tüm bu suda çözünmeyenler, ana komponent olarak montmorillonit ($Al_{1,67}Mg_{0,33}Si_4O_{10}(OH)_2$)'den oluşmakta, dolomit içermekte ve bazı hallerde $CaCO_3$ de yapıya girmektedir [2]. Bu maddeler bundan sonra, ham kil olarak isimlendirilecektir.

Dört değişik ham kilin birbirinden farkı, montmorillonit içeriklerinin farklı olmasıdır. Mavi kil %83, yeşil kil %57, gri kil %50 ve beyaz kil %24 civarında montmorillonit içermekte, kalanın çoğunluğu dolomitten oluşmaktadır [32]. Ham kil cinsleri kullanılarak yürütülen deneylerde, önceki deneylere benzer olarak 0,2 litresinde 5 gram katı olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanmış ve termostatlı bir çalkalayıcıda, çözeltiye geçen kalsiyum ve magnezyum iyonları konsantrasyonları değişimi zamana karşı incelenmiştir. Şekil 4-14, 92°C de, %30 $Na_2B_4O_7$ içeren çözeltiye, değişik kil cinsleri için çözeltiye geçen kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kalsiyum cinsinden değişimlerini göstermektedir.

Bu değişimler, saf minerallerin kullanımı ile elde edilen değişimlere oldukça benzemektedir. Başlangıçta bir çözünme bölgesi, sonra çözeltideki konsantrasyonun maksimum bir değere erişmesi ve daha sonra tipik probertit çökmesi görünümü tamamen benzerdir. Kil cinsine bağlı olarak, çözünme ve probertit çökme hızları farklılaşmaktadır.

Genel karakter olarak, ham kildeki kil minerali oranı yükseldikçe çözünme hızı düşmektedir. En düşük çözünme hızını mavi ham kil verirken, en yüksek çözünme hızını beyaz ham kil vermektedir. Çözünme hızları arasındaki fark, çözünme bölgesindeki konsantrasyon değişiminin eğiminden saptanabilmektedir. Ham kildeki kil mineral yüzdesi

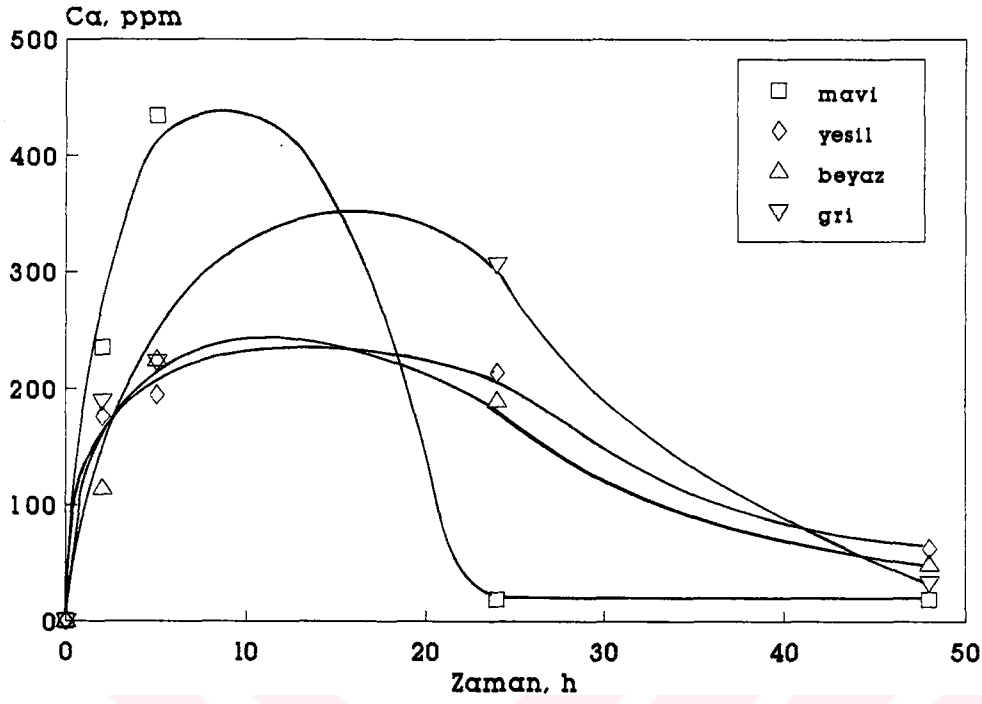


Şekil 4-14 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre Çözeltiye Geçen Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Zamanla Değişimi.

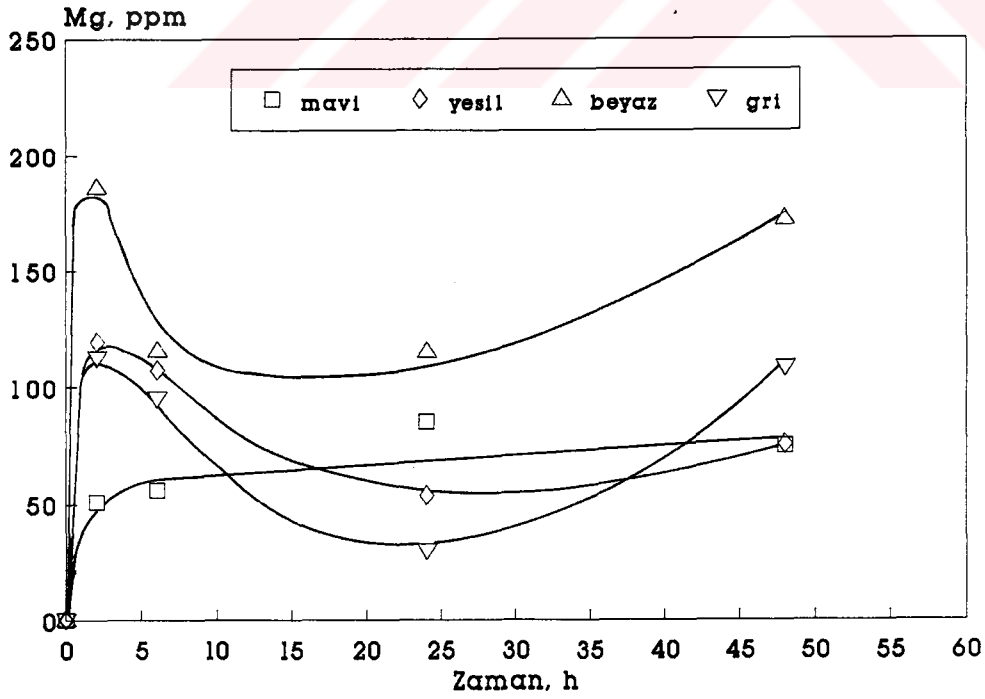
arttıkça, erişilen maksimum konsantrasyon artmakta, buna karşılık probertit çökmesinden sonra en düşük konsantrasyona inmektedir.

İkinci bir deney grubunda benzer deneyler yürütülmüş, ancak bu kez çözeltide hem kalsiyum hem de magnezyum analizleri yapılmıştır. Şekil 4-15 ve 4-16 bu deney sonuçlarını göstermektedir.

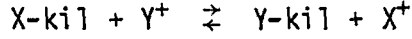
Bu şekillerden görüldüğü gibi, çözeltiye kalsiyum iyonu geçiş hızı, ham kildeki kil minerali oranı arttıkça artmakta, buna karşılık, magnezyum iyonu geçiş hızı tam ters eğilim göstermektedir. Diğer önemli özellik, kalsiyum iyonu açısından çözünme devam ederken, magnezyum iyonu konsantrasyonunun giderek azalmasıdır. Magnezyum iyonu konsantrasyonu, kalsiyum iyonu konsantrasyonunun maksimum değerinde minimum değere erişmektedir. Bu eğilim tüm ham kil cinsleri için aynı olup, sadece sayısal değerler değişmektedir. Probertit çökme bölgesinde, magnezyum iyonu konsantrasyonu giderek artmaktadır. Tüm bu veriler ham kildeki çözünen mineralin dolomit olduğunu, kil mineralinin ise,



Şekil 4-15 92°C'de %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre Çözeltiye Geçen Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

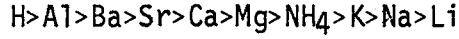


Şekil 4-16 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre Çözeltiye Geçen Magnezyum İyonunun Zamanla Değişimi.



reaksiyonuna göre iyon değişimine girdiğini göstermektedir.

Hofmeister serisi, iyon değişiminde killerin katyon seçiciliklerini,



sırasıyla vermektedir [33]. İyon değişiminin, iyon değerliliği ve iyon çapı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Tablo 4-2, ortamda mevcut katyonlar için normal iyon ve hidrate iyon yarıçaplarını göstermektedir.

Tablo 4-2 İyonik Çaplar Üzerine Hidratasyonun Etkisi

İyon	Normal Yarıçap (Å)	Hidratasyon (mol H ₂ O)	Hidrate Yarıçap (Å)
Na	0.98	10	5.6
Mg	0.78	22	10.8
Ca	1.06	20	9.6

Bu tablodan görüleceği gibi, aynı iyonik değerlikli kalsiyum ve magnezyum iyonlarının hidrate olmuş yarıçapları da birbirine çok yakındır ve çözeltideki konsantrasyonlara bağlı olarak iyon değişimi olayı her iki yönde de gerçekleşebilir. Şekil 4-14 ve 4-15 çözünme bölgesinde, çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonu artarken magnezyumun iyon değişimi yoluyla kil mineraline geçtiği ve bu olayın kalsiyum iyonu konsantrasyonu arttıkça arttığını göstermektedir. Buna karşılık probertit çökme bölgesinde, kilden çözeltiye magnezyum iyonu geçişi olduğu görülmektedir.

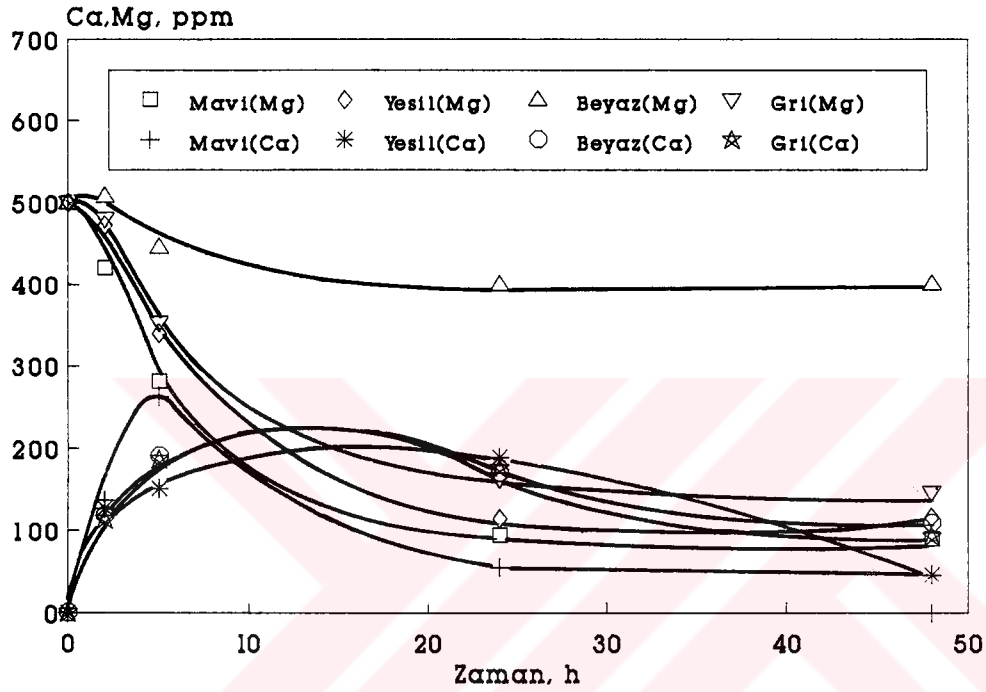
Sonuç olarak, tinkal cevherinde mevcut dolomit, kalsiyum boratlar, CaCO₃ ve kil minerallerinden kalsiyum ve magnezyum iyonlarının boraks çözeltisine geçişinin, en az iki farklı mekanizma ile gerçekleştiği söylenebilir. Bu mekanizmaların birincisi, kalsiyumlu minerallerin çözünmesi, ikincisi çift yönlü iyon değişim mekanizmasıdır.

Magnezyumun kil minerallerince iyon değişimi yoluyla katıya alınması veya çözeltiye verilmesi sırasında, karşılıklı değişen iyonun kalsiyum iyonu olduğunu söylemek mümkün değildir. Çözeltide çok fazla miktarda bulunan sodyum iyonu da bu değişime katılabilir. Endüstriyel tecrübeler sonucu, boraks pentahidratın üretim çözeltisinin uzun süre (iki saatin üzerinde) bekletilmesinin, çözeltideki çözünmeyen maddelerin flokülasyon davranışlarını tamamen değiştirdiği görülmüştür. Bu olay, bekleme sırasında katı partiküllerin Zeta potansiyelinin önemli ölçüde değiştiğine işaret etmektedir. Monmorillonit mineralleri için, tek değerli iyonların (Na, K, Li), çok değerli iyonlardan (Ca, Mg) çok daha yüksek Zeta potansiyeli oluşumuna neden olduğu bilinmektedir [33].

Bu bilgiler, kil minerallerinden boraks çözeltilerine geçen kalsiyum ve magnezyum iyonlarının ortamdaki sodyum iyonu ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Kalsiyum ve magnezyum iyonları arasındaki değişimin Zeta potansiyelinde değişiklik yapmıyacağı göz önüne alınırsa bu iyonların birbiriyle yer değiştirmediği sonucu ortaya çıkar. Ancak, çözeltideki aşırı kalsiyum veya magnezyum iyonu varlığı Zeta potansiyeline etki etmeksizin iyon değişimine neden olabilir.

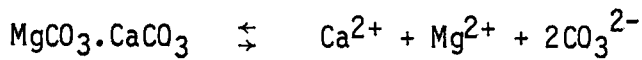
Kil yüzeyindeki magnezyum ve kalsiyum iyonlarının değişiminin varlığını araştırmak için, öncekilere benzer olarak 92°C'de, 0,2 litre %30'luk Na₂B₄O₇ çözeltisine değişik cins ham killeri ilave edilmiş ve buna sırasıyla 500 ve 1000'er ppm magnezyum iyonu ilave edilmiştir. Çözeltilerdeki magnezyum ve kalsiyum iyonu konsantrasyonları zamana karşı incelenmiştir. şekil 4-17 ve 4-18 deney sonuçlarını göstermektedir. Bu şekillerden görülebileceği gibi, çözeltilerdeki magnezyum iyonu konsantrasyonu, ham kildeki kil minerali içeriğine bağlı olarak, giderek sabit bir değere doğru azalmıştır. Azalmadaki bu eğilimler, magnezyum iyonunun killeri ile iyon değişimine girdiğini açıkça göstermektedir. Buna karşılık, çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonu önce artmış daha sonra, ham kil cinsine bağlı olarak azalma eğilimi göstermiştir. Bu azalmanın probertit çökmesi ile mi, yoksa iyon değişimi yoluyla mı gerçekteştiğini söylemek mümkün değildir. Ancak ham killeri ile yapılan deneylerde sonuç kalsiyum iyonu konsantrasyonu, saf minerallerle elde edilenlerden çok daha düşük olmuştur.

Borakslı ortamda, magnezyum iyonunun boratlar halinde çökme olasılığının olup olmadığını saptamak için 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren çözeltilere 1000 ppm Mg olacak şekilde MgCl₂ ilave edilmesi ve uzun süre bekletilmesi durumunda ise herhangi bir çökelmenin olmadığı gözlenmiştir.



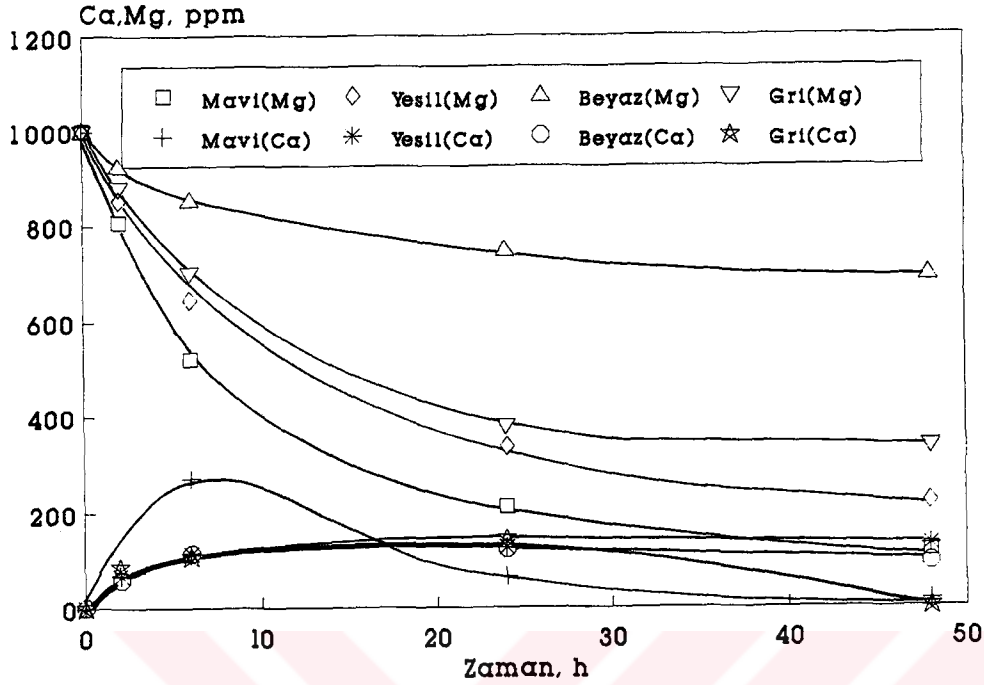
Şekil 4-17 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, 500 ppm Mg Varlığında, Kalsiyum ve Magnezyum iyonlarının Zamanla Değişimi.

Şekil 4-17 ve 4-18'deki deney sonuçlarından yararlanılarak, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının toplam konsantrasyonunun zamanla değişimi kalsiyum iyonu cinsinden yeniden çizilirse, Şekil 4-19 ve 4-20'deki eğilimler elde edilir. Bu şekillere göre, 500 ppm magnezyum varlığında dolomit çözünmesi devam edebilmekte, ancak çözünme hızı oldukça düşmektedir. Buna karşılık, 1000 ppm magnezyum varlığında dolomit çözünmesi tamamen engellenmiştir. Bu sonuçlar, dolomitin,



şeklinde çözüneceği göz önüne alınırsa doğaldır.

Benzer deneyler, 1000 ppm kalsiyum varlığında yürütülmüş ve

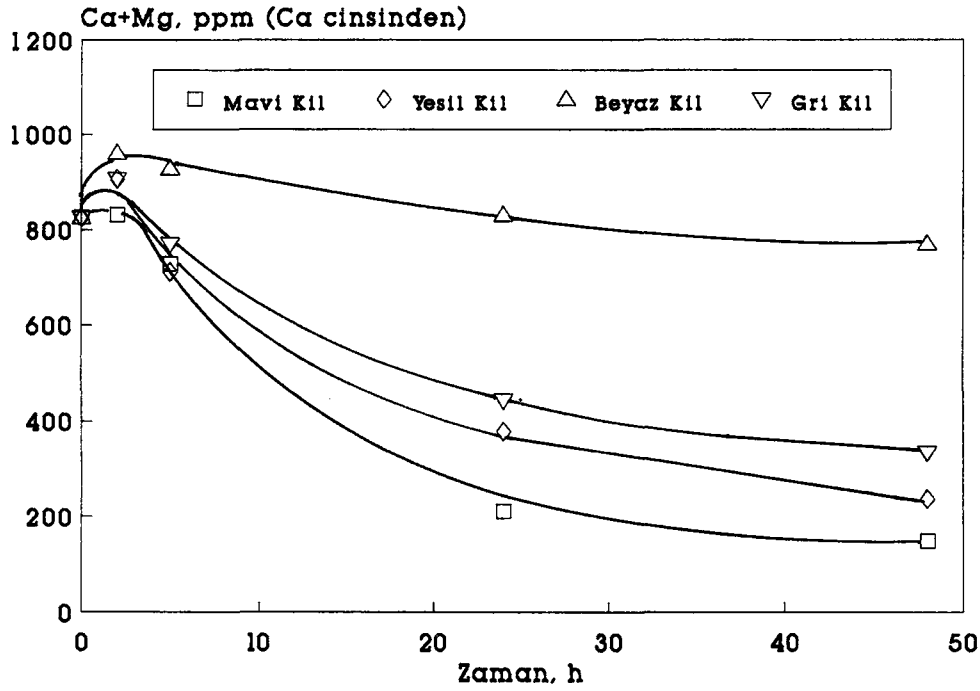


Şekil 4-18 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, 1000 ppm Mg Varlığında, Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Zamanla Değişimi.

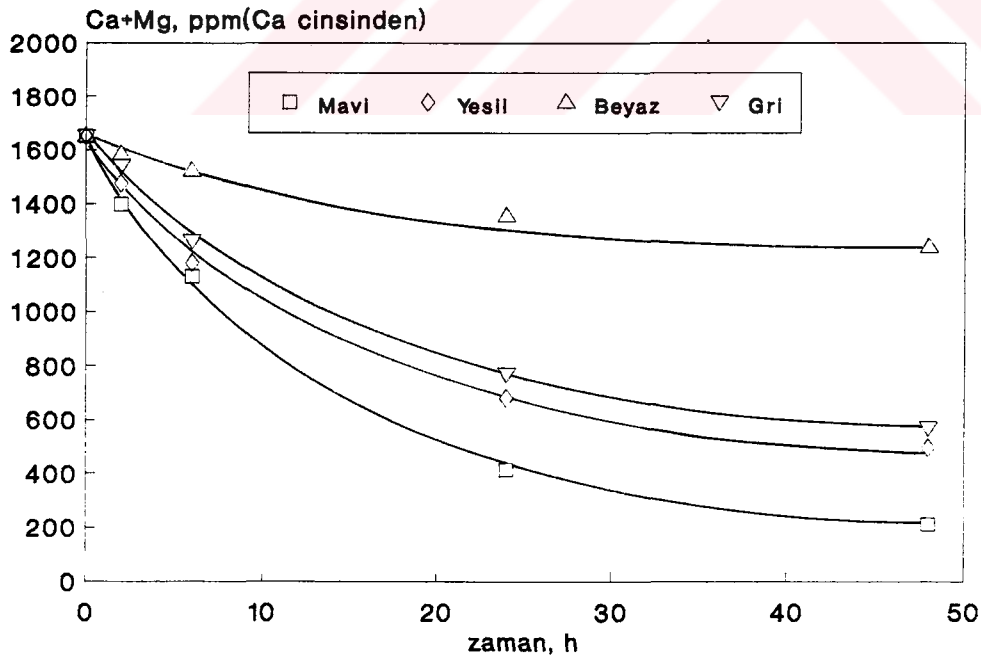
elde edilen sonuçlardan, Şekil 4-21'de kalsiyum iyonu konsantrasyonunun, Şekil 4-22'de ise magnezyum iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmiştir. 1000 ppm Ca varlığında dolomit çözünmesi çok az da olsa devam etmiş ve daha sonra probertit çökmesi başlamıştır. Buna karşılık, magnezyum iyonu konsantrasyonunda da önemli değişiklikler gözlenmiştir. Dolomitin çözünmesi sırasında magnezyum iyonu konsantrasyonu artmış, maksimum kalsiyum iyonu konsantrasyonu civarında killer üzerine iyon değişimi ile hızla azalmış ve probertit çökmesi sırasında yeniden artmıştır.

Tüm bu sonuçlar çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonunun magnezyum konsantrasyonunu etkilediğini göstermektedir.

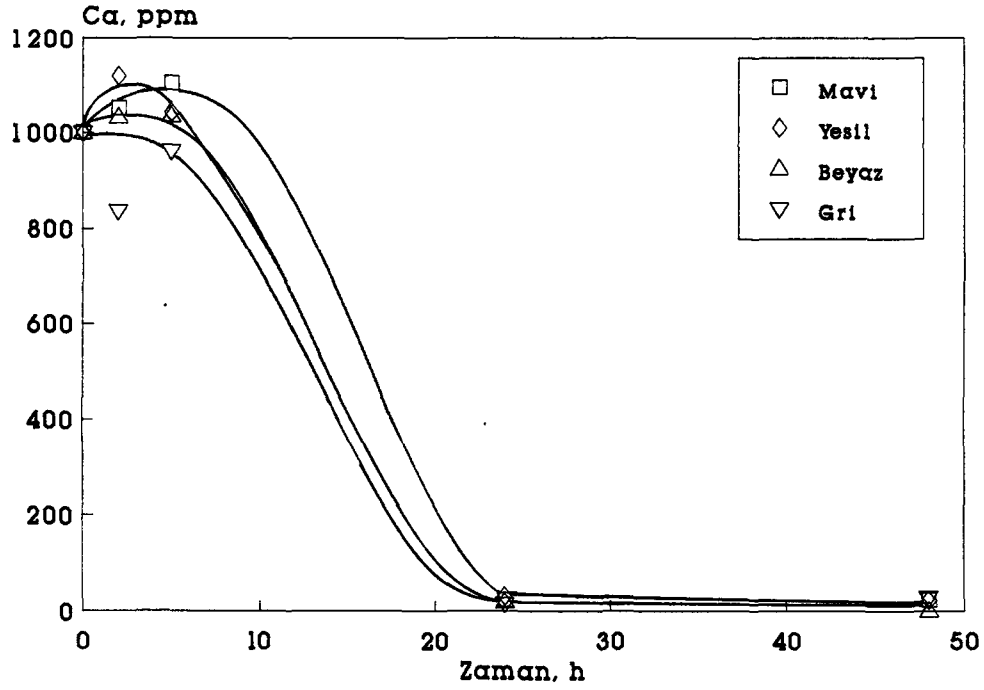
Probertit çökmesi sırasında magnezyum iyonu konsantrasyonu artışı kil yüzeyinden desorpsiyonla olabildiği gibi dolomitin çözünmesi nedeniyle de olabilir. Bu durumda çözeltiye geçen kalsiyum iyonu, probertit çökmesi şeklinde ortamdan uzaklaşacağı için net sonuç olarak sadece magnezyum artışı gözlenecektir.



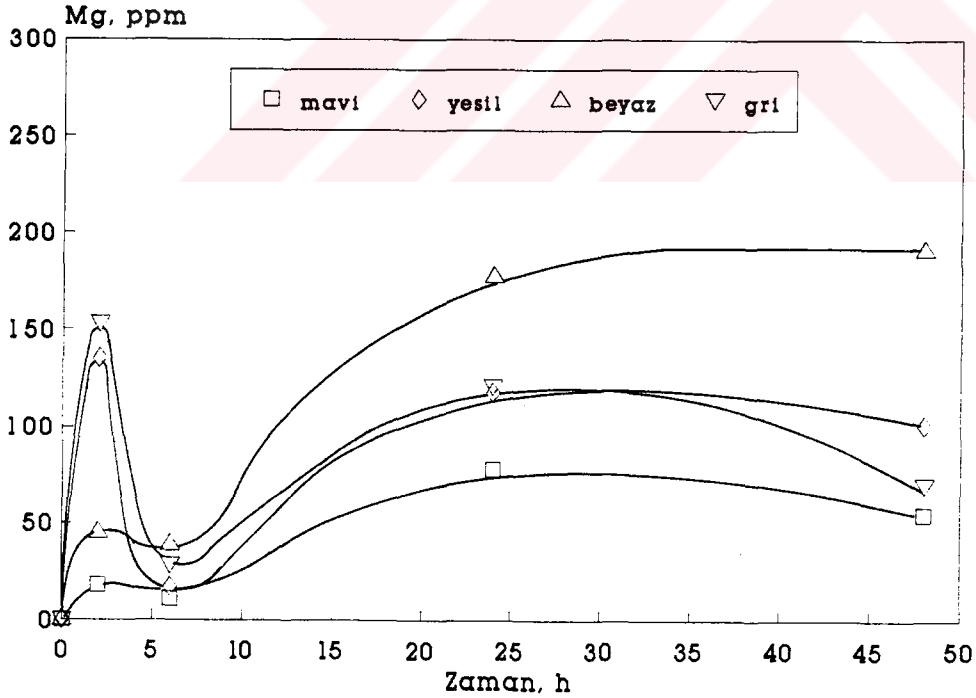
Şekil 4-19 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, 500 ppm Magnezyum Varlığında Ham Kil Cinsine Göre Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Toplam Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-20 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, 1000 ppm Magnezyum Varlığında Ham Kil Cinsine Göre, Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Toplam Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-21 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, 1000 ppm Kalsiyum Varlığında, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.



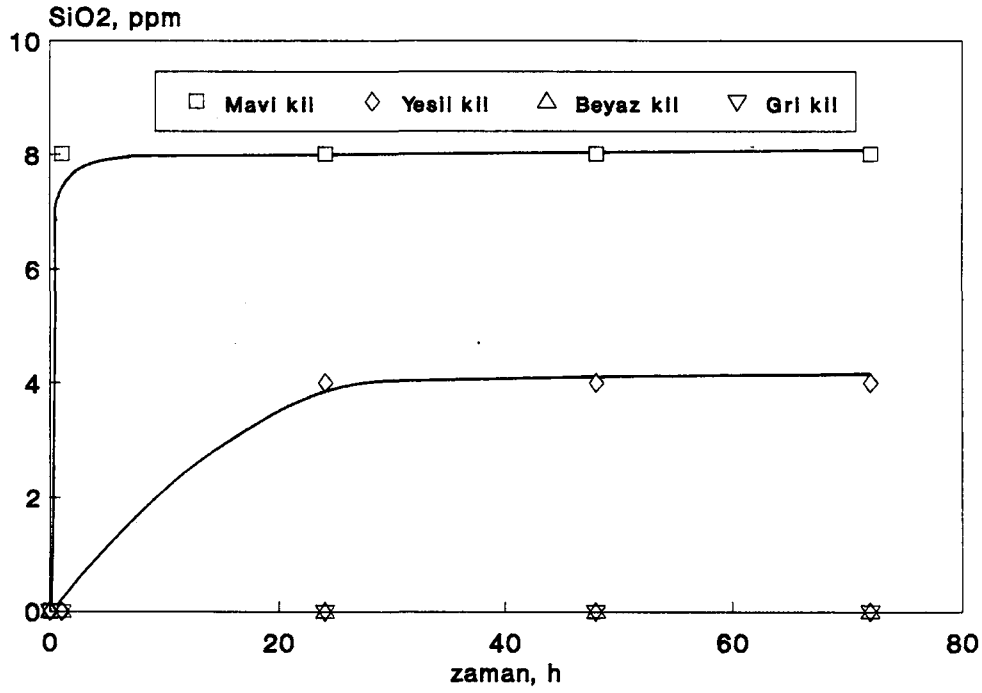
Şekil 4-22 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, 1000 ppm Kalsiyum Varlığında, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Magnezyum İyonunun Zamanla Değişimi.

4.1.2. Ham Kil Cinsine Bağlı Olarak Borakslı Çözeltilerde Silis Çözünürlüğü

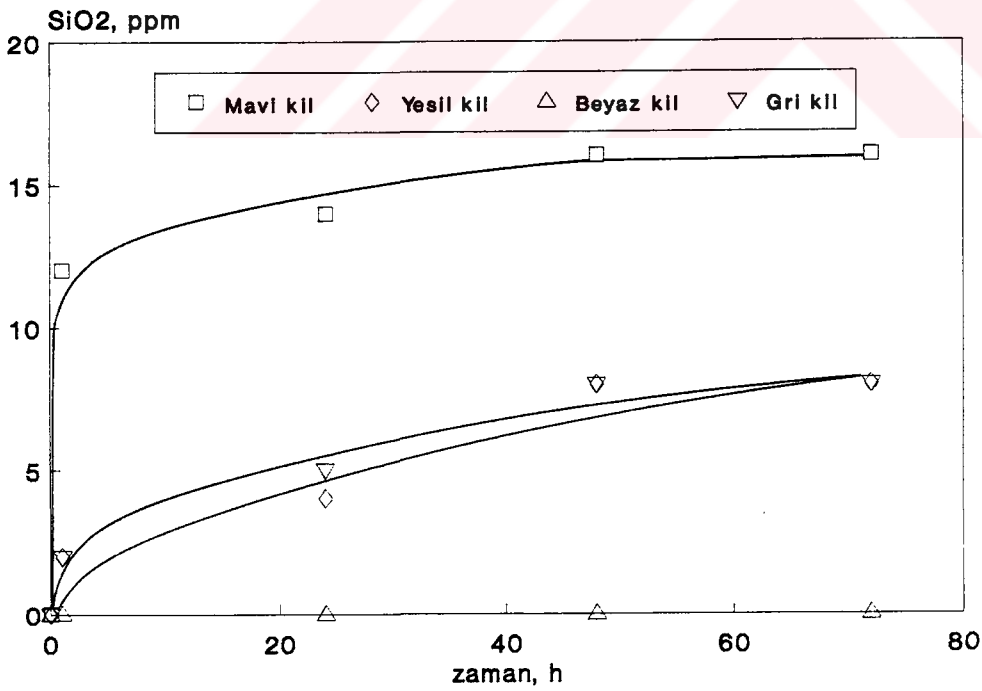
Tinkal mineralinden boraks çözeltilerine geçen önemli safsızlıklardan biri de silistir. Silis safsızlığı, kil mineralinin, sıcaklığa ve boraks konsantrasyonuna bağlı olarak, çözeltilerde çözünmesiyle oluşmaktadır. Çözeltiye geçen silis konsantrasyonunun çözünme mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesi amacıyla, %3, %8, %18 ve %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin 0,2 litresinde 5 gram katı olacak şekilde değişik ham kil cinsleri ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyonlar çalkalamalı bir termostat içerisinde sabit sıcaklıkta bekletilmiş ve değişik zamanlarda alınan boraks çözeltilerinde silis analizleri yapılmıştır.

Deney sonuçları, Şekil 4-23 ve 4-29 arasında gösterilmiştir. Elde edilen deney sonuçlarının normal çözünme kinetiğine uyup uymadığını kontrol etmek için, tüm değerler eşitlik 4.5'e uygulanmıştır.

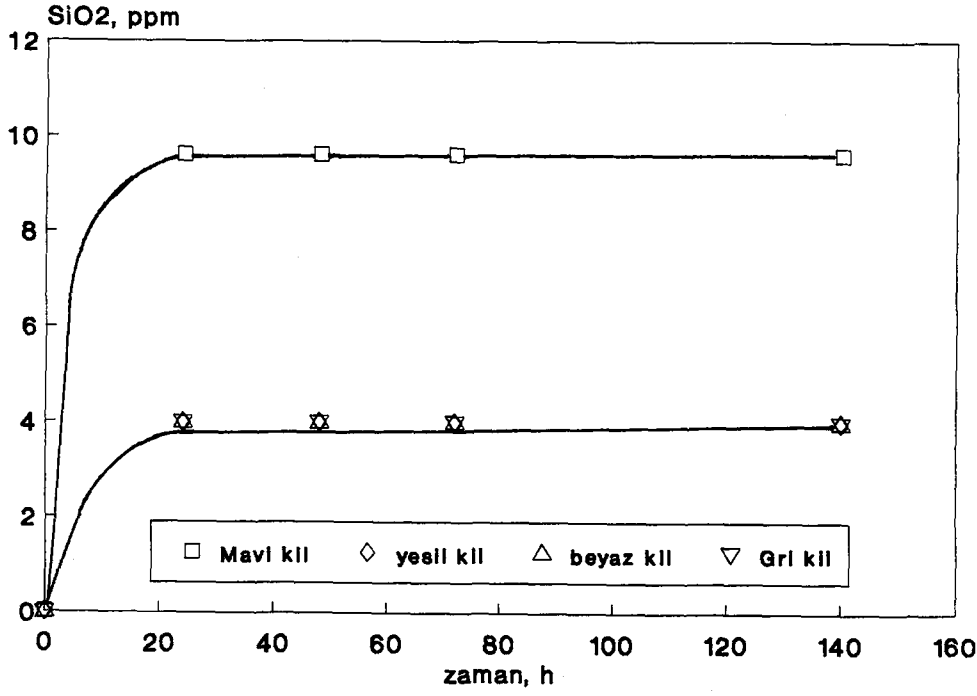
Şekil 4-30, 92°C 'de %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilerde yeşil ham kilin silis çözünme hızlarını göstermektedir. Silisin çözeltiye geçiş hızını temsil eden Şekil 4-30'dakine benzer doğruların eğimlerinden, ham kilin kil mineralince zenginleşmesiyle silis çözünme hızının da arttığı ortaya çıkmaktadır. Diğer sonuçlar Ek-C'de gösterilmiştir. Tüm bu şekillerden görülebileceği gibi, silis normal bir çözünme kinetiği göstermektedir. Bu bölümdeki toplu deney sonuçları Tablo 4-3'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre, silisin boraks çözeltisindeki çözünürlüğü hem sıcaklığın hem de boraks konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Şekil 4-31, değişik ham kil cinslerinin, 92°C 'de, değişik boraks konsantrasyonlarındaki çözeltilere verdiği maksimum silis konsantrasyonunu göstermektedir. Bu şekilden, kil minerallerince zengin ham kilden çözeltiye daha çok silis geçtiği görülmektedir.



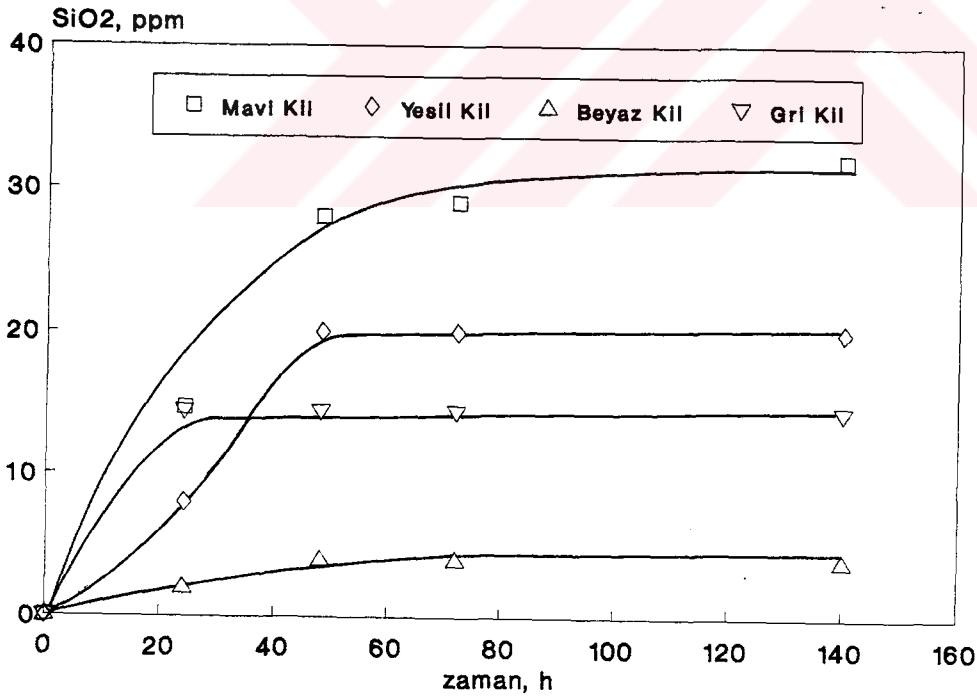
Şekil 4-23 60°C'de, %3 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Zamanla Değişimi.



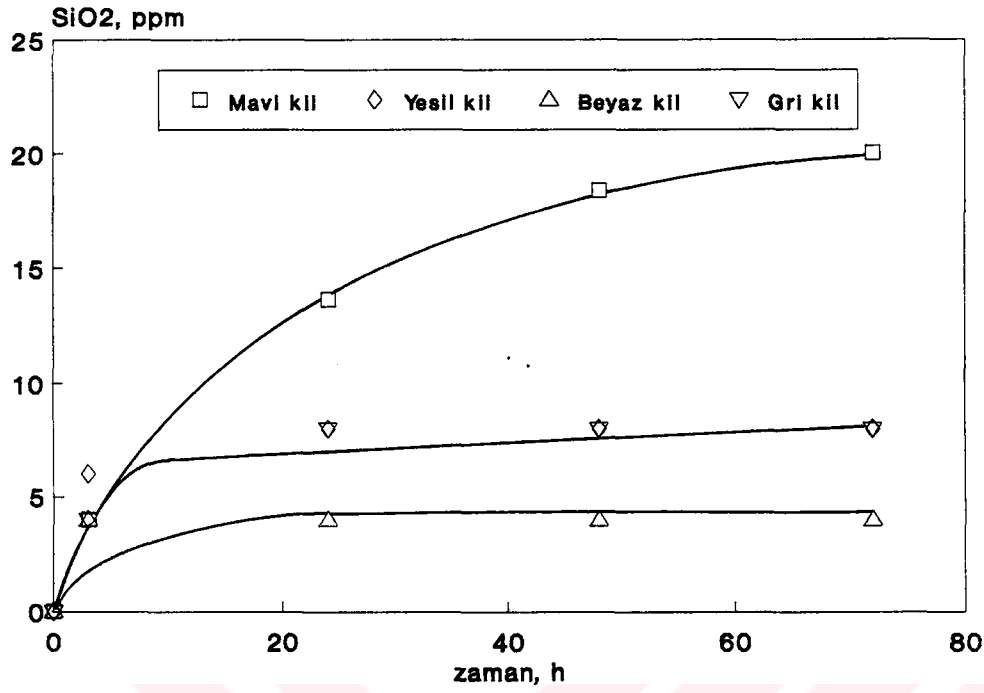
Şekil 4-24 90°C'de, %3 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Değişimi.



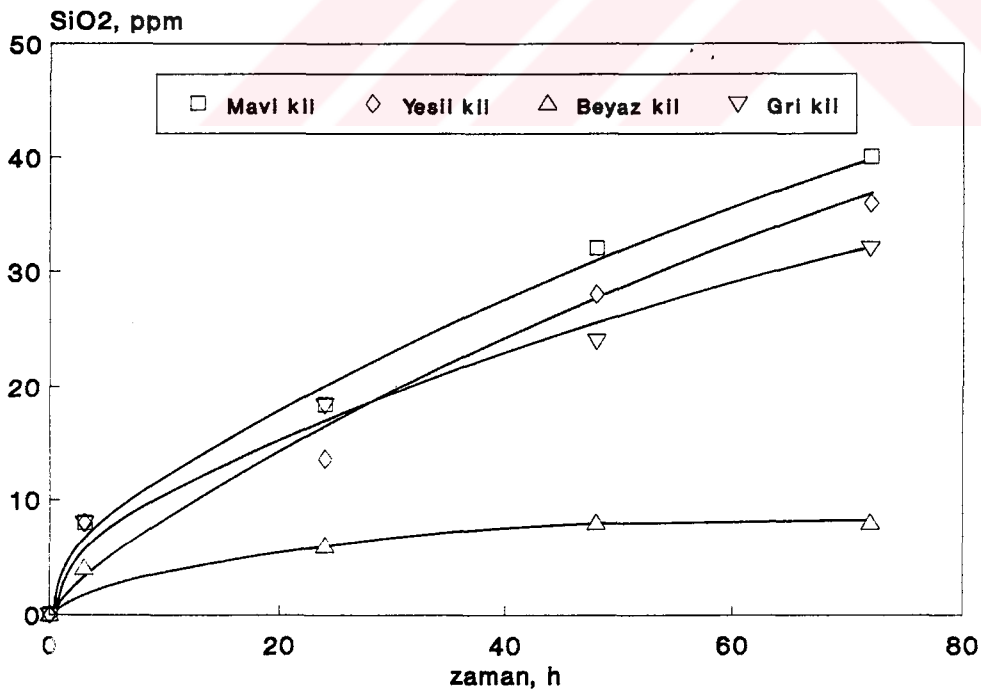
Şekil 4-25 60°C'de, %8 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Zamanla Değişimi.



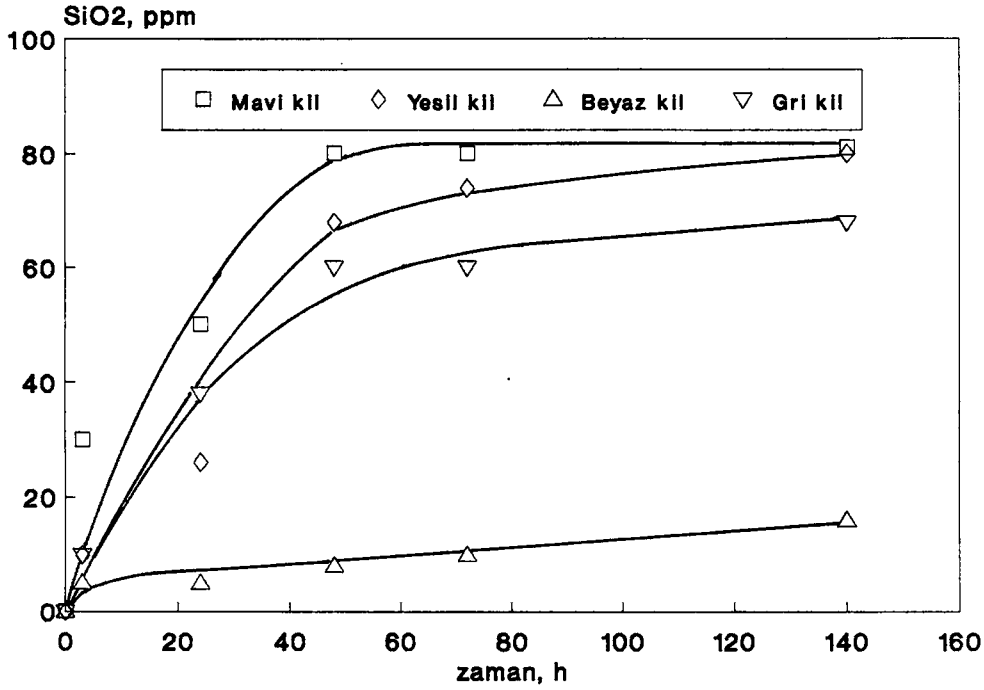
Şekil 4-26 90°C'de, %8 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Zamanla Değişimi.



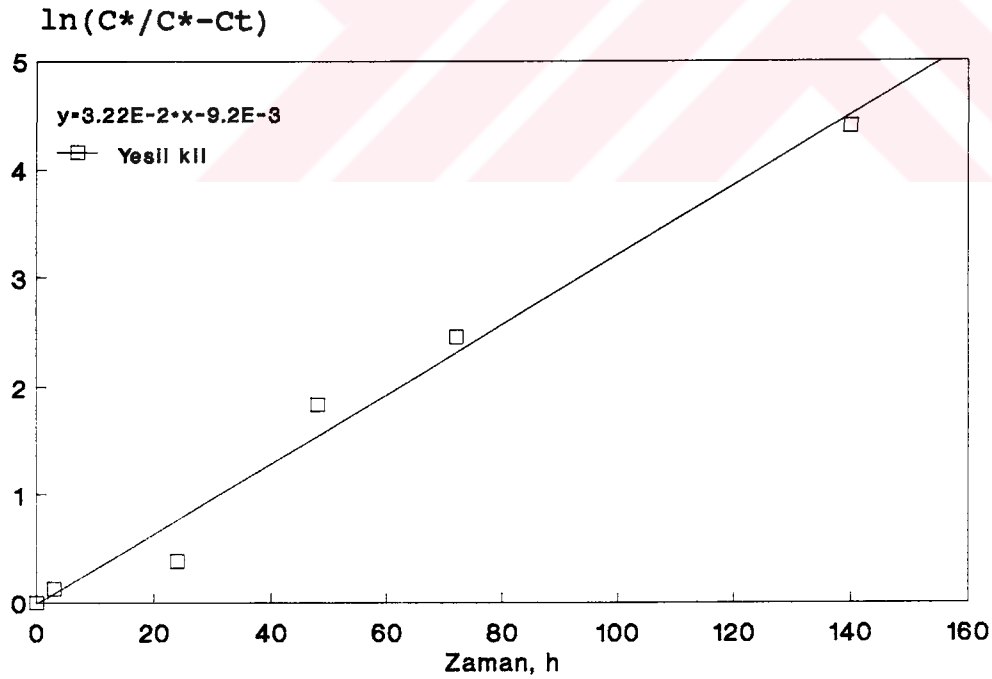
Şekil 4-27 70°C'de, %18 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Zamanla Değişimi.



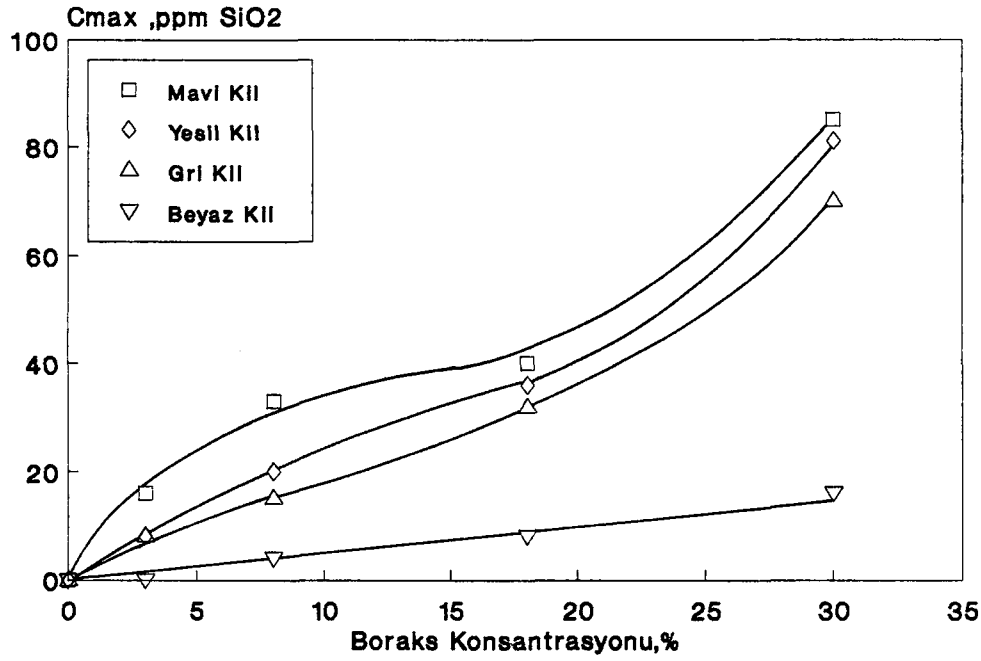
Şekil 4-28 90°C'de, %18 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Zamanla Değişimi.



Şekil 4-29 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Ham Kil Cinsine Göre, Çözeltideki Silisin Zamanla Değişimi.



Şekil 4-30 Yeşil Ham Killerdeki Silisin, 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltideki Çözünürlük Hızı.



Şekil 4-31 92°C'de, Ham Kil Mineralinden Çözünen Maksimum Silis Konsantrasyonunun, Boraks Konsantrasyonuna Bağımlılığı.

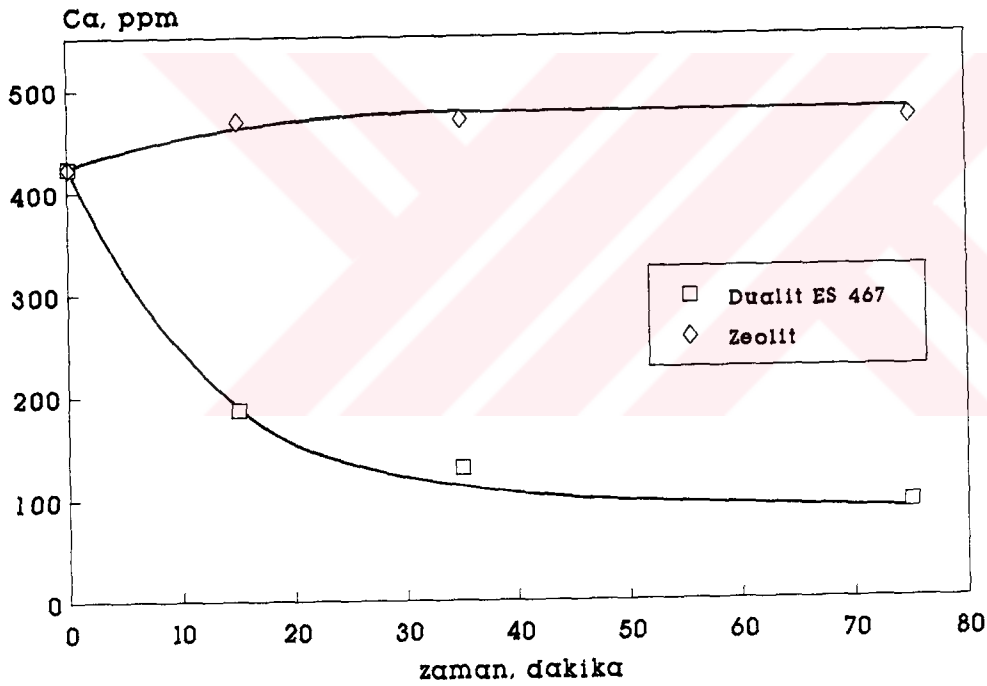
4.2. Boraks Çözeltilerinden Kalsiyum İyonunun Giderilmesi

Boraks çözeltilerinde çözünen kalsiyum iyonunun daha sonra probertit halinde çökmesi, ürün kalitesini bozan en önemli unsurdur. Magnezyum iyonu için ise böyle bir tehlike söz konusu değildir. Yüksek sıcaklık ve boraks konsantrasyonunda çözünen silis için benzer çökme ve ürün kalitesini düşürme etkisi söz konusu olmasına rağmen, bu etki çok düşük seviyededir. Bu nedenle, çalışmanın bu kısmında boraks çözeltilerinden kalsiyum giderme yolları araştırılmıştır.

4.2.1. Boraks Çözeltilerinden Kalsiyum İyonunun İyon Değiştiricilerle Giderilmesi

Bu bölümdeki deneylerde, boraks üretim çözeltilerinden kalsiyum iyonunun giderilmesinde öncelikle doğal zeolit kullanımının mümkün olup olmadığını araştırmak amacıyla, Bigadiç yöresinden alınmış

klinoptilolit ve kalsiyuma karşı yüksek seçicilik gösteren ve bir sentetik iyon değiştirici olan Dualit ES 467, aynı koşullarda paralel olarak kullanılmıştır. Dualit ES 467'nin maksimum çalışma sıcaklığı 85°C olduğundan, 80°C 'de doymuş boraks çözeltileri hazırlanarak, çalışma bu sıcaklıkta yürütülmüştür. Hazırlanan boraks çözeltisine, kalsiyum iyonu kaynağı olarak kalsiyum klorür ilave edilmiş ve önceki deneylere benzer olarak, çözeltideki kalsiyum iyonu değişimi termostatlı bir çalkalayıcıda ve sabit sıcaklıkta zamana karşı incelenmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 4-32'de görülmektedir.



Şekil 4-32 80°C 'de Doymuş Boraks Çözeltisinde, Dualit ES 467 ve Zeolit Varlığında, Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

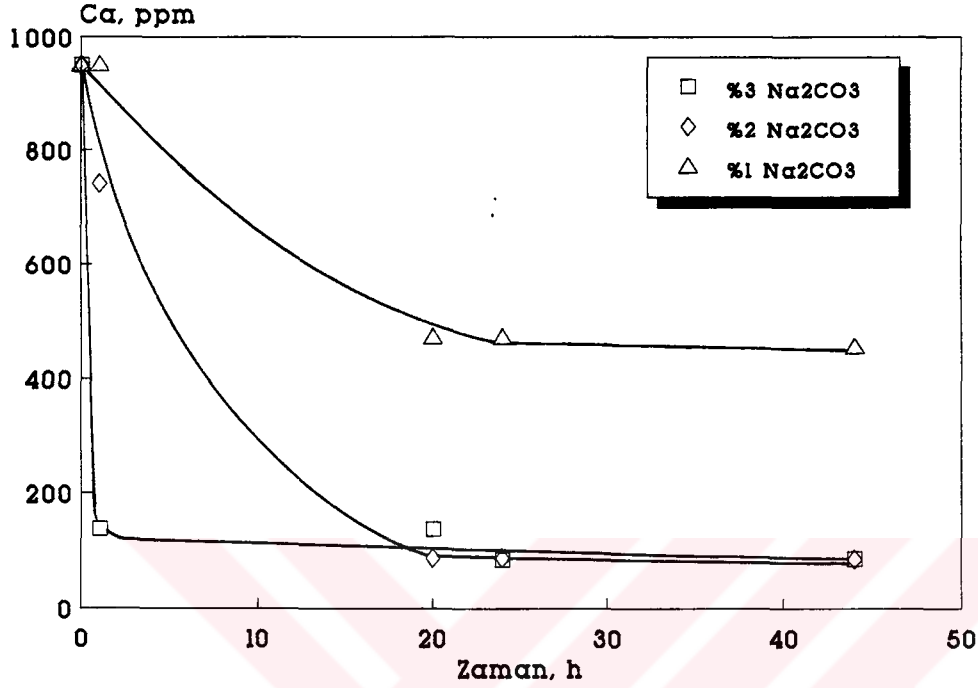
Şekil 4-32'den de görüleceği gibi, doğal zeolit ile kalsiyum iyonu giderilmesi, ortamda kalsiyum iyonu ile yarışabilen sodyum iyonunun oldukça fazla olmasından dolayı mümkün olmamıştır. Tam tersine zeolit, yapısındaki kalsiyumu çözeltiye vermiştir.

Dualit ES 467 ise, boraks üretim çözeltilerindeki kalsiyum iyonu konsantrasyonunu, 15 dakika gibi kısa bir sürede, probertit çökme sınırı altına düşürebilmektedir. Ancak, burada Dualit ES 467 iyon değiştiricisinin fiziksel özelliklerinden dolayı, 80°C'de çalışılmıştır; endüstriyel üretimde ise, boraks üretim çözeltisinin sıcaklığının 96°C olduğu unutulmamalıdır. Bu yöntem ancak $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ üretim kademesinde kullanılabilir.

4.2.2. Soda Kullanımı ile Boraks Çözeltilerinden Kalsiyum İyonunun Giderilmesi

Boraks üretim çözeltilerindeki kalsiyum iyonlarını, çözünürlüğü çok düşük olan tuzlar halinde çöktürmek mümkündür. En yaygın kullanım alanı bulan suda çözünebilen karbonat iyonu kaynakları, sodyum-karbonat, karbondioksit, sodyum bikarbonat ve sodyum seskikarbonattır. Karbonat iyonu kaynağı olabilecek bileşik, çökme sırasında çözeltiliye veya çözme kademesinden önce cevhere katılabilir.

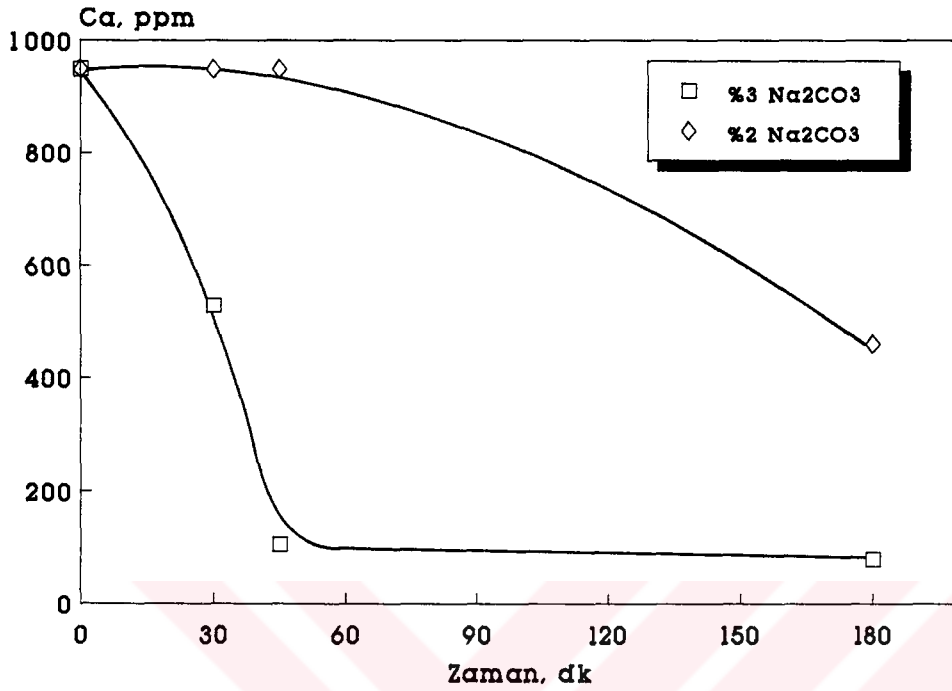
Bu bölümde yapılan deneylerde, karbonat iyonu kaynağı olarak soda ve kalsiyum kaynağı olarak da kalsiyumklorür kullanılmıştır. 95°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltiliye önce, 950 ppm kalsiyum olacak şekilde kalsiyumklorür ilave edilmiş ve berrak çözeltiliye daha sonra çözeltilinin %1, %2 ve %3'ü oranında soda ilave edilmiştir. Ortamdaki kalsiyum iyonunun kalsiyum karbonat halinde çökmesi, sabit sıcaklıkta, termostatlı bir çalkalayıcıya yerleştirilen çözeltilerde zamanla çözeltide kalan kalsiyum iyonu takip edilerek incelenmiştir. Kalsiyum karbonat çökmesi gerçekleştikten sonra, katı faz vakumda süzülerek ayrılmış ve çözeltide kalsiyum iyonu analizi yapılmıştır. Filtre edilen çözeltiler tekrar bekletilerek çökme olup olmadığı gözlenmiş ve aynı işlemlere çökme olmayıncaya kadar devam edilmiştir. Bu bölümdeki deneylere ait sonuçlar, Şekil 4-33'te görülmektedir. Şekil 4-33'ten de görüleceği gibi, boraks çözeltilerindeki kalsiyum iyonunun kalsiyum karbonat halinde çöktürülmesi, soda konsantrasyonuna oldukça bağımlıdır. %1 Na_2CO_3 varlığında, ortamdaki kalsiyum iyonu konsantrasyonu 40 saat sonra bile probertit çökme sınırının altına düşürülememiştir. %2 Na_2CO_3 varlığında ise, kalsiyum iyonu konsantrasyonunun probertit çökme sınırının altına düşürülebilmesi için, 20 saat



Şekil 4-33 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltideki Kalsiyum iyonlarının Soda Varlığında Zamanla Değişimi.

gibi endüstriyel açıdan pratik olmayan oldukça uzun bir zaman dilimine ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Boraks çözeltisine %3 Na₂CO₃ ilave edilmesi durumunda, kalsiyum iyonu konsantrasyonu 1 saat gibi kısa bir sürede probertit çökme sınırının altına düşmüştür. Elde edilen bu değerlerden sonra, %2 ve %3 Na₂CO₃ varlığında kalsiyum iyonu konsantrasyonu değişimi daha sık aralıklarla incelenmiştir.

Şekil 4-34'den de görüldüğü gibi, %2 soda varlığında, 3 saat gibi bir sürede kalsiyum iyonu konsantrasyonu hala probertit çökme sınırının oldukça üzerindedir. %3 Na₂CO₃ varlığında ise, kalsiyum iyonu konsantrasyonu, 45 dakika gibi oldukça kısa bir sürede, üründe safsızlık yaratabilecek konsantrasyonun altına düşmüştür. Burada amaçlanan kalsiyum iyonu konsantrasyonuna, %3 Na₂CO₃ ile 45 dakika gibi endüstriyel açıdan da pratik olan bir sürede erişilebileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 4-34 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltideki Kalsiyum iyonlarının Soda Varlığında Zamanla Değişimi.

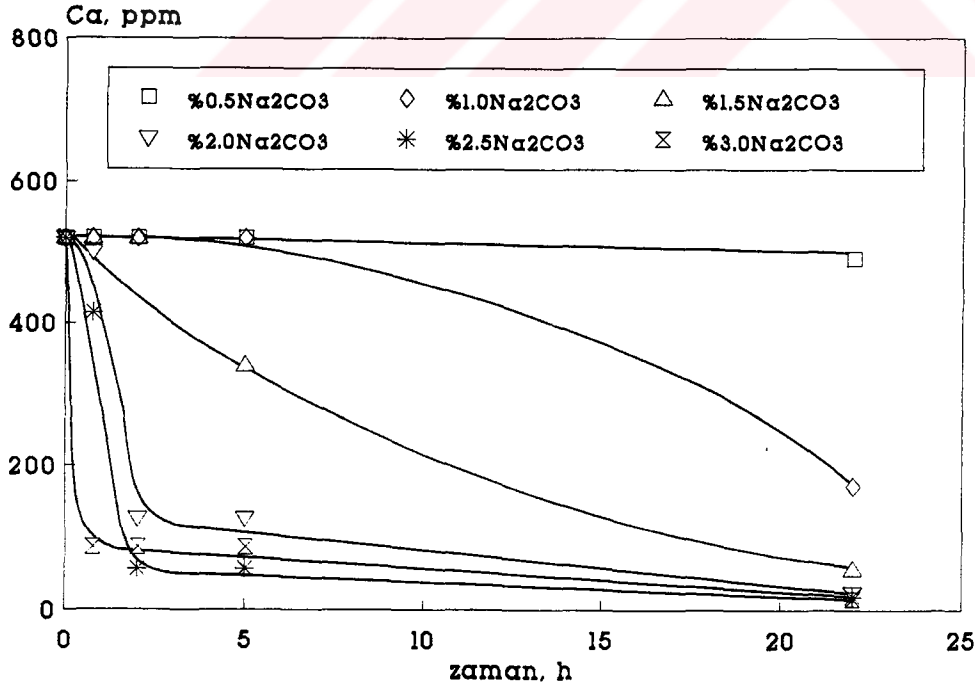
4.2.2.1. Farklı Soda Konsantrasyonu ve Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Kalsiyum İyonu Giderilmesi

Daha önce yapılan deneylerde, en yüksek kalsiyum iyonu çözünürlüğünün %30 Na₂B₄O₇ içeren çözeltilerde olması nedeniyle, öncelikle bu konsantrasyon seçilmiş ve kalsiyum iyonu kalsiyum karbonat halinde çöktürülmüştür. Elde edilen değerlerin özellikle %3 Na₂CO₃ konsantrasyonu için oldukça iyi sonuçlar vermesi nedeniyle, benzer deneyler değişik soda ve boraks konsantrasyonları için yürütülmüştür. Bu bölümde, %4 Na₂B₄O₇ içeren 35°C'deki ve %18 Na₂B₄O₇ içeren 70°C'deki çözeltilere, %0,5, %1, %1,5, %2, %2,5 ve %3 Na₂CO₃ ilave edilmiş ve çözeltide kalsiyum klorür ilave edilerek yaratılan kalsiyum iyonu konsantrasyonu değişimleri incelenmiştir. %18 Na₂B₄O₇ içeren çözeltide 520 ppm kalsiyum ve %4 Na₂B₄O₇ içeren çözeltide ise 118

ppm kalsiyum olacak şekilde kalsiyum klorür ilave edilmiştir. Bu değerler, kalsiyum karbonatın borakslı çözeltilerindeki çözünürlük değerlerinden biraz daha yüksek olarak seçilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar, Tablo 4-4 ve Şekil 4-35'te görülmektedir. Tablodan da görüleceği gibi, %4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltide boraks konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı, kalsiyum karbonat çökmesi, düşük soda konsantrasyonlarında bile hızla tamamlanmaktadır.

Tablo 4-4 35°C'de, %4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltideki Kalsiyumun Soda ile Giderilmesi

İlave edilen Na_2CO_3 (%)	90 dakika sonunda çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu, ppm
0.5	118
1.0	0
1.5	0
2.0	0
2.5	0
3.0	0



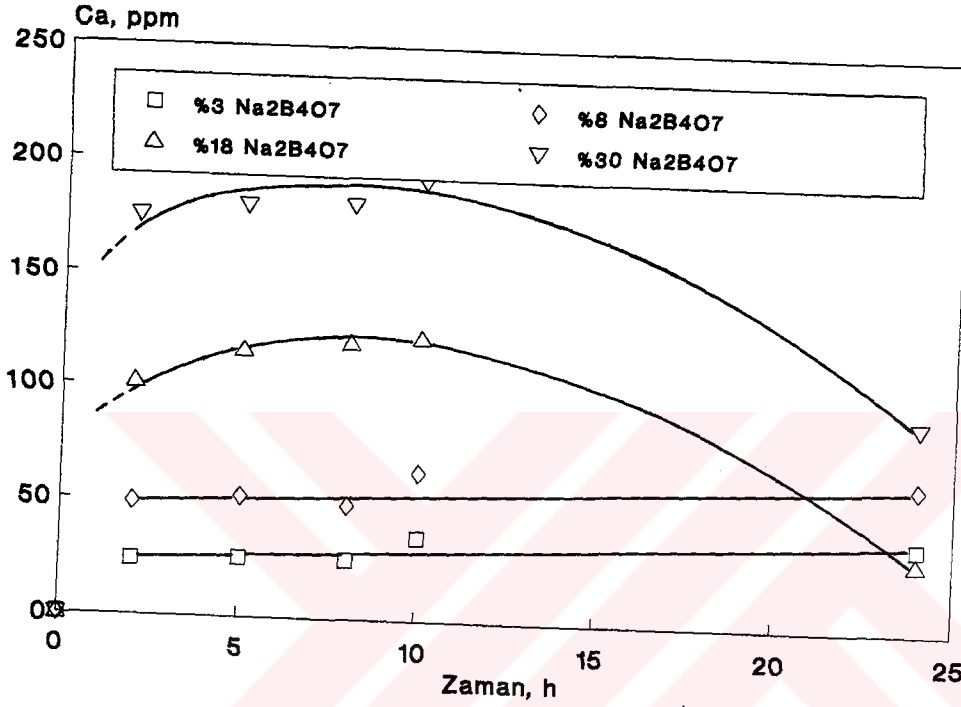
Şekil 4-35 70°C'de, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Soda Varlığında Çözeltideki Kalsiyum İyonlarının Zamanla Değişimi.

118 ppm kalsiyum konsantrasyonu probertit çökme sınırının altında olup, bir tehlike yaratmamaktadır. Ancak, %4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konsantrasyonu hemen hemen boraks dekahidrat üretim ana çözelti konsantrasyonu olduğundan, ana çözeltinin prosese çözme çözeltisi olarak geri beslenmesi halinde belli bir süre sonra sorun yaratması kaçınılmazdır. %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözelti ise, boraks pentahidrat üretim ana çözeltisi konsantrasyonunda olup, daha sonraki aşamada boraks dekahidrat üretim çözeltisi olarak kullanılacak konsantrasyona eşdeğerdir. Şekil 4-35'ten de görüldüğü gibi, bu çözeltide çözünen kalsiyum iyonu konsantrasyonu probertit çökme sınırının üzerinde olup, ürün boraks dekahidratta önemli ölçüde safsızlık yaratacağı açıktır. Bu çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonunu, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltide yapılan işleme benzer olarak, %3 Na_2CO_3 konsantrasyonu ile, 45 dakika gibi oldukça kısa bir sürede amaçlanan kalsiyum iyonu konsantrasyonuna düşürmek mümkündür. Ancak, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltide, %2 Na_2CO_3 varlığında da 2 saat gibi bir sürede kalsiyum iyonu konsantrasyonu probertit çökme sınırının altına düşmekte ve tesis için bu süre sorun yaratmamaktadır. Bununla beraber, kullanılan soda konsantrasyonları stokiometrik oranın çok üzerinde olup, prosese belli bir maliyet getirmesi kaçınılmazdır. Şekil 4-35, Şekil 4-4 ile mukayese edilirse, 520 ppm kalsiyum içeren çözeltiden probertit çökmesi beklenmeliydi. Oysa %0,5 Na_2CO_3 içeren berrak çözeltiden 22 saat içerisinde çok az bir kalsiyum gidermesi olmuştur. Her iki şekil, Şekil 2-4 ile mukayese edilirse, probertit çökmesinin katı yüzey varlığında hızlandığı, çözelti ortamında ise çökölmenin çok yavaş olduğu ortaya çıkar. Şekil 4-35'e göre, %0,5 Na_2CO_3 'lı ortamda %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltiden kalsiyum karbonat çöktürmesinin mümkün olmadığı söylenebilir. Soda konsantrasyonu arttıkça, çökme hızı giderek artmaktadır.

4.3. Kalsiyum Florürün Farklı Boraks Konsantrasyonlarındaki Çözünürlüğünün İncelenmesi

Boraks üretim çözeltilerinde bulunan kalsiyum iyonlarının kalsiyum florür şeklinde çöktürülebilme olasılığının olup olmadığını incelemek amacıyla yürütülen bu deneylerde, %30, %18, %8 ve %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilere daha sonra sırasıyla 800, 400, 200 ve 100 ppm kalsiyum iyonu olacak şekilde kalsiyum florür ilave edilmiştir. Önceki deneylere benzer olarak hazırlanan bu karışımlar, termostatlı bir çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve kalsiyum iyonu konsantrasyonu değişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar, Şekil 4-36'da görülmektedir.



Şekil 4-36 92°C'de, Değişik Boraks Konsantrasyonlarında Çözünen Kalsiyum Florür'ün Zamanla Değişimi.

Şekil 4-36'dan da görülebileceği gibi kalsiyum florür, %30 Na₂B₄O₇ çözeltisinde en yüksek çözünürlük değerine sahiptir. %18, %8 ve %3 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde ise, kalsiyum florürün çözünürlüğü giderek azalmaktadır. %3 ve %8 Na₂B₄O₇ içeren çözeltilerde kalsiyum florür çözüldüğünde, çözeltiye geçen kalsiyum iyonları probertit çökme sınırının çok altında olup, zamanla çözeltide herhangi bir çökme söz konusu değildir. %18 ve %30 Na₂B₄O₇ içeren çözeltiler ise, 8-10 saatlik sürelerde maksimum çözünürlüğe sahip olup, çözeltide bulunan kalsiyum iyonlarının zamanla probertit halinde çöktüğü söylenebilir.

Şekil 4-36'da gösterilen tüm deney sonuçlarının, Şekil 4-3, 4-4, 4-5 ile karşılaştırılması, kalsiyum florürün borakslı çözeltilerdeki çözünürlüğünün, CaCO₃, dolomit ve uleksite göre daha düşük

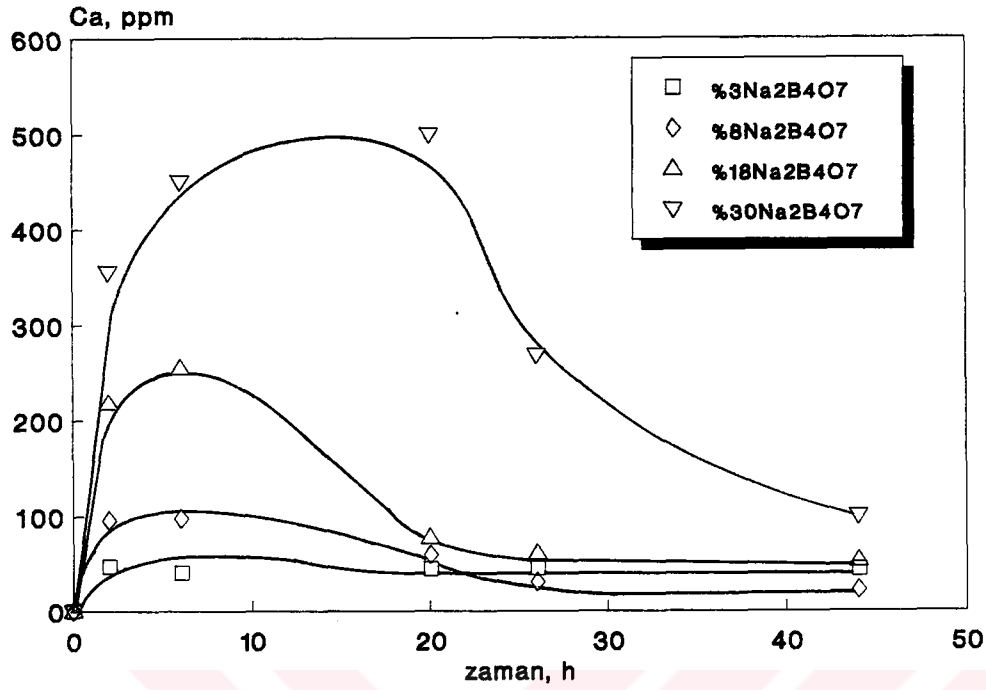
olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, boraks çözeltilerine kalsiyum iyonu veren maddelerin yüzeylerinin kalsiyum florür ile kaplanabilmesi halinde, çözeltiye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonunun kontrol edilmesinin mümkün olabileceğini düşündürmektedir. Ancak, bu sonuca erişmek için yüzeyin kaplanması zorunludur.

4.3.1. Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum İyonunun Sodyum Florür İlavesi ile Kalsiyum Florür Halinde Çöktürülmesi

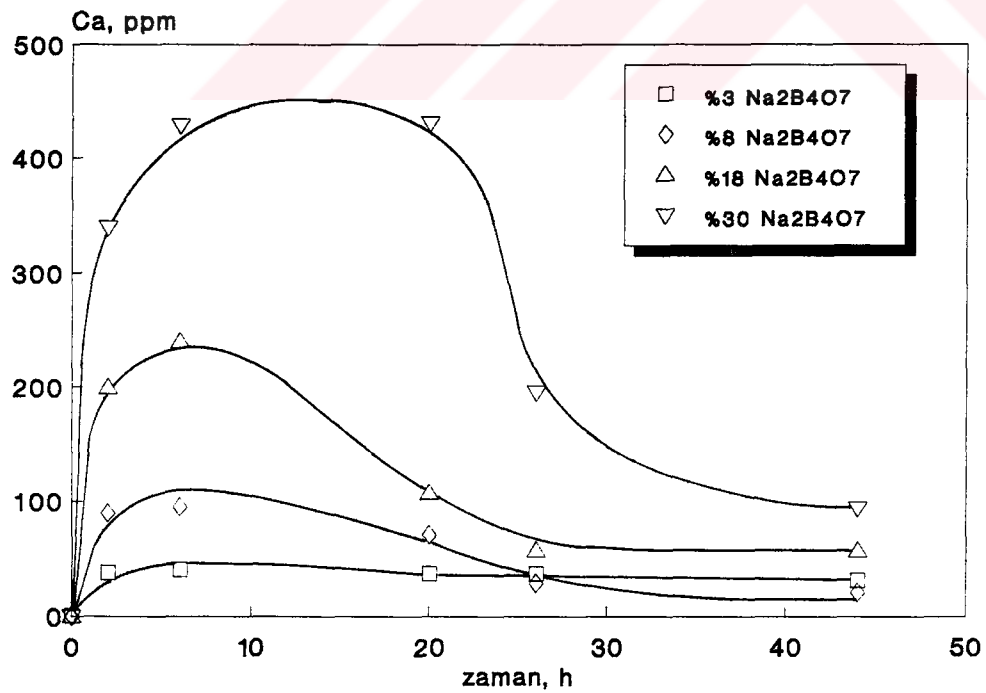
Kalsiyum florürün değişik konsantrasyonlu boraks çözeltilerindeki çözünürlük değerlerinin incelenmesinden sonra, kalsiyum iyonu içeren çözeltilere sodyum florür ilavesiyle, kalsiyum iyonu giderilmesi incelenmiştir. 92°C'da, %3, %8, %18 ve %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilere ayrı ayrı 100 ve 1000 ppm NaF ilave edilmiş ve çözünme tamamlandıktan sonra bu çözeltilerin her birinin 0,2 litresine 5 gram dolomit konularak, çözeltideki kalsiyum iyonu değişimi zamana karşı incelenmiştir. Şekil 4-37 ve 4-38'de verilen sonuçlar incelendiğinde, boraks çözeltilerindeki kalsiyum iyonu konsantrasyonunun kontrol edilebilmesi için, 100 ve 1000 ppm NaF ilavesi arasında büyük bir fark olmadığı görülebilir. İncelenen tüm boraks konsantrasyonları için, çözeltiye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonu boraks konsantrasyonuna bağlı olarak artmakta, ancak belli bir süre sonra önceki sonuçlara benzer eğilimle probertit çökmesi gerçekleşmektedir.

Bu deneylerde elde edilen kalsiyum iyonu konsantrasyonu, kalsiyum florürün boraks çözeltilerindeki çözünürlüğünden daha yüksek değerlere erişmiştir. Bu da sodyum florür ilavesiyle yüzey modifikasyonunun sağlanamadığını göstermektedir. Ancak, Şekil 4-5, 4-37 ve 4-38 de %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltiler için elde edilen sonuçlar aynı grafikte toplanırsa, Şekil 4-39'da görüldüğü gibi bazı farklılıkların olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bu şekle göre, boraks çözeltilerinin sodyum florür içermesi durumunda, çözünebilir kalsiyum konsantrasyonu düşmekte ve bunu takip eden çökme olayı hızlanmaktadır. Ancak, bu çökme hızı, sodyum florürsüz ortama göre daha hızlı olmasına rağmen, yaklaşık 30 saat civarında sürmektedir.

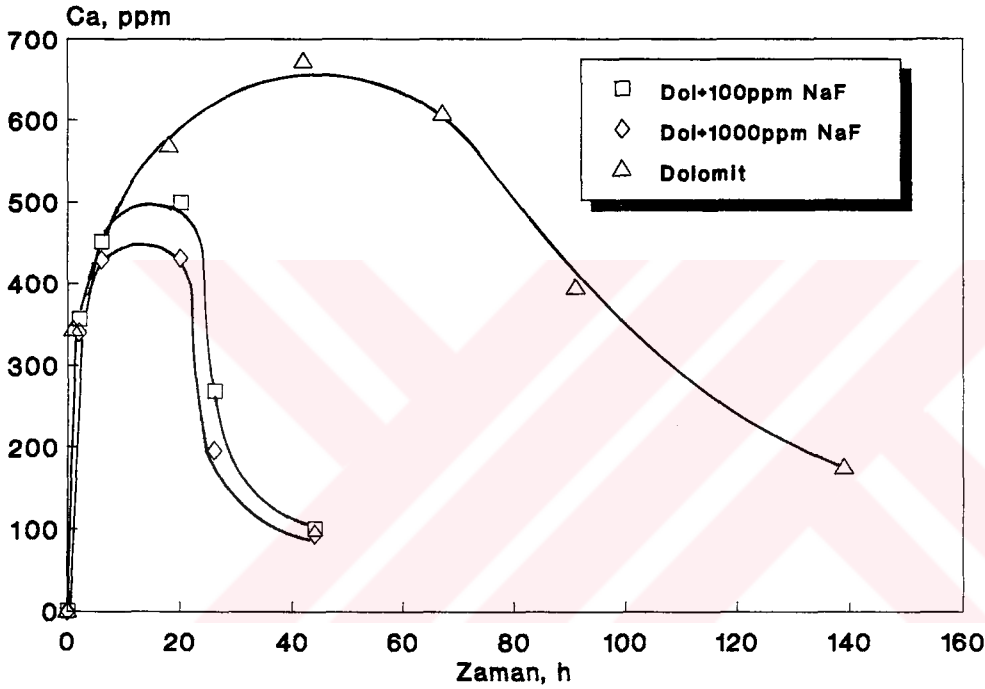


Şekil 4-37 92°C'de Farklı Boraks Konsantrasyonlarında 100 ppm NaF Varlığında Dolomitin Çözünürlüğü.



Şekil 4-38 92°C'de Farklı Boraks Konsantrasyonlarında 1000 ppm NaF Varlığında Dolomitin Çözünürlüğü.

Sodyum florür katkılı ortamdaki kalsiyum iyonu çökmesinin ortamda mevcut olabilecek katı yüzey varlığı ile ilişkisini araştırmak için, 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilere 900 ppm kalsiyum olacak şekilde kalsiyum florür ilave edilmiş ve daha sonra ayrı ayrı 100, 500 ve 1000 ppm NaF eklenmiştir. Şekil 4-40, bu şartlarda hazırlanan çözeltilerden çökme olayını göstermektedir. Bu sonuçlar Şekil 4-39'daki sonuçlarla karşılaştırıldığında, çökmenin, katı yüzey varlığında hızlandığı ortaya çıkar.

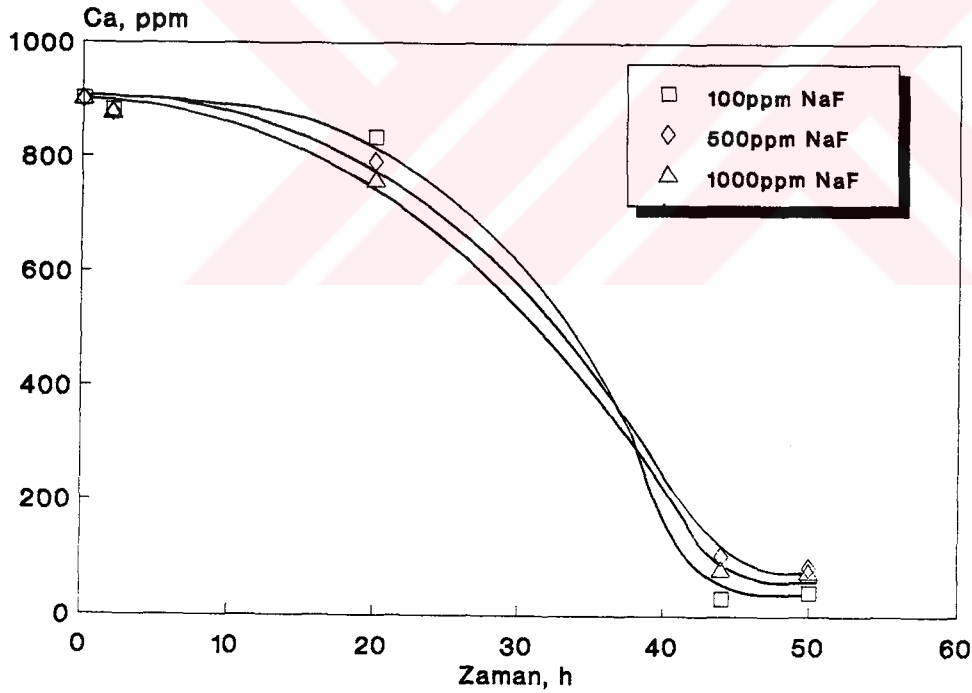


Şekil 4-39 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide Sodyum Florür Varlığında Dolomitin Çözünürlüğü.

Bu sonuçlara göre, sodyum florür katkısıyla çözeltiye geçen kalsiyum konsantrasyonu kısmen de olsa kontrol edilebilmesine ve çökmenin hızlandırılmasına rağmen, endüstriyel olarak oldukça uzun bir zaman diliminde gerçekleşmesi nedeniyle kullanımının pratik olmadığı- nı söylemek mümkündür.

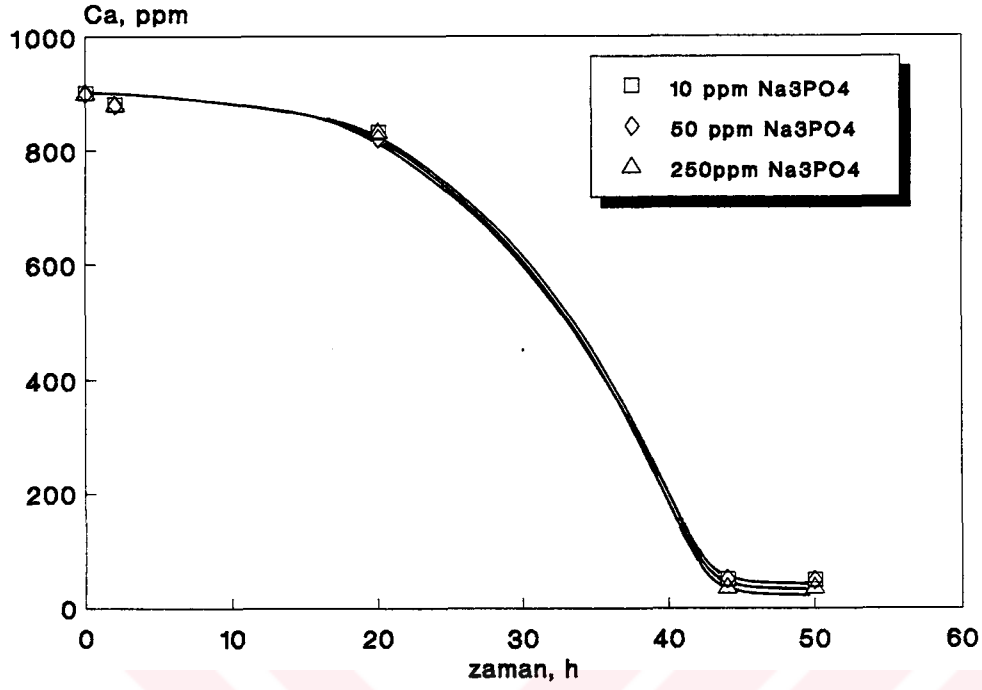
4.3.2. Sodyum Fosfat ve Sodyum Oleat'ın Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum İyonunun Giderilmesine Etkisi

Bu bölümde yapılan deneylerde, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilerde kalsiyumun en yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle, sadece %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konsantrasyonu seçilmiştir. Bu çözeltiye, önce 900 ppm kalsiyum olacak şekilde kalsiyum klorür, daha sonra da ayrı ayrı 10, 50, 250 ppm Na_3PO_4 , 1000 ve 5000 ppm sodyum oleat ilave edilmiştir. Bu deneylerden elde edilen kalsiyum iyonu konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi, Şekil 4-41 ve 4-42'de görülmektedir. Bu iki şekilde de görüldüğü gibi, başlangıçta 900 ppm olan kalsiyum iyonu konsantrasyonu zamanla aynı eğilimi göstererek çökmektedir.

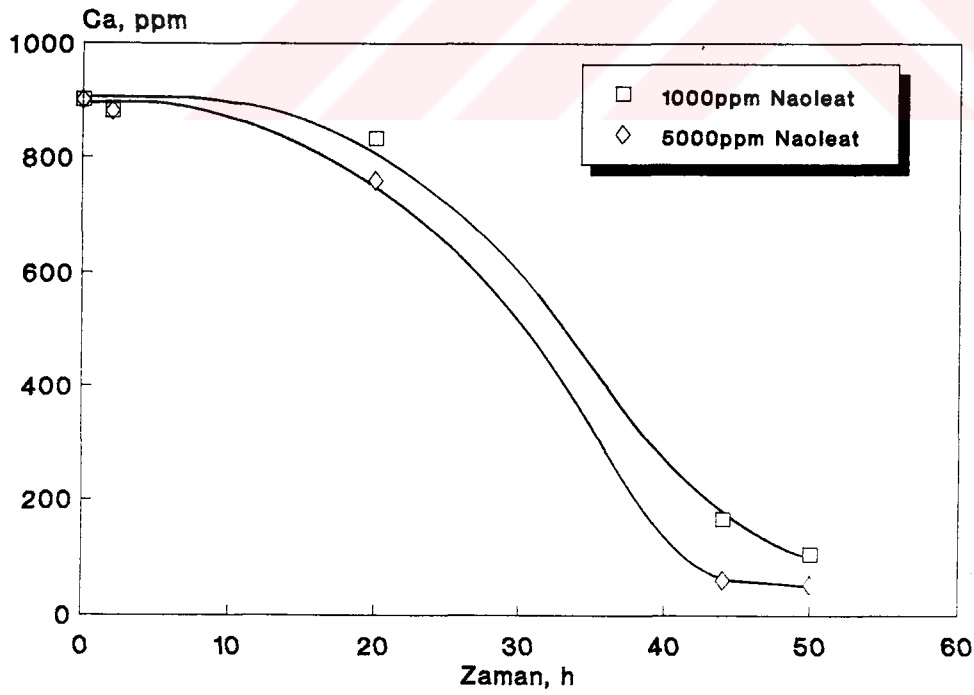


Şekil 4-40 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Sodyum Florür Varlığında Çözeltideki Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

Buradan da, çözeltideki kalsiyum iyonlarının ortama ilave edilen anyonlarla bileşik oluşturarak çöktüğünü söylemek oldukça zordur. Ancak, ortamdaki kalsiyum iyonu azalmasının, her üç iyon varlığında da probertit çökmesiyle gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4-41 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Sodyum Fosfat Varlığında Çözeltideki Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

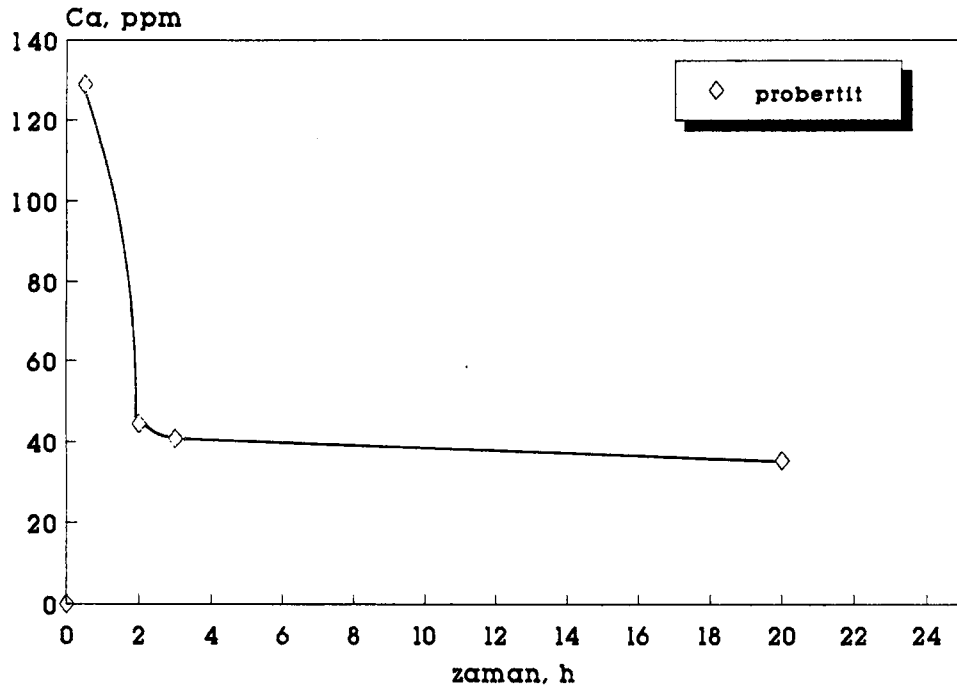


Şekil 4-42 92°C'de, %30 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide Sodyum Oleat Varlığında Çözeltideki Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

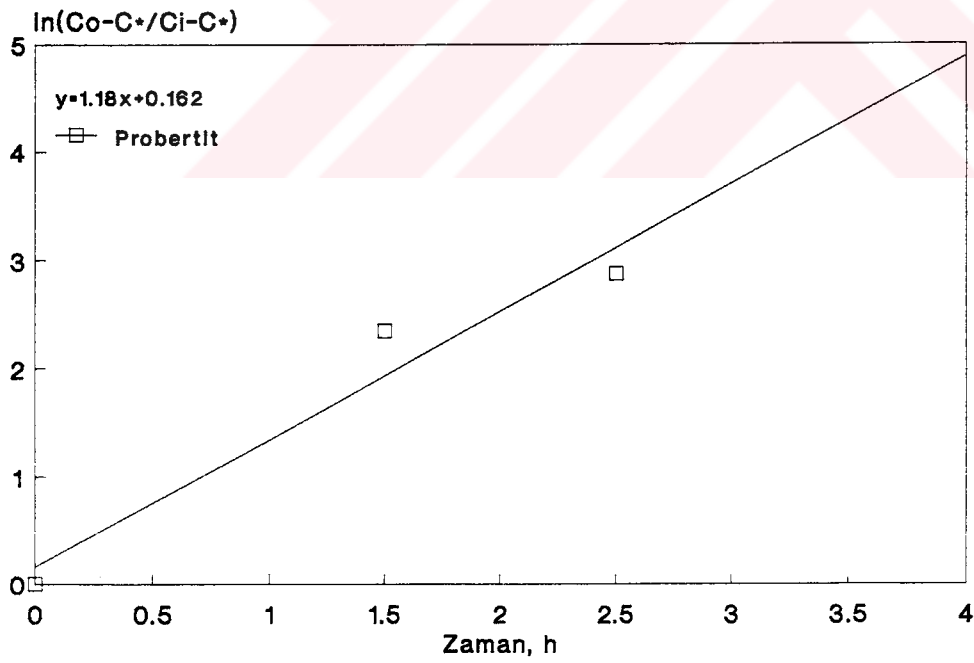
4.4. Probertitin Boraks Çözeltisindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi

Şimdiye kadar yapılan deneylerde, boraks çözeltilerinde mevcut kalsiyum iyonlarının değişik kalsiyum bileşikleri halinde çöktürülme olanakları araştırılmıştır. Ancak, bu çalışmalardan, çözeltideki kalsiyum iyonlarının genellikle probertit halinde çöktüğü sonucu elde edilmiştir. En yüksek kalsiyum iyonu çözünürlüğü %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde gerçekleştiğinden dolayı, probertitin bu konsantrasyondaki çözeltide belli bir çözünürlüğe sahip olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla, 92°C 'da %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltinin 0,2 litresine, 5 gram probertit ilave edilmiş ve çözeltideki kalsiyum iyonu değişimi incelenmiştir. Şekil 4-43'den de görüleceği gibi, probertitin çözünmesiyle çözeltiye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonu 130 ppm'e yükselmekte ve sonra hızla çökerek 35 ppm seviyesinde sabit kalmaktadır. Bu değeri probertitin %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltideki denge konsantrasyonu olarak kabul etmek mümkündür. Probertitli ortamda kalsiyum iyonu konsantrasyonunun 130 ppm'e çıkması komplekslenme etkisiyle açıklanabilir. Gerçekte benzer yapıdaki üleksitte aynı koşullardaki komplekslenme konsantrasyonu aynı seviyededir. Şekil 4-43, ortamdaki probertit katı yüzey varlığının, çok düşük kalsiyum konsantrasyonlarında bile çökmeyi hızla sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar Şekil 4-5 ile kıyaslanırsa, 130 ppm kalsiyum iyonu içeren çözeltilerde, kalsiyum karbonat, dolomit, üleksit ve kolemanitin aynı etkiyi sağlamadığı açıkça görülür. Ancak, probertit de diğer minerallere benzer olarak önce aşırı doymun hale gelmiş, çökme sonra başlamıştır.

Şekil 4-12'ye benzer probertitin çökme hızı değerlendirmesi yapılsa, Şekil 4-44'ten görüldüğü gibi, çökme hızı sabitini veren eğimin, Tablo 4-1'deki değerlerin çok üstünde olduğu görülür. Bu sonuç boraks çözeltilerindeki kalsiyum iyonunun çöktürülmesinde, probertit yüzeyinin gerekliliğini göstermektedir. Probertit, metastabil olarak çözünmüş durumda kalan kalsiyum iyonunun probertit halinde çökmesi için, aşırı kristalli görevi görmektedir.



Şekil 4-43 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide Probertit Çözünürlüğü.



Şekil 4-44 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Probertit Çökme Hızı.

4.4.1. Probertit, Uleksit ve Sodyum Florür'ün Boraks Çözeltisindeki Kalsiyum İyonunun Giderilmesine Etkisi

Bu bölümdeki deneylerle, boraks çözeltilerindeki kalsiyum iyonunun, probertit aşısı kristalleri varlığında düşük konsantrasyonlarda dahi hızla çöktüğü gösterilmiştir. Probertit ($\text{Na} \cdot \text{CaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) minerali, uleksit ($\text{Na} \cdot \text{CaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) mineralinden kimyasal yapı bakımından sadece kristal suyu açısından farklıdır. Benzer etkinin yüksek kalsiyumlu çözeltilerde uleksit mineralince de sağlanıp sağlanmadığını araştırmak için, karşılaştırmalı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde, 90°C 'de, %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilere 790 ppm kalsiyum olacak şekilde kalsiyum klorür ilave edilmiş ve ortama, %3.5 katı olacak şekilde, uleksit ve probertit mineralleri 100 ppm NaF katkılı ve katkısız olarak eklenmiştir. Deneyler sırasında elde edilen, çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonu değişimi, Şekil 4-45'te gösterilmiştir. Bu deneylere, mukayese unsuru olarak, hiç bir ek katkısı olmayan deney sonuçları da eklenmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, yüksek kalsiyum içerikli boraks çözeltilerinde uleksit de probertit gibi çökmeyi hızlandırmaktadır. Ancak, sodyum florür katkısının ek bir etkisi görülmemektedir. Probertitin uleksitten farkı, çözeltide kalan kalsiyum konsantrasyonunun daha düşük olmasıdır.

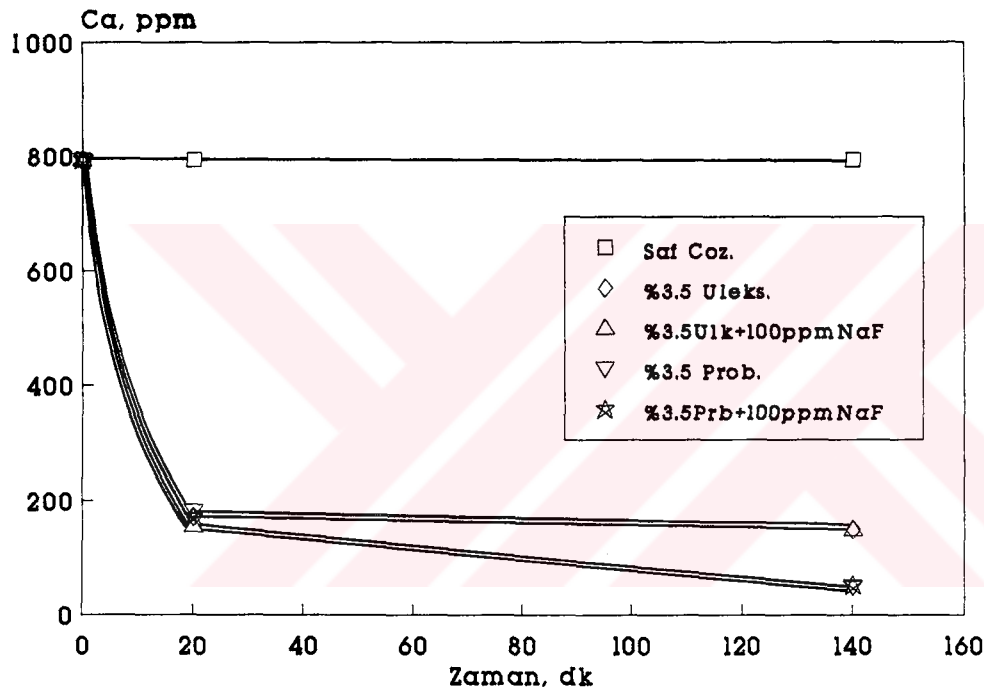
4.4.2. Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum ve Magnezyumu Gidermede, Probertit ve Diamonyum Fosfatın Etkisinin İncelenmesi

Boraks çözeltilerindeki kalsiyum iyonunu gidermenin değişik yolları aranırken göz önünde bulundurulması gereken hususlardan birinde endüstriyel üretimdeki boraks çözeltilerinde kalsiyum iyonunun yanında magnezyum iyonunun varlığının kaçınılmaz olduğudur.

Çözeltideki magnezyum iyonunu gidermenin muhtemel yolu, magnezyumun diamonyum fosfat ile magnezyum amonyum fosfat halinde çöktürülmesidir. Böyle bir çöktürme yöntemi, amonyaklı ortamda magnezyumun

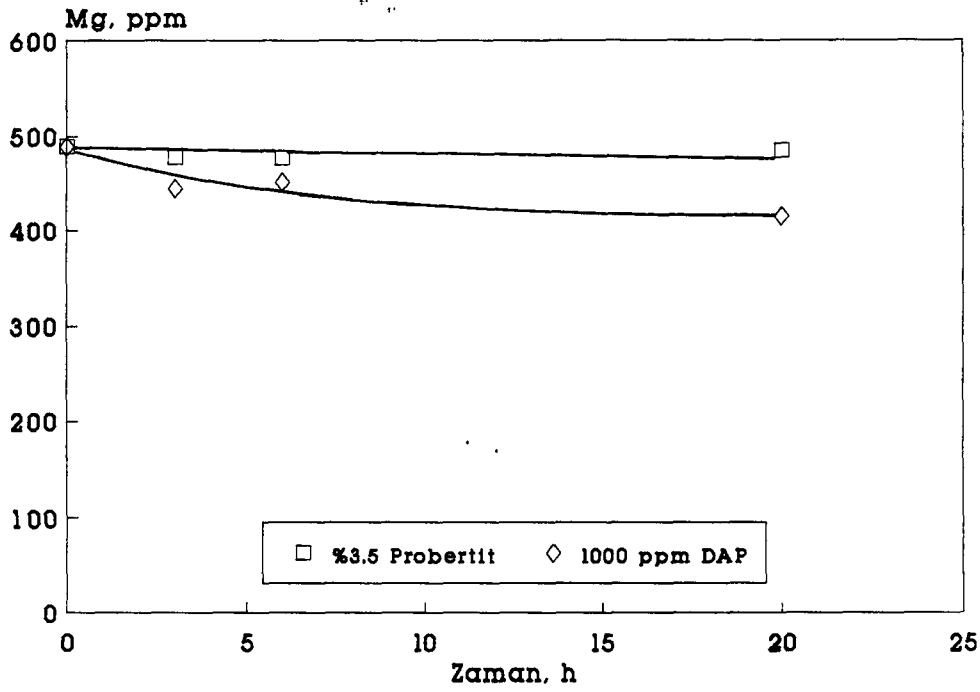
gravimetrik tayininde analitik yöntem olarak kullanılmaktadır [34].

Magnezyumun çöktürülerek uzaklaştırılma imkanının araştırılması ve kalsiyumun probertit halinde çökmesi sırasında magnezyumun davranışının incelenmesi için, %28'lik boraks çözeltilerine 790 ppm kalsiyum ve 490 ppm magnezyum ilave edilmiş ve bu çözeltilere %3.5 katı olacak şekilde probertit ve 1000 ppm $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ilave edilmiştir. Şekil 4-46, belirtilen ortamdaki magnezyum iyonunun davranışını, Şekil 4-47 ise, aynı şartlarda kalsiyum iyonunun davranışını göstermektedir.

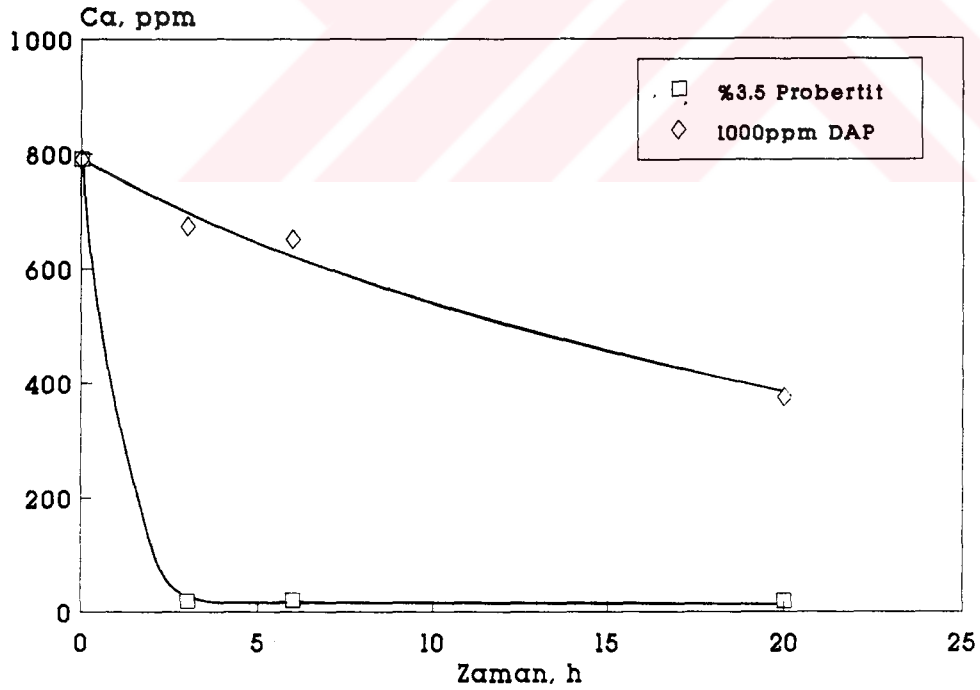


Şekil 4-45 90°C'de, %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide, Sodyum Florür, Uleksit, Probertit Varlığında, Kalsiyum iyonunun Zamanla Değişimi.

Elde edilen sonuçlara göre, ortamda probertit varlığı, magnezyum iyonuna herhangi bir etki yapmamaktadır. Diamonyum fosfat ise, magnezyum iyonu konsantrasyonunda çok az da olsa bir azaltma etkisine sahiptir. Buna karşılık probertit, kalsiyum iyonu ile beklenen davranışı verirken, diamonyum fosfat varlığındaki kalsiyum azalması, probertitin kendi kendine çökmesinden farklı bir davranış değildir.



Şekil 4-46 90°C'de, %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide 790 ppm Kalsiyum ve 490 ppm Magnezyum Varlığında Magnezyum İyonu Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-47 90°C'de, %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide 790 ppm Kalsiyum ve 490 ppm Magnezyum Varlığında, Kalsiyum İyonu Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.

4.5. Tinkal Konsantresinden Hazırlanan Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Davranışı

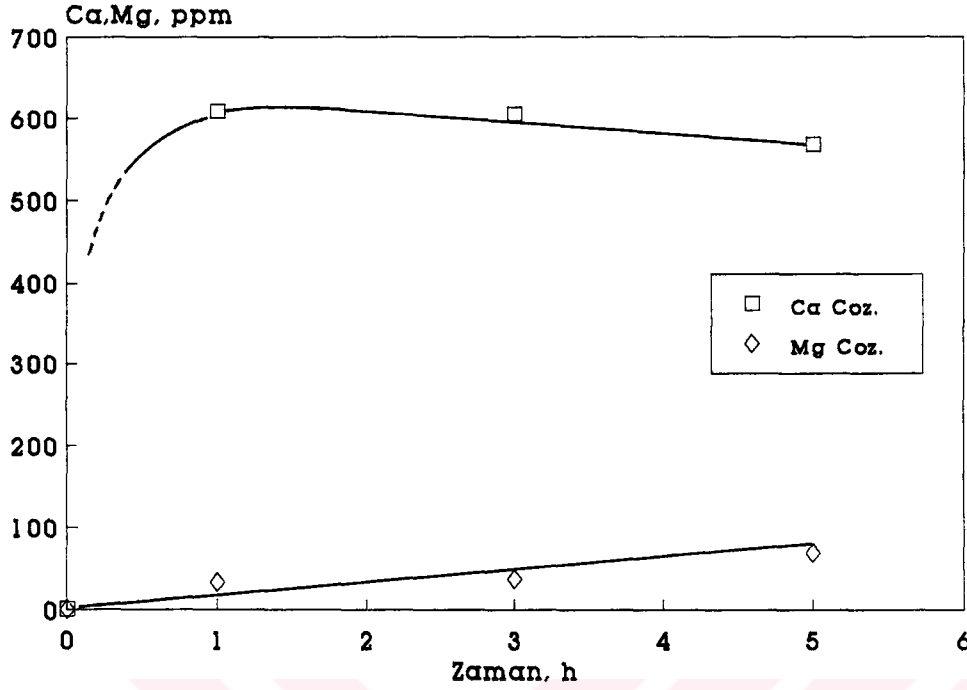
Şimdiye kadar yapılan deneylerde, ortama, ya sentetik olarak kalsiyum ve magnezyum iyonu; ya da belirli bir kil cinsi ilave edilmiştir.

Tinkal minerali ise tüm komponentleri içeren yapıda olup, ayrıca, farklı cinsten maddeler de (örneğin hümkik asit) içermektedir. Tinkal minerali kullanılması durumunda önceki deneylerden farklılık olup olmadığını araştırmak için, benzer deneyler tinkal konsantresiyle yürütülmüştür.

Öğütülen konsantreden yaklaşık %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltiler hazırlanmış ve termostatlı çalkalayıcıda 1, 3 ve 5 saat sürelerle çözmeye bırakılmıştır. Bu süreler sonunda, her üç süspansiyon da Cyanamid firmasına ait poliakrilamid bazlı, anyonik bir flokülan olan A 110 ile floküle edilmiş ve daha sonra, çözeltide kalsiyum ve magnezyum analizleri yapılarak, çözme süresinin çözeltiliye geçen kalsiyum ve magnezyum iyonu konsantrasyonuna bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4-48 de görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, çözeltiliye geçen kalsiyum iyonu, 1 saatlik çözme süresi içinde maksimum değerine ulaşmakta, daha sonra ise önceki sonuçlara benzer bir şekilde probertit oluşumu ile azalmaya başlamaktadır. Çözeltide mevcut magnezyum iyonu ise, çökme eğilimi göstermeyip probertit çökmesi sırasında hafifçe bir artış göstermektedir.

4.5.1. Tinkal Konsantresinden Hazırlanan Çözeltide, Kalsiyum İyonunun Probertit ile Giderilmesi

Şimdiye kadar yapılan deneyler, 90-95°C'lerde, yaklaşık %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilerde çözeltiliye geçen maksimum kalsiyum iyonu



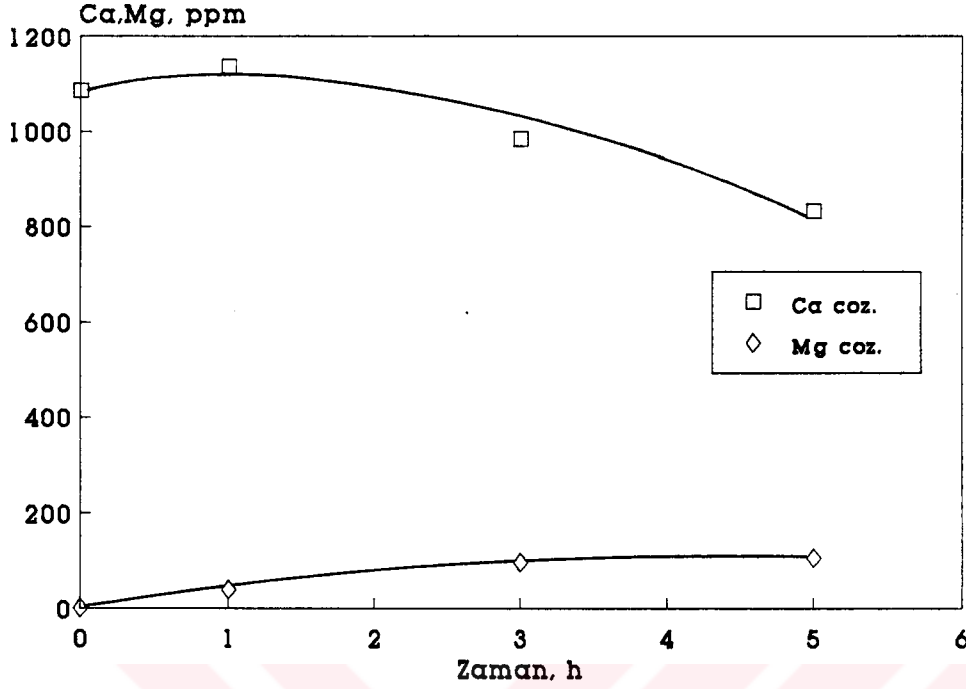
Şekil 4-48 90°C'de, Tinkal Konsantresinden Hazırlanan Boraks Çözeltilerindeki Kalsiyum ve Magnezyum iyonunun Çözme Süresine Bağlı Olarak Değişimi.

konsantrasyonunun 1000-1200 ppm arasında olabileceğini göstermiştir. Bu miktarın başlangıçta çözeltiye konup, konsantre çözöldüğünde kalsiyum ve magnezyum davranışını görmek için bir seri deney yürütölmüşdür. Bunun için, çözme kademesinde çözeltide 1080 ppm kalsiyum iyonu olacak şekilde kalsiyum florür ilave edilmiş, öncekine benzer olarak 1, 3 ve 5 saat sürelerle çözme işlemi yürütölmüş ve daha sonra suda çözünmeyen maddeler floküle edilerek ortamdan dekantasyonla uzaklaştırılmıştır. Şekil 4-49 deney sonuçlarını göstermektedir.

Bu sonuçlara göre ortamda mevcut olan kalsiyum iyonu, kalsiyumun çözünmesini engellemiş, ancak çok az miktarda kalsiyum ve magnezyum çözeltiye geçmiştir.

Ortamda çok fazla kalsiyum olması, berrak çözeltiden probertit çökmesini, beklendiği kadar hızlandırmamıştır.

Patenti alınan bir çalışmada [10], boraks çözeltilerindeki



Şekil 4-49 90°C'de 1080 ppm Kalsiyum Varlığında, Tinkal, Konsantresinden Hazırlanan Çözeltide Kalsiyum ve Magnezyum İyonunun Zamanla Değişimi.

kalsiyum iyonunu 15 dakika içinde gidermek için %5-%15 oranında probertit katılmasını önermektedir. Ancak bu denli yüksek katı madde içerikli çözeltinin daha sonraki kademedeki filtrasyonla berraklaştırılması, oluşan kek direncinin çok yüksek oluşu nedeniyle pratik değildir. Endüstriyel olarak uygulanabilecek bir proseste, katı madde içeriğinin mümkün olduğunca düşürülmesi avantaj yaratmaktadır. Şekil 4-47'den görülebileceği gibi, %3.5 probertit içeren ortamda çökme süresini arttırmak suretiyle aynı etkiyi sağlamak mümkündür. Gerçekte, %3.5 probertit içerikli çözeltiyi filtre etmek bile son derece zordur.

Aşı kristali olarak kullanılan probertit oranını düşürmek için, tinkal konsantresinden hazırlanan ve bazıları kalsiyumklorür katkısıyla kalsiyum içeriği özellikle arttırılmış çözeltilere %0.5-%1 probertit ilave edilerek çökme incelenmiştir.

Bu deneylerde, çözeltideki başlangıç kalsiyum iyonu

konsantrasyonunun ve probertit katkı oranının, iki saat sonraki etkileri incelemiştir. Tablo 4-5 deney sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 4-5 Kalsiyum Katkılı Ortamda, Tinkal Konsantresindeki Kalsiyum ve Magnezyum İyonunun Probertitli Ortamdaki Davranımı.

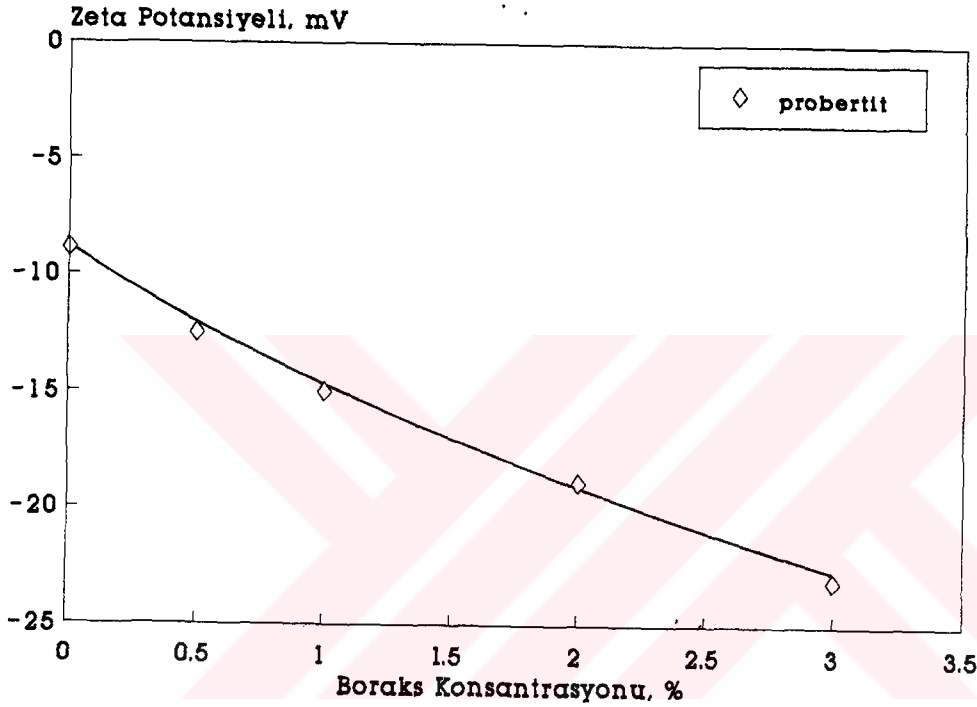
Çözeltinin Başlangıç Konsantrasyonu ppm		Probertit Katkı Oranı %	Çözeltinin 2 Saat Sonundaki Konsantrasyonu ppm	
Ca	Mg		Ca	Mg
567	60	1	0	92
1137	39	1	0	92
983	96	0.5	454	94

Bu deneylerdeki çözeltiler, tinkal konsantresinin çözünmesiyle ele geçen süspansiyonun floküle edilmesi ve dekantasyonla ayrılmasıyla elde edilmiştir. Bu nedenle ortamda çok az da olsa kil mineralleri mevcuttur. Deneyler sırasında çözeltideki magnezyum iyonundaki artış, çok düşük kalsiyumlu ortamda kil minerallerinden çözeltiye magnezyum iyonu geçtiğini göstermektedir. Çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu, %1'lik probertit katkısıyla, başlangıç konsantrasyonundan bağımsız bir şekilde pratik olarak sıfır değerine düşmüştür. %0.5 probertit katkısında ise çökme hızı azalmıştır.

4.6. Farklı Boraks Konsantrasyonlarına Sahip Çözeltilerde Probertitin Yüzey Yükünün İncelenmesi

Şimdiye kadar yapılan deneylerde, %28-30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltilerdeki kalsiyum iyonu konsantrasyonu probertitçe oldukça aşırı doymun seviyelerde olmasına rağmen, kendi kendine çökme hızının çok yavaş olduğu ve çökmeyi sağlamak için ortama fazla miktarda probertit aşırı kristallerinin konulması, gerektiği görülmüştür. Olayın fiziksel temellerini açıklayabilmek için, probertitin değişik boraks içerikli çözeltilerdeki yüzey sarjları ölçülmüştür. Şekil 4-50, boraks çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak probertitin zeta potansiyeli ölçümünü göstermektedir. %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilerden daha konsantre çözeltilerde iletkenliğin aşırı derecede yükselmesi nedeniyle,

zeta potansiyeli ölçümleri yapılamamaktadır. Çözünmüş madde konsantrasyonunun artışının katı yüzey üzerindeki elektriksel çift tabakanın bastırılmasına neden olduğu bilinmekle birlikte, daha yüksek boraks içerikli çözeltilerde zeta potansiyeli değişiminin benzer yönde olacağı veya sabitleneceği kabul edilebilir. Şekil 4-50, probertitin yüzey yükünün negatif olduğunu ve çözeltideki boraks konsantrasyonunun artışıyla giderek daha negatif değer aldığını göstermektedir.



Şekil 4-50 Probertitin Zeta Potansiyelinin, Boraks Konsantrasyonu ile Değişimi.

Probertitin sulu ortamda negatif yüzey yüküne sahip olması, probertitin yüzey yükünü belirleyen iyonların borat iyonları olabileceğini göstermektedir. Boraks konsantrasyonuna bağlı olarak ortamdaki borat iyonları konsantrasyonu artacağından, probertitin yüzey yükünün daha da negatif olması beklenen bir sonuçtur.

Şekil 4-50 yardımıyla, kalsiyum içerikli boraks çözeltilerinden probertit çökme mekanizması için, aşağıdaki teori geliştirilmiştir.

Probertit çökmesi için, önce kritik nükle denilen termodinamik olarak büyüme olasılığı olan belirli büyüklükteki nükleilerin

oluşması ilk adımdır. Kritik nüklei boyutuna erişilebilmesi için ise, embriyo denilen kritik nüklei boyutundan daha küçük boyuttaki parçacıkların birbiriyle çarpışarak birleşmesi gereklidir. Çok düşük partikül boyutlarında spesifik yüzey alanının çok büyük olması, yüzey şarj etkisini iyice belirgin hale sokmaktadır. Bu nedenle, benzer yüzey yüküne sahip olan embriyoların bir araya gelme olasılığı çok düşüktür. Bunun sonucu olarak, probertitin yaklaşık 1000 ppm seviyesinde kalsiyum iyonu içeren çözeltilerden kendi kendine çökmesi çok yavaştır. Yüksek oranda probertit aşısı kristalleri varlığında ise, bu olasılık arttırılmakta ve çökme hızlanmaktadır. Gerçekten bu teori geçerli ise, oluşan probertitin yüzey yükünün nötralize edilmesi çökmeyi hızlandıracaktır. Probertit yüzey yükünün değiştirilmesi yoluyla, probertit aşısı kristali bulunmayan ortamda veya hiç değilse çok düşük seviyelerdeki probertit aşısı kristali varlığında çökmeyi hızlandırmak ve endüstriyel olarak çok daha iyi uygulanabilecek bir yöntem geliştirmek mümkün olacaktır.

4.6.1. Sodyum Florür'ün Probertit Yüzey Yüküne Etkisi

Bölüm 4.1'de yapılan deneylerde, tinkal cevherindeki minerallerin yüzeyine etki etmek amacıyla sodyum florür katkısı ile çalışılmıştır. Sodyum florür katkısının probertit yüzey yüküne etki edip etmediğini araştırmak için, probertitin %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltilerdeki yüzey yükü, sodyum florür katkılı ortamda incelenmiştir. Tablo 4-6 deney sonuçlarını göstermektedir. Tablodan görüleceği gibi, sodyum florür katkısının probertit yüzey yüküne herhangi bir etkisi yoktur.

Tablo 4-6 %3 Boraks İçeren Çözeltilerdeki Probertit Yüzey Yüküne Sodyum Florür'ün Etkisi

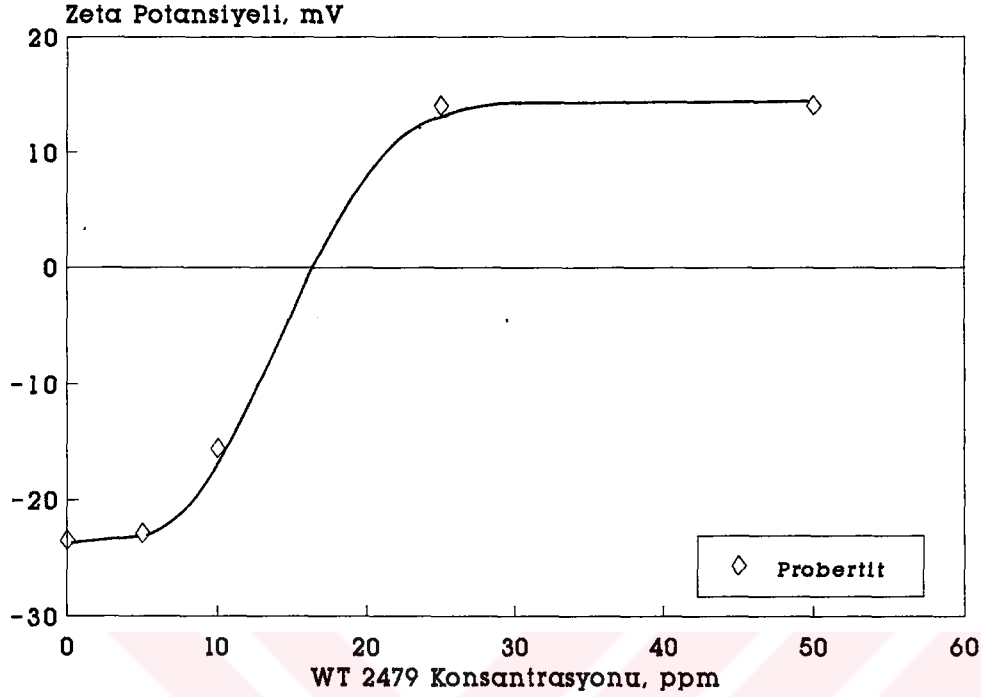
İlave Edilen Sodyum Florür (ppm)	Zeta Potansiyeli (mV)
0	-23.5
100	-21.4
500	-24.0
1000	-24.0

4.6.2. Boraks Çözeltisindeki Probertitin Yüzey Yüküne Polielektrolitlerin Etkisi

Bu bölümde, probertitin yüzey yükünü nötralize edebilmek için, non-iyonik ve değişik şarjlı katyonik polielektrolitler denenmiştir. Bu amaçla, %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltielerde polielektrolit katkısıyla probertitin zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Tinkal cevherinden gelebilecek diğer safsızlıkların etkisinin de göz önünde tutulması gerektiğinden, %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisi tinkal konsantrasyonundan sıcakta çözme, A 110 flokülantı ile flokülasyon ve 20°C 'ye soğutma yoluyla elde edilmiştir. Tablo 4-3 ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Tablo 4-5'ten görüleceği gibi, non-iyonik yapıdaki polielektrolit, deney hataları içerisinde zeta potansiyeline etki etmezken, katyonik flokülantlar yüzey şarjını nötralize edebilmekte ve tam ters şarj verebilmektedir. Şekil 4-51, yaklaşık olarak %80 katyoniklik derecesine sahip WT 2479 polielektrolitinin konsantrasyonuna bağlı olarak probertit yüzey şarjındaki değişimleri göstermektedir. WT 2479 polielektroliti, polielektrolit bazlı heteropolimer olup, poliakrilamid gruplarının, sıcaklığa ve boraks konsantrasyonuna bağlı olarak hidroliz olması ve anyonik yapı oluşması nedeniyle katyonik şarjını giderek kaybetmesi mümkündür [13]. Buna karşılık, polidialildiamonyumklorür (DADMAC) yapısındaki Cat Floc TL polielektroliti kalevi ortamdan etkilenmemekte ve çok daha düşük konsantrasyonlarda yüzey şarjını değiştirebilmektedir. WT 2479 flokülantı, çok yüksek molekül ağırlıklı olup, boraks çözeltilerinde viskozite artışına neden olmaktadır. Viskozite artışı boraks kristalizasyonu sırasında difüzyon olayını etkilediği için, kristal büyüme hızında düşmelere neden olmaktadır. Buna karşılık Cat Floc TL, düşük molekül ağırlıklı olup, boraks çözeltilerinde, kullanılan konsantrasyonlarda hissedilebilir bir viskozite artışına neden olmamaktadır. Bu nedenle probertitin yüzey şarjı nötralizasyonu için, Cat Floc TL tercih edilmiştir.

Tablo 4-3 Polielektrolitlerin %3 Na₂B₄O₇ Çözeltisindeki Probertitin Yüzey Şarjına Etkisi

Kullanılan Polielektrolitin Ticari Adı	Üretici Firma	Polielektrolitin Şarj Cinsi	Kullanılan Polielektrolitin Konsantrasyonu (ppm)	Zeta Potansiyeli (mV)
-	-	-	0	-23.5
WT 2479	Calgon	Kuvvetli kationik	5	-22.9
WT 2479	Calgon	Kuvvetli kationik	10	-15.6
WT 2479	Calgon	Kuvvetli kationik	25	+14.0
WT 2479	Calgon	Kuvvetli kationik	50	+14.0
Cat Floc TL	Calgon	%100 Kationik	10	+16.4
Süper Floc				
N 100	Cynamid	Non-iyonik	10	-27.0
N 100	Cynamid	Non-iyonik	25	-27.0

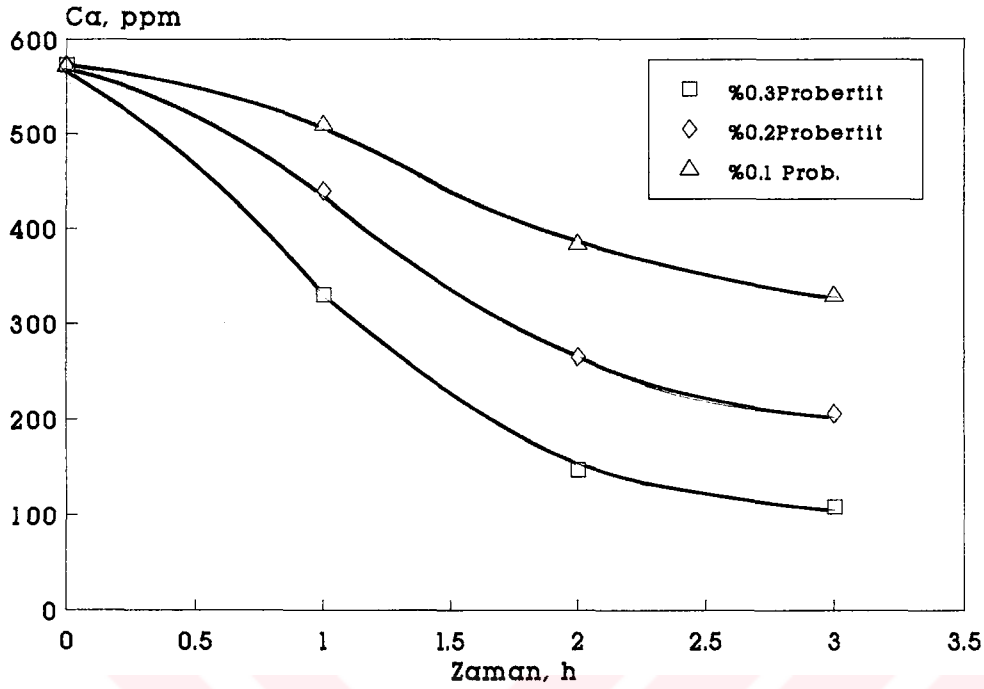


Şekil 4-51 %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli Çözeltilerde Probertit Yüzey Şarjının WT 2479 Polielektrolit Konsantrasyonu ile Değişimi.

4.6.3. Boraks Çözeltisinden Kalsiyum İyonu Giderilmesinde Cat Floc TL Polielektrolitinin Etkisi

Tinkal konsantresinden bir saatlik çözme sonucu hazırlanıp, A 110 flokülanı ile floküle edildikten sonra dekantasyonla ayrılan %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli çözeltiden 0,2 litrelik numuneler hazırlanmış ve bu numunelerdeki kalsiyum, değişik miktarlarda probertit ve polielektrolit varlığında çöktürülmüştür. Şekil 4-52, flokülan katkısız ortamda, değişik probertit katkı oranlarında çözeltiden kalsiyum giderilmesini göstermektedir. Bu şekilden, probertit katkı oranının artışıyla çökme hızının arttığı açıkça görülmektedir. Şekil 4-53 ve 4-54, benzer deneylerin, 5, 10, 25 ppm Cat Floc TL varlığındaki sonuçlarını göstermektedir.

Deney sonuçlarına göre, 5 ppm üzerindeki polielektrolit katkısının pratik yararı olmadığı söylenebilir. Buna karşılık,

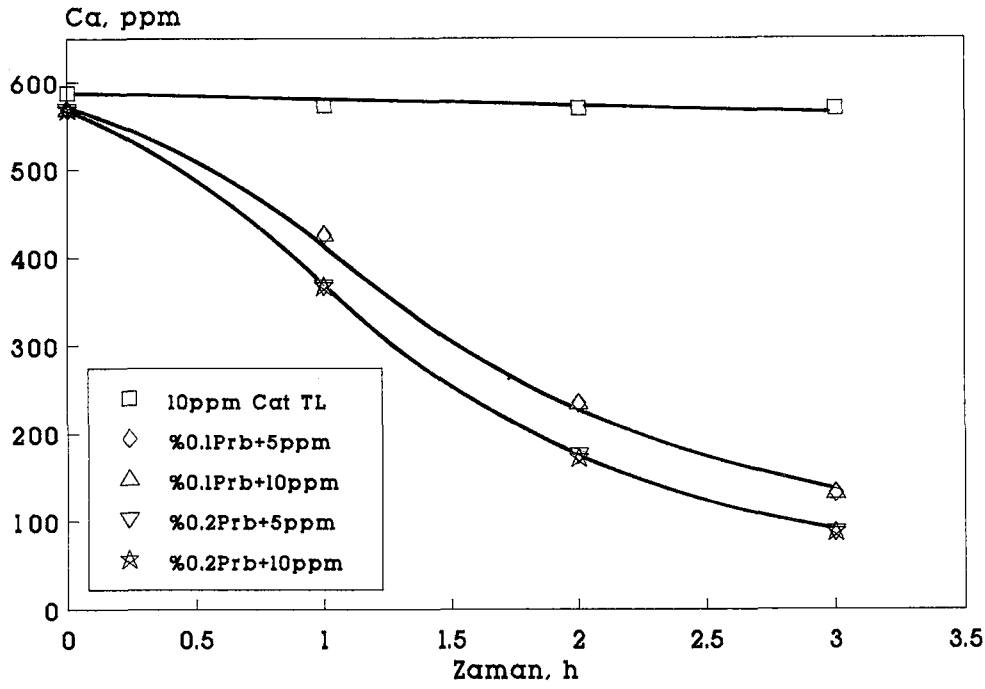


Şekil 4-52 90°C'de, %28 Na₂B₄O₇ içeren Çözeltide, Probertit Varlığında, Çözeltideki Kalsiyum İyonu Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.

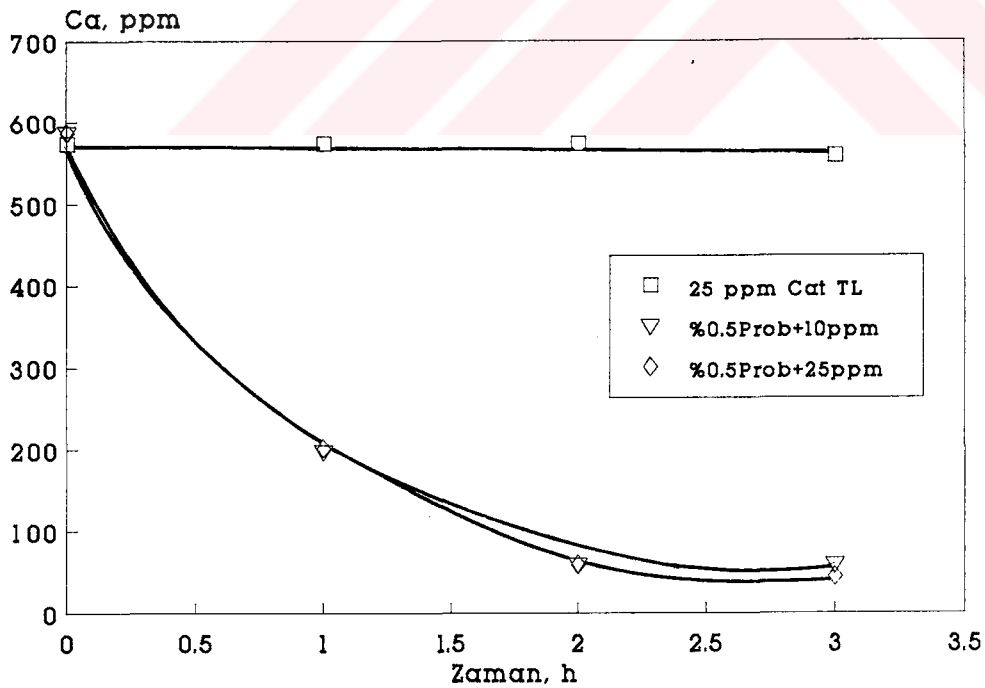
polielektrolit katkılı ve katkısız deney sonuçlarının kıyaslanmasından, polielektrolitin, probertit çökme hızını oldukça arttırdığı sonucuna varılmıştır.

200 ppm'in altında kalsiyum konsantrasyonu içeren %28 Na₂B₄O₇ içerikli çözeltilerden boraks pentahidrat kristalizasyonunda, probertit çökmesinin olmadığı, daha önceki bir çalışmada [13] gösterilmiştir. Bu sonuç gözönüne alınırsa, %0.2 probertit ve 5 ppm Cat Floc TL katkısıyla 2 saatte bu değere ulaşmak mümkündür. Aynı sonuca %0.5 probertit ve 5-10 ppm Cat Floc TL ile 1 saatte erişilebilmektedir. Polielektrolit katkısı, probertit varlığında çözeltiden probertit çökme hızını yaklaşık iki kat arttırmaktadır. Sadece polielektrolit katkısının probertit çökme hızına etki etmemesi, büyümeye elverişli kritik nükle çapına erişilemediği şeklinde yorumlanabilir.

Tüm bu deney sonuçları, probertit çökmesindeki en önemli faktörün yüzey şarjı olduğu hakkındaki varsayımın doğru olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4-53 90°C'de, %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide Probertit ve Cat Floc TL Varlığında, Çözeltideki Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.



Şekil 4-54 90°C'de, %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren Çözeltide Probertit ve Cat Floc TL Varlığında, Çözeltideki Kalsiyum İyonunun Zamanla Değişimi.

BÖLÜM 5. BORAKS PENTAHİDRAT KRİSTALİZASYONUNA SAFSIZLIKLARIN ETKİSİ VE ÜRÜNDEKİ DAĞILIMI

Şimdiye kadar yapılan deneylerde %28-30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren ve boraks pentahidrat üretiminde kullanılan çözeltilerdeki en önemli safsızlıkların kalsiyum ve silis olduğu tespit edilmiştir. Bu safsızlıkların kristalizör besleme çözeltisinde değişik konsantrasyonlarda mevcudiyetinin kristal büyüme ve nükleasyon kinetiğine ve dolayısıyla ürünün partikül boyut dağılımına ne şekilde etki edeceği, değişik partikül boyutlarında bu safsızlıkların ne şekilde dağılacığı incelenmiştir.

Deneyler teorik bölümde açıklanan iki litre aktif hacimli MSMPR tipi bir kristalizörde gerçekleştirilmiştir.

5.1. Boraks Pentahidrat Kristalizasyonuna Kalsiyumun Etkisi

İki litre aktif hacimli MSMPR kristalizörün de yaklaşık %23.5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren besleme çözeltileri kullanılarak bir saat bekleme süreli sürekli kristalizasyon, deneyleri yapılmıştır.

Besleme çözeltileri olarak, saf çözelti, 102 ppm, 440 ppm ve 1250 ppm kalsiyum içerikli çözeltiler kullanılmıştır.

Boraks pentahidrat kristalizasyonu sonucunda ele geçen kristaller 66°C 'de çözelti ile temas halinde olduğu için kristaller üzerine yapışan ana çözelti, ölçülen süspansiyon yoğunluğunda önemli değişiklikler yapabilmektedir. Süspansiyon yoğunluklarındaki hataları önleyebilmek için besleme çözeltisinin ve kristalizasyon ana çözeltisinin $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikleri analitik olarak tespit edilmiş ve süspansiyon yoğunluğu kütle dengesinden hesaplanmıştır. Tablo 5-1 besleme çözeltileri ve ana çözeltilerin bileşimlerini ve hesaplanan süspansiyon yoğunluklarını göstermektedir.

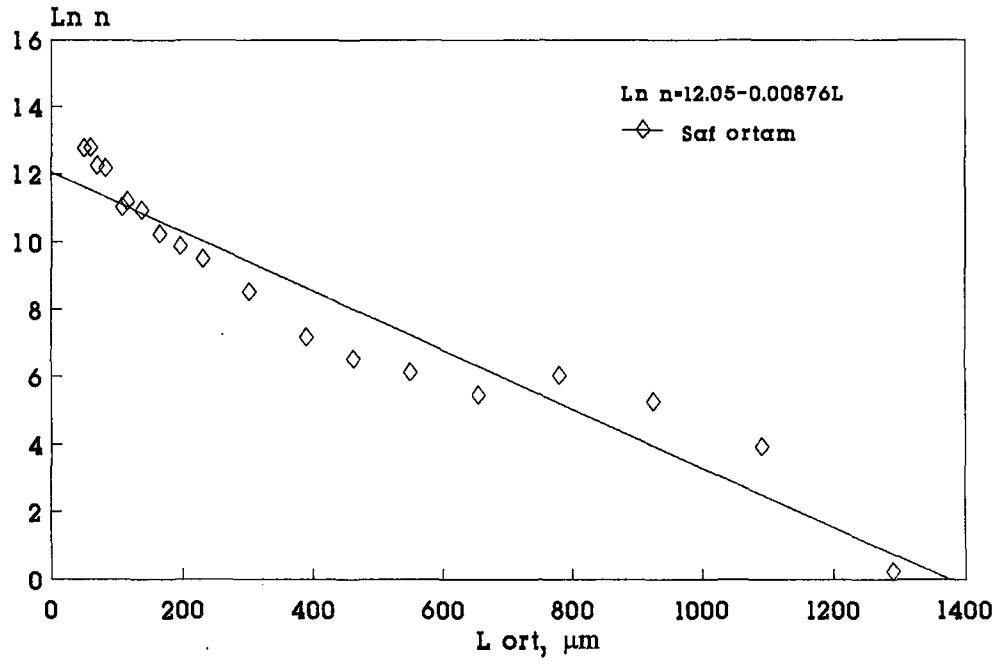
Tablo 5-1 Kalsiyum Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyon Şartları.

Besleme çözeltisi kalsiyum konsan- trasyonu ppm	Besleme çözeltisi konsantrasyonu g Na ₂ B ₄ O ₇ /100 g d.ç.	Ana çözelti konsantras- yonu g Na ₂ B ₄ O ₇ /100 g d.ç.	Süspansiyon yoğun- g kristal/l berrak çözelti
0	23.44	18.80	116.17
102	23.48	18.42	126.46
440	23.51	18.62	122.40
1250	23.54	18.18	132.15

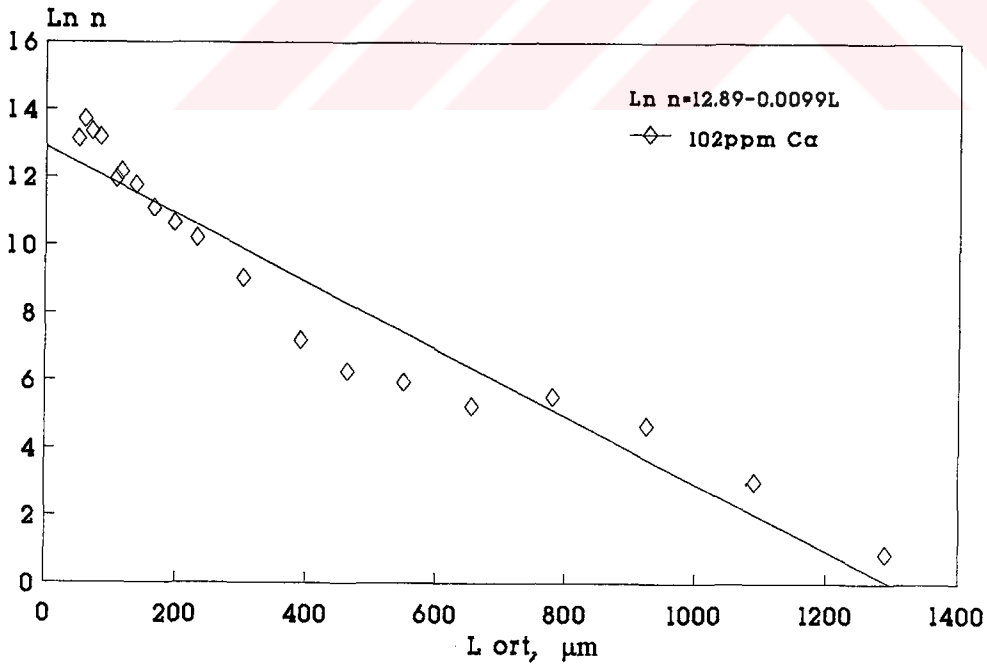
Şekil 5-1, 5-2, 5-3 ve 5-4 elde edilen kristallerin partikül dağılımının sayı yoğunluğu teorisine göre değerlendirme sonuçlarını göstermektedir. Bu şekillerdeki eğriliklerden Mc Cabe'in ΔL kanununun bu sistem için geçerli olmadığı ve büyümenin partikül boyutuna bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç daha önceki bir çalışmada da saf ortam için gösterilmiştir [35]. Kalsiyum iyonu etkisinin olup olmadığını söyleyebilmek için deneysel noktalardan geçen en uygun doğrular çizilmiştir. Bu doğruların eğimlerinin ve kayımlarının karşılaştırılmasında 440 ppm kalsiyum varlığına kadar eğimin giderek arttığı, daha sonra ise 1250 ppm'e kadar herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu doğruların eğimlerinin $-1/G_T$ 'ya eşit olduğu gözönüne alınırsa kalsiyum iyonunun boraks pentahidrat kristallerinin büyüme hızını düşürdüğü sonucu ortaya çıkar. Tablo 5-2 bu doğrulara göre tespit edilen etkin büyüme ve nükleasyon hızlarını göstermektedir. Bu sonuçlar çözeltideki kalsiyum iyonu varlığının nükleasyon hızını arttırdığını göstermektedir.

Tablo 5-2 Boraks Pentahidratın Kalsiyum İyonu Varlığında Etkin Büyüme ve Nükleasyon Hızları.

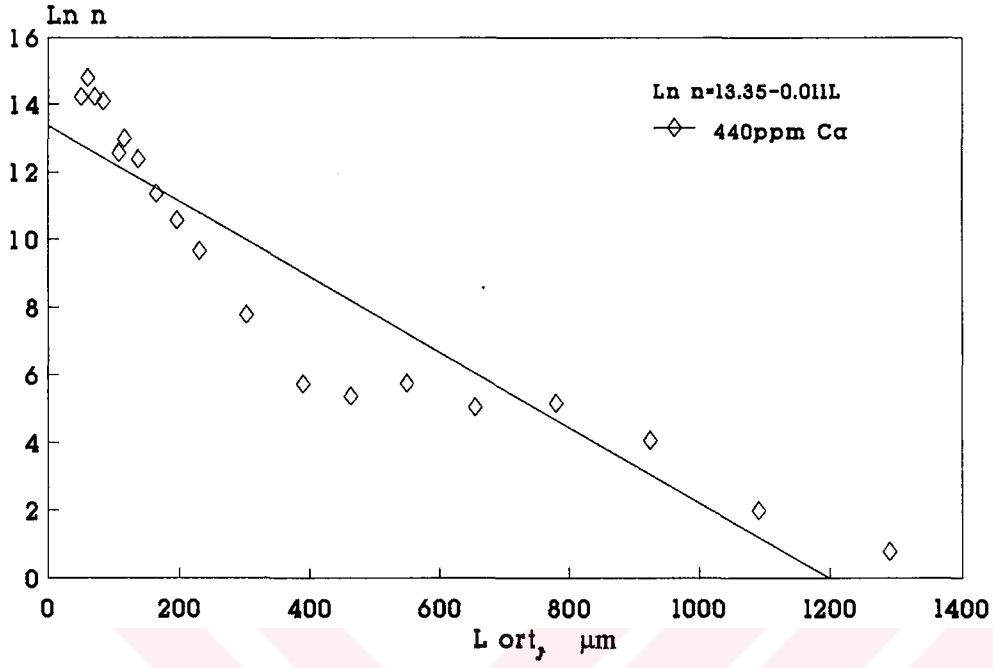
Kalsiyum kons. ppm	Büyüme hızı G($\mu\text{m}/\text{h}$)	Nüklei yoğunluğu n^0 (adet/ μm^2 l. çöz)	Nükleasyon hızı $n^0 \cdot G$ (adet/l. çöz. h)
0	114.9	1.7×10^5	1.97×10^7
102	100.0	3.9×10^5	3.96×10^7
440	90.9	6.3×10^5	5.71×10^7
1250	93.5	5.9×10^5	5.52×10^7



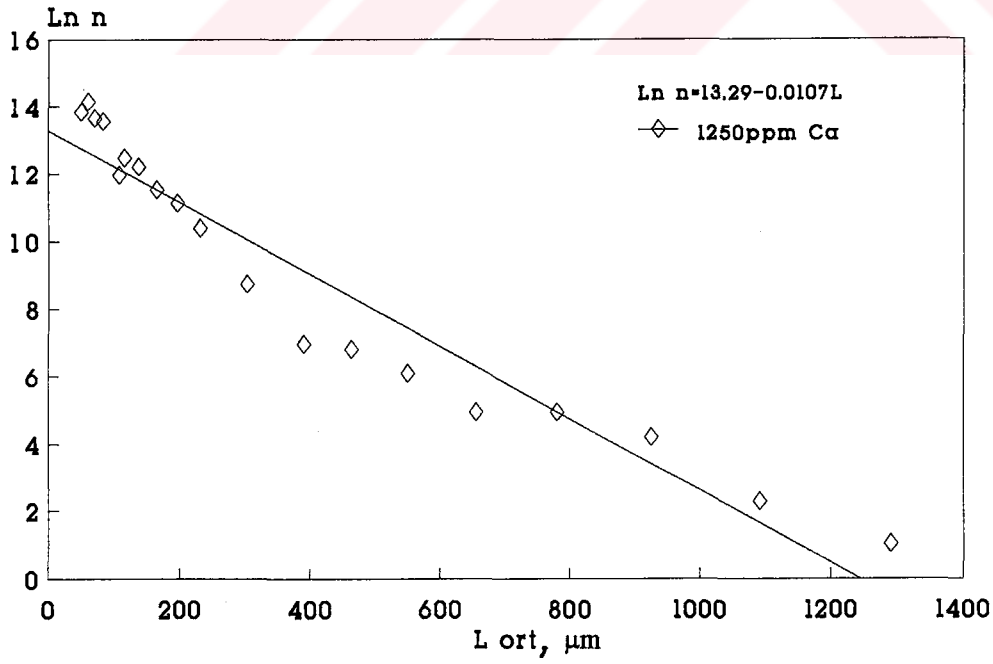
Şekil 5-1 Saf Ortamdaki Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



Şekil 5-2 102 ppm Kalsiyum Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



Şekil 5-3 440 ppm Kalsiyum Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristallizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



Şekil 5-4 1250 ppm Kalsiyum Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristallizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.

Şekil 5-1 - 5-4'lerdeki sayı yoğunluğu değişimleri partikül boyutuna bağlı büyüme yanında, kristalizör içerisinde boyuta bağlı ayrışmanın da olabileceğini göstermektedir. Partikül boyutunun ve boyuta bağlı ayrışmanın etkilerini azaltmak için, bu etkilerin daha düşük oranlarda mevcut olduğu 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafikleri yeniden çizilmiştir. Bu grafikler Ek-D'de verilmiş ve bunlara ait toplu sonuçlar Tablo 5-3'te gösterilmiştir.

Tablo 5-3 Kalsiyum Varlığında, 500 μm 'nin Altındaki Partiküller için Görünür Büyüme ve Nükleasyon Hızları.

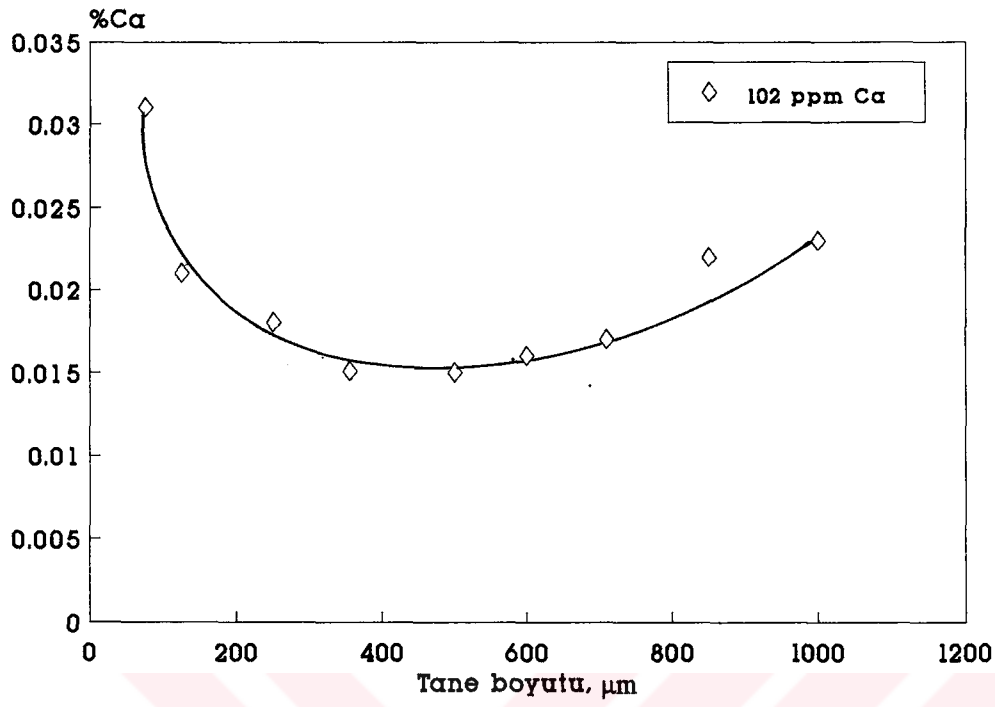
Kalsiyum kons. ppm	Büyüme hızı G($\mu\text{m}/\text{h}$)	Nüklei yoğunluğu n^0 (adet/ μm^3 çöz.)	Nükleasyon hızı $n^0 \cdot G$ (adet/l. çöz. h)
0	65.4	5.2×10^5	3.39×10^7
102	56.2	15.9×10^5	8.94×10^7
440	40.5	60.8×10^5	2.46×10^8
1250	53.2	25.5×10^5	1.35×10^8

Her deney için elde edilen partikül dağılımı Rosin-Rambler grafiğinde yerine yerleştirilirse Ek-E bölümünde verilen dağılımlar elde edilir. Bu dağılımlardan 440 ppm kalsiyum için elde edilen deney sonuçları kristalizör içinde önemli bir partikül ayrışması olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre ortamdaki kalsiyum varlığı kristal büyüme hızını az da olsa düşürmekte buna karşılık nükleasyon hızını daha fazla etkilemektedir.

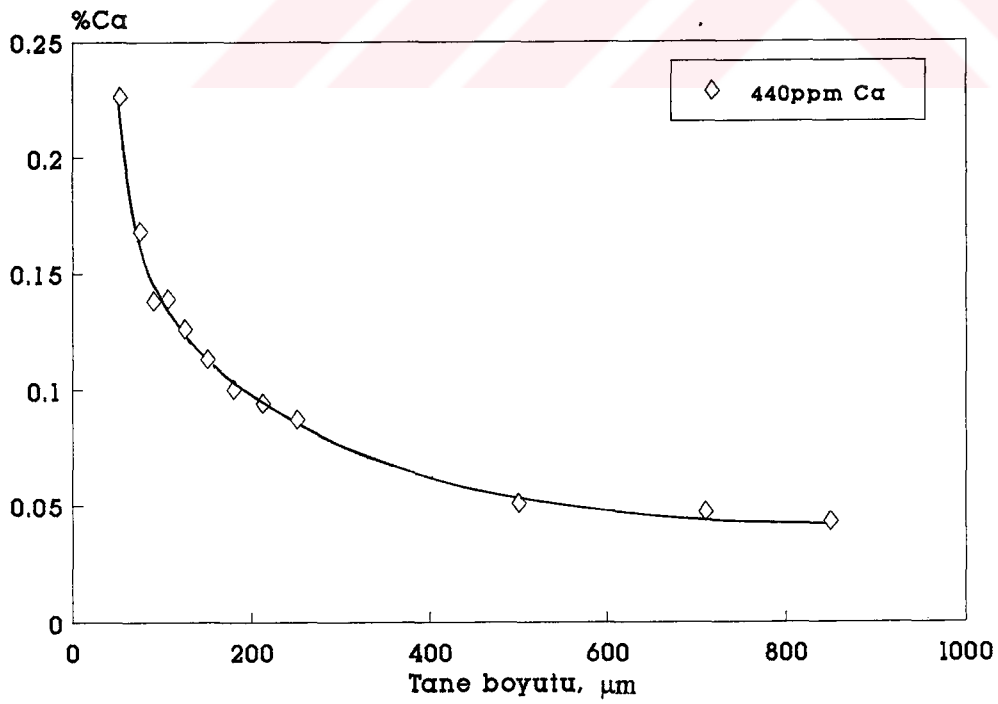
Bu sonuç, kalsiyum içeren boraks çözeltilerinin kristalizasyon sırasında probertit çökmesine neden olduğu gözönüne alınırsa doğaldır. Oluşan probertit partikülleri nükleasyon merkezi görevi görerek nükleasyonu hızlandırmaktadır.

Elde edilen ürünlerde kristal boyutuna bağlı olarak kalsiyum içerikleri analiz sonuçları Şekil 5-5, 5-6 ve 5-7'de verilmiştir.

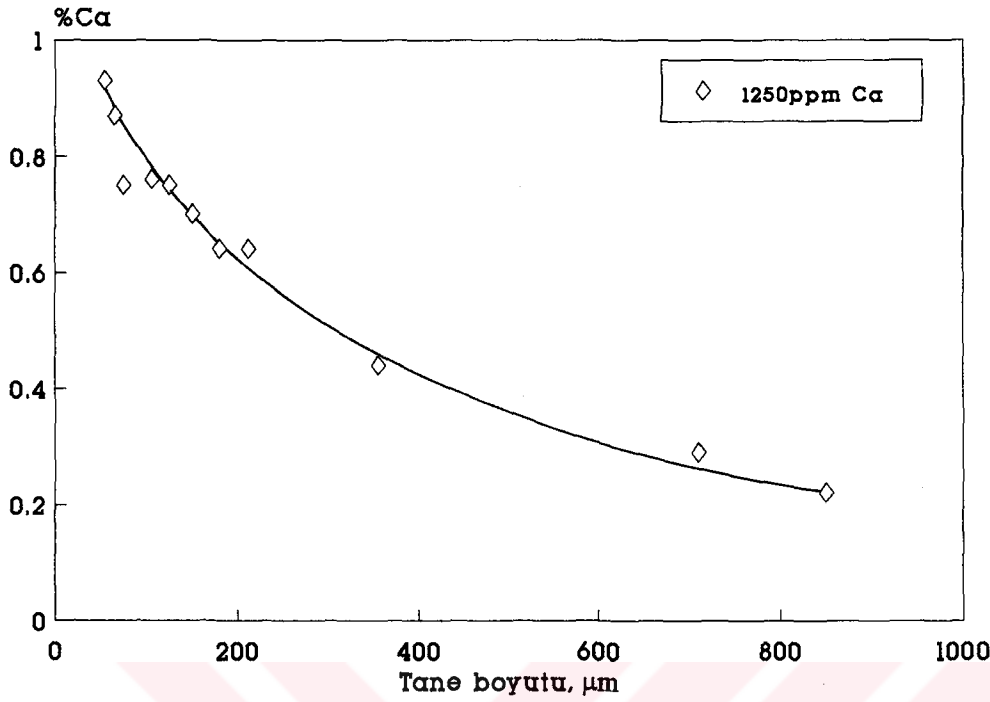
100 ppm kalsiyum varlığında ürün partiküllerdeki kalsiyum dağılımı, önce azalıp sonra artacak şekilde bir eğilim göstermiştir. Ancak bu değişim çok düşük seviyelerde olup, nedeni çok az probertit çökmesidir. Buna karşılık 440 ve 1250 ppm kalsiyum varlığında partikül boyutu arttıkça ürünün kalsiyum içeriği hızla azalmaktadır.



Şekil 5-5 100 ppm Kalsiyum Varlığında Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Kalsiyum Dağılımı.



Şekil 5-6 440 ppm Kalsiyum Varlığında Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Kalsiyum Dağılımı.



Şekil 5-7 1250 ppm Kalsiyum Varlığında Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Kalsiyum Dağılımı.

Buradaki kalsiyum azalmasının probertit çökmesi nedeniyle olduğu gözönünde tutulursa, küçük partiküllü probertitin düşük fraksiyonlarda toplanması doğaldır.

Bu sonuçlar, yüksek kalsiyumlu ortamda yapılan boraks pentahidrat kristalizasyonunda ürünün 200 µm'lik elekten elenip, ortamdan uzaklaştırılmasının veya kristal büyümesine yönelik bir kristalizör tipinin kullanılmasının ürünün kalsiyum içeriğini azaltacağını göstermektedir.

Bu bölümdeki MSMPR deneylerinden elde edilen kristallerin mikroskobik incelenmesinden kristalizasyon ortamındaki kalsiyum iyonu konsantrasyonu arttıkça, kristallerin aglomerasyon eğiliminin azaldığı, yapının düzgün altıgen yapıli şeklindeki bir yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Bu kristallerin mikroskop altında çekilen fotoğrafları Ek-F'nde gösterilmiştir.

Altıgen oluşum saf ortamda gözükmemesine rağmen, 102 ppm

kalsiyumlu ortamda elde edilen kristallerde düşük oranda da olsa altıgen yapı gözükmemektedir. 440 ppm kalsiyumlu ortamda elde edilen kristal fotoğraflarından açıkça görüldüğü gibi altıgen yapıli kristaller nispeten ince kalınlıklı olup iyice etkin haldedir. 1250 ppm kalsiyumlu ortamda ise az miktardaki aglomereler hariç yapı tamamen altıgen prizmadan oluşmaktadır.

Bu sonuçlar çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun kristallerde, şekil değişikliğine neden olduğunu göstermektedir.

5.2. Boraks Pentahidrat Kristalizasyonuna Silisin Etkisi

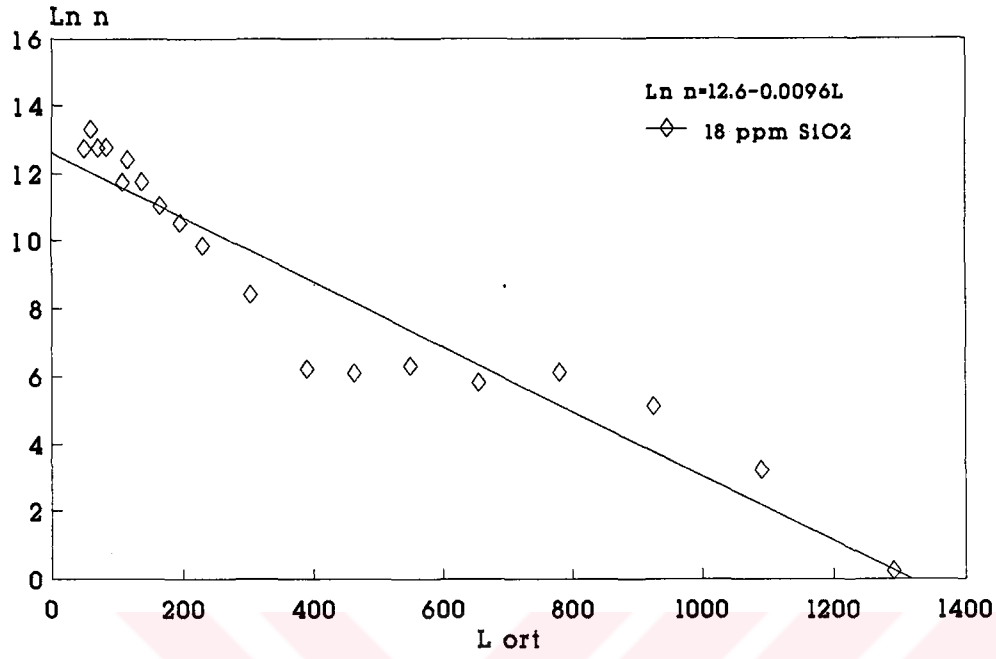
Kalsiyum varlığında yapılan MSMPR deneyleri, aynı koşullarda 18, 55, 148, 520 ve 960 ppm silisyumdioksit varlığında tekrarlanmıştır. Tablo 5-4 bu deneyler için besleme ve ana çözelti bileşimlerini ve hesaplanan süspansiyon yoğunluklarını göstermektedir.

Tablo 5-4 Silis Varlığında Boraks Pentahidrat Kristalizasyon Şartları

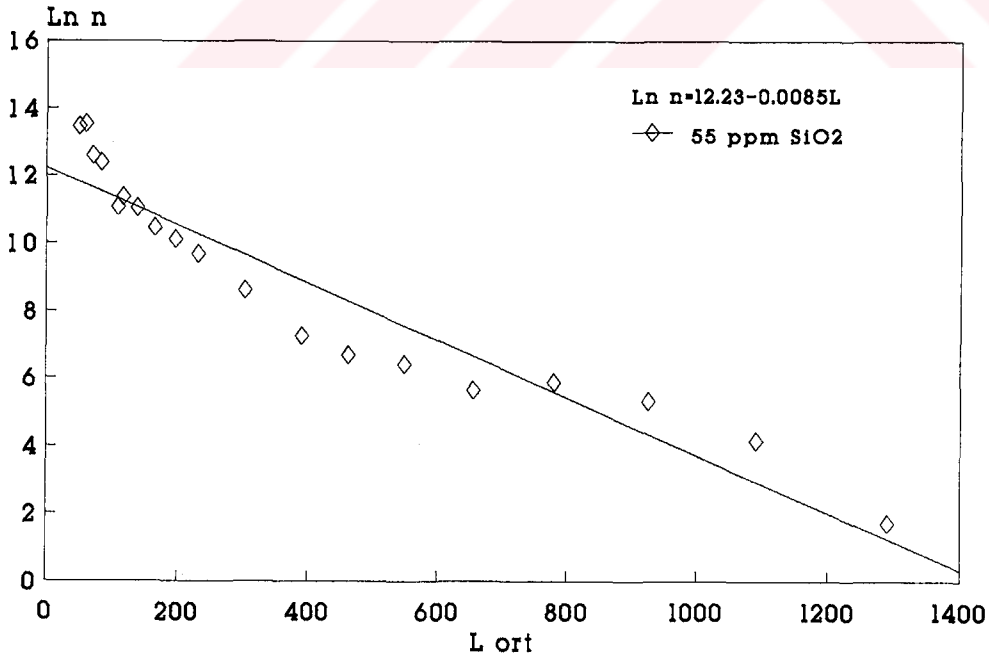
Besleme çözeltisi SiO ₂ kons. ppm	Besleme çözeltisi konsantrasyonu g Na ₂ B ₄ O ₇ /100 g d.ç.	Ana çözelti konsantrasyonu. g Na ₂ B ₄ O ₇ /100 g d.ç	Süspansiyon yo- ğunluğu g kristal/1 berrak çözelti
0	23.44	18.8	116.17
18	23.53	18.31	130.49
55	23.59	18.38	130.53
148	23.51	18.50	125.30
520	23.60	18.90	118.29
960	23.44	19.26	104.93

Şekil 5-8, 5-9, 5-10, 5-11 ve 5-12'de, bu bölümde elde edilen kristallerin partikül dağılımının sayı yoğunluğu teorisine göre değerlendirilmesi görülmektedir. Kalsiyum varlığında elde edilen sonuçlara paralel olarak burada da büyümenin partikül boyutuna bağlı olduğunu söylemek mümkündür.

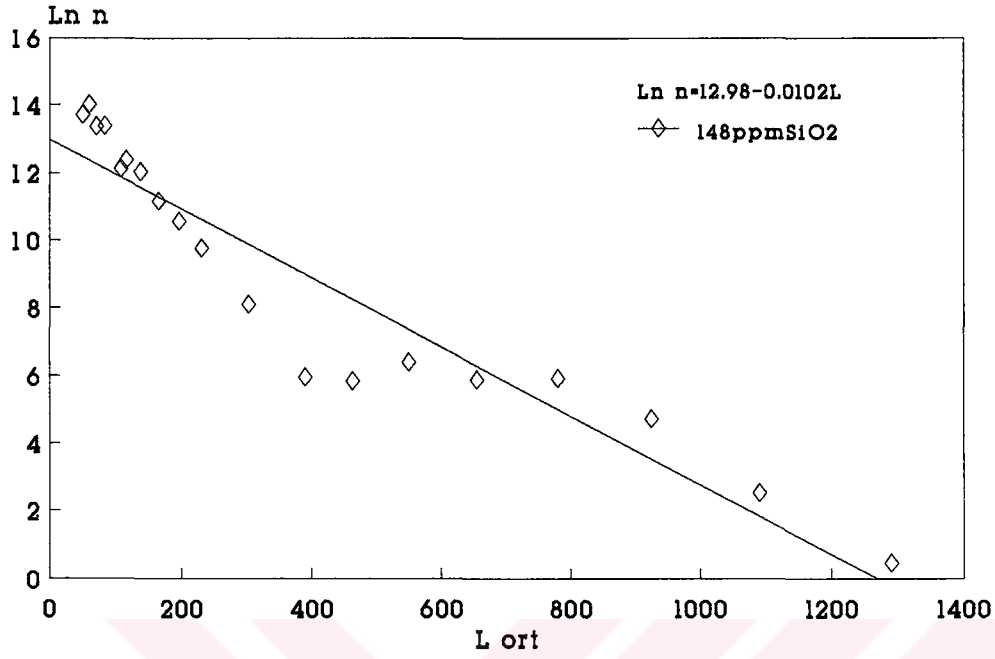
Bu şekillerdeki doğruların eğim ve kayımlarının karşılaştırılması



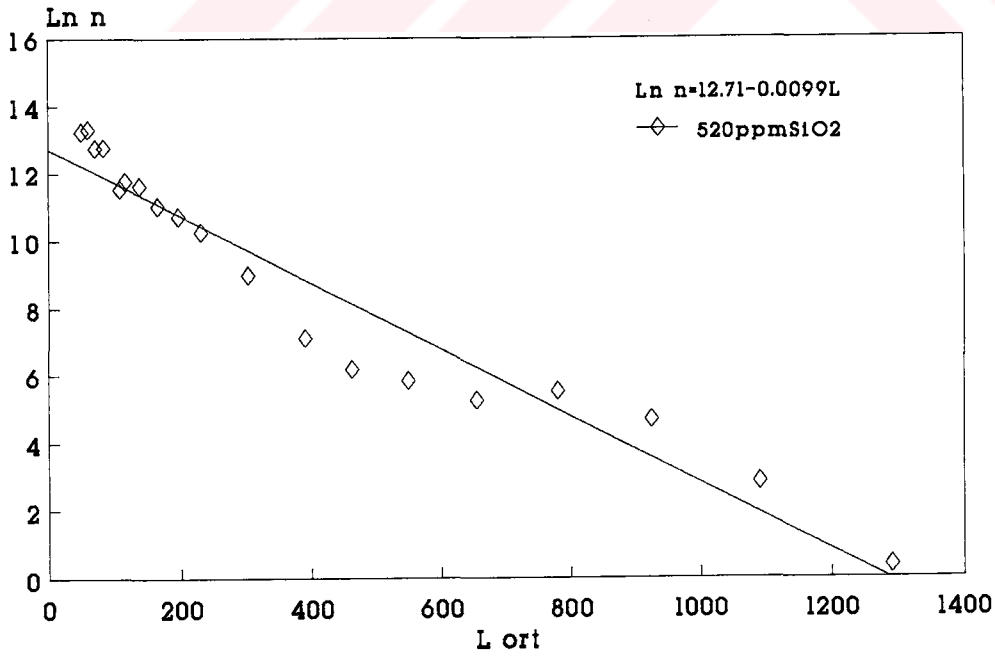
Şekil 5-8 18 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



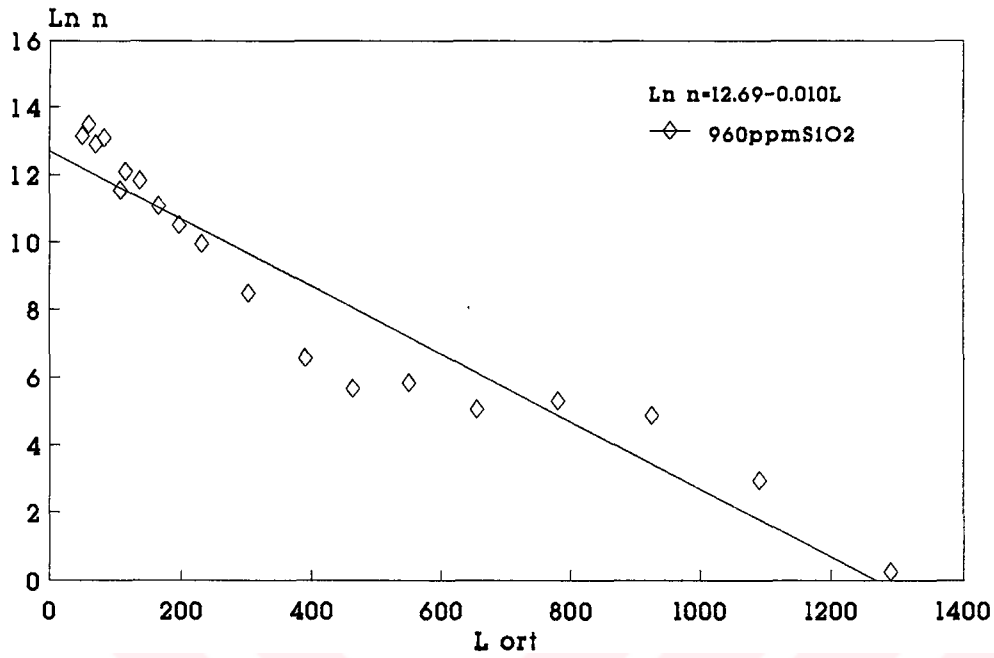
Şekil 5-9 55 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



Şekil 5-10 148 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



Şekil 5-11 520 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.



Şekil 5-12 960 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Grafiği.

toplu olarak Tablo 5-5'te verilmektedir.

Tablo 5-5 Boraks Pentahidratın Silis Varlığında Etkin Büyüme ve Nükleasyon Hızları.

SiO ₂ konsantrasyonu ppm	Büyüme hızı G(µm/h)	Nüklei yoğunluğu n ⁰ (adet/µm. l. çöz)	Nükleasyon hızı n ⁰ . G(adet/l. çöz. h)
0	114.9	1.7x10 ⁵	1.97x10 ⁷
18	104.2	2.9x10 ⁵	3.09x10 ⁷
55	117.6	2.1x10 ⁵	2.41x10 ⁷
148	98.0	4.3x10 ⁵	4.25x10 ⁷
520	101.0	3.3x10 ⁵	3.34x10 ⁷
960	100.0	3.2x10 ⁵	3.24x10 ⁷

Tablodan da görüleceği gibi sonuçlardaki saçılmalar silisin boraks pentahidratın kristal büyüme ve nükleasyon hızına etkisinin incelenen bölge için önemli olmadığını göstermektedir.

Kalsiyum varlığında yapılan değerlendirmelere benzer olarak burada da 500 µm'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu

grafikleri yeniden çizilmiş, bu grafikler Ek-G bölümünde verilmiş, bunlara ait toplu sonuçlar ise Tablo 5-6'da verilmiştir.

Tablo 5-6 Silis Varlığında, 500 μm 'nin Altındaki Partiküller için Görünür Büyüme ve Nükleasyon Hızları

SiO ₂ konsantrasyonu ppm	Büyüme hızı G($\mu\text{m}/\text{h}$)	Nüklei yoğunluğu n ⁰ (adet/ μm^2 .l.çöz)	Nükleasyon hızı n ⁰ .G(adet/l.çöz.h)
0	65.4	5.2×10^5	3.4×10^7
18	54.1	13.0×10^5	7.0×10^7
55	62.1	7.8×10^5	4.8×10^7
148	47.2	27.0×10^5	1.3×10^8
520	58.8	11.6×10^5	6.8×10^7
960	52.4	15.8×10^5	8.2×10^7

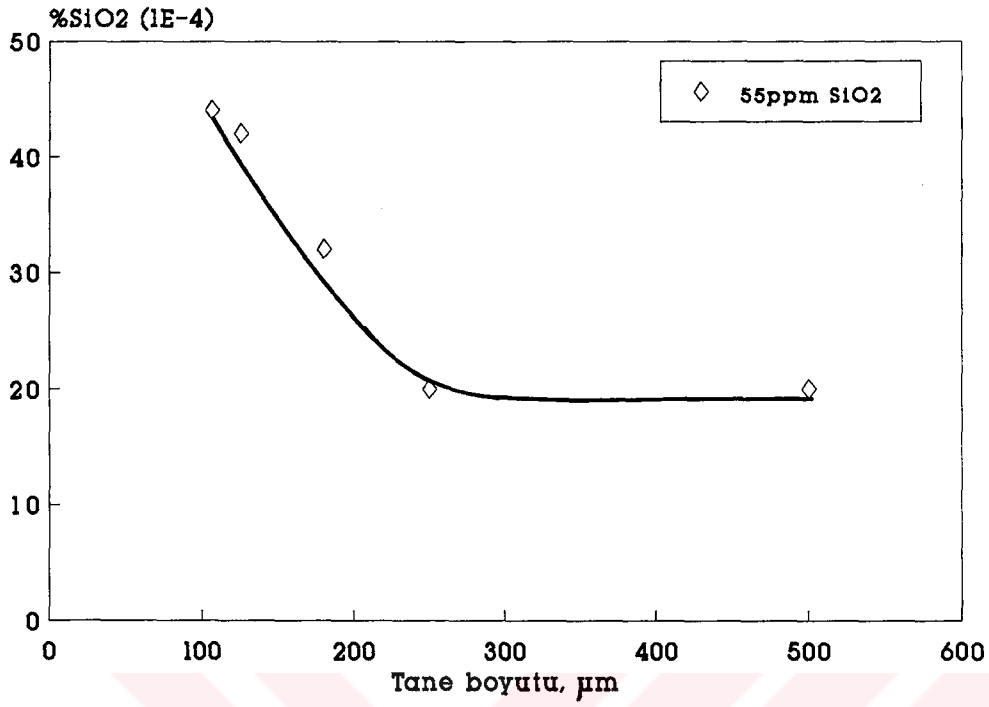
Tablo 5-5'deki değerlendirmelerden de yukarıdakine benzer eğilimler belirlenmiş ve boraks çözeltilerindeki silis varlığının, kristal büyüme hızının çok az da olsa düşmesine buna karşılık nükleasyon hızını iki kat seviyesinde artmasına neden olduğu söylenebilir.

Endüstriyel üretimdeki çözeltilerde 50-60 ppm seviyesinde SiO₂ olduğu düşünüldüğünde silisin bu çözeltilerde kristalizasyon hızları üzerine etkisinin olmayacağı sonucunu çıkarmak mümkündür.

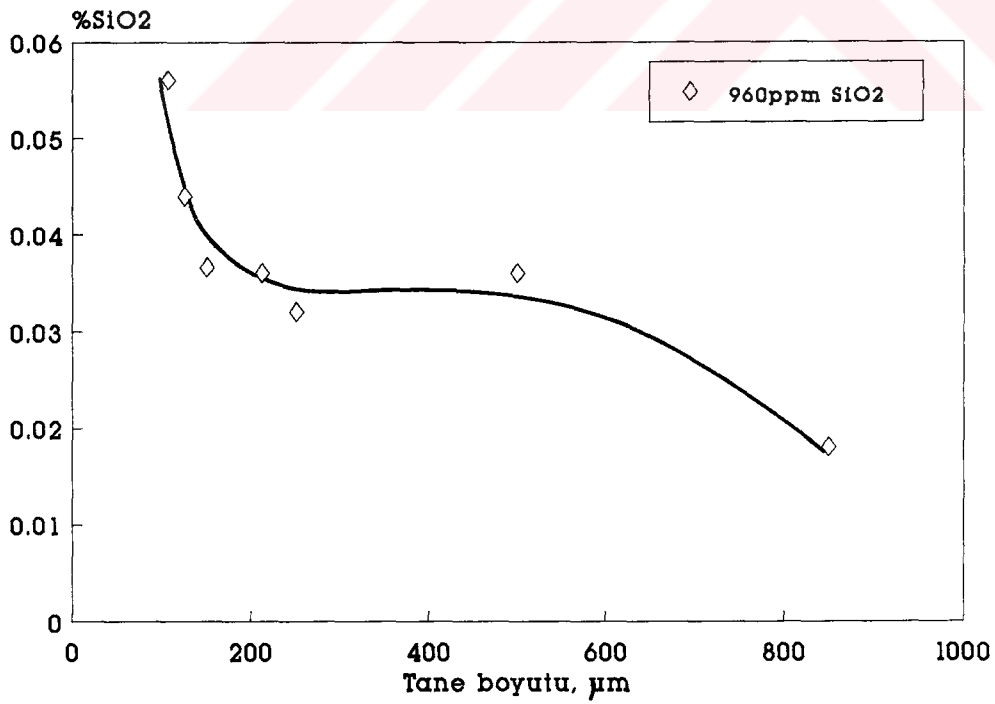
MSMPR deneyleri sonunda elde edilen boraks pentahidrat kristal ürünün partikül dağılımı Ek-H bölümünde verilmiş ve elde edilen bu kristallerde kristal boyutuna bağlı olarak SiO₂ analizleri yapılmıştır.

18 ppm silis içeren çözeltilerden yapılan kristalizasyonlarda, üründe tayin edilebilecek oran da silise rastlanmamıştır. 55 ve 960 ppm SiO₂ içeren çözeltilerden üretilen boraks pentahidrat içindeki silise ait analiz sonuçları Şekil 5-13 ve 5-14'de verilmiştir.

Boraks çözeltilerine silis ilavesi Merck Firmasının %25.5-28.5 SiO₂ içeren sodyum silikat çözeltisi ile yapılmıştır. Bu çözeltilerin karışımı sırasında, silisli bir çökeleğin %13.96 B₂O₃, %13.05 Na₂O ve %69.38 SiO₂'den oluştuğu belirlenmiştir. Bu çökelek amorf yapıda olup, boraks çözeltisinin karıştırılmasıyla çözünmemektedir.



Şekil 5-13 55 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Silis Dağılımı.



Şekil 5-14 960 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Silis Dağılımı.

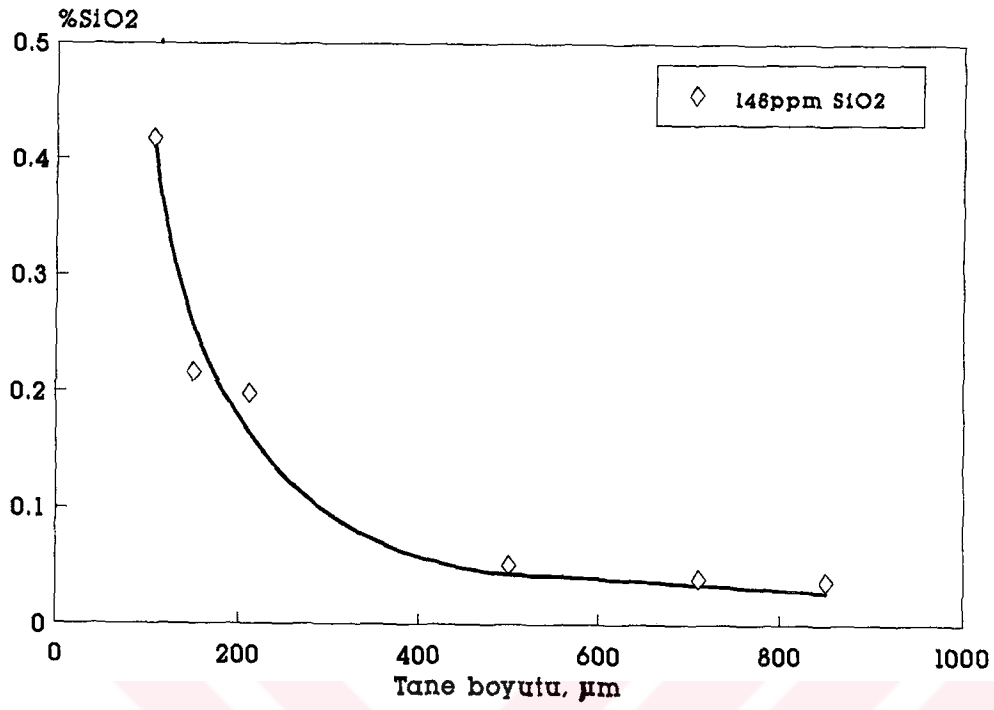
Bu çökeleğin oluşumunu engellemek için ön deneylerle tespit edildiği gibi 6 N NaOH ile 1:1 oranında seyreltilen sodyum silikat çözeltisinin ilavesinde herhangi bir ani çökme görülmemiştir. NaOH fazlalığı ortama borik asit konularak nötralize edilmiştir.

Kristalizasyon sonucunda üretilen boraks pentahidrat kristalleri, ana çözeltinin uzaklaştırılması amacıyla asetonla yıkandığı için kristaller üzerindeki ana çözeltinin silis içermesi mümkün değildir. Buna rağmen kristallerde tespit edilen silis içeriği kristalizasyon sırasında silis çökmesinin olduğunu göstermektedir. Oldukça küçük partikül boyutlu bu çökeltiler filtrasyon sırasında kristaller tarafından tutulmaktadır. 55 ppm SiO₂ içeren çözeltiden yapılan kristalizasyonda, kristallerdeki silis içeriği 20-45 mg/katı kristal büyüklüğünde olup partikül boyutuna göre dağılımının küçük fraksiyonlarda daha fazla olacak şekilde dağıldığı görülmektedir.

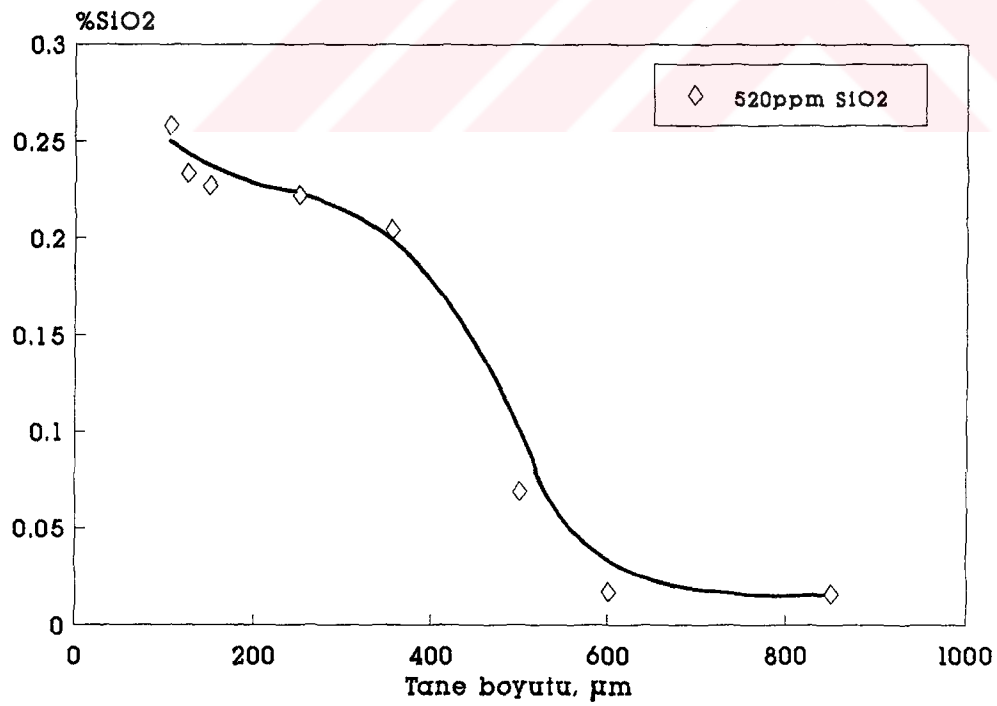
Boraks çözeltilerine, yukarıdakilere benzer şekilde ilave edilen sodyumsilikat çözeltisinin zamanla çökelti oluşturup, oluşturmadığını anlamak için %28 Na₂B₄O₇ çözeltisine 500 ppm civarında SiO₂ olacak şekilde sodyumsilikat ilave edilmiş ve termostatlı banyoda 95°C de bekletilmiştir. Berrak çözeltiden zamanla çok ince yapıllı bir çökeleğin oluştuğu gözlenmiştir. Çözeltideki türbiditenin zamanla artışı, çökmenin giderek arttığını göstermektedir.

55 ppm SiO₂ içeren boraks çözeltisinin kristalizasyonu sonucu ele geçen süspansiyon yeniden çözülmüş, üzerine 148 ppm SiO₂ olacak şekilde sodyum silikat çözeltisi eklenmiş ve bu çözeltiden boraks pentahidrat kristallendirilmiştir. Şekil 5-15 bu deney sonucu elde edilen ürün içindeki SiO₂ dağılımını göstermektedir. Bu deneyde elde edilen süspansiyon yeniden çözülüp, ortama 520 ppm SiO₂ olacak şekilde sodyum silikat ilave edilerek, kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5-16 bu deneyde elde edilen ürünün SiO₂ içeriğini partikül boyutuna bağlı olarak göstermektedir.

Şekil 5-15 ve 5-16'nın, 5-14 ile mukayesesinden görülebileceği gibi kristalize edilecek çözeltinin uzun süre bekletilmesi 148 ppm'in üzerindeki SiO₂ konsantrasyonlarında silikatlı bir çökeleğin, geç çökmesi sonucu ürün kalitesini oldukça düşürmektedir. Bu çökelti,



Şekil 5-15 148 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Silis Dağılımı.



Şekil 5-16 520 ppm SiO₂ Varlığında, Boraks Pentahidrat Kristallerindeki Silis Dağılımı.

ürünün düşük partikül boyutunda konsantre olmaktadır.

Silikatlı çökeltinin üründe en çok gözüktüğü Şekil 5-15'teki, 148 ppm SiO_2 içeren çözeltiden yapılan kristalizasyondan, Tablo 5-6'daki değerlendirmeden görüleceği gibi en düşük kristal büyüme hızı ve en yüksek nükleasyon hızı elde edilmiştir. Bu sonuç kristalizasyon öncesi veya kristalizasyon sırasında oluşan çökeltilerin, kristalizasyon kinetiğini ters yönde etkileyerek ürünün ortalama partikül boyutunun küçülmesine neden olacağını göstermektedir.

Tinkal mineralindeki silisli minerallerin boraks çözeltisindeki çözünürlük deneyleri (Şekil 4-29) çözeltiye geçen silis konsantrasyonunun 100 ppm'in altında kaldığını göstermektedir. Buna karşılık Etibank Kırka Tesisleri'nde üretilen boraks pentahidrat %0.06'ya kadar (Tablo 2-4) SiO_2 içerebilmektedir. Bu silis içeriği üretilen kristallerin %10 ana çözelti içermesi durumunda dahi, hesaplanan silis içeriğinin çok üzerindedir. Tesiste filtrelerden kaçan kil minerallerinin ürünü kirletmesi mümkün olmasına rağmen filtrasyon öncesi süspansiyonda daha fazla oranda bulunan dolomitin de aynı etkiyi vermesi beklenmelidir. Tablo 2-4'deki maksimum SiO_2 ve CaO içeriklerinin kıyaslanması uzun süre sistemde devreden boraks çözeltisinden, silikatlı çökeleğin çöktüğünü göstermektedir. Endüstriyel üretimden elde edilen bu sonuç laboratuvar sonuçları ile uyum halindedir.

Bu bölümde elde edilen kristallerin mikroskop altında çekilen fotoğrafları EK-I de verilmiştir. Silis konsantrasyonunun artışı, kalسيوم safsızlığının etkisinden çok farklı olarak hemen hemen hiç bir etki yaratmamıştır. Tek önemli fark silis konsantrasyonu artışının aglomerasyon eğilimini azalttığı şeklindedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma sırasında elde edilen toplu sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1) Tinkalden boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretim çözeltilerindeki kalsiyumun çözünürlüğü, boraks konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık ve boraks konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen kalsiyum artmaktadır.

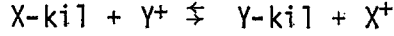
2) Boraks üretim çözeltilerine geçen kalsiyum iyonu, normal çözünme yoluyla ve bunun yanı sıra komplekslenme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Komplekslenme etkisi boraks konsantrasyonuna oldukça bağlıdır. Komplekslenmenin sıcaklığa bağımlılığı uleksit hariç etkin değildir.

3) Çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu belli bir değere ulaştıktan sonra, probertit çökmesinin başlamasıyla çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonu hızla düşmektedir. Uleksit, kalsit ve dolomit için çözeltideki kalsiyum iyonu konsantrasyonunun artmasına neden olan çözünme hızıyla, kalsiyum iyonunun azalmasına neden olan probertit çökmesi birbiriyle yarışan iki mekanizmadır. Kolemanit mineralinin, tüm boraks konsantrasyonları ve sıcaklıklarda, probertit çökmesine neden olmayacak ölçüde çözündüğü tespit edilmiştir.

4) Probertit çökmesi sırasında, kritik aşırı doygunluk üzerine sıcaklığın etkisinin fazla olmadığı, esas etkinin çözeltideki boraks konsantrasyonundan kaynaklandığı belirlenmiştir.

5) Tinkal cevheri ile bulunması muhtemel dört farklı ham kil mineralinden, boraks üretim çözeltilerine geçen kalsiyum konsantrasyonu değişimi, saf minerallerin kullanımı ile elde edilen değişimlere oldukça benzemektedir. Genel karakter olarak, çözeltiye kalsiyum iyonu geçiş hızı, ham kildeki kil minerali oranı arttıkça artmakta, buna karşılık magnezyum iyonu geçiş hızı tam ters eğilim göstermektedir.

Diğer önemli özellik, kalsiyum iyonu açısından çözünme devam ederken, magnezyum iyonu konsantrasyonu giderek azalmaktadır. Probertit çökme bölgesinde ise magnezyum iyonu konsantrasyonu giderek artmaktadır. Tüm bu veriler ham kildeki çözünen mineralin dolomit olduğunu kil mineralinin ise



reaksiyonuna göre iyon değişimi olayına karıştığını göstermektedir.

6) Magnezyum iyonlarının çözeltiye geçişi, çözünme sırasında artmış, maksimum kalsiyum iyonu konsantrasyonu civarında, çözeltiden katıya iyon geçişi ile hızla azalmış ve probertit çökmesi sırasında yeniden artmıştır. Bu artış katıdan çözeltiye iyon geçişi ile olabileceği gibi dolomitin çözünmesi nedeniyle de olabilir. Bu durumda çözeltiye geçen kalsiyum iyonu, probertit çökmesi şeklinde ortamdaki uzaklaşacağı için net sonuç olarak sadece magnezyum artışı gözlenecektir.

7) Ham killerden boraks çözeltisine silis geçişi, çözünme yoluyla olmakta ve ham kilin kil mineralince zenginleşmesiyle silis çözünme hızının da arttığı ortaya çıkmaktadır. Silisin boraks çözeltisindeki çözünürlüğü hem sıcaklığın hem de boraks konsantrasyonunun bir fonksiyonudur.

8) Boraks üretim çözeltilerine geçen kalsiyum iyonu giderilmesi doğal zeolit ile ortamda kalsiyum iyonu ile yarışabilen sodyum iyonunun oldukça fazla olmasından dolayı mümkün olmamıştır. Kalsiyuma karşı yüksek seçicilik gösteren ve bir sentetik iyon değiştirici olan Dualit ES 467 ile ise çok kısa bir sürede kalsiyum iyonu konsantrasyonu probertit çökme sınırının altına düşmüştür. Ancak, bu iyon değiştiricinin fiziksel özelliklerinden dolayı boraks üretim çözeltisinin 96°C'deki sıcaklığının oldukça altında çalışmak gerekmektedir.

9) Boraks üretim çözeltilerindeki kalsiyum iyonu, ortama suda çözünebilen bir karbonat iyonu kaynağı ilave edilerek CaCO_3 halinde çöktürülebilir. %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltide ve 92°C'de, ortamda bulunan kalsiyum iyonlarını %3 Na_2CO_3 ilave ederek yaklaşık bir saat

gibi kısa bir sürede, üründe safsızlık yaratabilecek konsantrasyonun altına düşürülebilmektedir. %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltide ve 70°C 'de, ortamdaki kalsiyum iyonlarını gidermek için en az %2 Na_2CO_3 ilavesi gerekmektedir. Ancak her iki durumda da kullanılan soda konsantrasyonları, stokiometrik oranların çok üzerinde olup, prosese belli bir maliyet getirmesi kaçınılmazdır.

10) Kalsiyum florürün boraks çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelenen diğer minerallerden daha az olması, boraks çözeltilerine kalsiyum iyonu veren maddelerin yüzeylerinin kalsiyum florür ile kaplanması neticesinde, çözeltiye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonunun kontrol edilmesinin mümkün olabileceğini düşündürmüştür. Ancak, boraks çözeltilerine değişik oranlarda NaF ilave edilmesi durumunda, çökmenin hızlandığı söylenebilmesine rağmen, endüstriyel açıdan yine de pratik olmayan oldukça uzun zamana ihtiyaç vardır. Bu nedenle NaF kullanımının pratik olmadığını söylemek mümkündür.

11) Kalsiyum içeren boraks çözeltilerine, sodyum fosfat ve sodyum oleat ilave edilmesi durumunda, kalsiyumun ortamda bulunan anyonlarla bir bileşik oluşturduğunu söylemek oldukça zordur, ancak burada da kalsiyum azalmasının yine probertit çökmesiyle gerçekleştiği söylenebilir.

12) Boraks çözeltilerinde, probertit katı yüzeyinin bulunması durumunda, çok düşük kalsiyum konsantrasyonlarında bile çökme hızla sağlanmaktadır.

13) Boraks çözeltilerindeki kalsiyumu giderme de uleksit de probertit gibi çökmeyi hızlandırmakta ancak probertit varlığında, çözeltide kalan kalsiyum iyonu konsantrasyonu daha düşüktür.

14) Boraks çözeltilerindeki kalsiyum ve magnezyuma diamonyum fosfat ve probertit etkisinin incelenmesi durumunda ise, probertitin magnezyum konsantrasyonunu diamonyum fosfatın da kalsiyum konsantrasyonunu etkilemediği söylenebilir. Diamonyum fosfat magnezyum iyonu konsantrasyonunu çok az da olsa azaltmaktadır. Probertit'de kalsiyumun çökmesinde aşı kristali görevi görmektedir.

15) Tinkal konsantresinden hazırlanan çözeltilerde, probertit varlığında, kalsiyum iyonunun, kısa sürede istenen değere düşmesi için ortama %3-5 probertit ilavesi gerekmektedir.

16) Probertit negatif yüzey yüküne sahiptir ve çözeltideki boraks konsantrasyonunun artışıyla daha da negatif değerler almaktadır. Ortamda NaF bulunması ise probertitin yüzey yükünü çok fazla etkilememektedir. Probertit yüzeyindeki negatif yük probertit çökmesinin gecikmesine neden olmaktadır.

17) Probertitin yüzey yüküne non-iyonik polielektrolitlerin etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Katyonik flokülanlar ise probertitin yüzey şarjını değiştirerek nötralize etmekte veya tam ters şarj verebilmektedir.

18) 5 ppm Cat Floc TL varlığında, boraks çözeltilerindeki kalsiyum iyonu konsantrasyonunu %0.2 probertit katkısı ile istenilen seviyeye düşürmek mümkündür. 2 saatlik bekleme süreli bir işlemde çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu 200 ppm'in altına düşmekte ve oluşan çözeltinin kristalizasyonu ile üretilen boraks pentahidratta daha fazla probertit çökmesi olmamaktadır. Geliştirilen bu safsızlık giderme yöntemi hem boraks pentahidratın ürün kalitesini artırmakta hem de oldukça saf yapıllı probertit üretimine olanak tanımaktadır.

19) Doygun boraks çözeltilerinden yapılan sürekli kristalizasyon sonuçları çözeltideki 400 ppm civarına kadar kalsiyum iyonu varlığının kristal büyüme hızını düşürürken, nükleasyon hızını arttırdığı, daha yüksek kalsiyum konsantrasyonlarında ise etkinin sabit kaldığı tespit edilmiştir.

20) Boraks pentahidrat kristalizasyonu sırasında probertit çökmesinin etkin olduğu yüksek kalsiyum içerikli boraks çözeltilerinden üretilen ürünün içerdiği probertit safsızlığının oranı çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu ile artmaktadır. Probertitin ürünün partikül boyutuna göre dağılımı homojen olmayıp, düşük boyutlu fraksiyonlarda konsantre olacak şekildedir. Boraks çözeltisindeki kalsiyum iyonu konsantrasyonu artmasıyla boraks pentahidrat kristallerinin şekli giderek artan oranda altıgen prizmaya dönüşmekte ve kristallerin aglo-

merasyon eğilimi azalmaktadır.

21) Boraks çözeltilerindeki çözünmüş silisin boraks pentahidrat kristalizasyon kinetiğini etkilemediği, kristalizasyon öncesi veya kristalizasyon sırasında oluşan silikatlı çökelmenin kristal büyüme hızını düşürürken nükleasyon hızını arttırdığı belirlenmiştir.

22) Boraks pentahidrat çözeltilerindeki çözünmüş silis çok uzun bekleme sürelerinde %69.38 SiO_2 , %13.96 B_2O_3 ve %13.05 Na_2O 'dan ibaret amorf yapılu bir çökelek vermektedir.

23) Boraks çözeltilerindeki silisin boraks pentahidrat kristalleri içindeki dağılımı homojen olmayıp, partikül boyutu düştükçe hızla artmaktadır. Boraks çözeltilerindeki silis konsantrasyonunun 960 ppm'e kadar değişimi, boraks pentahidrat kristal şeklinde önemli değişiklik yaratmamış, ancak aglomerasyon eğilimini azaltmıştır.

24) Kalsiyum ve silis içeren boraks çözeltilerinden üretilen boraks pentahidrat kristallerinin endüstride uygulandığı gibi 100 μm 'den daha iyisi 200 μm 'den elenmesi ile ürünlerdeki safsızlık oranını önemli ölçüde düşürebilmektedir.

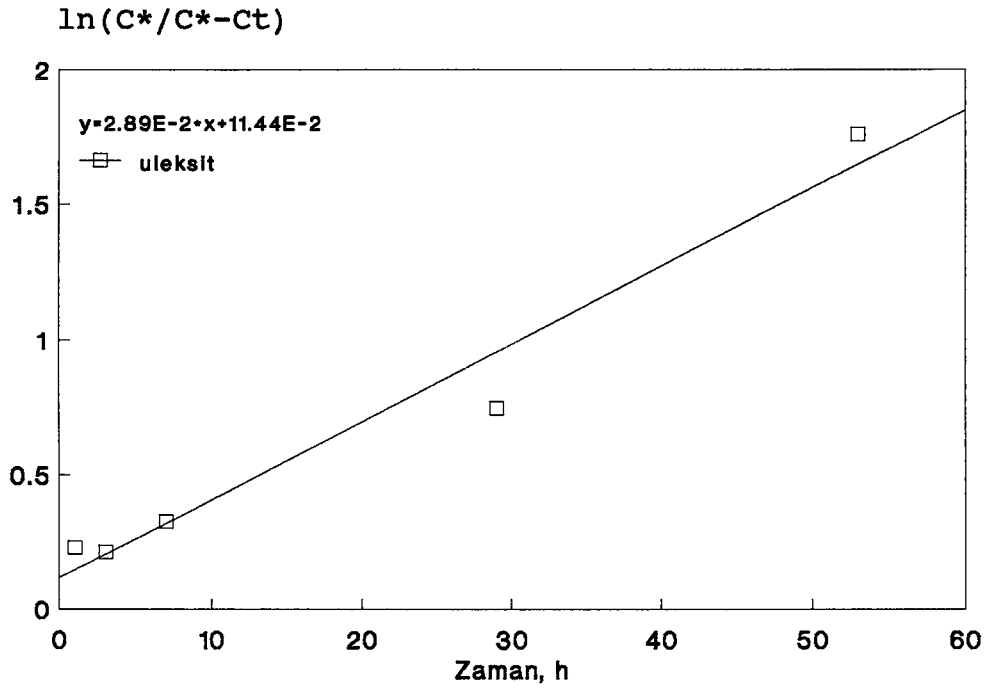
KAYNAKLAR

- [1] Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 4 pp 63-95 (3rd. Ed.), Interscience Publishers (1980).
- [2] TOLUN,R., BULUTÇU,A.N., TÖRKAY,S., Etibank Kırka Boraks Tinkal Konsantratör Tesisinin İyileştirilmesi, Araştırma Projesi, No. 238, İTÜ Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojisi UYG-AR Merkezi (1988).
- [3] İNAN,K., DUNHAM,A.C., ESSON,J., Mineralogy, Chemistry and Origin of Kırka Borate Deposit, Eskişehir Province, Turkey, C.A. 80; 62110w (1974).
- [4] GREENWOOD,N.N., The Chemistry of Boron, Pergamon Press, Oxford (1973).
- [5] FERGUSON,A., YEE, M., GARNETT, A., KAMATARI,O., Boron Minerals and Chemicals, in Chemical Economics Handbook, SRI International, California (1982).
- [6] NIES,N.P., CAMPBELL,G.W., Inorganic Boron-Oxygen Chemistry, Boron-Metallo Boron Compounds and Boranes, R.M. Adams (Ed.), Interscience Publishers, New York (1964).
- [7] SEIDEL,A., Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, W.F. Linke (Ed.), Vol. 2, p 820 (4th Ed.), American Chemical Society, Washington (1965).
- [8] CONSTABLE,F.H., İSNEL,A.H., Rev. Fac.Sci.Univ. İstanbul, 18 A, 34 (1953), C.A. 47; 7862
- [9] CONSTABLE,F.H., İSNEL,A.H., Rev.Fac.Sci.Univ. İstanbul, 18 A, 166 (1953), C.A. 48; 25.
- [10] NELSON,P.N., Production of Sodium Borates, U.S. Patent 3.00.701 (1961).
- [11] NELSON,P.N., Production of Sodium Borates, U.S. Patent 3.069.229 (1962).
- [12] TÖRKAY,S., BULUTÇU,A.N., TOLUN,R., Tinkal Konsantresinden Boraks Dekahidrat Üretiminde Kükürün Pelet Flokülasyonu İle Ayrılması, Özel Araştırma Projesi, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi (1986).

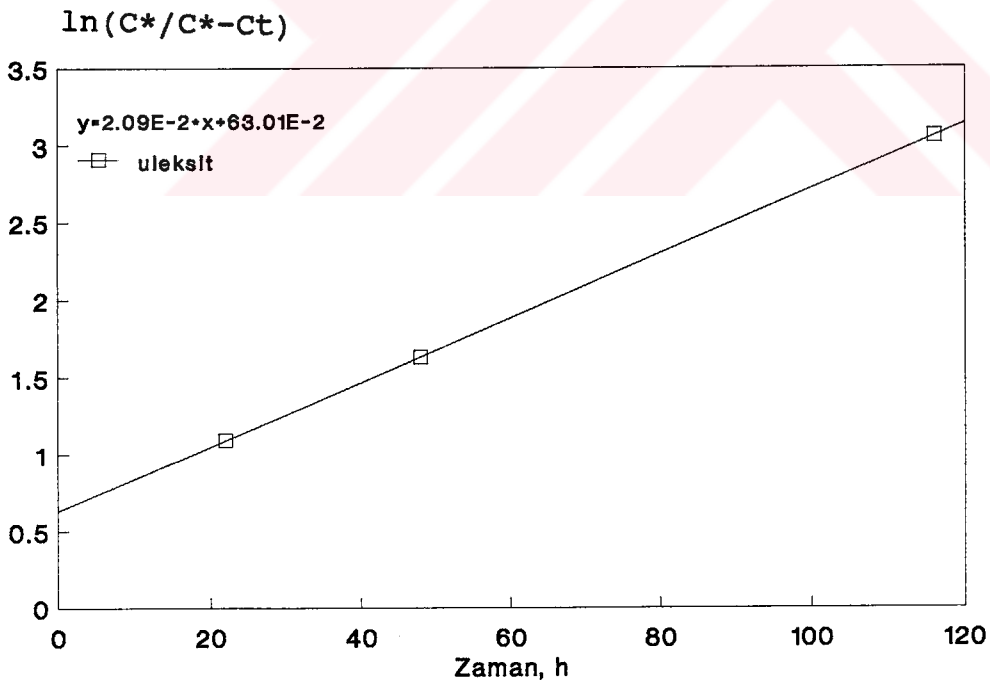
- [13] TOLUN,R., BULUTÇU,A.N., TÜRKAY,S., Tinkal Konsantresinden Boraks Pentahidrat Üretiminde Çözünmeyen Maddelerin Ayrılması İçin Filtre Yerine Alternatif Yöntemler Geliştirilmesi, Araştırma Projesi, No. 199, İTÜ Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojisi UYG-AR Merkezi, İstanbul (1987).
- [14] POURBAIX,M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press (1966).
- [15] WOLF,J.J., Ion Exchange Purification of Feed Brine For Chlor-Alkali Electrolysis Cell-The Role of Dualite ES 467, Diamond Shamrock, ASP 8101 A (1983).
- [16] MULLIN,J.W., Crystallisation, Butterworths, London (1972).
- [17] NYVLT,J., Industrial Crystallization From Solutions, Butterworths, London (1971).
- [18] STRICKLAND-CONSTABLE,R.F., Kinetics and Mechanism of Crystallization, Academic Press, London (1968).
- [19] RANDOLPH,A.D., LARSON,M.A., Transient and Steady State Size Distribution in Continious Mixed Suspension Crystallizers, AIChEJ, 8, p 639 (1962).
- [20] RANDOLPH,A.D., The Mixed Suspension, Mixed Product Removal Crystallizer as A Concept in Crystallizer Design, AIChEJ, 11(3), 424-430 (1965).
- [21] CANNIG,T.F., Interpreting Population Density Data From Crystallizers, C.E.P. 66 (7), 80-85 (1970).
- [22] RANDOLPH,A.D., LARSON,M.A., Theory of Particulate Process, Academic Press, London (1971).
- [23] MC CABE,W.L., Crystal Growth in Aqueous Solutions, Ind.Eng.Chem, Vol. 21, p 30 (1929).
- [24] Crystallization From Solutions; Nucleation Phenomena in Growing Crystal Systems, AIChEJ Symp. Ser., No. 121, Vol. 68 (1972).
- [25] BRIEDIS,D.M., RAMANARAYANAN,K.A. (Eds.), Fundamental Aspects of Crystallization and Precipitation Processes, AIChEJ Symp. Ser., No. 253, Vol. 83 (1987).
- [26] Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Snell,D.F.,(Ed.), Interscience Publishers, Vol. 7, pp 405-406 (1968).
- [27] Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Snell,D.F.,(Ed.), Interscience Publishers, Vol. 15, pp 365-367 (1972).
- [28] Reagents Merck, Complexometric Assay Methods With Titriplex, Darmstadt (1982).

- [29] GREENBERG, A.E., TRUSSELL, R.R., CLESCERI, L.S. (Eds.), Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater, pp 453-463 (16 th Ed.), American Public Healt Association (1985).
- [30] NANCOLLAS, G.M., Kinetics of Crystal Growth and Dissolution of Multiple Phases Using Constant Composition and Dual Constant Composition Methods, Proc. Opportunities and Challenges in Crystallization Research, p. 179, Aues, Iowa, March 4-6 (1991).
- [31] GARSIDE, J., MERSMANN, A., NYVLT, J. (Eds.), Measurement of Crystal Growth Rates, European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Crystallization, München (1990).
- [32] GÖR, G., Tinkal Cevherinden Bor Türevleri Üretiminde Killerin Flokülasyonu, Devam Eden Doktora Çalışması, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] WÖRRALL, W.E., Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier Applied Science Publisher, New York (1986).
- [34] FURMAN, N.M. (Ed.), Standart Methods of Chemical Analysis, Vol. 1, p 589 (6th Edb.) D.Van Nostrand Company, New York (1962).
- [35] SAYAN, P., Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (1989).

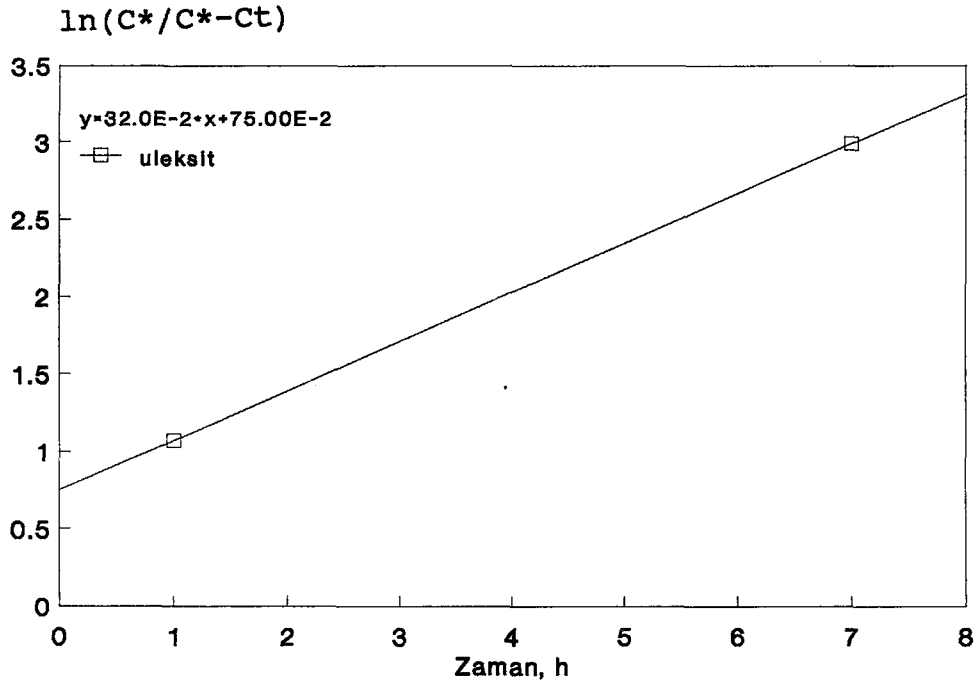
EK.A Değişik Sıcaklık ve Boraks Konsantrasyonlarında Üleksit, Kolemanit ve Dolomitin Çözünürlük Hızlarının Tespiti.



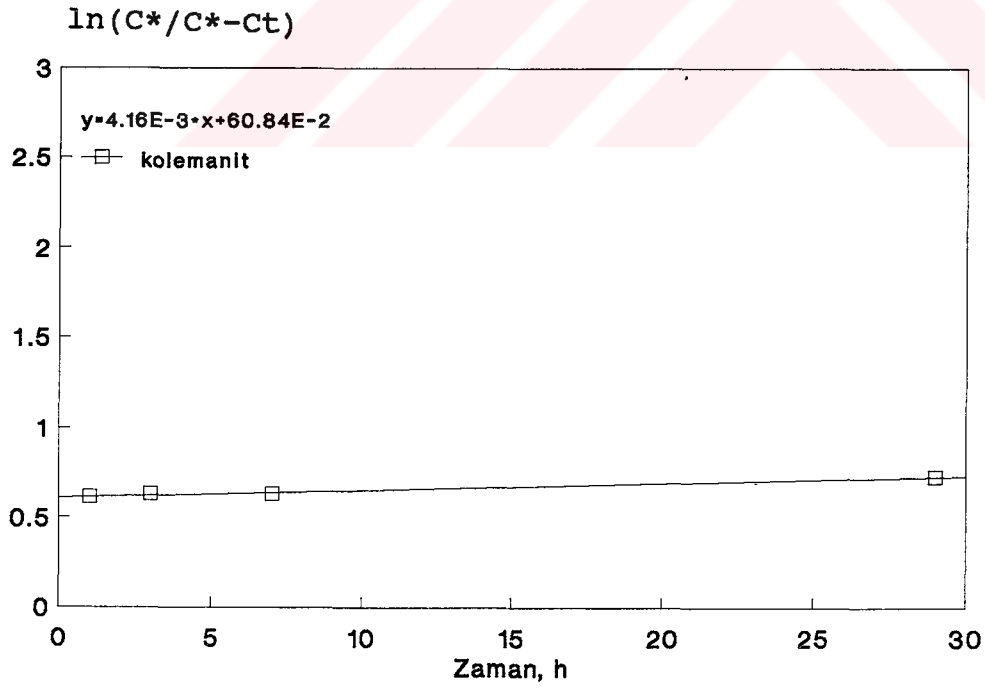
Şekil A.1 Uleksitin 25°C'de, %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



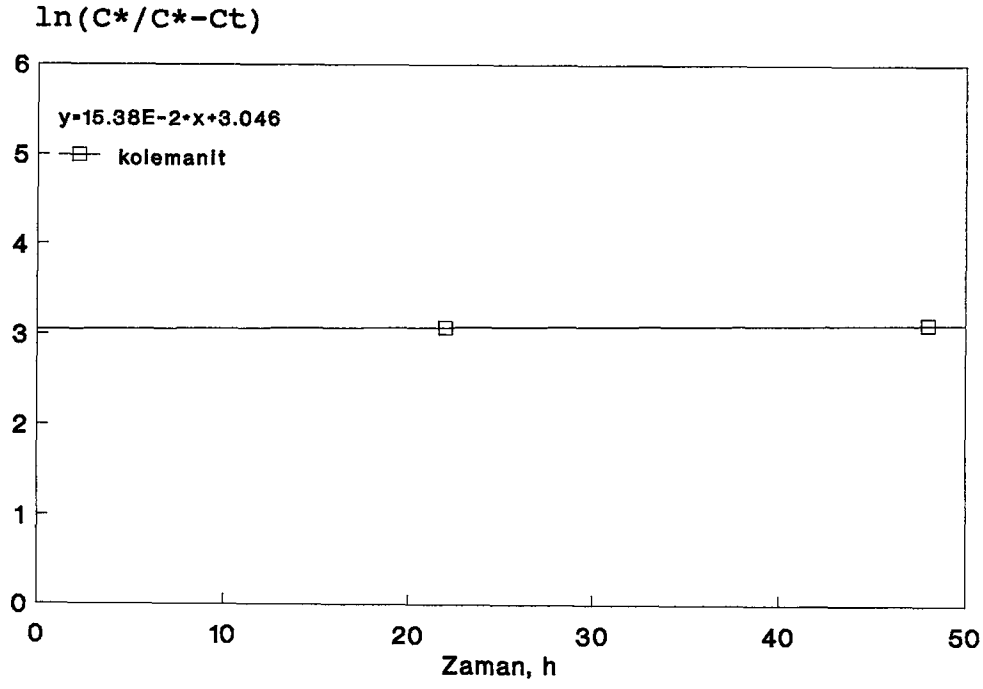
Şekil A.2 Uleksitin 60°C'de, %8 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



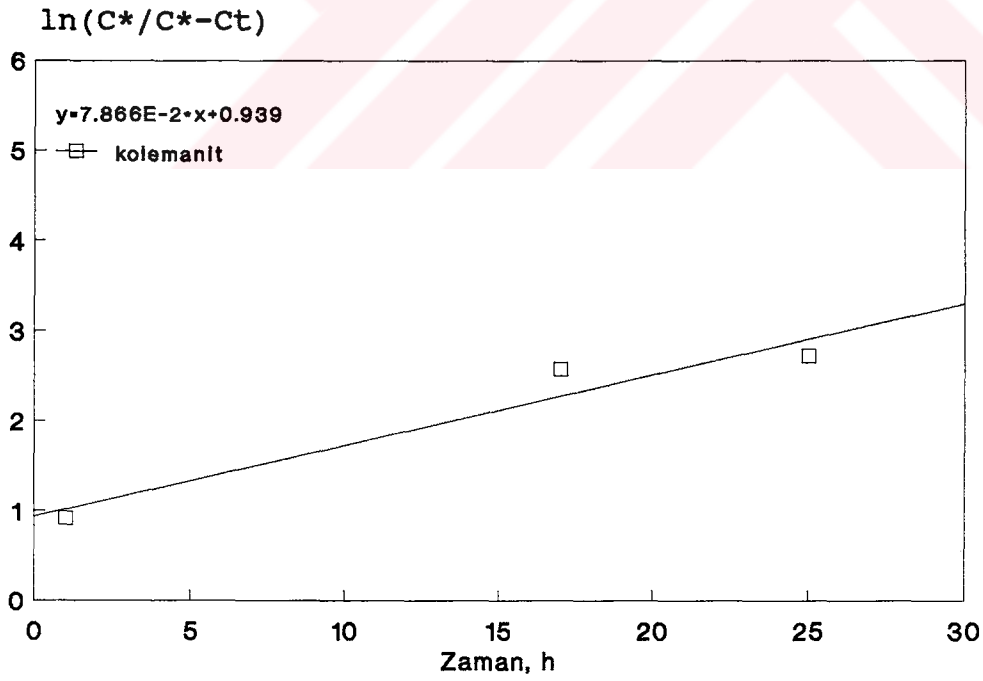
Şekil A.3 Uleksitin 90°C'de, %8 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



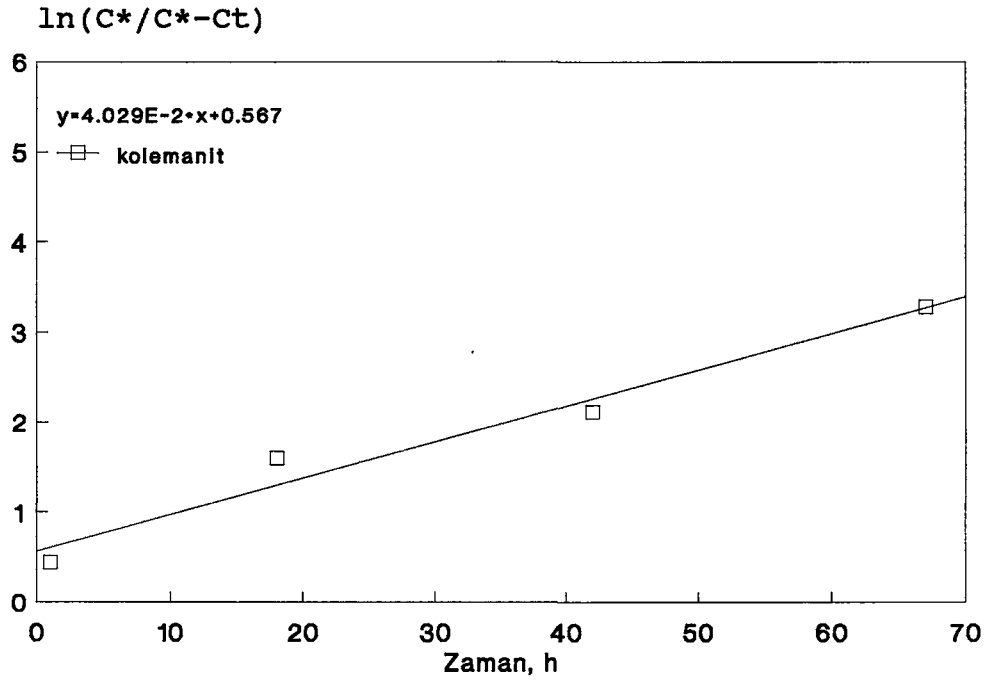
Şekil A.4 Kolemanitin 25°C'de, %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



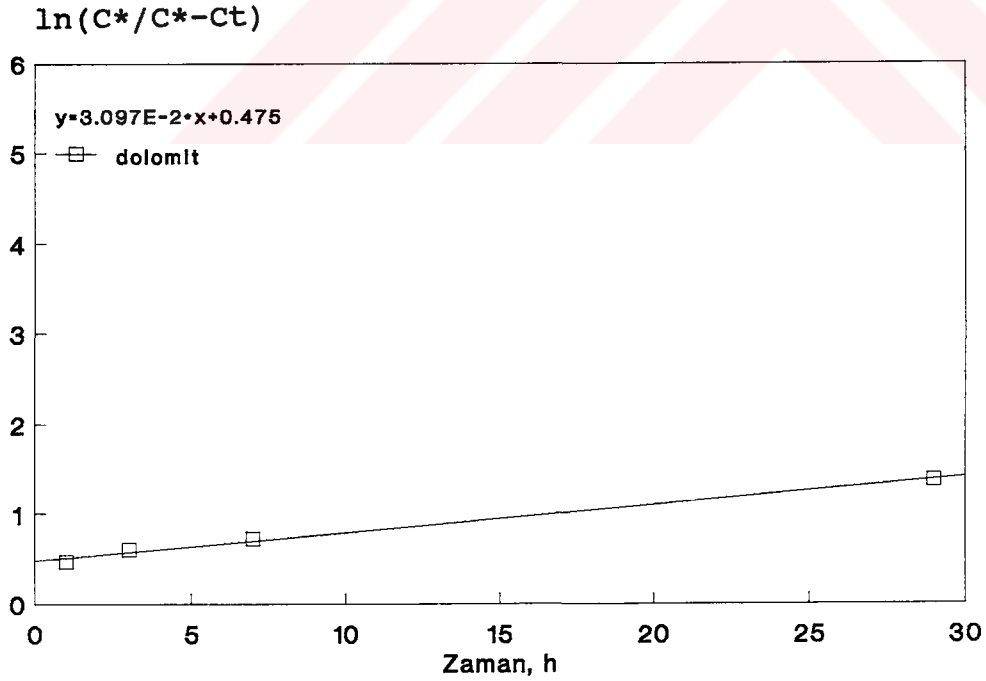
Şekil A.5 Kolemanitin 60°C'de, %8 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



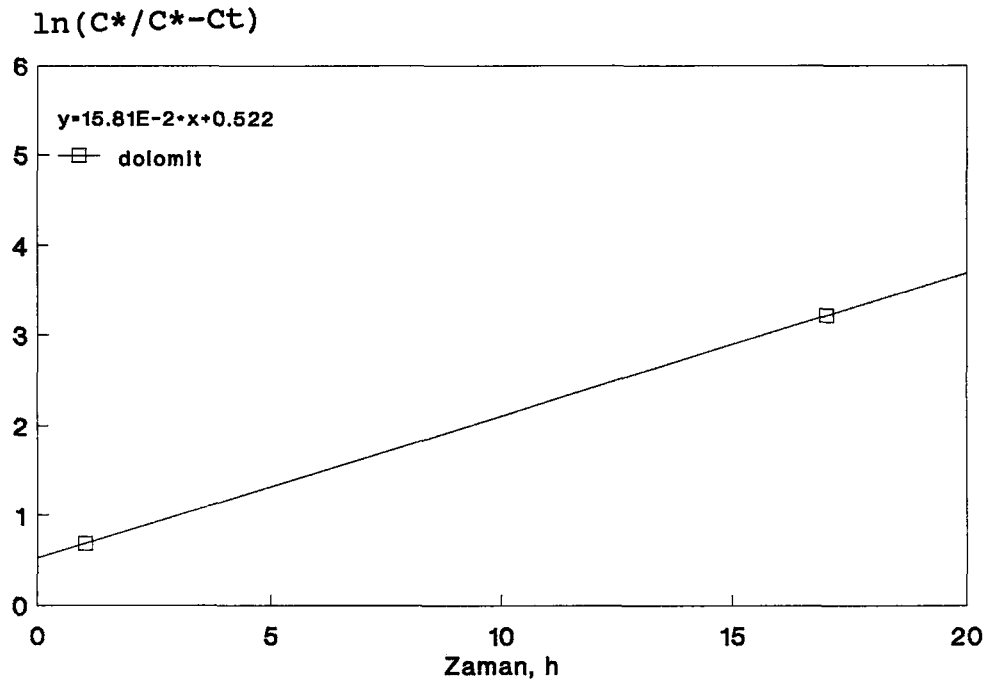
Şekil A.6 Kolemanitin 90°C'de, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



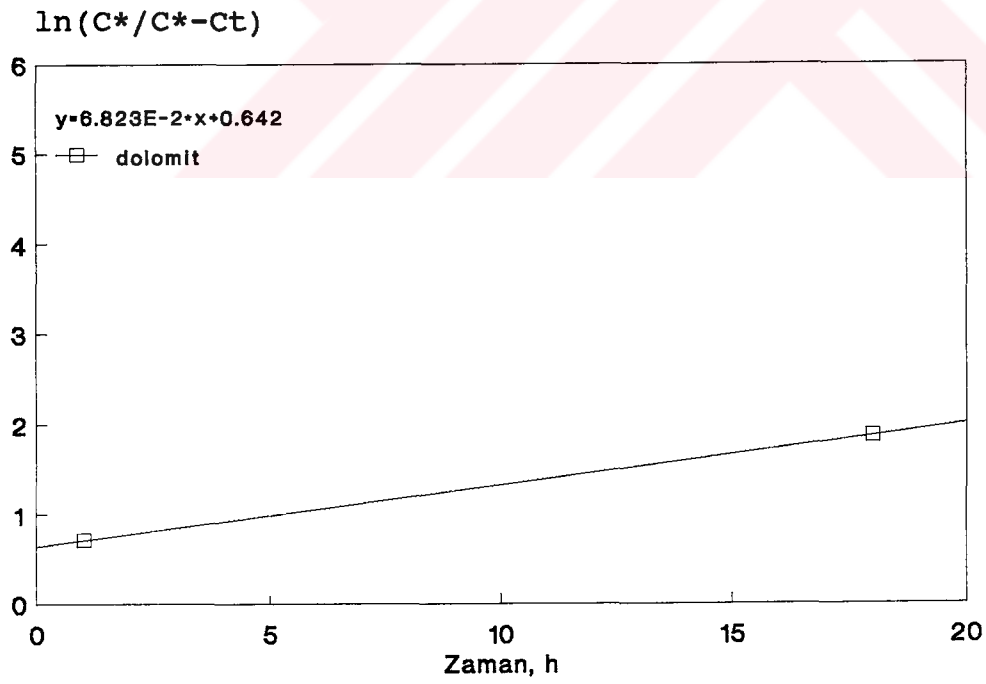
Şekil A.7 Kolemanitin 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.



Şekil A.8 Dolomitin 25°C'de, %3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.

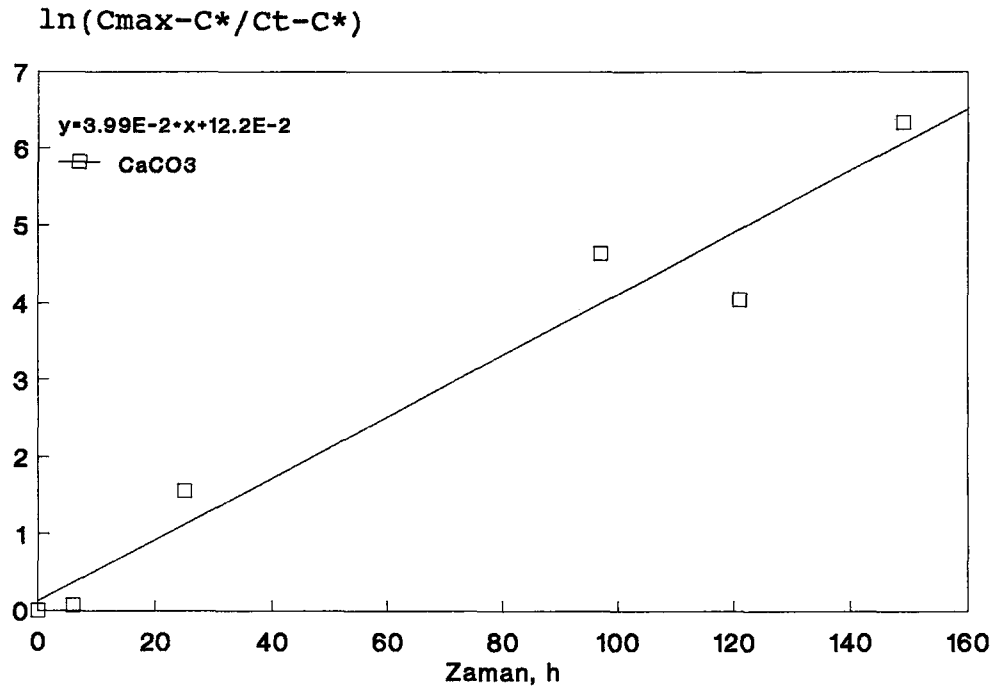


Şekil A.9 Dolomitin 90°C'de, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.

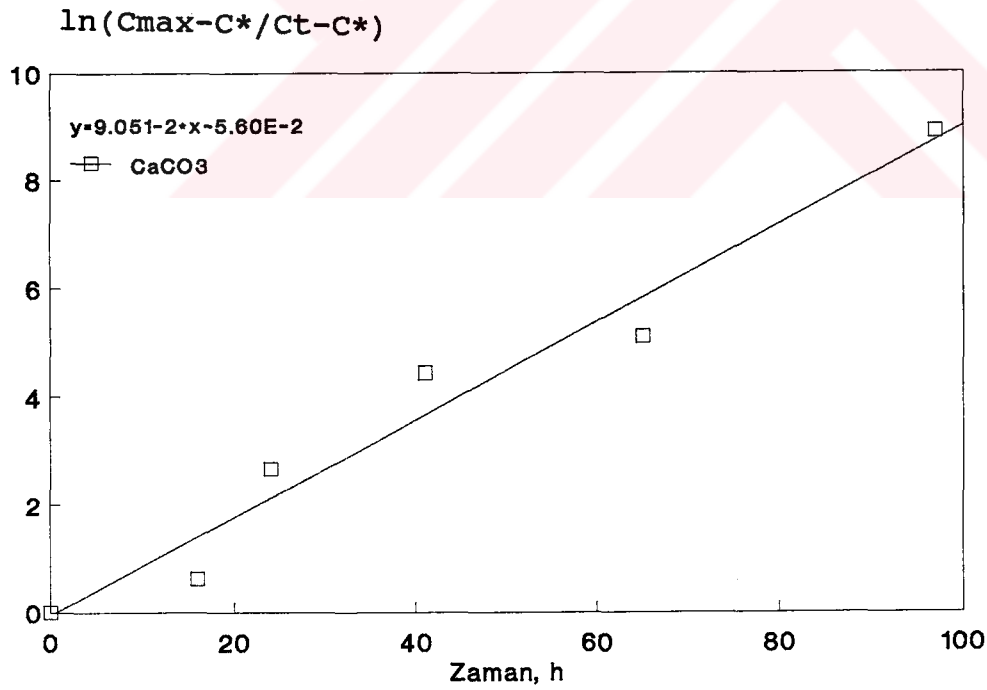


Şekil A.10 Dolomitin 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde çözünürlük hızının tespiti.

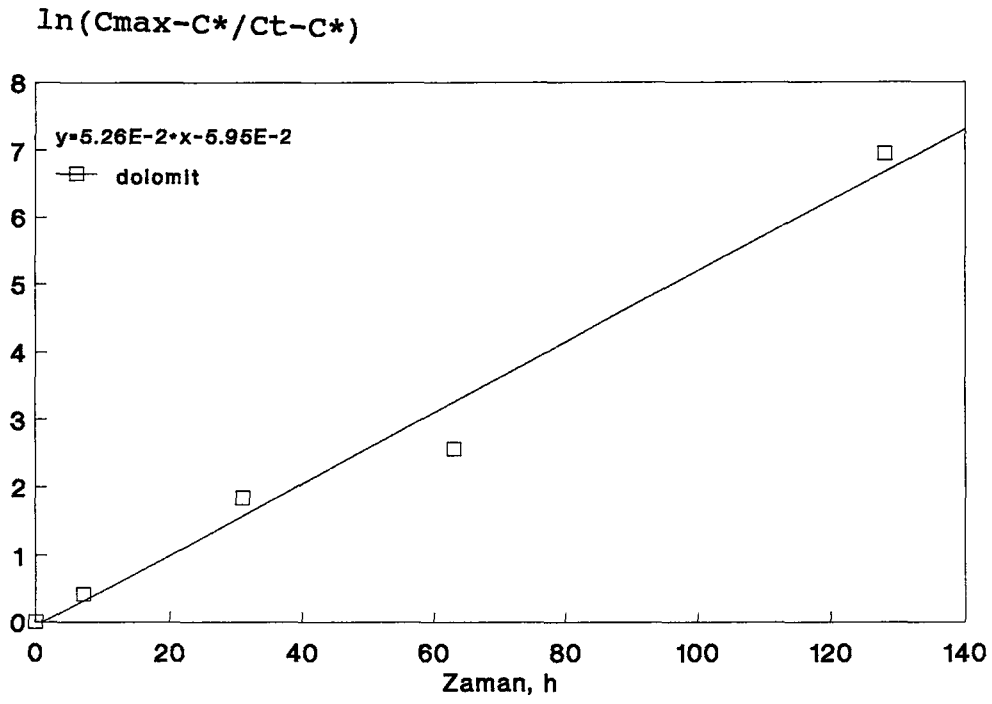
EK.B Değişik Boraks Konsantrasyonu ve Kalsiyum Karbonat, Üleksit ve Dolomit Varlığında Probertit Çökme Hızları.



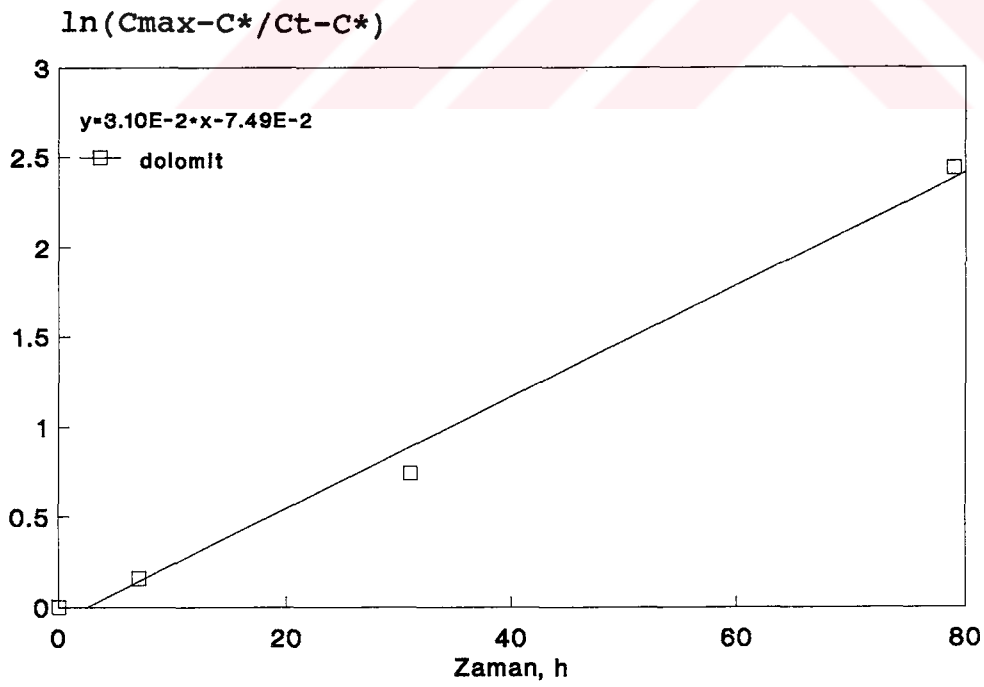
Şekil B.1 90°C'de, %8 Na₂B₄O₇ çözeltisinde, CaCO₃ varlığında probertit çökme hızı.



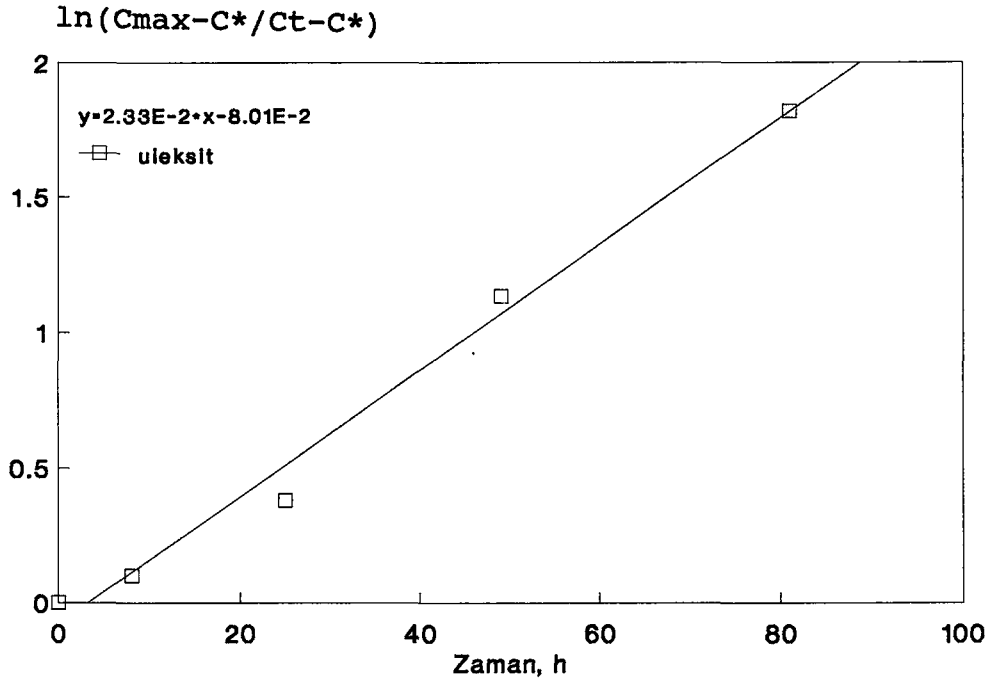
Şekil B.2 90°C'de, %18 Na₂B₄O₇ çözeltisinde, CaCO₃ varlığında probertit çökme hızı.



Şekil B.3 90°C'de, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde, dolomit varlığında probertit çökme hızı.

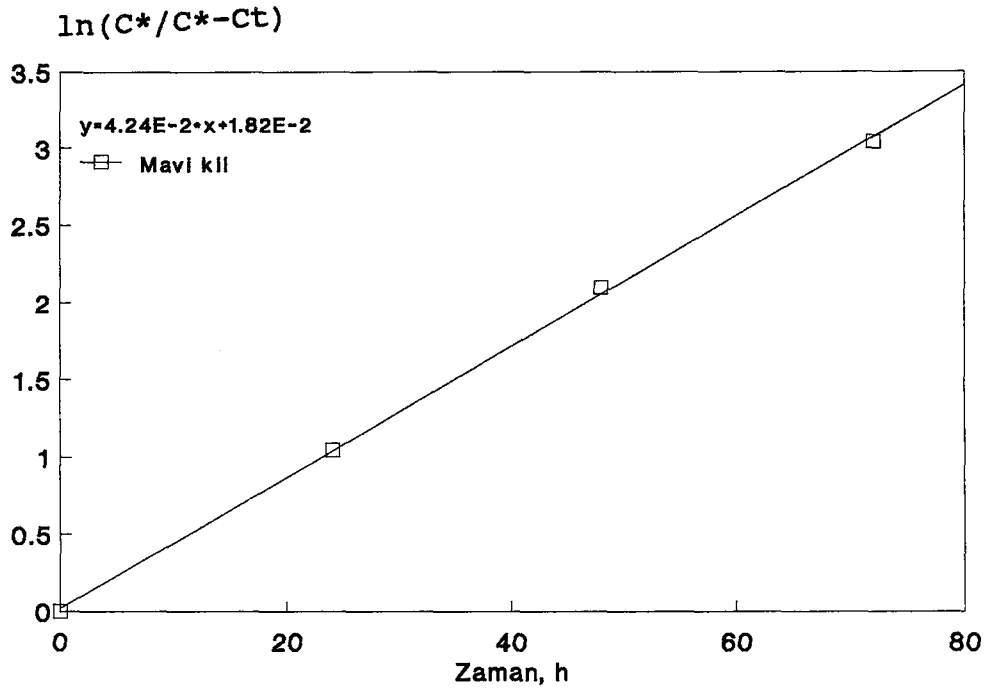


Şekil B.4 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisinde, dolomit varlığında probertit çökme hızı.

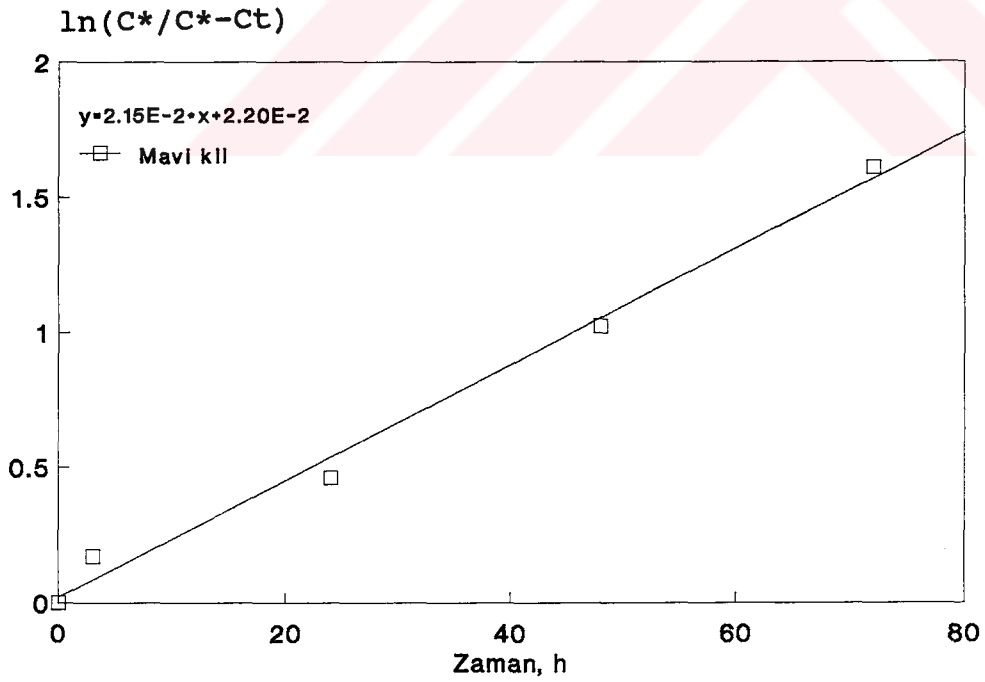


Şekil B.5 90°C'de, %18 Na₂B₄O₇ çözeltisinde, uleksit varlığında probertit çökme hızı.

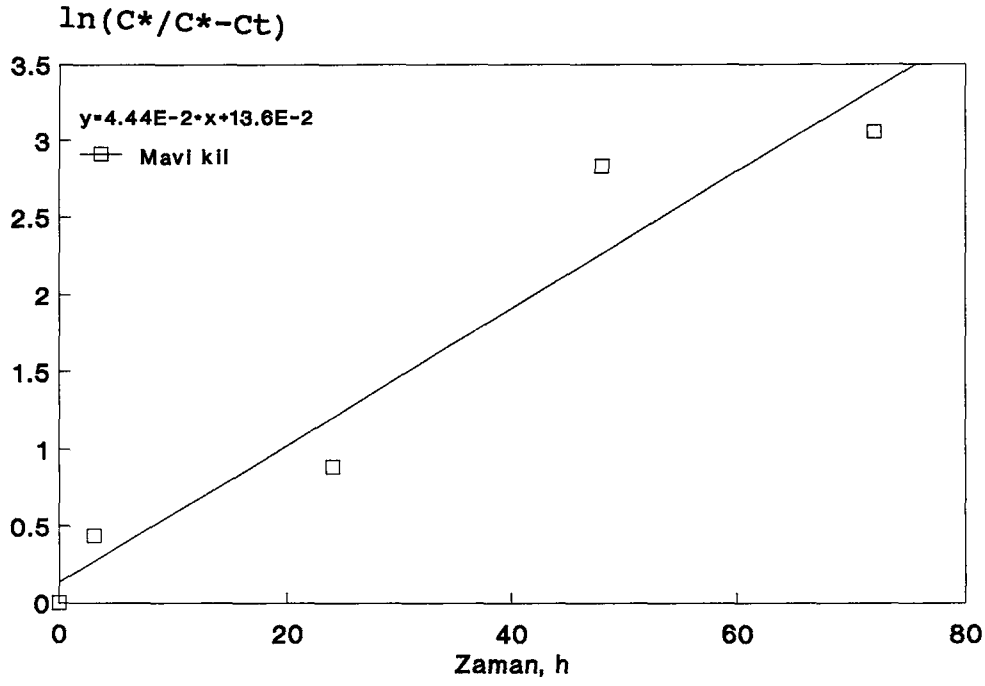
EK.C Değişik Sıcaklık ve Boraks Konsantrasyonlarında Değişik Karakter-
deki Kilitlerde Bulunan Silisin Çözünürlük Hızları.



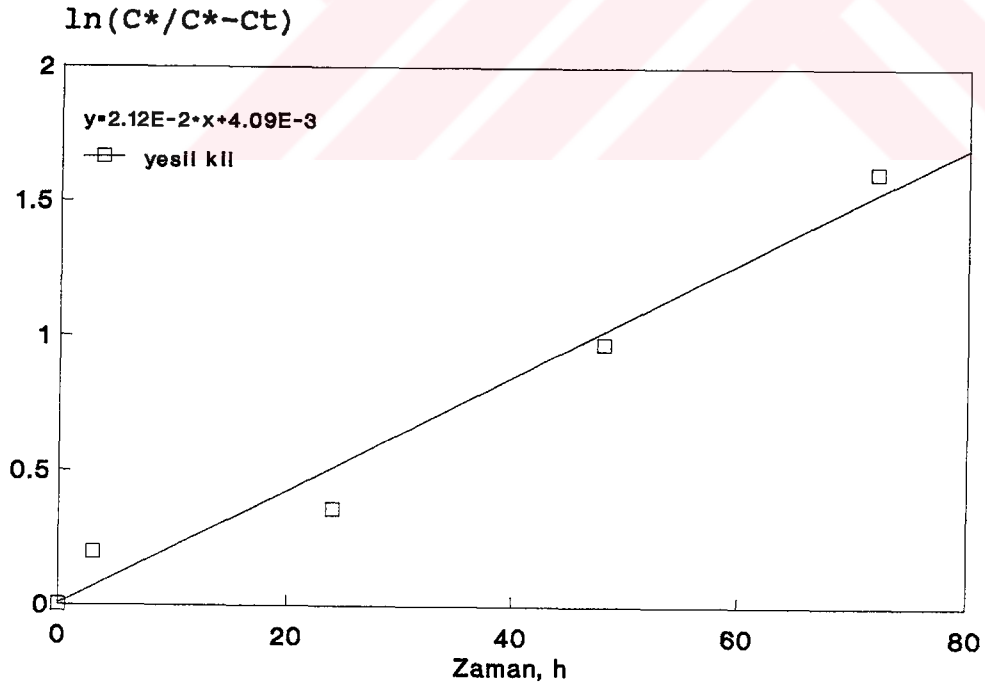
Şekil C.1 Mavi ham kildeki silisin, 90°C'de, %18 Na₂B₄O₇ çözeltisindeki çözünürlük hızı.



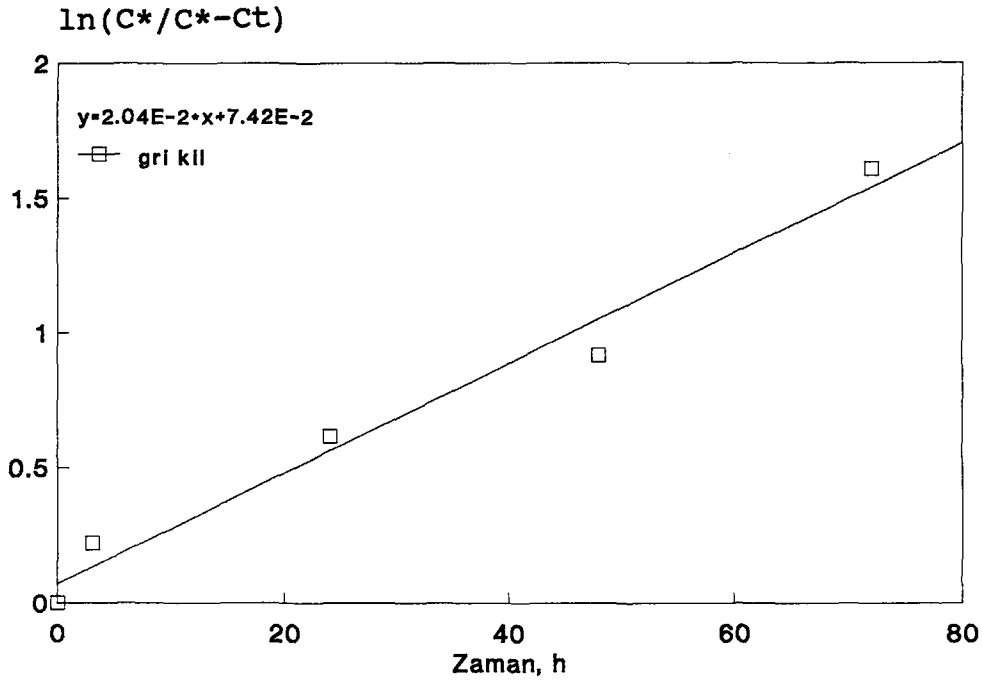
Şekil C.2 Mavi ham kildeki silisin, 70°C'de, %18 Na₂B₄O₇ çözeltisindeki çözünürlük hızı.



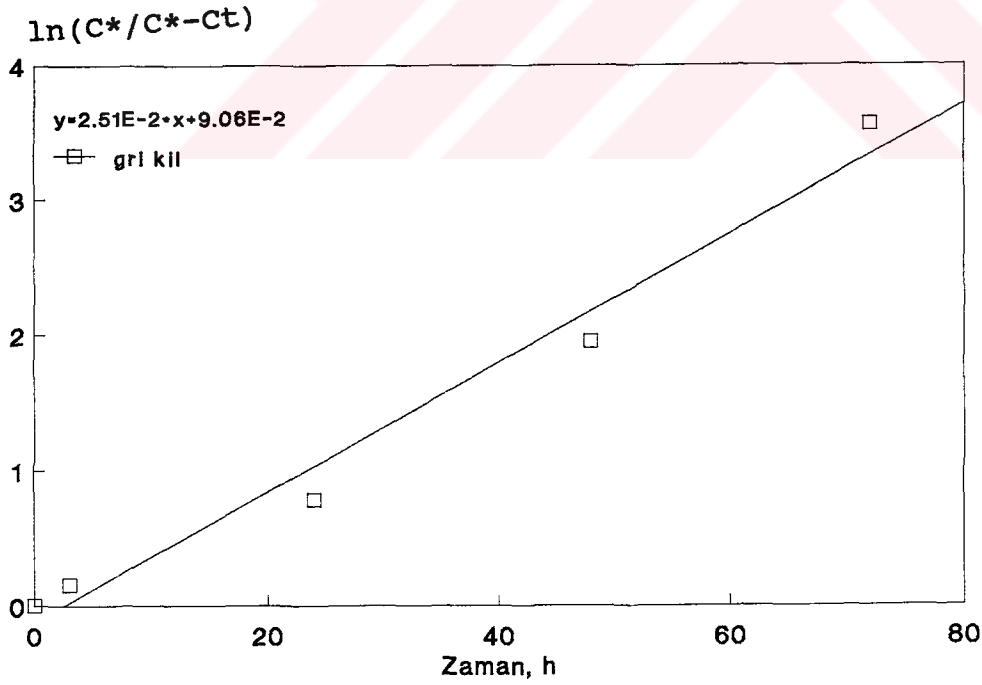
Şekil C.3 Mavi ham kildeki silisin, 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisindeki çözünürlük hızı.



Şekil C.4 Yeşil ham kildeki silisin, 90°C'de, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisindeki çözünürlük hızı.

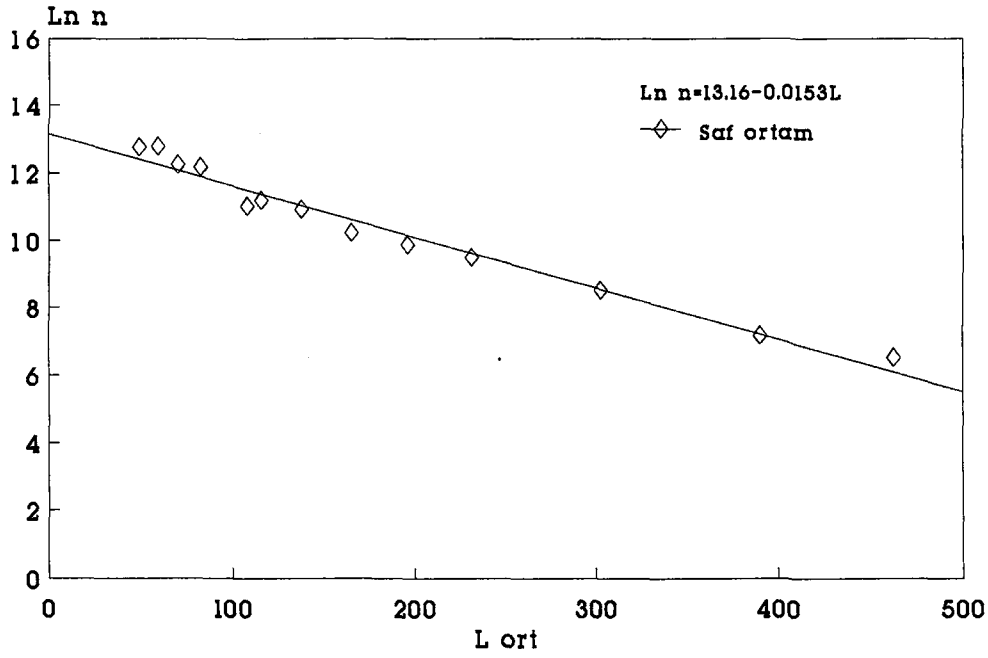


Şekil C.5 Giri ham kildeki silisin, 90°C'de, %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisindeki çözünürlük hızı.



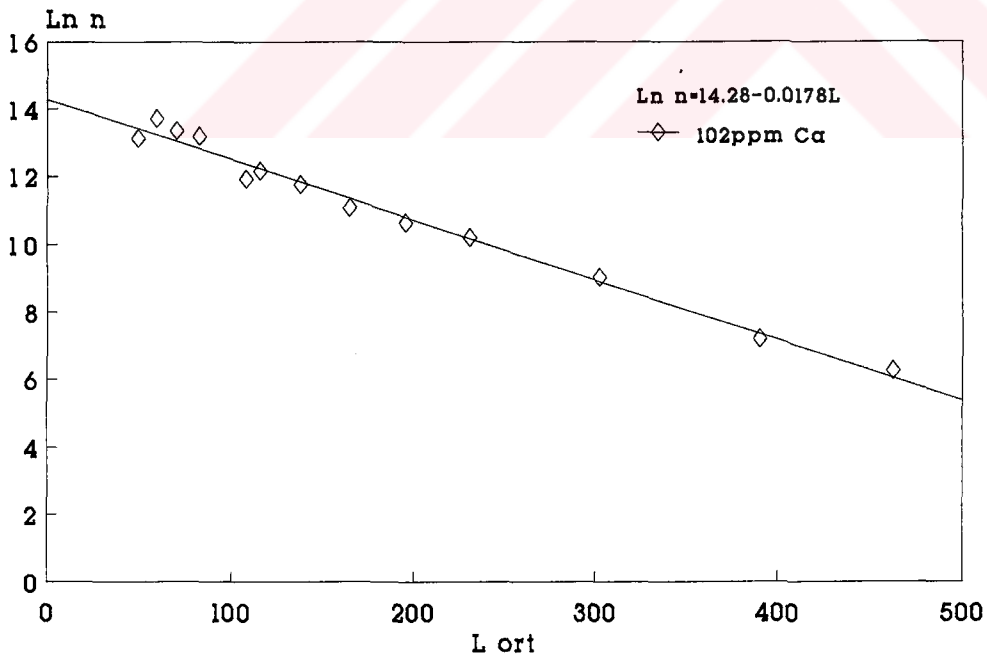
Şekil C.6 Gri ham kildeki silisin, 92°C'de, %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltideki çözünürlük hızı.

EK.D Çeşitli Kalsiyum Konsantrasyonlarında BOraks Pentahidrat Krista-
lizasyonunda 500 μm 'nin Altındaki Partiküller için Sayı Yoğunluğu
Grafikleri.



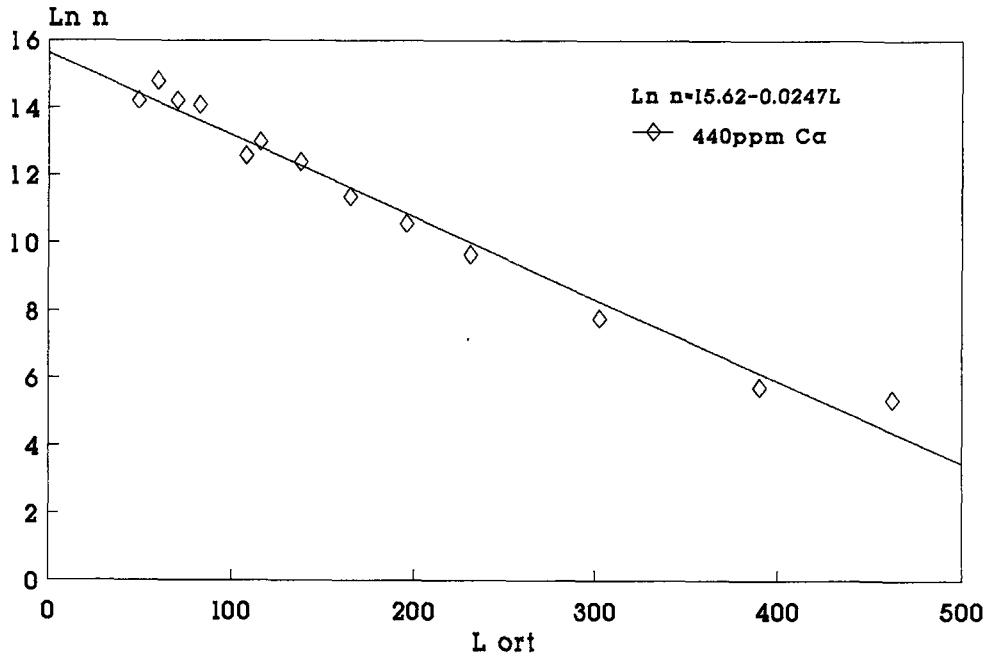
Şekil D.1 Saf ortamda, boraks pentahidrat kristalizasyonunda 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 5.19 \times 10^5, G = 65.36)$$



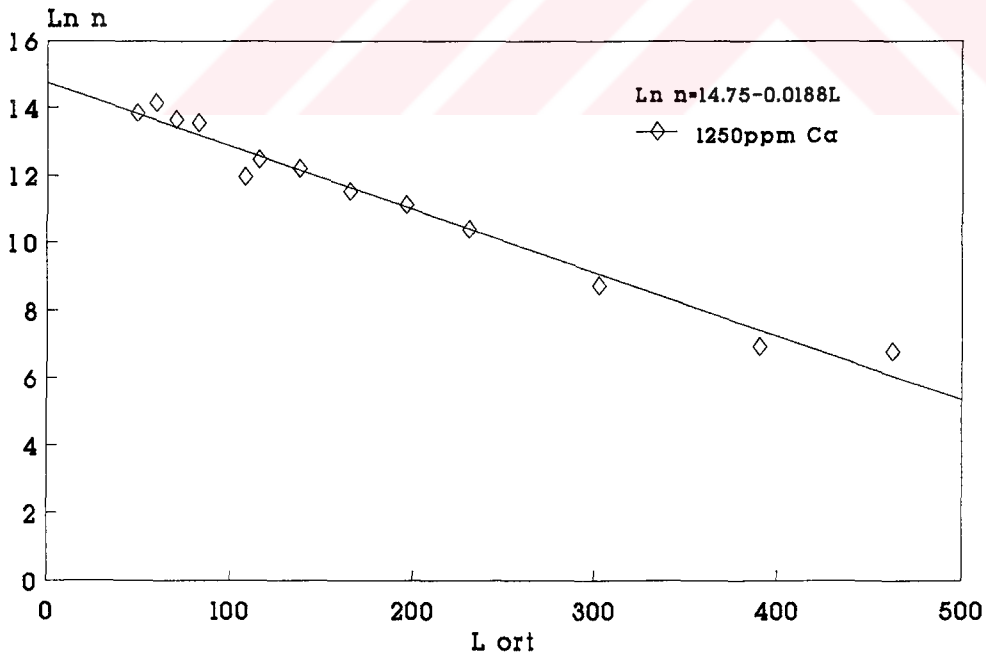
Şekil D.2 102 ppm kalsiyum varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 15.91 \times 10^5, G = 56.18)$$



Şekil D.3 440 ppm kalsiyum varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 60.77 \times 10^5, G = 40.49)$$

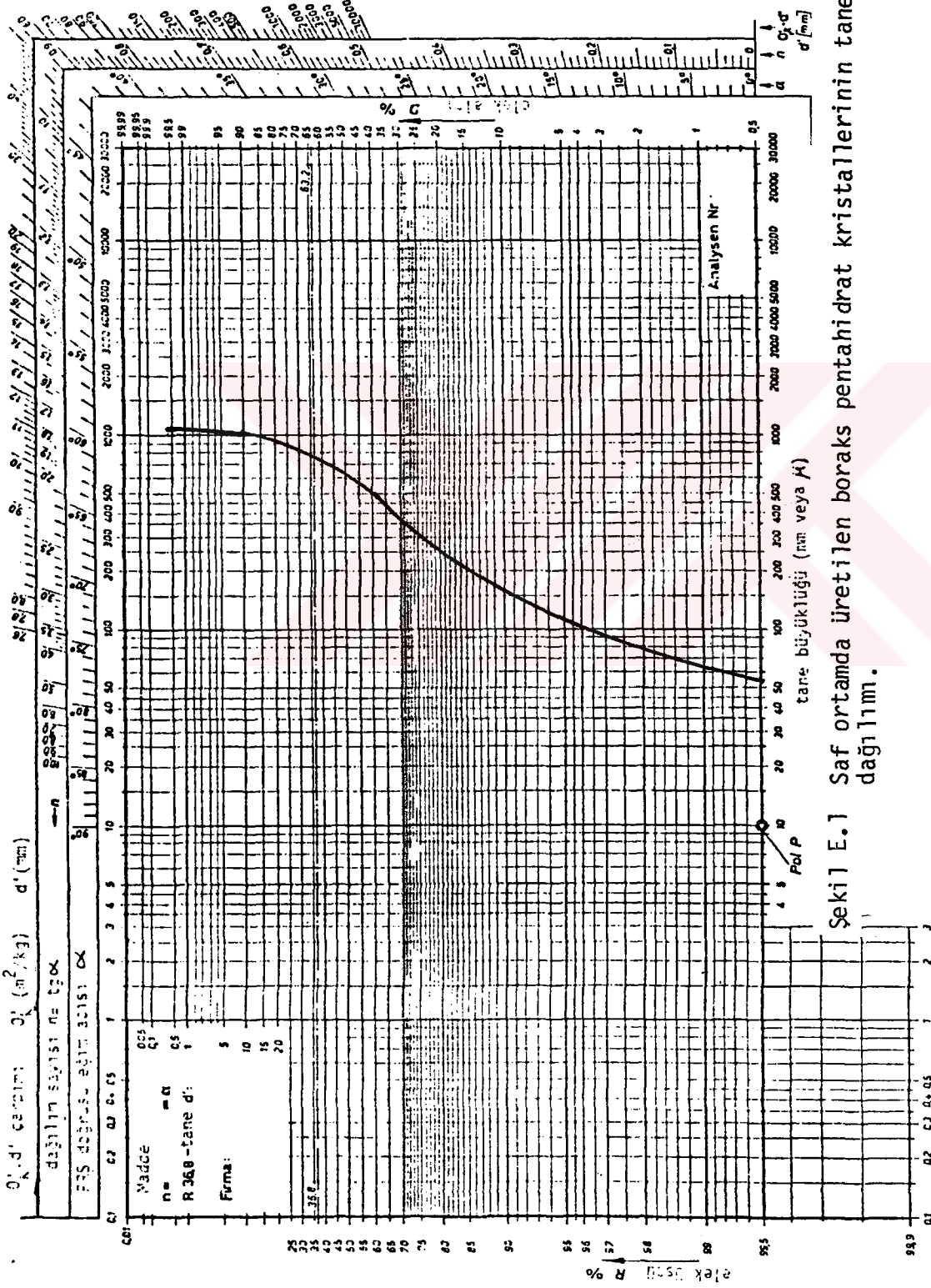


Şekil D.4 1250 ppm kalsiyum varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

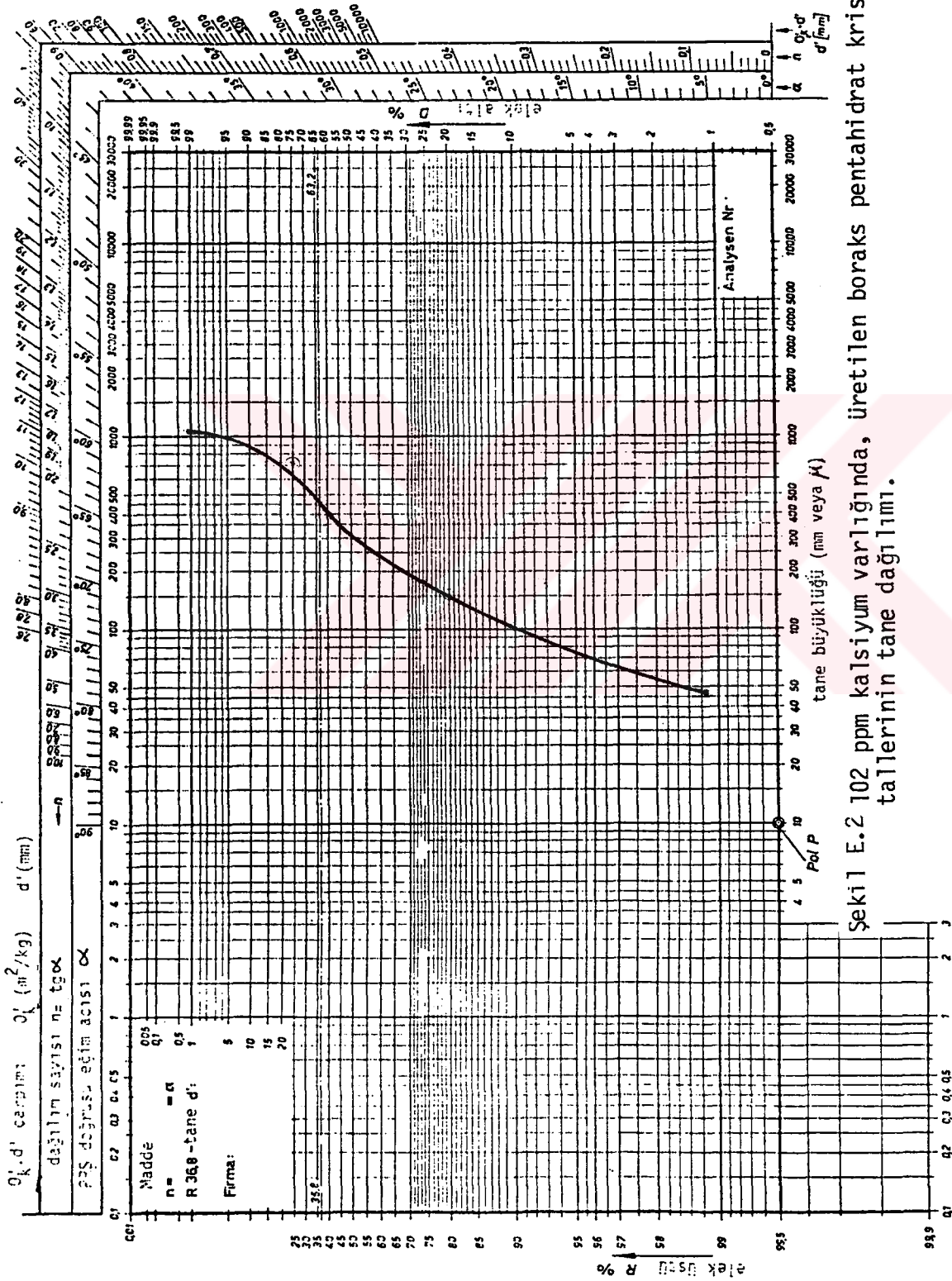
$$(n^0 = 25.46 \times 10^5, G = 53.19)$$

EK.E Değişik Kalsiyum Konsantrasyonlarında Üretilen Boraks Pentahidrat Kristallerinin Tane Dağılımları.

RRS TANELENME GRAFIĞI

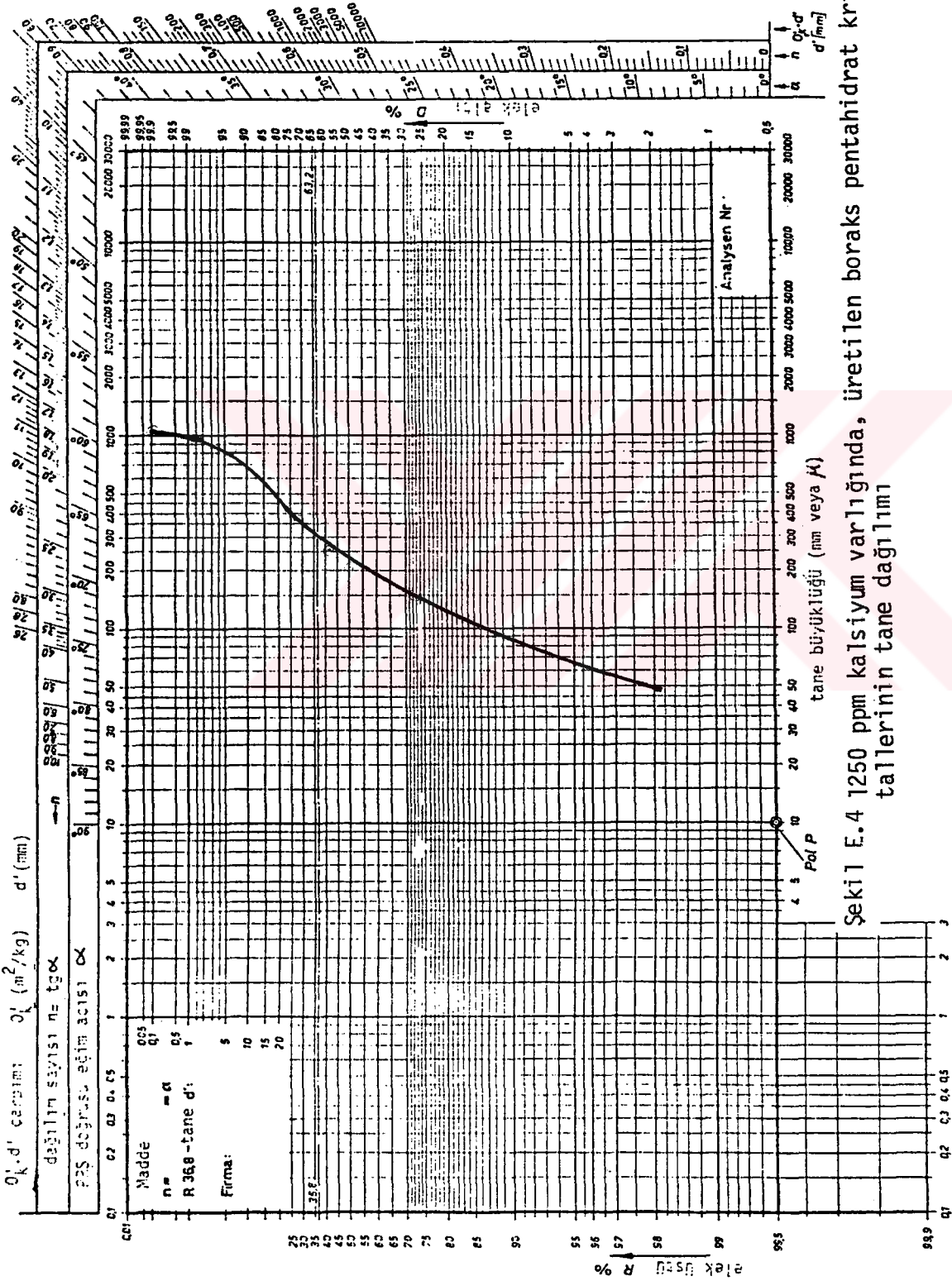
DIN
4190

RRS TANELENME GRAFIĞI

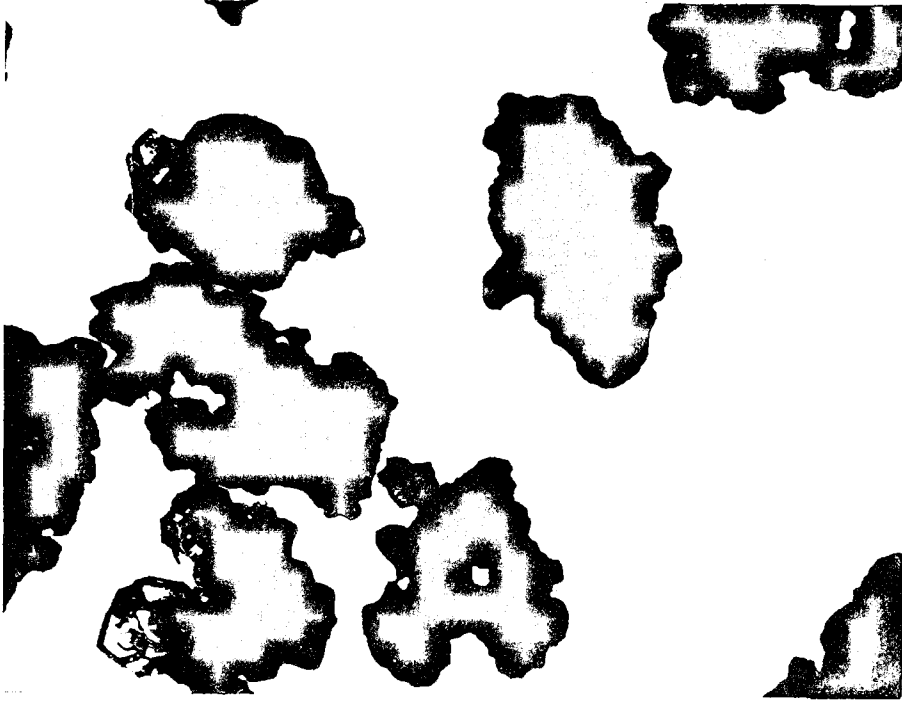
DIN
4190



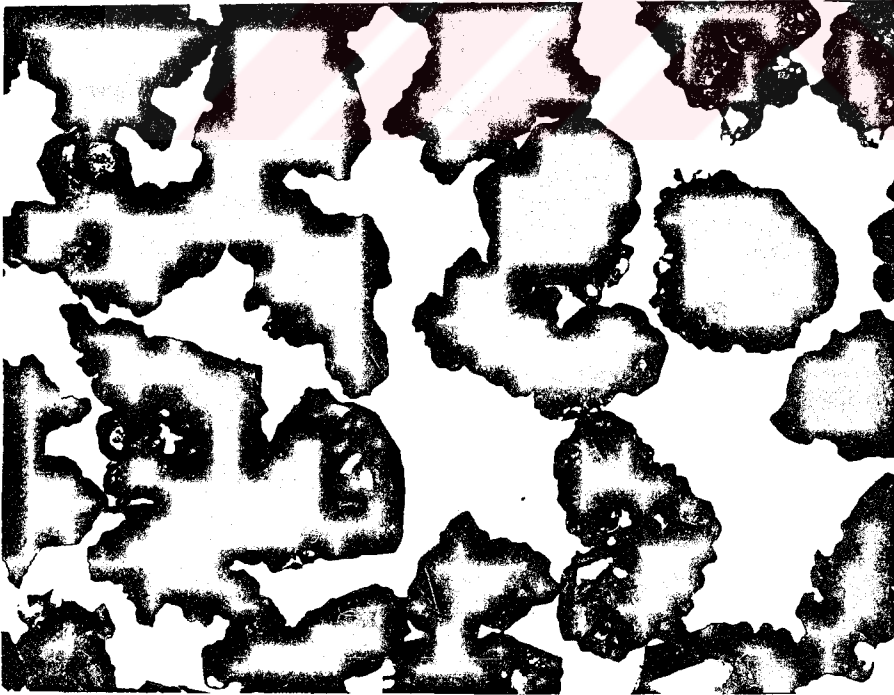
RRS TANELENME GRAFIĞI

DIN
4190

EK.F Değişik Kalsiyum Konsantrasyonunda Üretilen Farklı Boyuttaki
Boraks Pentahidrat Kristalleri.



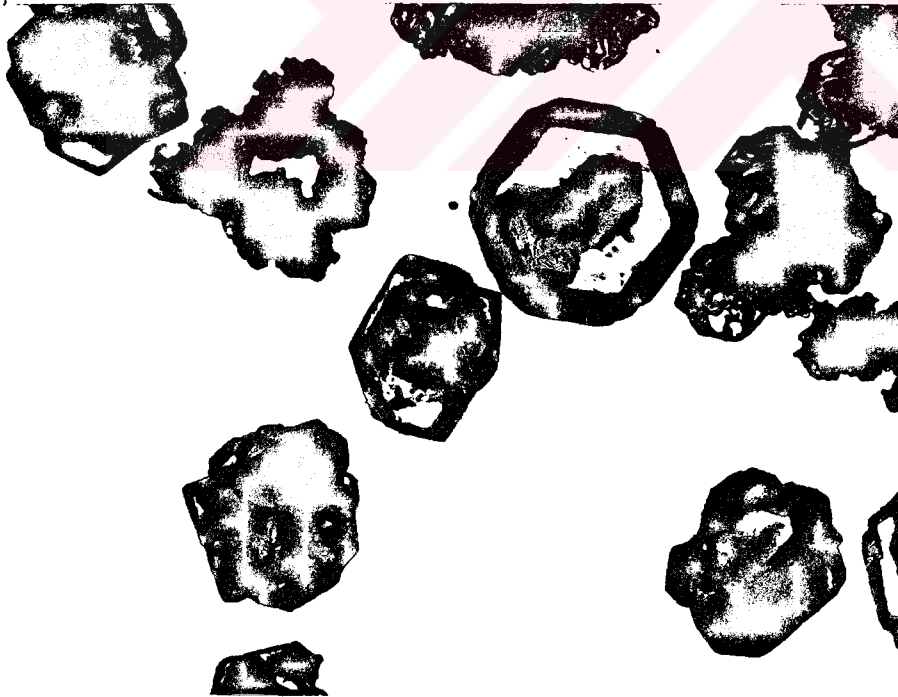
Şekil F.1 Saf ortamda üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



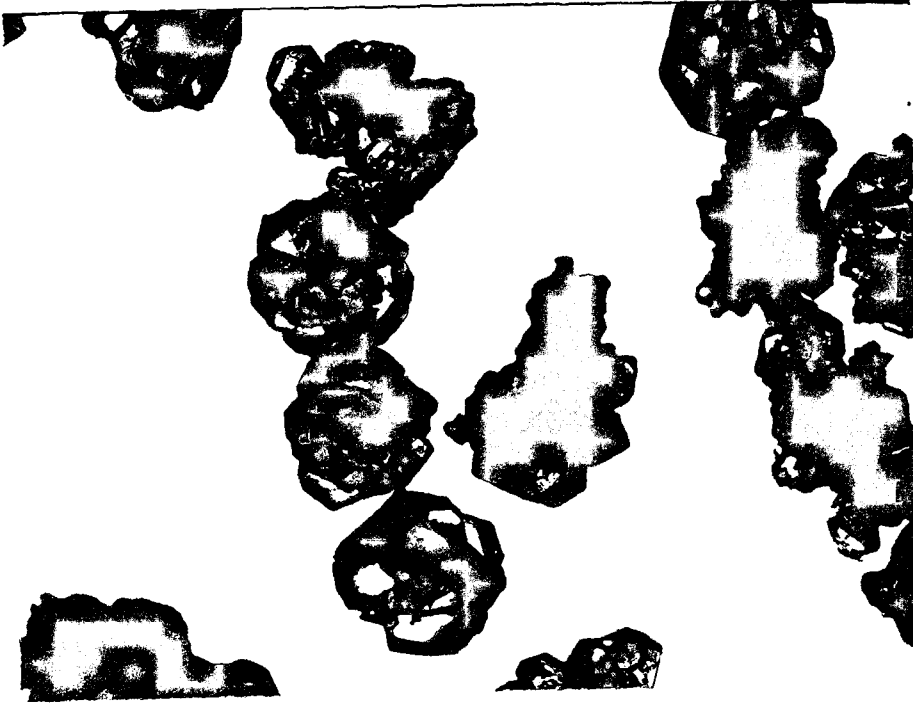
Şekil F.2 Saf ortamda üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



Şekil F.3 Saf ortamda üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)



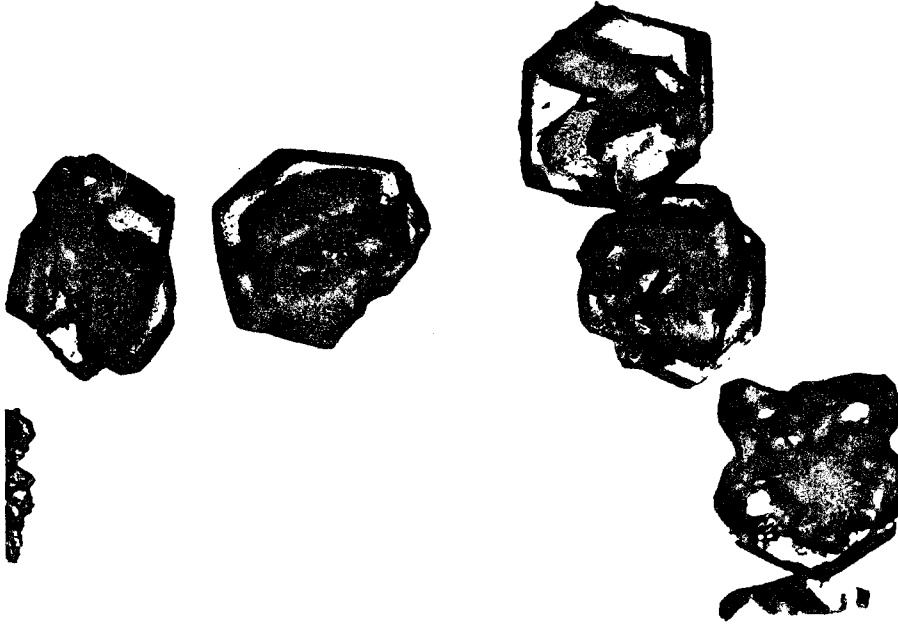
Şekil F.4 102 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



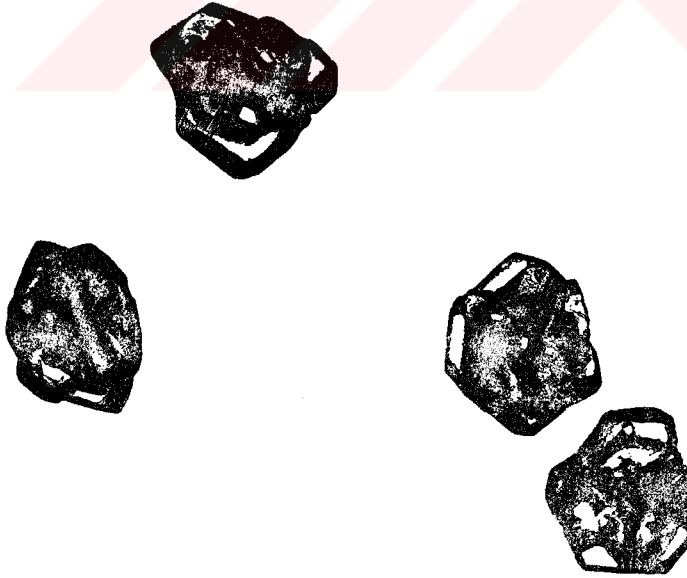
Şekil F.5 102 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



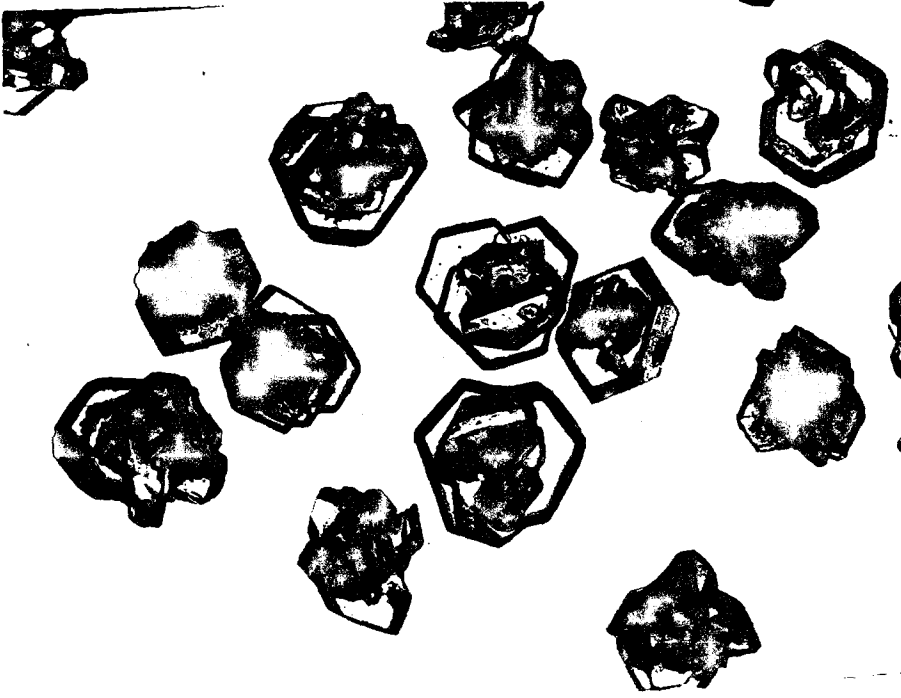
Şekil F.6 102 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)



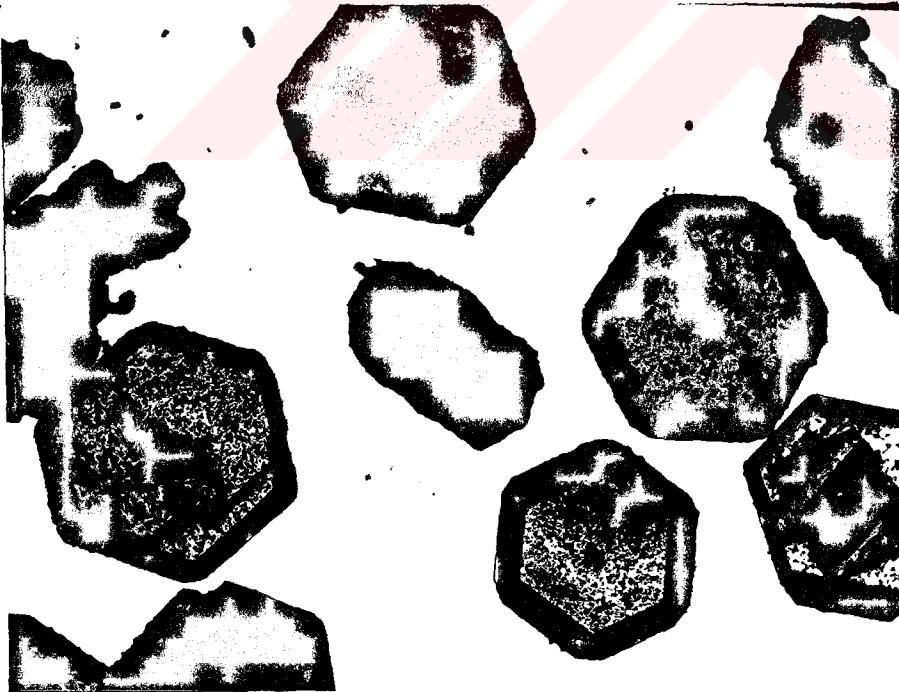
Şekil F.7 440 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



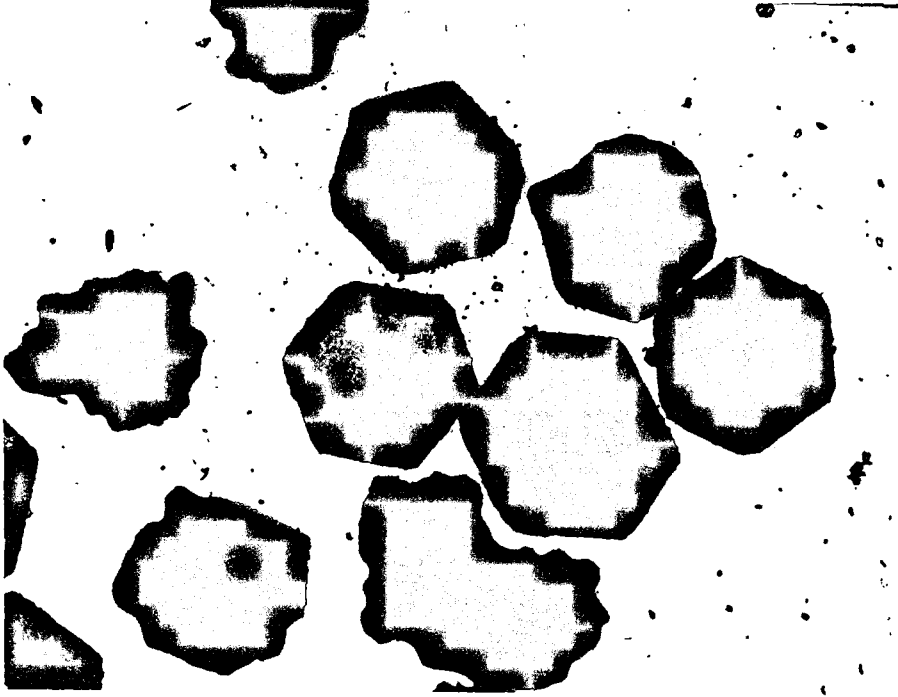
Şekil F.8 440 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



Şekil F.9 440 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)



Şekil F.10 1250 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)

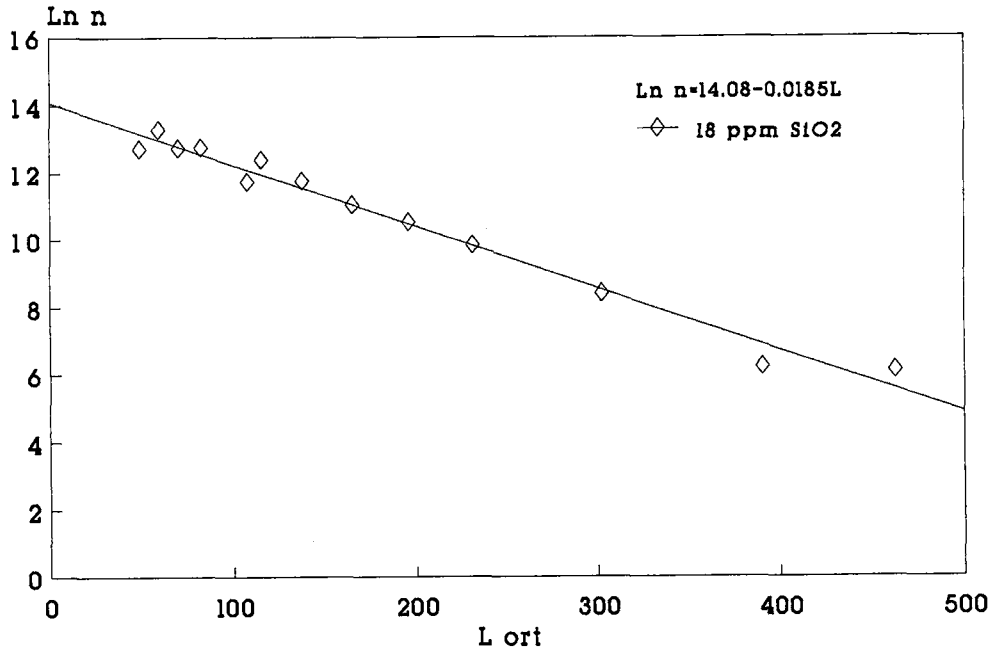


Şekil F.11 1250 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



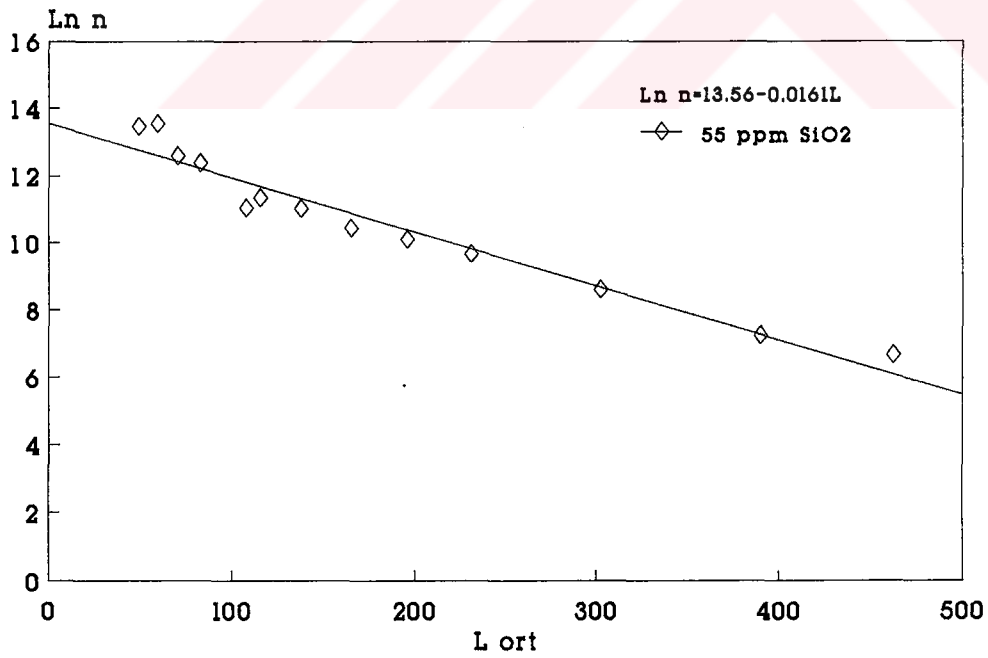
Şekil F.12 1250 ppm kalsiyum varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)

EK.G Çeşitli Silis Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilmiş Boraks
Pentahidrat Kristalizasyonlarında 500 μm 'nin Altındaki Partikül-
ler için Sayı Yoğunluğu Grafikleri



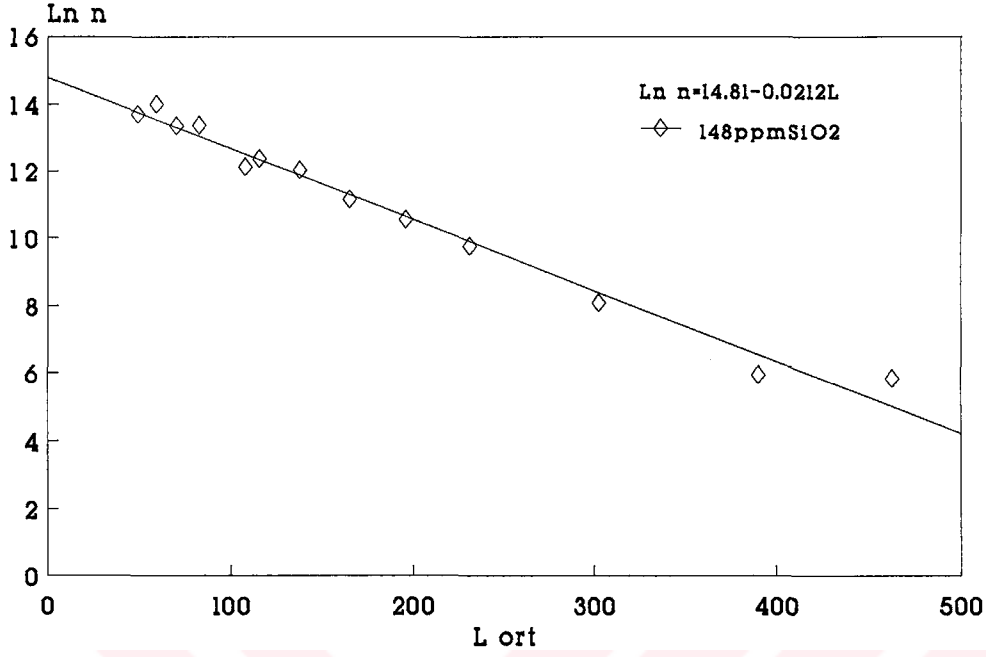
Şekil G.1 18 ppm silis varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 13.03 \times 10^5, G = 54.05)$$



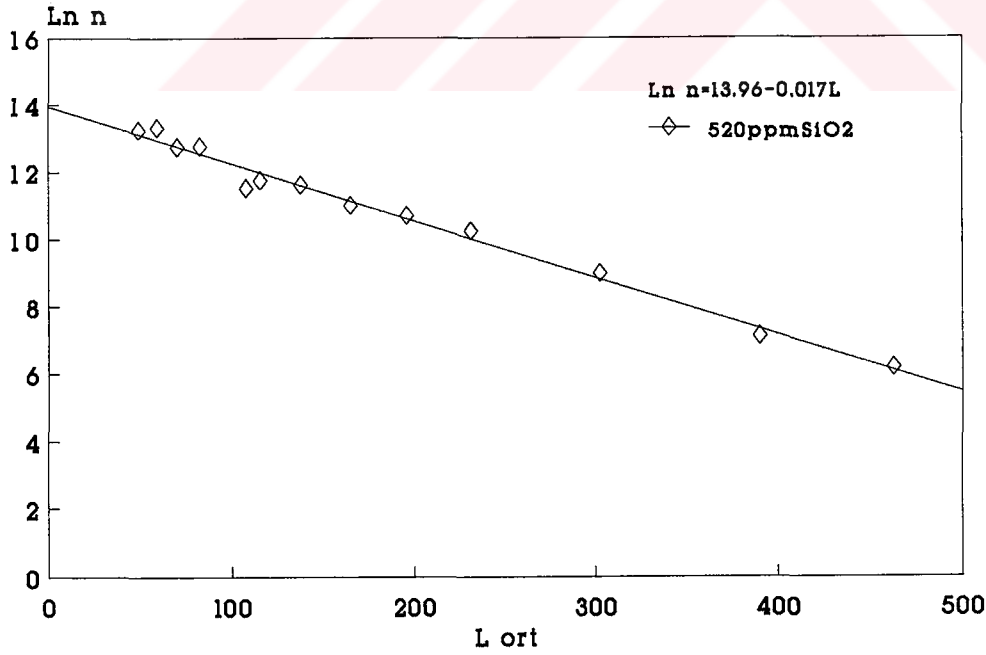
Şekil G.2 55 ppm silis varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 7.75 \times 10^5, G = 62.11)$$



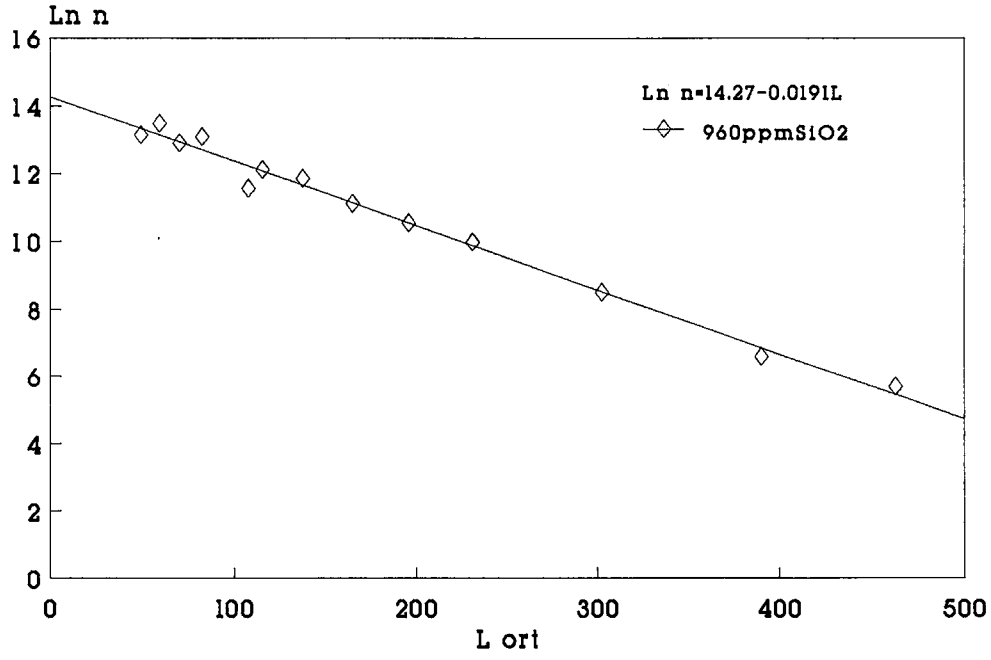
Şekil G.3 148 ppm silis varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 27.03 \times 10^5, G = 47.17)$$



Şekil G.4 520 ppm silis varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 11.55 \times 10^5, G = 58.82)$$

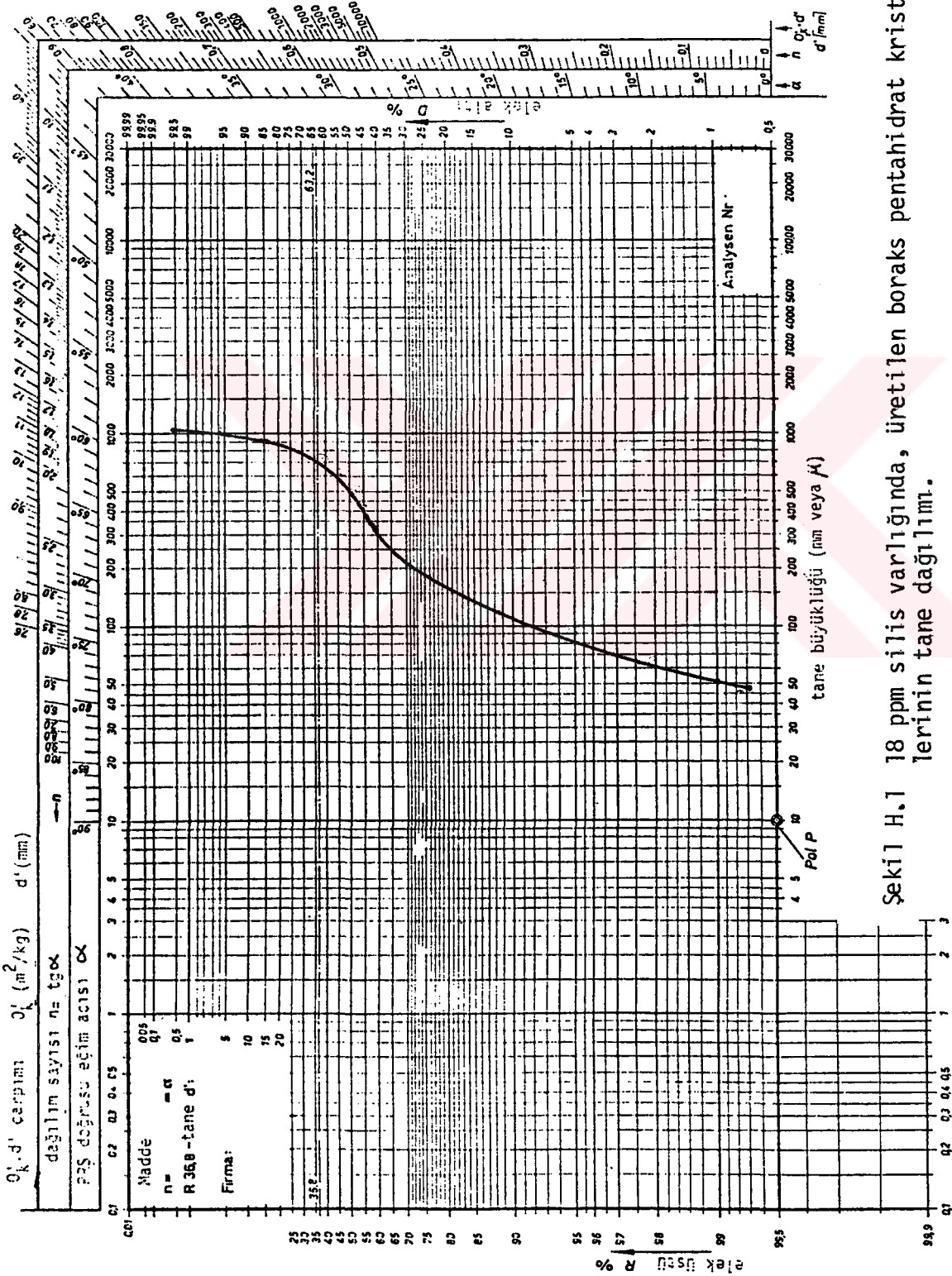


Şekil G.5 960 ppm silis varlığında, boraks pentahidrat kristalizasyonunda, 500 μm 'nin altındaki partiküller için sayı yoğunluğu grafiği.

$$(n^0 = 15.75 \times 10^5, G = 52.36)$$

EK.H Değişik Silis Konsantrasyonlarında Üretilen Boraks Pentahidrat
Kristallerinin Tane Dağılımı.

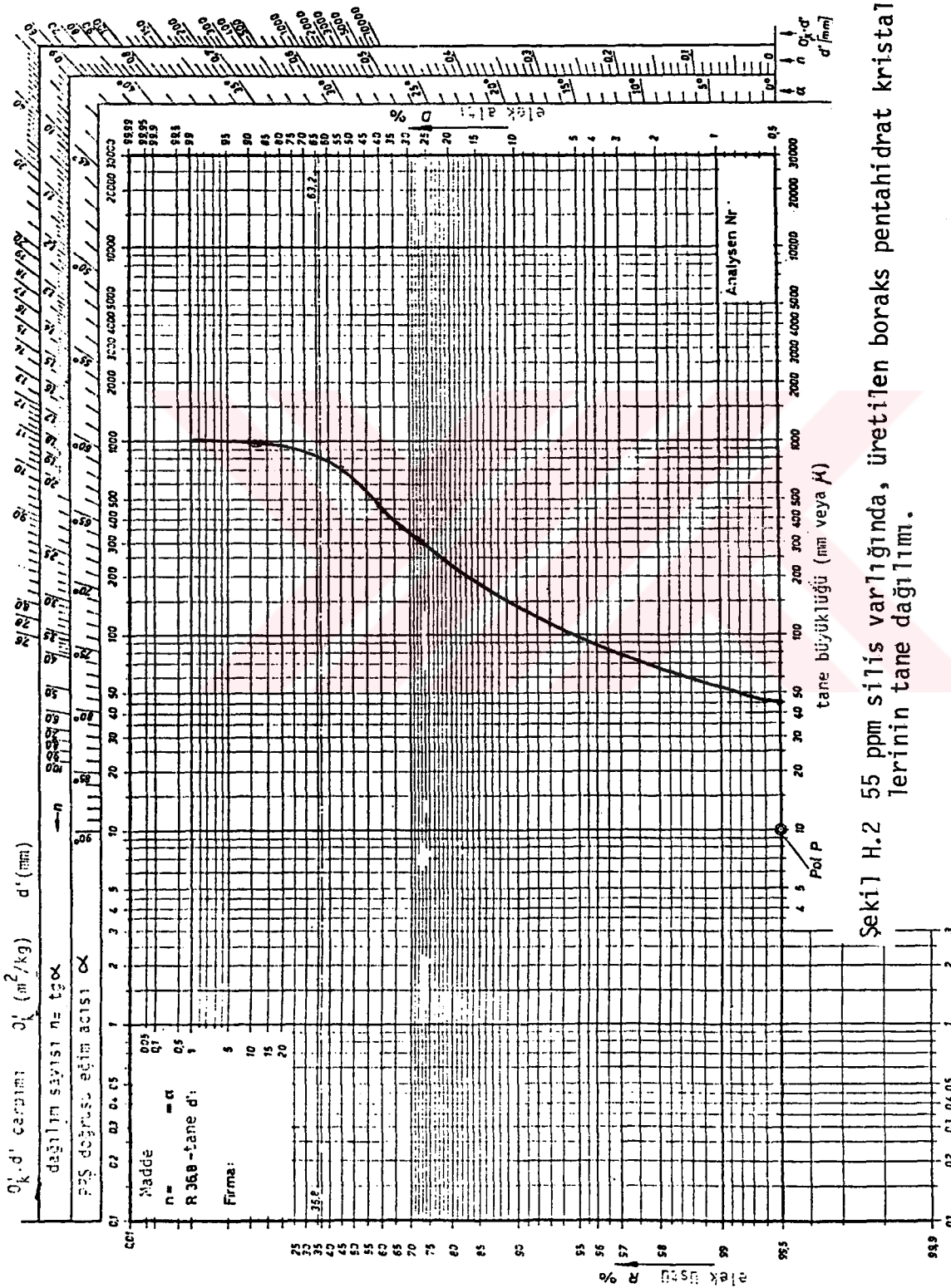
RRS TANELENME GRAFIĞI

DIN
4190

Şekil H.1 18 ppm silis varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin tane dağılımı.

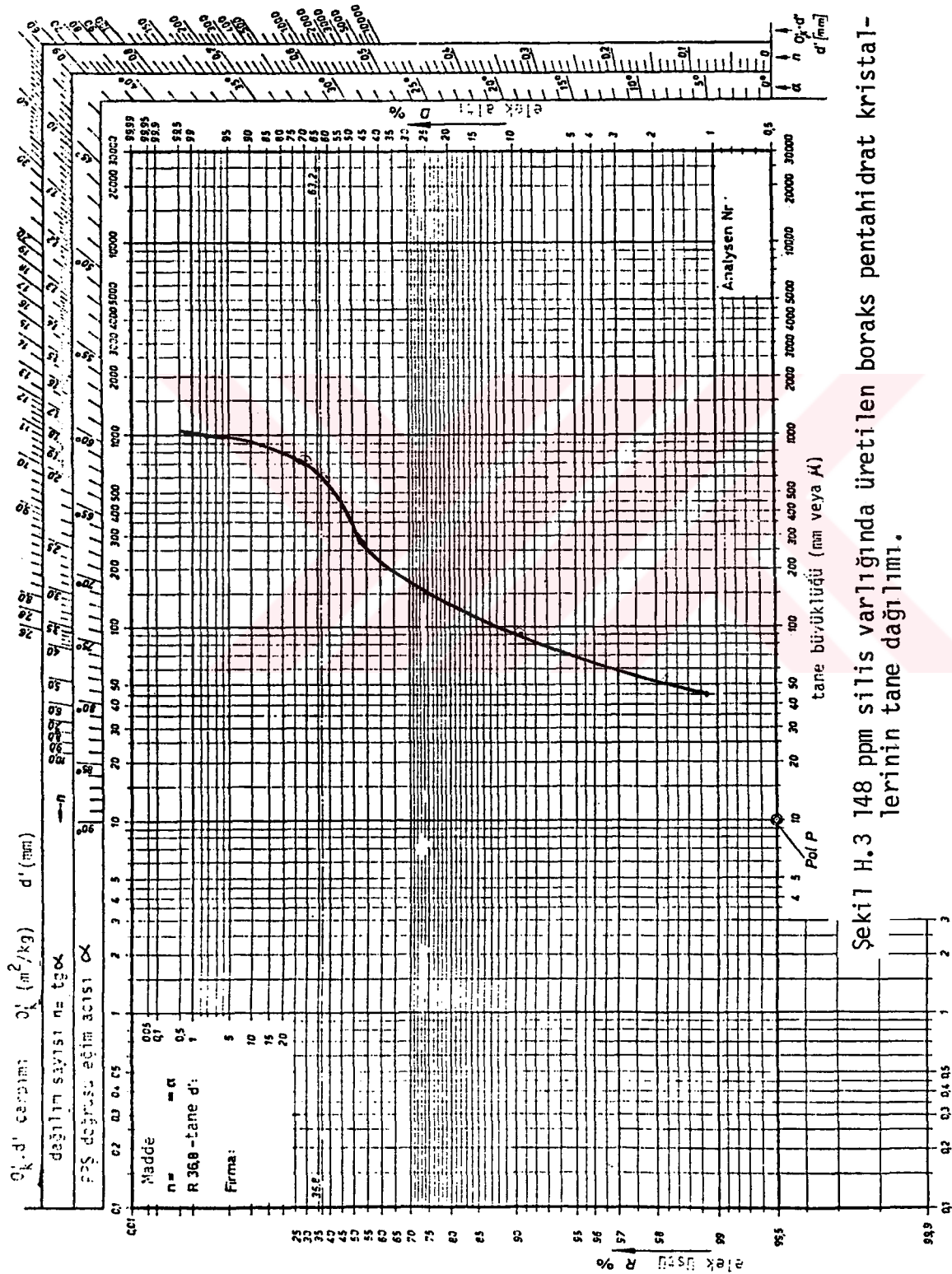
RRS TANELENME GRAFIĞI

DIN
4790

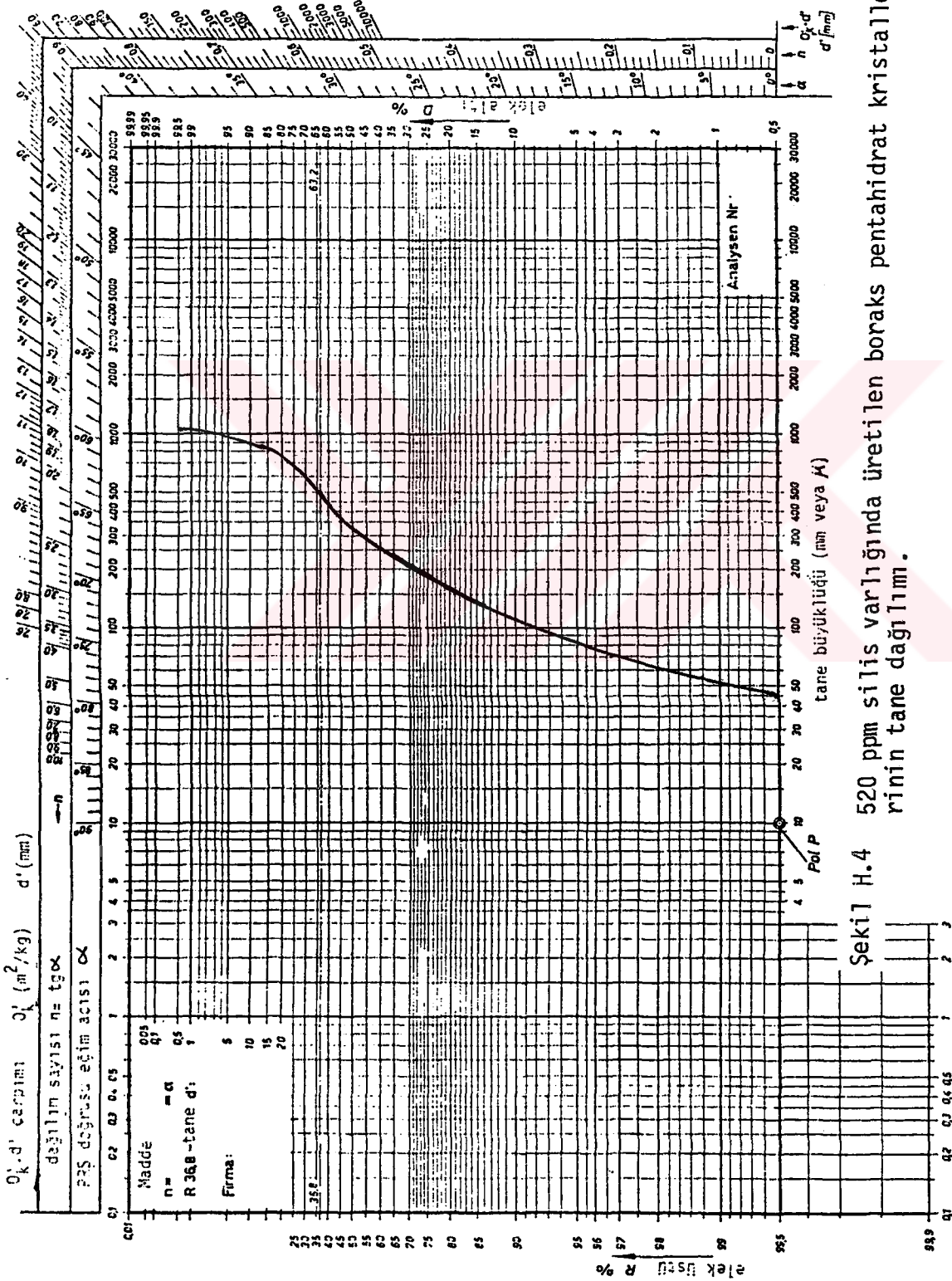


RRS TANEL ENME GRAFIĞI

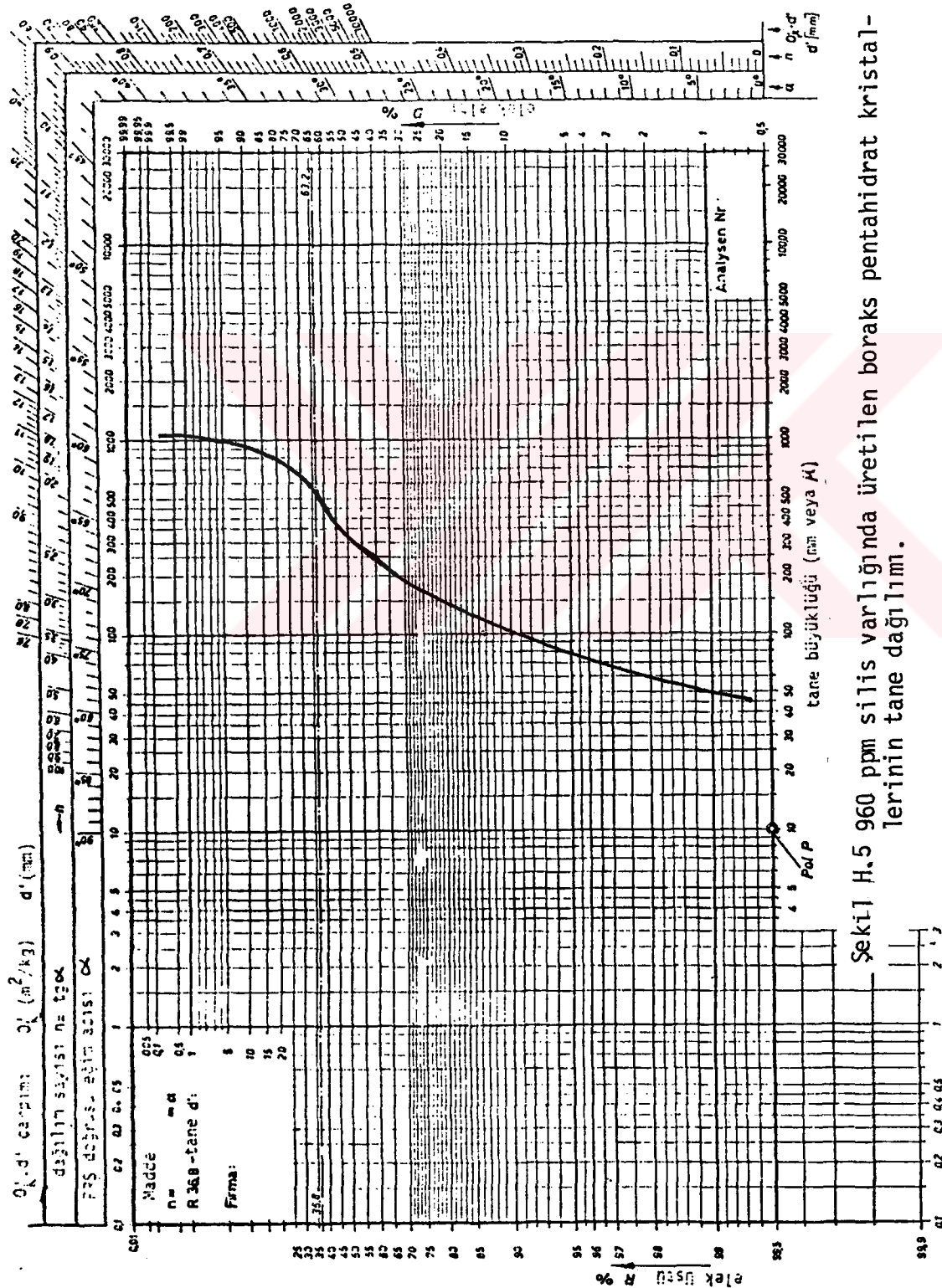
DIN
4190



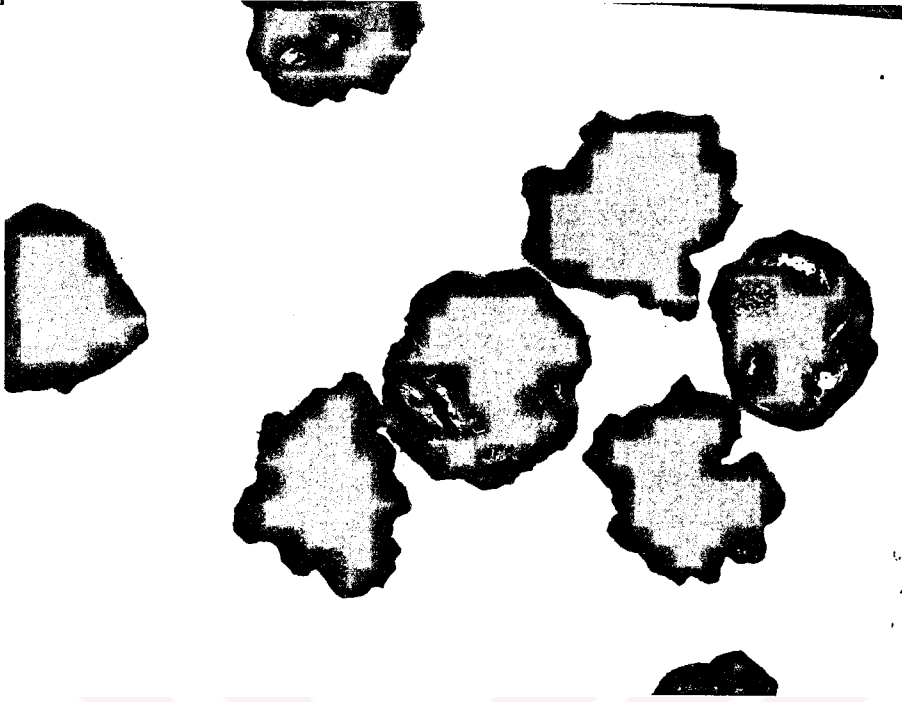
RRS TANELENME GRAFIĞI

DIN
4190

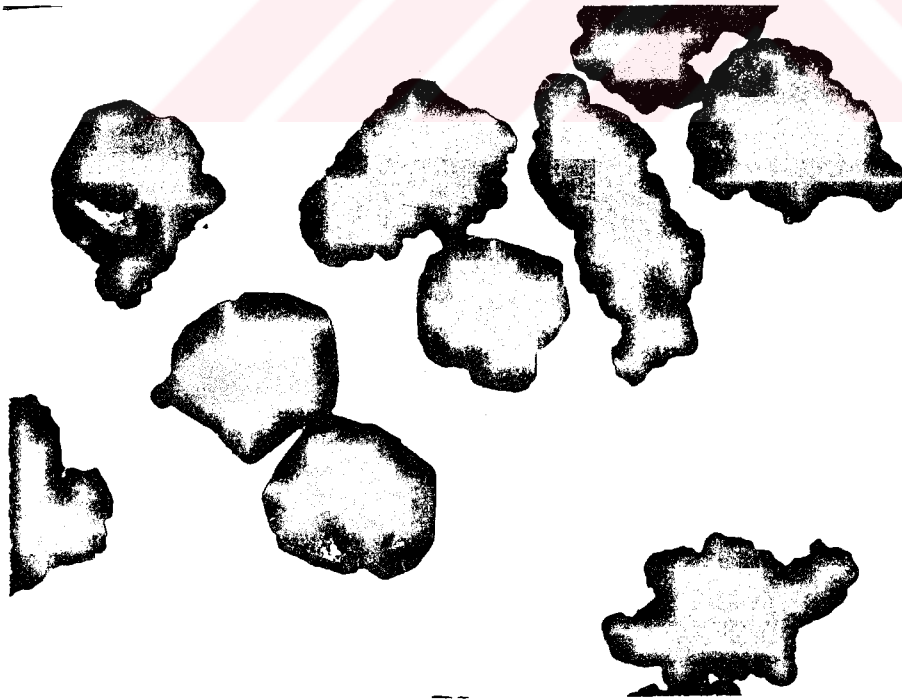
Şekil H.4 520 ppm silis varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalle-
rinin tane dağılımı.



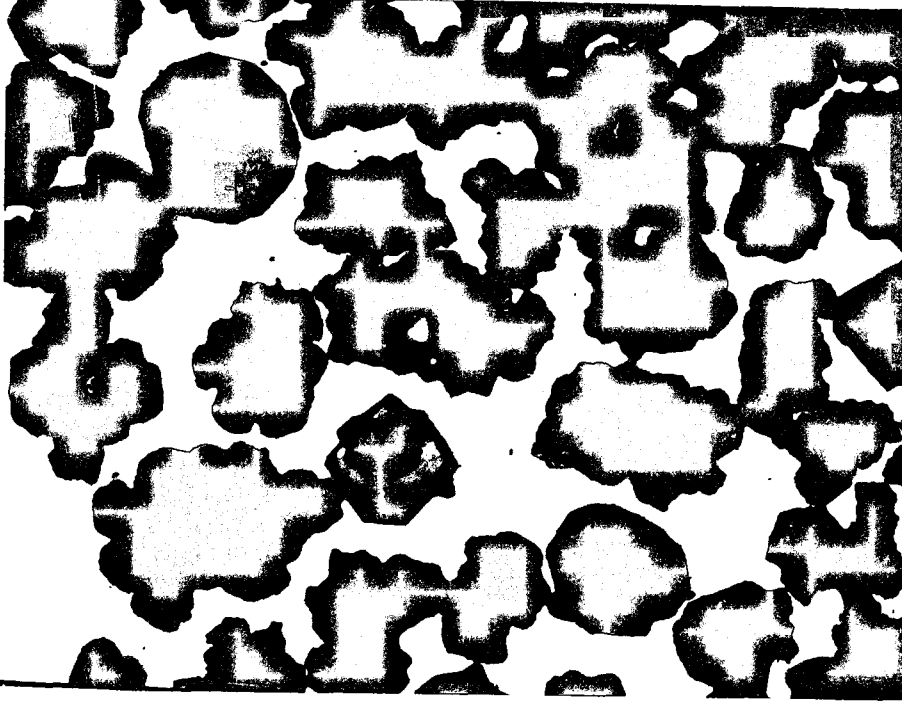
EK.I Değişik Silisyum Dioksit Konsantrasyonlarında Üretilen Farklı
Boyuttaki Boraks Pentahidrat Kristalleri.



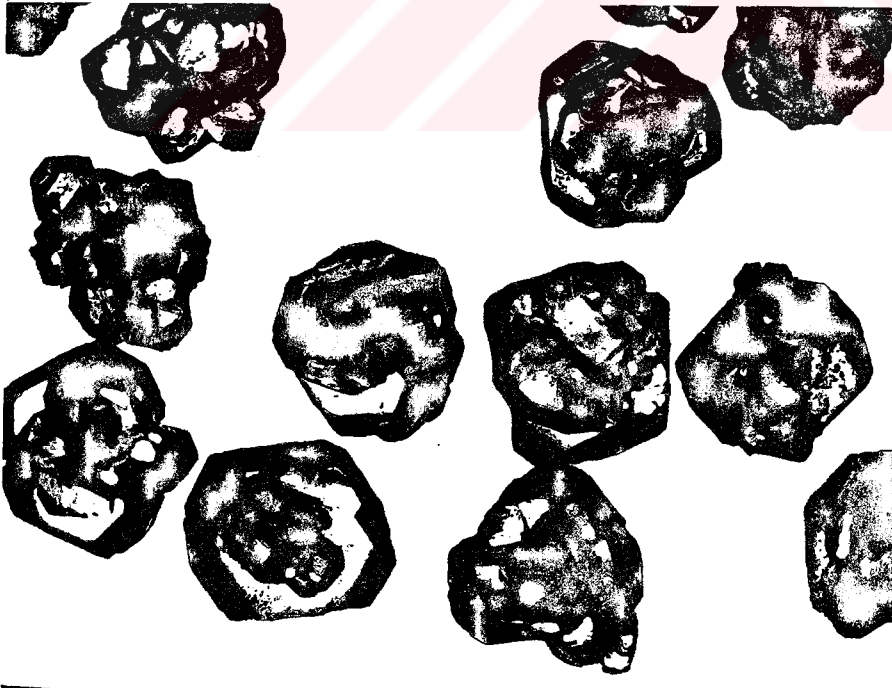
Şekil I.1 18 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



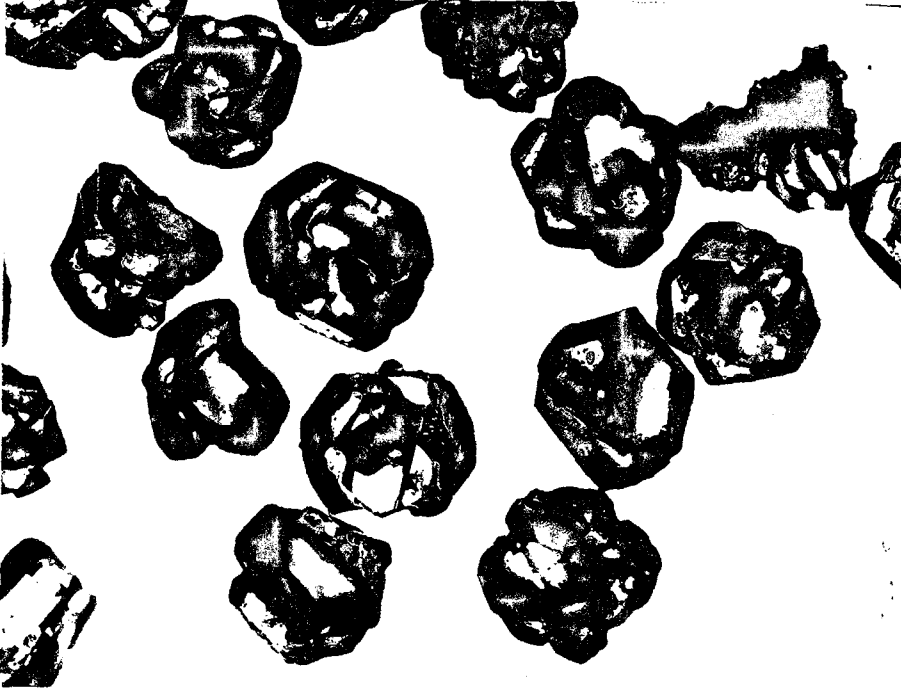
Şekil I.2 18 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



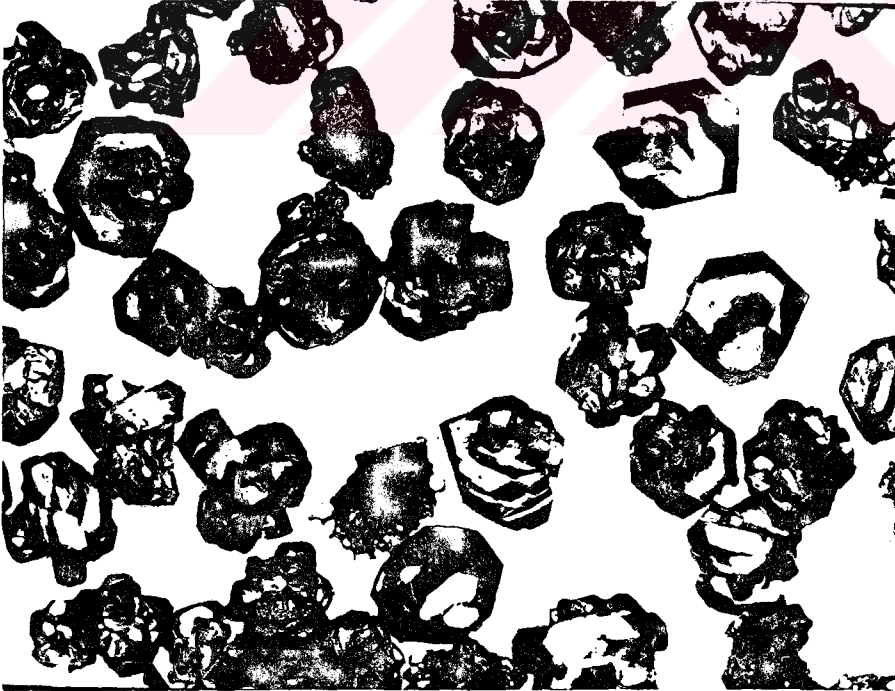
Şekil I.3 18 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)



Şekil I.4 148 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



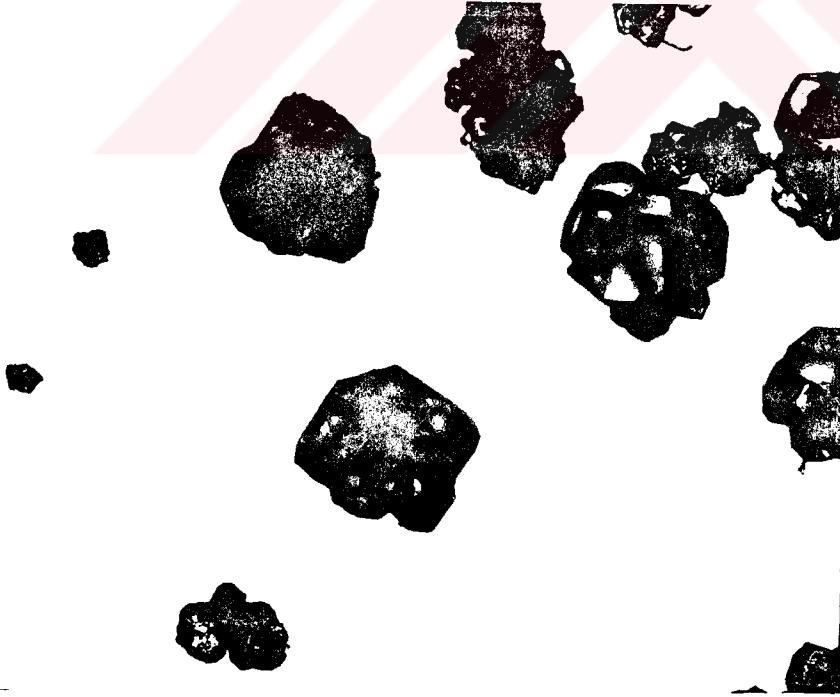
Şekil I.5 148 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



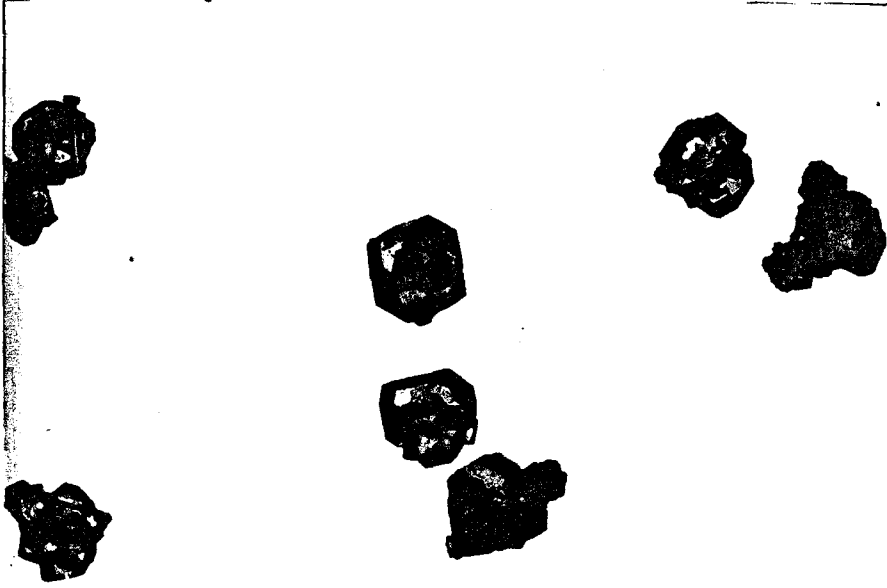
Şekil I.6 148 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)



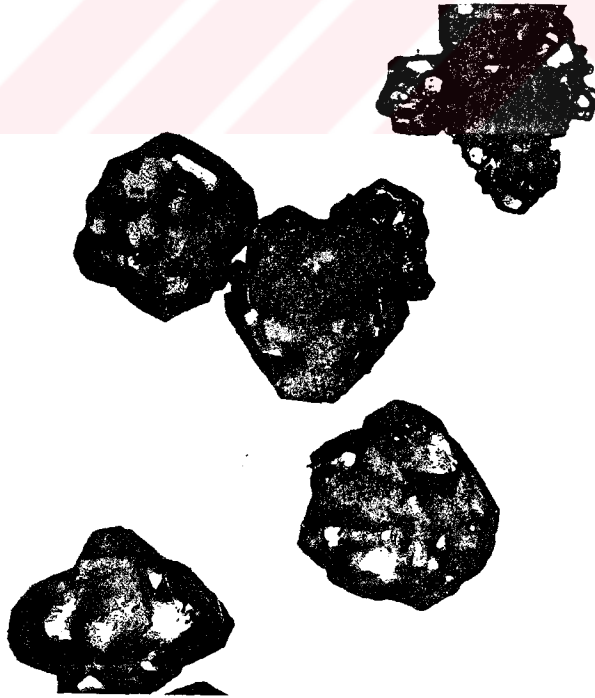
Şekil I.7 520 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



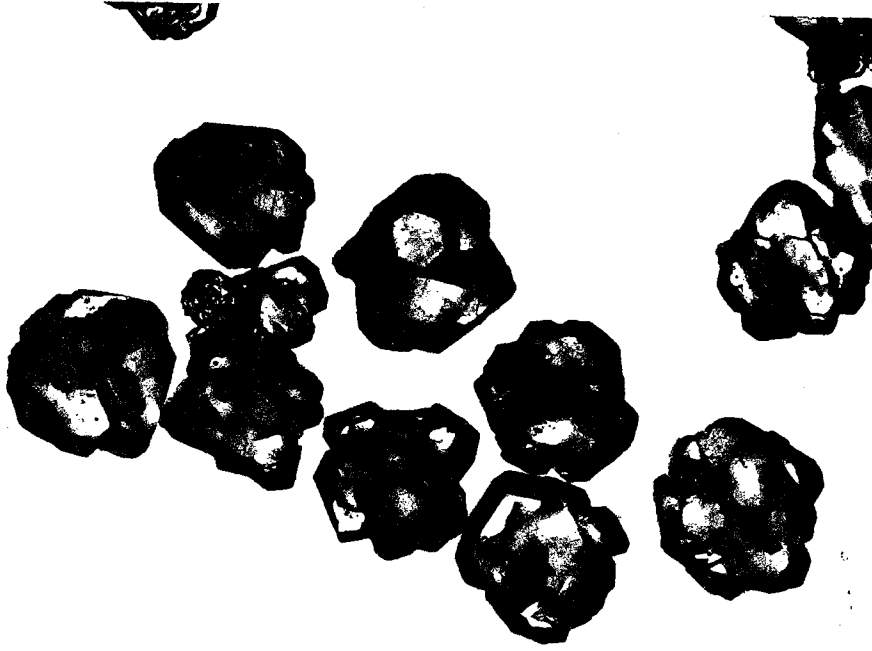
Şekil I.8 520 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



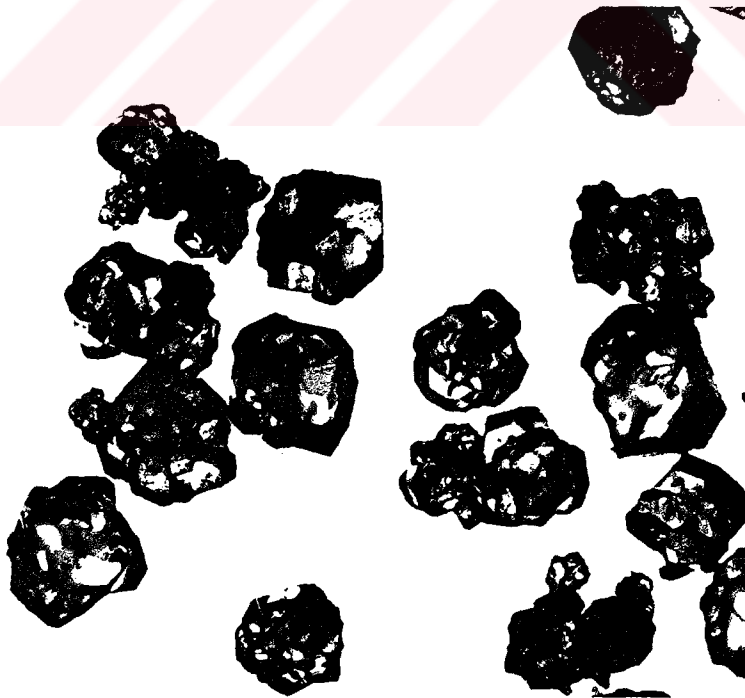
Şekil I.9 520 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)



Şekil I.10 960 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (425 μm)



Şekil I.11 960 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (355 μm)



Şekil I.12 960 ppm silisyum dioksit varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri (250 μm)

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında Edirne'de doğdu. Edirne Kız Öğretmen Lisesi'ni bitirdi. 1980 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nde başladığı öğrenimini 1984 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı, 1986-1987 kış döneminde yüksek mühendis ünvanını aldı ve aynı yıl yaz döneminde doktora öğrenimine başladı. 1986 Kasım ayından itibaren İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

