



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

**BORİK ASİT VE BORAKS PENTAHİDRAT
BİLEŞİKLERİNİN KRİSTALİZASYON İLE ÜRETİM
ŞARTLARININ CMSMPR SİSTEMİNDE OPTİMİZASYONU
VE KEKLEŞMENİN İNCELENMESİ**

Yük. Müh. Sinan KUTLUAY

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Ocak-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Sinan KUTLUAY tarafından hazırlanan “Borik Asit ve Boraks Pentahidrat Bileşiklerinin Kristalizasyon ile Üretim Şartlarının CMSMPR Sisteminde Optimizasyonu ve Kekleşmenin İncelenmesi” adlı tez çalışması 18/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Handan KAMIŞ



Danışman

Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN



Üye

Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALI



Üye

Yrd. Doç. Dr. M. Sait İZGİ



Üye

Yrd. Doç. Dr. M. Bora AKIN



Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması araştırma projesi kapsamında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından 400.02[TGD.2014/3] nolu proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN bu tez çalışmasının ikinci danışmanıdır.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.


Sinan KUTLUAY
Tarih: 18.01.2018

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BORİK ASİT VE BORAKS PENTAHİDRAT BİLEŞİKLERİNİN KRİSTALİZASYON İLE ÜRETİM ŞARTLARININ CMSMPR SİSTEMİNDE OPTİMİZASYONU VE KEKLEŞMENİN İNCELENMESİ

Yük. Müh. Sinan KUTLUAY

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN (II. Danışman)**

2018, 325 Sayfa

**Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALI
Yrd. Doç. Dr. M. Sait İZGİ
Yrd. Doç. Dr. M. Bora AKIN**

Dünyanın en zengin bor cevheri rezervlerine sahip olan Türkiye, bor cevherlerinin özellikle Avrupa piyasalarındaki en büyük satıcısı konumundadır. Ülke ekonomisi göz önünde bulundurularak, son yıllardaki çalışmalar bu cevherlerin ham olarak değil de piyasanın talebini karşılayacak özelliklere sahip çeşitli bor ürünleri halinde ihracatına yöneliktir. Bu ihracatın başarıyla gerçekleştirilebilmesi için bor ürünlerinin, dünya piyasasının kabul edebileceği kalite ve görünümde olması gerekmektedir. Türkiye’de Eti Maden İşletmeleri tarafından üretimi gerçekleştirilen ve çok önemli bor ürünlerinden olan borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerinin üretim prosesleri basit olmasına rağmen kristal ürünlerin sahip olması gereken partikül boyut dağılımı, kristal habiti, aglomerasyon ve kekleşme eğilimi ve akıcılık gibi kalite özellikleri yeterli düzeyde değildir. Bu durum esas alındığında, söz konusu ürünlerin kristalizasyon proseslerini etkileyen parametrelerin optimizasyonuna ve bu ürünlerdeki endüstriyel sorunların giderilmesine yönelik çalışmaların yapılması zorunluluk arz etmektedir.

Doktora tezi kapsamında kullanılan sistem, standardize edilmiş bir deney sistemi olan ve endüstrideki üretim yöntemlerinde görülen sınıflandırma, aşınma, kırılma, aglomerasyon ve partikül boyutuna bağlı büyüme gibi sorunların tespit edildiği ve giderildiği sürekli-karıştırmalı, sürekli-ürün çekmeli CMSMPR (continuous mixed-suspension, mixed-product removal) tipi kristalizördür. Bu tez çalışması üç aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asit kristallerinin CMSMPR tipi kristalizörde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon prosesinde, öncelikle doymuş borik asit çözeltisinin farklı sıcaklıklara soğutulmasıyla verilen aşırı doymunluklarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine, besleme debisi, kristalizörde kalma zamanı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimizasyonu sağlanmıştır. Söz konusu optimum saf ortam parametreleri ışığında, kristalizasyon prosesinde önem arz eden $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kalsiyum Sülfat Dihidrat), MgSO_4 (Magnezyum Sülfat) safsızlıkları ve APAM (Anyonik Poliakrilamid), NPAM (Noniyonik Poliakrilamid), PEO (Polietilen Oksit), KM1 katkılarının, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri incelenmiştir. Daha sonra, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda, fabrika koşulları kullanılarak borik asit üretilmiştir. Endüstriyel koşullarda üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi için önemli olan kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi ve çözeltiye verilen

aşırı doygunluk gibi parametrelerin etkileri yeniden incelenmiş ve optimize edilmiştir. Söz konusu optimum saf ortam parametreleri ışığında, NPAM, KM2 ve KM1 katkılarının, CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri gösterilmiştir. İkinci aşamada, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidrat kristallerinin CMSMPR tipi kristalizörde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon prosesinde, öncelikle doygun boraks pentahidrat çözeltisinin farklı sıcaklıklara soğutulmasıyla verilen aşırı doygunluklarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine, besleme debisi, kristalizörde kalma zamanı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimizasyonu sağlanmıştır. Söz konusu optimum saf ortam parametreleri ışığında, kristalizasyon prosesinde önem arz eden $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkılarının, boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri belirlenmiştir. Daha sonra, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden, fabrika koşulları kullanılarak boraks pentahidrat üretilmiştir. Endüstriyel koşullarda üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi için önemli olan kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi ve çözeltiye verilen aşırı doygunluk gibi parametrelerin etkileri yeniden incelenmiş ve optimize edilmiştir. Söz konusu optimum saf ortam parametreleri ışığında, APAM, KM1 ve KM2 katkılarının, CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri gösterilmiştir. Saf ortam parametrelerinin ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkılarının, endüstriyel koşullarda üretilen borik asit ve boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri, hem elek ve optik mikroskop analizleri ile hem de CMSMPR sisteminde sürekli ölçüm yapan FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement-Odaklanmış Işın yansıma Ölçümü) ve PVM (Particle Vision and Measurement-Partikül görme ve ölçümü) problemleri kullanılarak yapılan analizler ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin elek analizi sonucu belirlenen partikül boyut dağılımına sayı yoğunluğu teorisi uygulanarak, tüm partiküllere ait ortalama büyüme hızı, nükleasyon hızı gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin karakterizasyonu ise SEM ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen tüm bulgular ışığında, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin kristalizasyon proseslerinde önem arz eden tüm parametrelerin etkileri belirlenmiş ve optimizasyonu sağlanmıştır. Bununla birlikte, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde görülen endüstriyel sorunlara yönelik çok önemli sonuçlar elde edilmiştir. Zira çalışmanın sonucunda, KM1 ve KM2 katkılarının, borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerinin kristalizasyon mekanizmalarını etkilemek suretiyle düşük partikül boyut dağılımı, düzgün olmayan kristal habit, aglomerasyon ve kekleşme eğilimi gibi endüstriyel sorunlara çözüm sağladığı açık bir şekilde gösterilmiştir.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından desteklenen araştırma projesi kapsamında bu doktora tezinde kullanılan ve CMSMPR sisteminde sürekli ölçüm yapan FBRM ve PVM problemlerinin diğer bor bileşiklerinin de kristalizasyon proseslerinde uygulanabilirliği bakımından oldukça önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Boraks pentahidrat, borik asit, CMSMPR, FBRM, kekleşme, PVM.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION CONDITIONS BY CRYSTALLIZATION OF BORIC ACID AND BORAX PENTAHYDRATE COMPOUNDS IN CMSMPR SYSTEM AND INVESTIGATION OF CAKING

Eng. MSc. Sinan KUTLUAY

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES OF
SELÇUK UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN (II. Advisor)**

2018, 325 Pages

Jury

**Asst. Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Asst. Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Asst. Prof. Dr. M. Sait İZGİ
Asst. Prof. Dr. M. Bora AKIN**

Turkey, which is the country having the world's richest reserves of boron ore, is the largest seller of boron ores, especially in European markets. Taking the country's economy into consideration, the studies of the recent years have been focusing on exporting these ores in the form of various boron products, which have the characteristics that meet the demands of the market, rather than selling them in their raw form. In order for these exports to be successful, the boron products should be of good quality and appearance that would be acceptable for the world market. Although the production processes of boric acid and borax pentahydrate compounds, which are produced by Eti Mine Enterprises in Turkey and which are very important boron products, are simple; the quality characteristics that the crystal products should have such as particle size distribution, crystal habit, tendency to agglomeration and caking, and fluidity are not at the sufficient level. When this situation is taken as the basis, it is considered that it is essential to carry out studies for optimizing the parameters affecting the crystallization processes of the mentioned products and for eliminating the industrial problems of these products.

The system used within the scope of doctoral thesis is a CMSMPR (continuous mixed-suspension, mixed-product removal) type crystallizer which is a standardized experiment system and detects and eliminates problems such as classification, abrasion, breakage, agglomeration and particle size growth that are seen in the production methods in the industry. This thesis study has been carried out in three stages. In the first stage, the crystallization process of boric acid crystals provided from the Bandırma Boron and Acid Plants Enterprise, which operates under Eti Mine, was carried out in CMSMPR type crystallizer. In the crystallization process, primarily, the effects of the parameters such as the residence time in the crystallizer, stirring speed and feeding rate on the particle size distribution and habit change of the crystals, which were obtained by the supersaturation as the result of cooling the saturated boric acid solution to different temperatures, were examined, and the optimization of these parameters were provided. In the light of the mentioned optimum pure medium parameters, the effects of the impurities such as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Calcium Sulphate Dihydrate), MgSO_4 (Magnesium Sulphate) and the additives such as APAM (Anionic Polyacrylamide), NPAM (Nonionic Polyacrylamide), PEO (Polyethylene Oxide), KM1, which are

important in the crystallization process, on the particle size distribution and habit change of boric acid crystals were investigated. Subsequently, using the factory conditions, boric acid was produced from the ground colemanite ore provided from Bigadiç Boron Enterprise, which operates under Eti Mine (as a result of the reaction of ground colemanite ore with H_2SO_4). The effects of the parameters such as the residence time in the crystallizer, stirring speed, feeding rate, and supersaturation given to the solution, which are important for the crystallization process of the boric acid produced in industrial conditions in the CMSMPR system, have been reviewed and optimized. Under the light of the mentioned optimum pure medium parameters, the effects of NPAM, KM2 and KM1 additives on the particle size distribution and habit change of boric acid crystals obtained in the CMSMPR type crystallizer have been shown. In the second stage, the crystallization process of borax pentahydrate crystals provided from the Kırka Boron Enterprise, which operates under Eti Mine, was carried out in CMSMPR type crystallizer. In the crystallization process, primarily, the effects of the parameters such as the residence time in the crystallizer, stirring speed and feeding rate on the particle size distribution and habit change of the crystals, which were obtained by the supersaturation as the result of cooling the saturated borax pentahydrate solution to different temperatures, were examined, and the optimization of these parameters were provided. In the light of the mentioned optimum pure medium parameters, the effects of the impurities such as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 and the additives such as APAM, NPAM, PEO, KM1, which are important in the crystallization process, on particle size distribution and habit change of borax pentahydrate crystals were determined. Afterwards, using the factory conditions, borax pentahydrate was produced using the raw tincal ore provided from Kırka Boron Enterprise, which operates under Eti Mine. The effects of the parameters such as the residence time in the crystallizer, stirring speed, feeding rate, and supersaturation of the solution, which are important for the crystallization process of the borax pentahydrate produced in industrial conditions in the CMSMPR system, have been reviewed and optimized. Under the light of the mentioned optimum pure medium parameters, the effects of APAM, KM1 and KM2 additives on particle size distribution and habit change of borax pentahydrate crystals obtained in the CMSMPR type crystallizer have been shown. The effects of pure medium parameters and APAM, NPAM, KM1, KM2 additives on the particle size distribution and habit change of crystals obtained in the CMSMPR type crystallizer of boric acid and borax pentahydrate produced in industrial conditions were determined through analyses using the sieve and optical microscope as well as FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) and PVM (Particle Vision and Measurement) probes, which carry out on-line measurements in the CMSMPR system; and the obtained results were compared. In addition, kinetic parameters such as average growth rate, number of nuclei and nucleation rate of all the particles were calculated by applying the number density theory to the particle size distribution which were determined by sieve analysis, of the obtained boric acid and borax pentahydrate crystals in the CMSMPR type crystallizer, in pure medium and also in the presence of APAM, NPAM, KM1, KM2 additives. Characterization of boric acid and borax pentahydrate crystals obtained in the CMSMPR type crystallizer, in pure medium and in the presence of APAM, NPAM, KM1, KM2 additives, was determined by SEM and FT-IR analyses. In the last stage, the determination of hygroscopicity, the caking degree, and the tests of mechanical strength, caking, breaking of boric acid and borax pentahydrate crystals obtained in the CMSMPR type crystallizer, in pure medium and in the presence of APAM, NPAM, KM1, KM2 additives were carried out.

In the light of the overall findings obtained within the scope of this study, the effects of all parameters that are important in the crystallization processes of boric acid and borax pentahydrate crystals were determined and these parameters were optimized. Besides, considerably important results have been obtained for the industrial problems that have been seen in boric acid and borax pentahydrate crystals. Yet, as the result of the study, it has luculently been exhibited that KM1 and KM2 additives provide solutions to industrial problems such as low particle size distribution, irregular crystal habit, and the tendency of agglomeration and caking by affecting the crystallization mechanisms of boric acid and borax pentahydrate compounds.

It is rather important in terms of applicability of FBRM and PVM probes, which perform on-line measurements in the CMSMPR system, and which were used in this doctoral thesis within the scope of the research project supported by Eti Mine Enterprises General Directorate, in the crystallization processes of other boron compounds.

Keywords: Borax pentahydrate, boric acid, caking, CMSMPR, FBRM, PVM.

ÖNSÖZ

Dünyadaki bor rezervlerinin %73'üne sahip olan Türkiye'nin dünya bor üretimindeki önemi, endüstriyel üretim prosesleri sonucunda elde edilen birincil bor ürünlerinin üretiminde kullanılan teknolojilerin iyileştirilmesi ve bu ürünlerdeki mevcut problemlerin giderilmesi ile büyük bir ivme kazanacaktır. Bu çalışmanın temel amacı, önemli bor bileşiklerinden olan borik asit ve boraks pentahidrat ürünlerinin, CMSMPR sisteminde kristalizasyon proseslerini etkileyen parametrelerin optimizasyonunu ve söz konusu kristal ürünlerde görülen endüstriyel sorunların giderilmesini sağlamaktır.

Doktora tezi olarak sunduğum bu güncel araştırma konusunda ortaya koyduğu ve görev aldığım projede her türlü imkânı sağlayarak bilgisini, vaktini ve emeğini esirgemeksizin, çalışmanın her aşamasında gerektiğinde laboratuarda fedakârca desteğini hissettiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ömer Şahin'e minnet ve şükranlarımı sunarım. Doktora sürecimde bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, görüş ve düşünceleri ile yol gösteren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah Ceyhan'a sabır ve anlayışlarından dolayı canı gönülden teşekkür ederim. Ayrıca Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Yrd. Doç. Dr. Serpil Edebali ve Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Sait İzgi'ye göstermiş oldukları ilgiden dolayı ayrı ayrı teşekkür ederim. Çalışmalarına her zaman destek olan, benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Halil Demir, Sayın Yrd. Doç. Dr. Orhan Baytar ve Sayın Öğr. Gör. M. Sena Çelik'e şükranlarımı sunarım.

Öğrenim hayatımda anlattıkları dersler sayesinde edindiğim ve özellikle bilimde bana hayat boyu rehberlik edeceğine inandığım Kimya Mühendisliği düşünce tarzı için Yıldız Teknik Üniversitesi ve Selçuk Üniversitesi'ndeki tüm hocalarıma hürmetlerimi belirtmek isterim.

Dünyaya geldiğim günden bu yana hiçbir fadakarlıktan kaçınmadan sevgi, emek ve destekleri ile bana güç veren saygıdeğer aileme, çalışmalarım süresince benim için her türlü fedakârlığa katlanan, manevi yönden destek olan ve beni motive eden eşime ve biricik oğlum Ahmed Ömer Kutluay'a en kalbi şükranlarımı ve sonsuz sevgimi ifade etmeliyim.

Bu tez kapsamındaki çalışmaların, organizasyonunu ve finansmanını destekleyen Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne gerçekten müteşekkirim.

Sinan KUTLUAY
KONYA-2018



Sevgili Ailem'e

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Bor ve Bor Ürünleri Hakkında Genel Bilgiler	4
2.1.1. Borik asit üzerine genel bilgiler	8
2.1.1.1. Borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.1.1.2. Borik asitin üretimi ve karşılaşılan sorunlar	10
2.1.2. Boraks pentahidrat üzerine genel bilgiler	12
2.1.2.1. Boraks pentahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
2.1.2.2. Boraks pentahidratın üretimi ve karşılaşılan sorunlar	15
2.1.3. Endüstriyel kristalizasyon prosesi ile üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde görülen sorunlar	17
2.1.4. Borik asit ve boraks pentahidrat kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar	18
2.2. Kristalizasyon Üzerine Tanımlar ve Genel Bilgiler.....	21
2.2.1. Doygun çözelti-Çözünürlük-Aşırı doygunluk-Metastabil bölge	22
2.2.2. Nükleasyon	25
2.2.3. Kristal büyümesi	27
2.2.4. Sayı yoğunluğu teorisi ve CMSMPR tipi kristalizöre uygulanması	28
2.2.5. Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde etkili olan parametreler	33
2.3. Kekleşmenin İncelenmesi	37
2.3.1. Kekleşme nedenleri ve engelleme yolları	37
2.3.2. Kristal kekleşmesi üzerine çalışmalar.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1. Materyal	43
3.1.1. Kimyasal maddeler	43
3.1.2. Cihazlar	44

3.2. Borik Asit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	44
3.2.1. Kolemanit cevheri.....	44
3.2.2. Sülfürik asit.....	45
3.3. Boraks Pentahidrat Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	46
3.3.1. Tinkal cevheri	46
3.4. Yöntem.....	47
3.4.1. Öğütülmüş kolemanit cevherinden borik asit üretim prosesi	47
3.4.2. Tüvenan tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretim prosesi	48
3.4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan CMSMPR sistemi	49
3.4.4. Ürün özelliklerinin ölçüm yöntemleri.....	52
3.4.4.1. Elek analizi	52
3.4.4.2. Optik mikroskopla görüntü analizi	53
3.4.4.3. FBRM ve PVM problemleri kullanılarak sürekli olarak sırasıyla partikül boyut dağılımı ve kristal habit değişimi analizleri.....	53
3.4.4.4. FT-IR (Fourier Dönüştürümlü Infrared Spektrofotometre) analizi.....	54
3.4.4.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi	55
3.4.4.6. Kekleşme analizleri.....	55
3.4.4.6.1 Su alma yeteneği ve kekleşme derecesi analizleri.....	55
3.4.4.6.2 Mekanik dayanım testi ile aşınma derecesi analizi	58
3.4.4.6.3 Kekleşme ve kırma testleri ile kristal akıcılığının analizi ...	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	62
4.1. Borik Asit ile İlgili Yürütülen Deneysel Çalışmalar.....	64
4.1.1. Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin sürekli kristalizasyon prosesi.....	65
4.1.1.1. Borik asit kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi.....	65
4.1.1.2. Borik asit kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi.....	66
4.1.1.3. Borik asit kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi	68
4.1.1.4. Borik asit kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi	70
4.1.2. Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin safsızlıklar/katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi	72
4.1.2.1. Borik asit kristalizasyonuna kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) safsızlığının etkisi	73

4.1.2.2. Borik asit kristalizasyonuna magnezyum sülfat ($MgSO_4$) safsızlığının etkisi	76
4.1.2.3. Borik asit kristalizasyonuna anyonik poliakrilamid (APAM) katkısının etkisi	78
4.1.2.4. Borik asit kristalizasyonuna noniyonik poliakrilamid (NPAM) katkısının etkisi	80
4.1.2.5. Borik asit kristalizasyonuna polietilen oksit (PEO) katkısının etkisi ...	82
4.1.2.6. Borik asit kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi	84
4.1.3. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden üretilen borik asitin sürekli kristalizasyon prosesi	86
4.1.3.1. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi	87
4.1.3.2. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi.....	88
4.1.3.3. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi	90
4.1.3.4. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi.....	92
4.1.4. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden üretilen borik asitin katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi	94
4.1.4.1. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna NPAM katkısının etkisi	95
4.1.4.2. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna KM2 katkısının etkisi	97
4.1.4.3. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi	99
4.1.4.4. Fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirmesi.....	103

4.1.5. Fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin FBRM ve PVM probu analiz çalışmaları	108
4.1.5.1. Borik asit kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi.....	110
4.1.5.2. Borik asit kristalizasyonuna karıştırma hızı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	111
4.1.5.3. Borik asit kristalizasyonuna besleme debisi etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	113
4.1.5.4. Borik asit kristalizasyonuna aşırı doygunluk etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	114
4.1.5.5. Borik asit kristalizasyonuna NPAM etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi.....	116
4.1.5.6. Borik asit kristalizasyonuna KM2 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi.....	117
4.1.5.7. Borik asit kristalizasyonuna KM1 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi.....	119
4.1.6. Borik asit kristallerinin FT-IR analizi.....	121
4.1.7. Borik asit kristallerinin SEM analizi.....	123
4.1.8. Borik asit kristallerinin kekleşme çalışmaları.....	128
4.1.8.1. Borik asit kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi analizleri.....	129
4.1.8.2. Borik asit kristallerinin mekanik dayanım testi	132
4.1.8.3. Borik asit kristallerinin kekleşme ve kırma testleri	133
4.2. Boraks Pentahidrat ile İlgili Yürütülen Deneysel Çalışmalar	136
4.2.1. Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın sürekli kristalizasyon prosesi	136
4.2.1.1. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi.....	136
4.2.1.2. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi	137
4.2.1.3. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi.....	139
4.2.1.4. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi	141

4.2.2. Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın safsızlıklar/katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi	143
4.2.2.1. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığının etkisi ...	143
4.2.2.2. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna MgSO_4 safsızlığının etkisi	145
4.2.2.3. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna APAM katkısının etkisi	147
4.2.2.4. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna NPAM katkısının etkisi	149
4.2.2.5. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna PEO katkısının etkisi	151
4.2.2.6. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi	153
4.2.3. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın sürekli kristalizasyon prosesi	155
4.2.3.1. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi	155
4.2.3.2. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi	157
4.2.3.3. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi	158
4.2.3.4. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi	160
4.2.4. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi	162
4.2.4.1. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna pH'ın etkisi	163
4.2.4.2. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna APAM katkısının etkisi	164
4.2.4.3. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi	166
4.2.4.4. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM2 katkısının etkisi	168

4.2.4.5. Fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirmesi	172
4.2.5. Fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin FBRM ve PVM probu analiz çalışmaları	177
4.2.5.1. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi.....	178
4.2.5.2. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna karıştırma hızı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	179
4.2.5.3. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna besleme debisi etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	181
4.2.5.4. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna aşırı doygunluk etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi.....	182
4.2.5.5. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna APAM etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	184
4.2.5.6. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM1 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	185
4.2.5.7. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM2 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi	187
4.2.6. Boraks pentahidrat kristallerinin FT-IR analizi	188
4.2.7. Boraks pentahidrat kristallerinin SEM analizi	191
4.2.8. Boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme çalışmaları	195
4.2.8.1. Boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi analizleri.....	196
4.2.8.2. Boraks pentahidrat kristallerinin mekanik dayanım testi.....	202
4.2.8.3. Boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme ve kırma testleri.....	203
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	206
5.1. Sonuçlar	206
5.2. Öneriler	211
KAYNAKLAR	213
EKLER	220
ÖZGEÇMİŞ	306

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Alan (m^2)
L	: Litre
kg	: Kilogram
μm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
T	: Sıcaklık ($^{\circ}C$)
mL	: Mililitre
dk	: Dakika
rpm	: Karıştırma hızı (devir/dk)
$^{\circ}C$	: Santigrat derece
C	: Çözelti konsantrasyonu ($g.L^{-1}$)
C*	: Denge çözelti konsantrasyonu ($g.L^{-1}$)
ΔC	: Konsantrasyon farkı ($g.L^{-1}$)
S	: Aşırı doygunluk oranı
σ	: Bağlı aşırı doygunluk
L	: Kristal partikül boyutu (μm)
L_{ort}	: Ortalama partikül boyutu (μm)
ΔL	: İki elek arası açıklık (μm)
n	: Sayı yoğunluğu ($partik\ddot{u}l.\mu m^{-1}.m^{-3}$)
n_o	: Sayı yoğunluğu ($partik\ddot{u}l.\mu m^{-1}.m^{-3}$)
V_{CMSMPR}	: CMSMPR tipi kristalizörün hacmi (m^3)
G	: Kristal büyüme hızı ($m.s^{-1}$)
n_o	: Nüklei boyutundaki sayı yoğunluğu ($partik\ddot{u}l.\mu m^{-1}.m^{-3}$)
B	: Nükleasyon hızı ($partik\ddot{u}l.s^{-1}.m^{-3}$)
Q	: Hacimsel debi ($mL.dk^{-1}$)
τ	: Kristalizörde kalma zamanı (dk)
M_T	: Süspansiyon yoğunluğu ($kg.m^{-3}$)
ΔW	: Kümülatif elek fraksiyonu
α	: Hacim şekil faktörü
ρ_s	: Kristal yoğunluğu ($kg.m^{-3}$)
σ_1	: Sıkıştırma basıncı (bar)
σ_c	: Basınç dayanımı veya serbest akma dayanımı (bar)
ff_c	: Sabit akıcılık doğruları (σ_1/σ_c)
ppm	: Milyonda kısım
pH	: Asitlik-bazlık derecesi

Kısaltmalar

DÇ	: Doygun Çözelti
% Ağ.	: % Ağırlıkça
Max.	: Maximum
Min.	: Minimum
FBRM	: Focused Beam Reflectance Measurement
PVM	: Particle Vision and Measurement
CMSMPR	: Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product Removal
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
SEM	: Scanning Electron Microscopy
CLD	: Chord Length Distribution
CSD	: Crystal Size Distribution
WI	: Water Inlet
FW	: Free Water
APAM	: Anyonik Poliakrilamid
NPAM	: Noniyonik Poliakrilamid
PEO	: Polietilen Oksit
KM1	: Katkı Maddesi 1
KM2	: Katkı Maddesi 2

1. GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %73'nün Türkiye'de bulunması sebebiyle bor bileşikleri Türkiye için oldukça büyük önem arz etmektedir. Türkiye, dünyanın en zengin bor cevheri rezervlerine sahip olmakla birlikte, bor bileşiklerinin özellikle Avrupa piyasalarındaki en büyük satıcısı konumundadır. Son yıllardaki çalışmalar, özellikle ülke ekonomisi göz önünde bulundurularak söz konusu cevherlerin ham olarak değil de piyasanın talebini karşılayacak özelliklere sahip çeşitli bor bileşikleri halinde ihracatını sağlamaya yönelik olarak yapılmaktadır. Dünya piyasasının kabul edebileceği kalite ve görünümde bor bileşikleri üretildiği takdirde, bu ihracatın başarılı bir şekilde gerçekleşmesi mümkün olabilir. Endüstriyel ve stratejik açıdan dünyadaki en önemli elementlerden biri olan bor, endüstrinin birçok alanında bor bileşikleri halinde kullanılmaktadır. Ülkemizin bor piyasasında hak ettiği yeri alabilmesi için bor bileşiklerinin, mevcut ve yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesine, proses verimliliği ve ürün kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmalar çok önemlidir.

Kristalizasyon, temel kimyasal bileşiklerden özel kimyasallara kadar farklı maddelerin üretimi için uygulanan bir ayırma ve saflaştırma prosesidir. Endüstriyel kristalizasyon prosesi, uzun yıllardan beri uygulanmasına rağmen maalesef bu prosesteki problemlerin birçoğuna yönelik çözüm yolu bulunmamaktadır. Kristalizasyon işleminin maksimum verimlilikte yürütülebilmesi için kristalizasyon işlemine tabi tutulan madde üzerine etki eden tüm faktörlerin çalışma koşullarının maddeye göre optimize edilmesi gerekmektedir. Endüstriyel kristalizasyon prosesleri ile elde edilen kristal ürünlerin oldukça saf, uygun partikül boyutuna ve düzgün habite (dış görünüm) sahip olması, aglomerasyon ve kekleşme eğilimlerinin ise olmaması istenmektedir. Kristal saflığını olumsuz etkileyen en önemli iki fiziksel olayın adsorpsiyon ve inklüzyon olduğu bilinmektedir. Kristalizasyon prosesinde, kristal yüzeyine adsorbe olan çözelti, yeterince su ile yıkanmadığı takdirde, elde edilen kristalin dış yüzeyinin kirlenmesine neden olmaktadır. Kristallerin fiziksel nedenlerle birleşerek aglomeralar oluşturmaları, kristalizasyonda ortaya çıkan bir diğer önemli sorunu teşkil etmektedir. Aglomerasyon sadece kristal habitinin bozulmasına neden olmaz bununla birlikte kristal kümelerin arasına sıkışan çözeltiden dolayı safsızlığa ve dolayısıyla kekleşme problemine neden olmaktadır. Bu yüzden, endüstriyel olarak kristal üretiminde meydana gelen

aglomerasyon, önlenmesi gereken çok önemli bir sorundur. Kristallerin dentritik yapıda büyümesi de, kristal üretiminde ortaya çıkan bir diğer önemli sorundur. Yüksek aşırı doygunluk değerlerinde görülen yüksek kristal büyüme hızları, çoğunlukla dentritik (dallanmış yapılı) kristal oluşumuna neden olmaktadır. Bu sonuç, düzgün kristal habitine sahip kristallerin üretilmesinde büyük bir engel teşkil etmektedir. Endüstriyel üretim prosesine sahip işletmelerde karşılaşılan kristal ürünlerin kekleşmesi, en önemli sorunlardan biridir. Birçok kristal ürünün torbalarda ya da kaplarda depolanması sürecinde kekleşme problemiyle karşılaşılmaktadır. Kristal ürünlerin pek çoğunun serbest biçimdeki akışkan formunda olması gerekmektedir. Kekleşme, ürünün sadece serbestçe akan özelliğini yok etmekle kalmaz aynı zamanda kullanılmadan önce elle veya mekanik olarak bir kırma işlemini gerektirir. Kristal ürünlerin kalitesini temsil eden partikül boyut dağılımının, endüstriyel üretimde çok önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir. Zira, kristal ürünlerin partikül boyutu küçüldükçe küresellikten sapma artmakta ve buna bağlı olarak kristaller arasındaki sürtünmeler daha fazla olmaktadır. Bunun sonucunda da kristal ürünlerin serbest akış özelliği azalmaktadır. Büyük partikül boyutuna sahip kristaller üretmek suretiyle bu sorun giderilebilir. Sürekli çalışan bir kristalizasyon prosesinde üretilen kristallerin partikül boyut dağılımı ve habitü; nükleasyona, büyüme kinetiğine, sistemin geometrisine ve uygulama şartlarına bağlıdır. Sisteme ait kinetik verileri ve parametreleri tespit etmek için, deneysel olarak elde edilen verilere, sayı yoğunluğu teorisinin uygulanması gerekmektedir. Sayı yoğunluğu teorisi, kristalizör analizi ve tasarımında ve aglomerasyon eğilimi gibi endüstriyel sorunların tespiti noktasında çok büyük katkılar sağlamaktadır. Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması ise CMSMPR (continuous mixed-suspension mixed-product removal) tipi kristalizörler üzerinedir. CMSMPR tipi kristalizörler, endüstride en çok kullanılan kristalizör tipleridir. Günümüzde CMSMPR tipi kristalizörlerde yürütülen kristalizasyon çalışmalarında, sürekli ölçüm yapan FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement-Odaklanmış Işın yansıma Ölçümü) ve PVM (Particle Vision and Measurement-Partikül görme ve ölçümü) problemleri sırasıyla partikül boyut dağılımını belirlemek ve kristal habit değişimini gözlemlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, kristalizasyon işlemi en uygun parametreler varlığında yürütüldüğü takdirde endüstriyel olarak istenen özelliklere sahip kristal ürünler üretilir.

Türkiye’de Eti Maden İşletmeleri tarafından üretimi gerçekleştirilen ve çok önemli bor ürünlerinden olan borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerinin üretim

prosesleri basit olmasına rağmen kristal ürünler için arzu edilen partikül boyut dağılımı, kristal habiti ve akışkanlık gibi kalite özelliklerinin yeterli düzeyde olmadığı bilinmektedir. Özellikle, depolama sürecinde veya farklı iklim koşullarında dış ülkelere nakliye sonrasında torbalanmış ürünlerde kekleşmenin oluştuğu ve akışkanlığın azaldığı belirtilmektedir. Kekkelen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin, alıcılar tarafından kullanımında yeniden kırılması gerektiği ve bu işlemin ek maliyet getirdiği ve aynı zamanda kendi üretimlerinin akışını geciktirdiği için büyük sorun teşkil ettiği bilinmektedir. Bu sonuçlar esas alındığında, borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerinin kristalizasyon proseslerini etkileyen parametrelerin optimizasyonuna ve bu ürünlerdeki endüstriyel sorunların giderilmesine yönelik çalışmaların yapılması zorunluluk arz etmektedir. Bu amaç doğrultusunda yapılan bu tez çalışmasında, öğütölmüş kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda üretilen borik asit ve tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde kristalizasyon proseslerine etki eden parametreler belirlenmiş ve bu parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. Kristalizasyon prosesinde, saf ortam parametreleri, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1, KM2 katkıların, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri belirlenmiştir. Bununla birlikte, CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkılar varlığında, üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme analizleri de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, CMSMPR tipi kristalizöre konumlandırılan ve sürekli ölçüm yapan FBRM ve PVM problemleri kullanılarak, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin, partikül boyut dağılımı belirlenmiş ve habit değişimi gözlemlenmiştir. Tüm bu çalışmalar neticesinde, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerine ait partikül boyut dağılımının ve kristal habitinin endüstriyel kristalizasyon parametrelerine bağlı olarak optimizasyonu sağlanmış ve bu kristal ürünlerde görülen endüstriyel sorunlar KM1 ve KM2 katkıları varlığında giderilmiştir. Bu doktora tezi kapsamında, borik asit ve boraks pentahidrat ürünlerinin kristalizasyon proseslerinde kullanılan katkılardan iki tanesi, ilk kez kullanıldığı ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütölen patentlenme süreci devam ettiği için KM1 ve KM2 şeklinde kodlanarak verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bor ve Bor Ürünleri Hakkında Genel Bilgiler

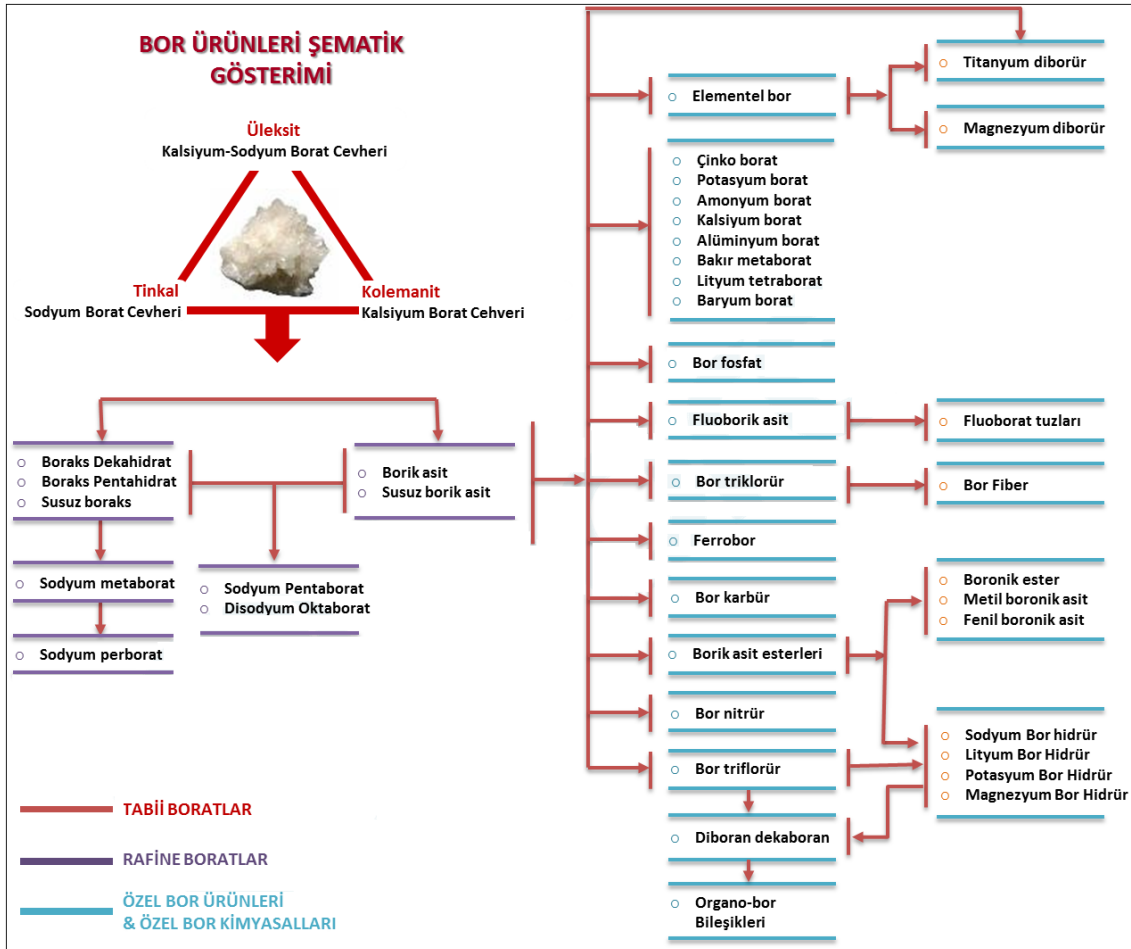
Bor, nötronları absorbe etme özelliğine ve çeşitli bileşikler oluşturma kapasitesine sahip olan bir element olarak sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden bir tanesidir. Bor elementinin endüstriyel açıdan çok önemli olmasının sebebi, ilave edildiği malzemelerin katma değerini arttırmasıdır. Metal ile ametal arası yarı iletken özelliğe sahip olan bor elementi, doğada serbest olarak bulunmaz ancak oksijenle birleşerek bor mineralleri halinde bulunur. Bor mineralleri, yapılarında farklı bor oksit, B_2O_3 (%Ağ.) içeriğine sahip doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup, kolemanit, tinkal, üleksit ve kernit ticari açıdan en önemli olanlarıdır (Etimaden, 2016). Bor bileşikleri; nükleer sanayi, zırh, cam, bor elyafları, deterjan, tarım, alev almayı geciktiriciler, optik elyaflar, tekstil ve yapıştırıcılar gibi birçok kullanım alanlarına sahiptir (Bilal, 2003). Bazı önemli bor minerallerinin kimyasal formülleri ve B_2O_3 içerikleri Çizelge 2.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.1. Önemli bor mineralleri (Smith ve McBroom, 1992; Etimaden, 2016)

Mineral	Kimyasal Formül	B_2O_3 İçeriği (%Ağ.)
Sasolit	$B(OH)_3$	56.3
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	50.8
İnyoit	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$	37.6
Meyerhofferit	$2CaO.3B_2O_3.7H_2O$	46.7
Pandermit	$4CaO.5B_2O_3.7H_2O$	49.8
Tinkal (Boraks)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	36.5
Kernit	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	50.9
Tinkalkonit	$Na_2O.2B_2O_3.4.67H_2O$	48.8
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	43.0
Propertit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$	49.6
Hidroborasit	$CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$	50.5
İnderit	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$	37.3
Datolit	$2CaO.B_2O_3.2SiO_2.H_2O$	21.8
Hovlit	$2CaO.5B_2O_3.2SiO_2.5H_2O$	44.4

Türkiye, kolemanit, tinkal ve üleksit cevherleri bakımından çok zengindir. Temel bor kimyasalları olan borik asit kolemanit cevherinden, boraks penta ve deka hidratlar ise

tinkal cevherinden üretilmektedir. Genellikle bu temel bileşikler kullanılarak diğer bor bileşikleri üretilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil. 2.1. Bor ürünlerinin şematik gösterimi (Boren, 2017)

2016 yılında, yaklaşık 1300 milyon ton B_2O_3 olan dünya toplam bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.2’de sunulmaktadır. Buna göre, dünyadaki bor yataklarının önemli bir kısmının Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, dünyada rezerv bakımından Türkiye’nin yaklaşık %73’lük pay ile önemli bir yere sahip olduğu da aşikârdır.

Dünya fiili bor üretimi, 2016 yılında yaklaşık 4.2 milyon ton (2 milyon ton B_2O_3) olarak gerçekleştirilmiştir (Etimaden, 2016). Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı Çizelge 2.3’te sunulmaktadır. Bu payın; %50’si Türkiye’de, %25’i ABD’de geri kalanı ise diğer ülkelerde üretilmektedir.

Çizelge 2.4’te, dünyadaki bor tüketiminin; 2000 yılında 3.1 milyon ton, 2014 yılında yaklaşık 4.3 milyon ton, 2015 yılında 3.8 milyon ton, 2016 yılında ise 3.77 milyon

ton olduğu görülmektedir (Etimaden, 2016). Dünyadaki bor tüketiminin en çok olduğu bölge %55 payla Asya'dır. Asya'yı sırasıyla Amerika, Avrupa, Afrika ve Ortadoğu takip etmektedir. Dünyadaki toplam bor rezervleri ve yıllık tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada yüzyıllarca bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

Çizelge 2.2. Dünyaki bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Etimaden, 2016)

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin Ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	950000	72.9
Rusya	100000	7.7
A.B.D.	80000	6.1
Çin	47000	3.6
Arjantin	9000	0.7
Bolivya	19000	1.5
Şili	41000	3.1
Peru	22000	1.7
Kazakistan	15000	1.2
Sırbistan	21000	1.6
TOPLAM	1304000	100

Çizelge 2.3. Dünyadaki bor üretiminin üreticilere göre dağılımı (B₂O₃ bazında) (Etimaden, 2016)

Üreticiler	Üretimdeki Pay (%)
Eti Maden (Türkiye)	50
Ana Rakip (ABD)	25
Diğerleri (Güney Amerika ve Asya)	25
Toplam	100

Çizelge 2.4. Dünyadaki bor tüketiminin bölgelere göre dağılımı (B₂O₃ bazında) (Etimaden, 2016)

Bölgeler	Tüketimdeki Pay (%)
Asya	55.0
Kuzey Amerika	19.2
Avrupa	17.0
Güney Amerika	7.4
Afrika	0.9
Ortadoğu	0.7
Toplam	100

Türkiye'nin bilinen bor yatakları, Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Ülkemizde bor madenlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmektedir. Eti Maden bünyesinde, önemli tınkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te ise kolemanit ile birlikte zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Eti Maden bor rezerv miktarları mineral bazında Çizelge 2.5'te sunulmaktadır.

Çizelge 2.5. Eti Maden bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı (Etimaden, 2016)

Havza adı	Miktar (Milyon Ton)	Pay (%)
Emet (Kolemanit-Üleksit)	1812.660	55.34
Kırka (Tınkal)	827.496	25.27
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	629.788	19.23
Kestelek (Kolemanit)	5.255	0.16
Toplam	3275.200	100

Eti Maden bünyesindeki Kırka Bor/Eskişehir, Emet Bor/Kütahya, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları/Balıkesir ve Bigadiç Bor/Balıkesir İşletmeleri'nde; boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, bor oksit, kalsine tınkal, susuz boraks, öğütülmüş kolemanit ve öğütülmüş üleksit gibi rafine bor ürünleri üretilerek iç ve dış piyasalara satılmaktadır. Eti Maden işletmeleri'ndeki rafine bor ürünlerinin üretimi 2016 yılında 1.8 milyon ton olarak gerçekleştirilmiştir. Boraks pentahidrat, borik asit ve öğütülmüş kolemanit, rafine bor ürünleri arasında en fazla üretim payına sahip ürünlerdir (Etimaden, 2016).

Eti Maden İşletmeleri'nde, yatırım faaliyetleri kapsamında son yıllarda da bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kapasitelerinde artış sağlayacak yeni yatırımlar ile yeni tesislerin kurulmasına devam edilmektedir. Bu kapsamda, 2016 yılı rafine bor ürün kurulu kapasitesi yaklaşık olarak 2.7 milyon ton/yıl değerine ulaştığı görülmektedir. Eti Maden İşletmeleri'nin bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri ürün bazında Çizelge 2.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 2.6. Eti Maden bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri (Etimaden, 2016)

Üretim İşletmesi	Ürünler	Kapasite (Ton/Yıl)
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Borik Asit	95.000
Emet Bor	Borik Asit	290.000
Kırka Bor	Boraks Pentahidrat	1340.000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Boraks Dekahidrat	115.000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Sodyum Perborat	35.000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Bor Oksit	2.000
Kırka Bor	Kalsine Tinkal	5.000
Bigadiç Bor	Öğütülmüş Kolemanit	700.000
Kırka Bor	Boraks Dekahidrat	80.000
Kırka Bor	Susuz Boraks	20.000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Zirai Bor	8.000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Camsı Bor Oksit	6.000
	Toplam	2696.000

2.1.1. Borik asit üzerine genel bilgiler

2.1.1.1. Borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Borik asit, H_3BO_3 ($B_2O_3 \cdot 3H_2O$), (ortoborik asit veya borasik asit olarak da adlandırılır) borun zayıf bir asididir. Bor oksitin (B_2O_3) bir hidratı olan borik asit; kristal yapılı, kokusuz, beyaz renkli ve suda çözünebilir formda bulunan bir maddedir (Smith ve McBroom, 1992; Jansen, 1999). Borik asitin kristal yapısı triklinik sistemde yer almaktadır. Birim hücre dört molekül $B(OH)_3$ içermektedir. Borik asit kristali, eş düzlemlı BO_3 tabakalarından oluşmaktadır. Her bir tabaka içerisindeki atomik düzenlenme aynı olmasına karşın, tabakalar birbirlerine göre rastgele yerleşmiş bir şekilde bulunmaktadır. Tabakalar birbirlerine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Bu yapı, borik asitin pulsu bir görünüme sahip olmasını sağlamaktadır (Sayan, 1995). Yukarıda kısaca molekül yapısı özetlenen borik asitin, fiziksel özellikleri Çizelge 2.7’de, partikül boyut özellikleri Çizelge 2.8’de, kimyasal içeriği ise Çizelge 2.9’da sunulmaktadır.

Çizelge 2.7. Borik asitin fiziksel özellikleri (Kirk-Othmer, 1984; Etimaden, 2017)

Kimyasal Özellik	Değer
Özgül Ağırlığı	1.51 g/cm ³ (20°C)
Dökme yoğunluğu	0.928 g/cm ³ (Granül: Normal, Düşük Sülfat) 0.750 g/cm ³ (Toz)
Molekül Ağırlığı	61.83 g/mol
Yoğunluğu	1.5172 g/cm ³
Oluşum Isısı	-1094.3 kJ/mol
Çözünme Isısı	+22.2 kJ/mol
Erime Noktası	450°C
Kaynama Noktası	1860°C

Çizelge 2.8. Borik asitin partikül boyut özellikleri (Etimaden, 2017)

Granül				Toz	
	Normal Sülfat	Düşük Sülfat	Ultra Düşük Sülfat	Standart	Ultra Düşük Sülfat
Boyut	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer
+1.00 mm	% 4.00 max.	% 4.00 max.	% 4.00 max.	% 0.00 max.	% 0.00 max.
-0.063 mm	% 4.00 max.	% 4.00 max.	% 4.00 max.	-	-
-0.125 mm	-	-	-	% 45.00 min.	% 45.00 min.

Çizelge 2.9. Borik asitin kimyasal içeriği (Etimaden, 2017)

Granül				Toz	
	Normal Sülfat	Düşük Sülfat	Ultra Düşük Sülfat	Standart	Ultra Düşük Sülfat
Bileşen	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer
Safiyet	% 99.92-101.07	% 99.92-101.07	% 99.92-101.07	% 99.92-101.89	% 99.92-101.07
B ₂ O ₃	% 56.25-56.90	% 56.25-56.90	% 56.25-56.90	% 56.25-56.80	% 56.25-56.90
SO ₄	300 ppm max.	130 ppm max.	12 ppm max.	300 ppm max.	12 ppm max.
Cl	5 ppm max.	5 ppm max.	4 ppm max.	5 ppm max.	4 ppm max.
Fe	5 ppm max.	5 ppm max.	4 ppm max.	5 ppm max.	4 ppm max.

Borik asit fiziksel özelliği itibariyle aynı zamanda doğal hidrofor yapılı bir maddedir (Ney, 1973). Çizelge 2.10, borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Borik asitin sudaki çözünürlüğünün, sıcaklıkla beraber önemli miktarda arttığı görülmektedir. Endüstride bu sıcaklık-çözünürlük ilişkisinden yararlanılarak,

80°C'deki sıcak doymun çözeltisinin 40°C'ye soğutulması ile borik asit üretilmektedir (Sayan, 1995).

Çizelge 2.10. Borik Asitin sudaki çözünürlüğü (Linke ve Seidell, 1965)

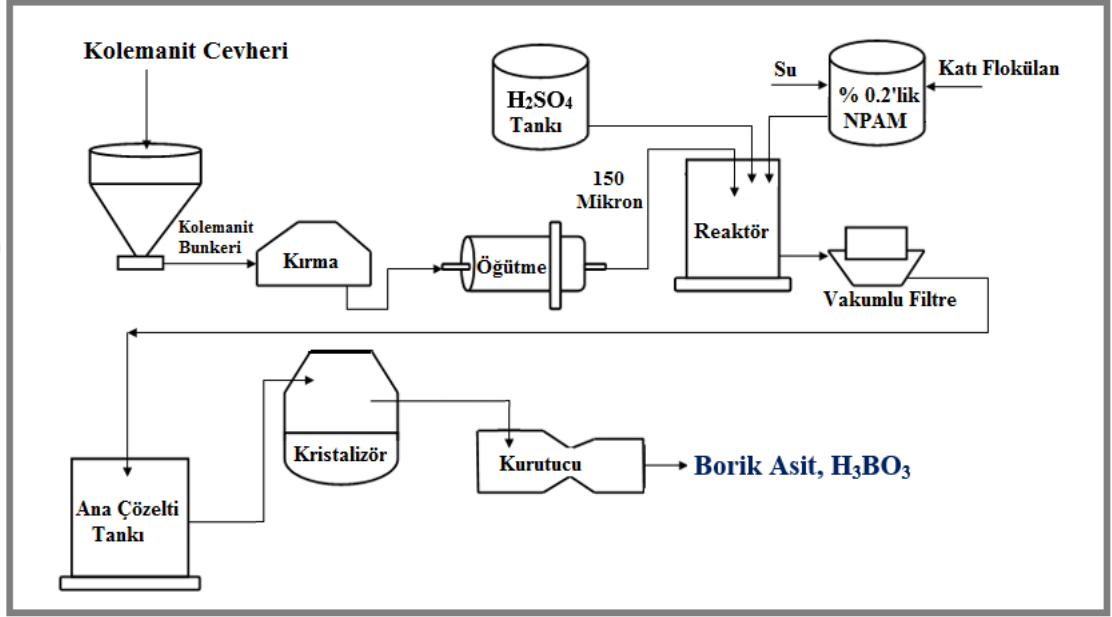
Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ)	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ)
0	2.7	45	9.32
5	3.14	50	10.23
10	3.52	55	11.54
15	4.17	60	12.96
20	4.65	65	14.42
25	5.43	70	15.75
30	6.34	80	19.08
35	7.19	90	23.27
40	8.17	100	27.32

Borik asit, akademi ve endüstri için ilginç bir bor bileşiğidir. Tarımda gübre olarak, nükleer fizyon hızını kontrol eden bir nötron absorbe edicisi olarak (He ve ark., 2014) ve boraks ve bor bileşiklerini elde etmek (B₂O₃ kaynağı olarak) için ise bir kimyasal sanayi ürünü olarak kullanılabilir (Wang ve Zeng, 2014). Ayrıca, borik asitin bor alaşımları, antiseptikler, yangın geciktirici, naylon, tekstil, fotoğrafçılık, katalist, cam elyafı ve süper kaydırıcı gibi kullanım alanları da bulunmaktadır (DPT, 2000).

2.1.1.2. Borik asitin üretimi ve karşılaşılan sorunlar

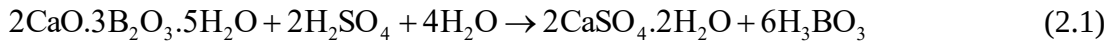
Borik asit ticari olarak, kolemanit, tinkal (boraks), kernit, üleksit, propertit, hidroborasit, inderit ve datolit gibi bor minerallerinden üretilmektedir. Ancak, borik asitin üretiminde başlıca iki ham madde söz konusudur (Kirk-Othmer, 1984). Bunlardan kolemanit Avrupa ve Türkiye'de, Tinkal ise Amerika'da bu amaç için kullanılmaktadır. Tinkalden borik asit üretiminde tinkal cevheri sülfürik asit ile reaksiyona sokulmakta, oluşan sodyum sülfat ve borik asit kademeli kristalizasyon ile birbirlerinden ayrılmaktadır. Bor cevherlerinden borik asit üretim proseslerinin tümünde bir asitlendirme kademesi bulunmaktadır. Bu proseste, borik asit çok zayıf bir asit olduğundan dolayı karbonik asit dahil tüm asitler kullanılabilir ancak ucuzluğu nedeniyle en çok kullanılan asit sülfürik asittir (Ceyhan ve Bulutcu, 2006).

Türkiye’de borik asit, kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) cevherinden üretilmektedir. Kolemanit cevherinden borik asit üretim prosesinin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.2’de sunulmaktadır. Bu proseste, öğütülmüş kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu, flokülasyon, filtreleme, kristalizasyon ve kurutma işlemleri sonucunda borik asit kristalleri üretilmektedir.



Şekil 2.2. Kolemanit cevherinden borik asit üretim prosesini öngören yöntemin akım şeması

Kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu aşağıdaki denkleme göre gerçekleşmektedir:



Bu reaksiyona göre, oluşan borik asit çözeltide kalırken, jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalleri çökmektedir. Bu proses 80-95°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Sıcak çözeltide oluşan jips kristalleri filtrasyon işlemi ile ana çözeltiden ayrıldıktan sonra, ele geçen berrak çözelti, kristalizörlerde soğutularak borik asit kristalleri elde edilmektedir (Bilal, 2003).

Borik asit üretimindeki en önemli noktalardan birisi, oluşan jips kristallerinin süzme işlemi ile ana çözeltiden tamamen ayrılabilmesidir. Uygun büyüklükte ve şekilde jips kristallerinin elde edilmesi, süzme işleminde kolaylık sağlamaktadır. Öte yandan, küçük ve geniş dağılım aralığına sahip jips kristalleri süzme işleminde zorluğa neden olmaktadır. Proseste nükleasyon ve aşırı doygunluğun kontrol altında tutulması, büyük

ve üniform jips kristallerinin üretimi için gerekli koşuldur. Çünkü yüksek aşırı doygunluklarda nükleasyon hızının artmasına bağlı olarak partikül boyutu düşmektedir. Ayrıca sülfürik asit konsantrasyonu, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü, dolayısıyla aşırı doygunluğu etkilemektedir. Bu nedenle çok az miktarda sülfürik asit fazlalığı da yüksek aşırı doygunluğu önlemektedir (Karakaya, 1990). Kolemanitten borik asit üretiminde, kalsiyum sülfatın jips halinde çöktürülmesi çok önemlidir. Çünkü reaksiyon sonucu oluşan safsızlıkların yıkanmasına olanak sağlayacak şekilde mümkün olduğunca fazla suyun çıkması ancak kalsiyum sülfat dihidrat (jips) varlığında mümkündür. Ayrıca, kalsiyum sülfat hemihidrat çözünürlüğü, kalsiyum sülfat dihidrat'a göre yüksek olduğu için reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda hemihidrat oluşumu kaçınılmazdır. Hemihidrat oluşumu ile kristalizasyona tabi tutulacak çözeltideki kalsiyum sülfat konsantrasyonu artmakta ve buna bağlı olarak kristalizasyon aşamasında kalsiyum sülfat jips halinde çökerek borik asit kristallerini kirletmektedir. Bundan dolayı reaksiyon sıcaklığı, hemihidrat oluşumuna izin vermeyecek aralıkta seçilmelidir (Çelikoyan, 2008).

Kolemanit cevherinden borik asit üretiminde kullanılan sülfürik asit hem kolemanit minerali ile hem de diğer minerallerle reaksiyona girmektedir. Reaksiyonu sırasında oluşan jips ve stronsiyum sülfat çökelerak sistemi terk etmektedirler. Bu çökeltilerin proste oluşturacağı tek sorun çökelmenin tamamlanmaması ve ana çözeltinin bu maddeler açısından aşırı doygun halde kalmasıdır. Aşırı doygunluğa yatkınlık özellikle jips için mevcut olup, sürekli üretim prosesinde reaksiyon süresi 2.5 saatin üzerine çıkartılarak jipse göre aşırı doygunluk kontrolü yapılabilmektedir (Ceyhan ve Bulutcu, 2006).

2.1.2. Boraks pentahidrat üzerine genel bilgiler

2.1.2.1. Boraks pentahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Boraks pentahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sodyum tetraborat pentahidrat, disodyum tetraborat pentahidrat olarak da ifade edilebilir. Boraks pentahidrat; kristal yapılı, beyaz, kokusuz granül halinde ve suda çözünebilir formda bulunan bir maddedir. Doğada ince taneli tinkalkonit minerali olarak bulunan ve boraksın dehidratasyonu ile meydana gelen boraks pentahidrat, hegzagonal kristal yapısında olmasına rağmen görüntüsünden dolayı

oktahedral boraks olarak adlandırılır. Boraks çözeltilerinin pH'ı, konsantrasyondan hemen hemen bağımsız olup 9.2-9.5 arasında değişmektedir. pH'sı 9.2-9.5 arasında olan bu çözeltiler, iyi bir tampon etkisine sahiptirler (Sayan, 1989; Kirk-Othmer, 1992b). Yukarıda kısaca molekül yapısı özetlenen boraks pentahidratın, fiziksel özellikleri Çizelge 2.11'de, partikül boyut özellikleri Çizelge 2.12'de, kimyasal bileşimi ise Çizelge 2.13'te sunulmaktadır.

Çizelge 2.11. Boraks pentahidratın fiziksel özellikleri (Etimaden, 2017)

Kimyasal Özellik	Değer
Özgül Ağırlık	1.81 g/cm ³ (20°C)
Dökme yoğunluğu	1 g/cm ³
Molekül Ağırlığı	291.35 g/mol
Erime Noktası	741°C
Kaynama Noktası	1575°C

Çizelge 2.12. Boraks pentahidratın partikül boyut özellikleri (Etimaden, 2017)

Granül	
Boyut	Değer
+1.180 mm	% 6.00 max.
-0.063 mm	% 5.00 max.

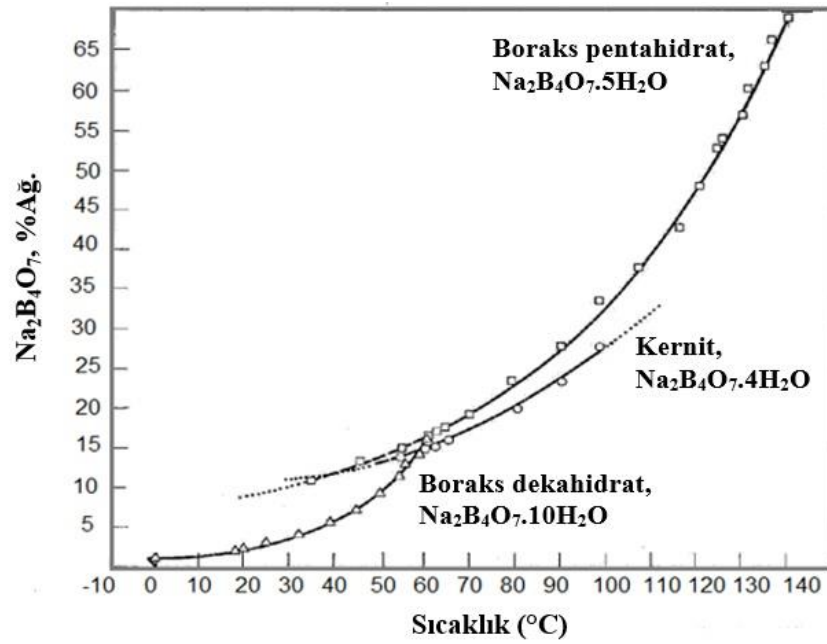
Çizelge 2.13. Boraks pentahidratın kimyasal bileşimi (Etimaden, 2017)

Granül	
Bileşen	Değer
Safiyet	% 99.92-103.24
B ₂ O ₃	% 47.76-49.35
Na ₂ O	% 21.25-21.95
SO ₄	135 ppm max.
Cl	70 ppm max.
Fe	5 ppm max.
Suda Çözünmeyenler	150 ppm max.

Çizelge 2.14, boraks pentahidratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Boraks hidratların sıcaklık-çözünürlük eğrileri ise Şekil 2.3'te sunulmaktadır.

Çizelge 2.14. Boraks pentahidratın sudaki çözünürlüğü (Etimaden, 2017)

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /100 g dÇ)	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /100 g dÇ)
0	1.68	50	12.13
10	2.49	60	19.42
15	2.98	70	22.00
20	3.61	80	25.28
25	4.64	90	29.11
30	5.28	100	33.39
40	8.00		

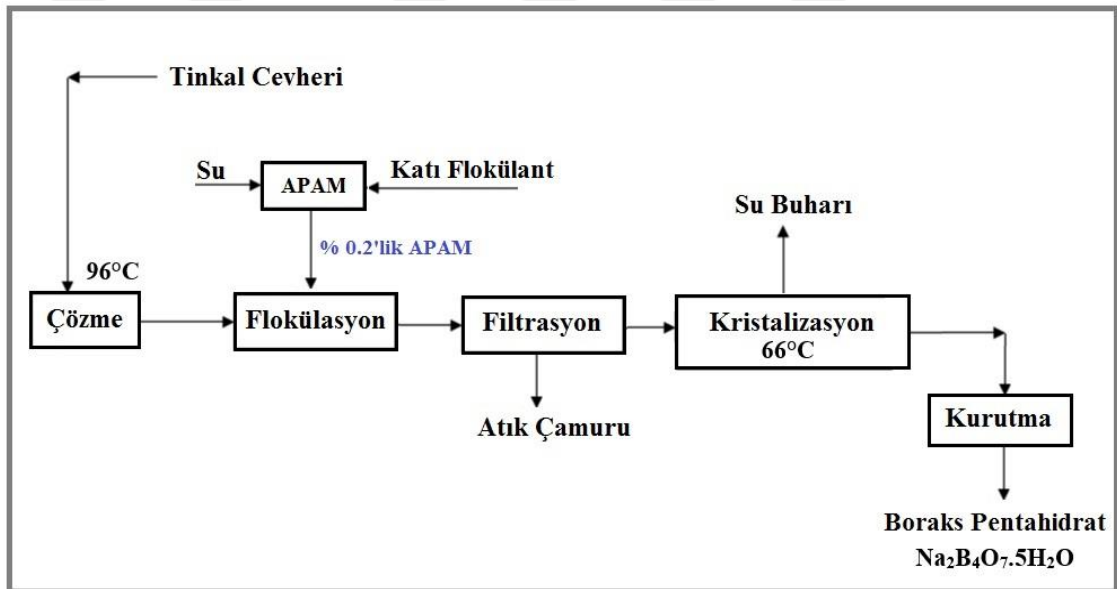
**Şekil. 2.3.** Boraks hidratların sıcaklık-çözünürlük eğrileri (Kirk-Othmer, 1992b)

Şekil 2.3'te, boraks çözünürlüğünün sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı ve boraks deka ve pentahidratın çözünürlük eğrilerinin 60.6-60.8°C'de kesiştiği görülmektedir. Buradan, 95-100°C'de doymuş boraks çözeltisinin 60°C'nin üstündeki bir sıcaklığa soğutulması halinde boraks pentahidratın, aynı işlemin daha düşük sıcaklıklara soğutulması halinde ise boraks dekahidratın kristalleneceği anlaşılmaktadır (Kirk-Othmer, 1992b). Endüstride bu sıcaklık-çözünürlük ilişkisinden yararlanılarak, 90°C'deki sıcak doymuş çözeltinin 60-65°C'ye soğutulması ile boraks pentahidrat üretilmektedir. Boraks endüstride çok kullanılan bir bor ürünüdür. Boraks pentahidrat; cam, tarım, yalıtım cam elyafı, seramik, çelik, elektronik, bilgisayar ve deterjan endüstrileri başta olmak üzere, sodyum borhidrür, alev geciktirici malzeme ve çelik yelek üretimi gibi pek çok farklı alanlarda da yaygın biçimde kullanılmaktadır.

2.1.2.2. Boraks pentahidratın üretimi ve karşılaşılan sorunlar

Dünyada en yaygın bulunan bor minerali olan boraks, özellikle Türkiye (Kırka, Emet ve Bigadiç) ve ABD’de üretilmektedir (Etimaden, 2016). Türkiye’de tinkal cevherinin işlenmesi, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü bünyesinde Kırka Bor İşletmesi’nde yapılmaktadır.

Türkiye’de boraks pentahidrat, tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) cevherinden üretilmektedir. Tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretim prosesinin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.4’te sunulmaktadır. Bu proseste, tinkal cevheri, çözündürüldükten sonra, flokülasyon ile çöktürme, filtrasyon, kristalizasyon ve kurutma işlemlerinden geçirilerek boraks pentahidrat kristalleri üretilmektedir.



Şekil 2.4. Tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretim prosesini öngören yöntemin akım şeması

Tinkal cevheri ilk önce ön zenginleştirme işleminden geçirilmektedir. Bu amaçla, cevher ızgaraya boşaltılmakta, elek altı malzemeye ait partikül boyutu 25 mm’nin altında olacak şekilde kırma ve eleme işleminden geçirildikten sonra stok alanında depolanmaktadır. Tinkal cevherinin %25 civarında olan B_2O_3 içeriği, konsantratör tesisinde %30-32 konsantrasyona yükseltilmektedir. Yapılan bu işlemlerdeki temel amaç, cevherin boyutlarını küçültmek suretiyle kırma-eleme, yıkama ve susuzlandırma işlemi ile birlikte cevherde bulunan killeri uzaklaştırmaktır. Bor türevleri tesislerinde, konsantre tinkalin yüksek sıcaklıkta (96°C) su içerisinde çözünmesi özelliğinden

yararlanılmaktadır. Çözme tankına alınan konsantre tinkalin, buhar ve eşanjörler yardımıyla 96°C'ye ayarlanmış su içerisinde çözündürme işlemi gerçekleştirilmektedir. Daha sonra çözelti, 1 mm açıklıktaki elekten geçirilerek içerisinde bulunan kil uzaklaştırılmaktadır. Elekten geçirilen çözelti tükine yollanarak flokülasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Böylece floküle edilen kil minerallerinin çöktürülmesi sağlanmaktadır. Üst kısımda bulunan nispeten berrak çözelti, basınçlı filtrasyon ile süzme işlemine tabi tutularak tam anlamıyla berrak çözelti elde edilmektedir. Elde edilen bu temiz çözelti kristalizöre beslenerek ani soğutma ile 60-66°C'ye soğutulduğunda boraks pentahidrat kristalleri, 46°C'ye soğutulduğunda ise boraks dekahidrat kristalleri elde edilmektedir. Kristalizörde üretilen %5 nemli boraks pentahidrat kristalleri döner tepsili kurutucularda kurutulmaktadır. Kurutma işlemi 100-120°C'lik sıcak hava ile sağlanmaktadır. Kurutma işlemi sonucunda elde edilen boraks pentahidrat kristalleri, elendikten sonra ürün bunkerine gönderilir ve burada talebe göre ambalajlara konularak, piyasaya arz edilmek üzere satışa hazır hale getirilmektedir (Kirk-Othmer, 1992a; Gülçek ve Meriç, 2002; Etimaden, 2017).

Boraks pentahidrat, boraks dekahidrata göre daha az kristal suyu içerdiği için satışın uzun ulaşım yolları ile yapıldığı durumlarda en iyi satış ürünüdür. Bu nedenle boraks pentahidrat, Türkiye açısından önemli bir boraks tuzudur. Üretim kapasitesinin artması sonucu, kristalizör ürün kapasitesinin giderek düştüğü ve bu nedenle oluşan teknolojik sorunlarla karşılaşmaya başlandığı belirtilmektedir (Sayan, 1989). Ortaya çıkan problemler şu şekilde kısaca sıralanabilir:

- Üretim debisi yükseldiğinde, kristal ürünlerin ortalama partikül boyutu düşmekte ve sistemin kararlı koşulları sağlanamamaktadır.
- Partikül boyutunun düşüşüne bağlı olarak, santifüjün kapasitesi düşmekte dolayısıyla santifüjlerden çıkan ürünün rutubeti artmakta ve bu da satış sırasında özellikle ürünün kekleşmesine neden olmaktadır.
- Ortalama partikül boyutunun düşmesi, tozuma kayıplarının artmasına neden olmaktadır. Ürünün siklonlardan tankerlere aktarılmasında, daha sonra bu ürünlerin diğer silolara ve gemilere aktarılmasında önemli tozuma kayıpları oluşturmaktadır. Bu kayıplar, hem ekonomik açıdan önem taşımakta hem de çevre sorunlarına neden olmaktadır.

2.1.3. Endüstriyel kristalizasyon prosesi ile üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde görülen sorunlar

Endüstriyel kristalizasyon ile üretilen kristal ürünlerin oldukça saf, uygun partikül boyut dağılımına ve düzgün habite (düzgün dış görünümlü) sahip olması, bununla birlikte aglomerasyon ve kekleşme eğilimlerinin ise olmaması istenmektedir. Endüstriyel olarak kristalizasyon prosesi ile üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde birçok problem görülmektedir. Borik asit kristallerin hızlı ve dentritik yapıda büyümesi, üretimde karşılaşılan önemli bir sorundur. Bu durum, düşük partikül boyut dağılımının ve üründe inklüzyon probleminin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, hem borik asit hem de boraks pentahidrat kristallerinde karşılaşılan; düşük partikül boyut dağılımı, düzgün olmayan habit yapısı, aglomerasyon ve üründe inklüzyonun varlığına bağlı olarak ortaya çıkan kekleşme eğilimi en önemli endüstriyel sorunlardır. Adsorpsiyon ve inklüzyon, kristal ürünün saflığını olumsuz etkileyen en önemli iki fiziksel olaydır (Myerson, 2002). Kristal yüzeyine adsorbe olan çözelti, yeterince su ile yıkanmadığı takdirde elde edilen kristalin dış yüzeyinin kirlenmesine neden olmaktadır. Hem borik asit hem de boraks pentahidrat kristallerinin fiziksel nedenlerle birleşmesi sonucu ortaya çıkan aglomerasyon sadece kristal habit yapısının bozulmasına neden olmaz bununla birlikte kristal kümelerin arasına sıkışan çözültiden dolayı önemli safsızlık problemlerine neden olmaktadır. Çünkü kristal yapı içinde meydana gelen zayıf yapıli aglomereler, depolama ve taşıma sırasında kırılarak içe kapatılan (inklüzyonla oluşan safsızlık) ana çözelti serbest hale gelir ve bunun sonucunda kristal ürünler kekleşmektedir (Mullin, 2001). Bu yüzden, endüstriyel kristal üretiminde meydana gelen aglomerasyon, önlenmesi gereken çok önemli bir sorundur. Hem borik asit hem de boraks pentahidrat kristallerinde görülen düşük partikül boyut dağılımı ise bir diğeri önemli sorundur. Kristal ürünlerin kalitesini temsil eden partikül boyut dağılımı, ürünün en önemli özelliğidir (Mullin, 2001). Çünkü kristallerin partikül boyutu küçüldükçe küresellikten sapma artmakta ve buna bağlı olarak kristaller arasındaki sürtünmeler artarak onların serbest akışını engelleyebilmektedir. Fakat, büyük partikül boyutuna sahip kristaller üretmek suretiyle bu sorun giderilebilir. Endüstriyel kristalizasyon prosesi ile borik asit ve boraks pentahidrat üreten işletmelerde karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi de kekleşme problemidir. Birçok kristal ürünün torbalarda ya da kaplarda depolanması sürecinde kekleşme problemiyle karşılaşılmaktadır. Bu problemle karşılaşmamak için, kristal

ürünlerin pek çoğunun serbest biçimdeki akışkan bir formda olması gerekmektedir. Kekleşme, ürünün sadece serbestçe akan özelliğini yok etmekle kalmaz aynı zamanda kullanılmadan önce manuel veya mekanik olarak bir kırma işlemini gerektirmektedir (Mullin, 2001). Endüstriyel kristalizasyon prosesi ile üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde görülen ve yukarıda ifade edilen sorunlar giderildiği takdirde kabul edilebilir özelliklere sahip ürünlerin üretilmesi mümkündür.

2.1.4. Borik asit ve boraks pentahidrat kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %73'nün ülkemizde bulunması sebebiyle ülkemiz için bor cevherleri oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, Türkiye'de, bu cevherleri nihai ürünlere dönüştürmek için kullanılan prosesler konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Bor cevherleri ve türevleri ticari olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bundan dolayı kimya sanayinde en çok yararlanılan ara kimyasal maddelerden sayılmaktadır (Doonn ve Lower, 1978). Borun, sayısı yüzleri bulan pek çok türevleri vardır. Ancak bunlardan sadece, boraks pentahidrat ve dekahidrat, susuz boraks, sodyum perborat tetrahidrat, sodyum perborat monohidrat, borik asit ve bor oksit bileşikleri büyük miktarlarda kullanılmakta ve pazarlarda söz sahibi olmaktadır.

Bor bileşikleri arasında oldukça önemli bir yere sahip olan borik asit, endüstriyel olarak kristalizasyon prosesi ile üretilmektedir. Kristalizasyon ortamı ve üretim yöntemi, elde edilen kristallerin boyut dağılımı ve habit değişimi üzerinde oldukça etkindir. Bu konuda, borik asit ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (Sahin ve ark., 2000; Sahin, 2002b; 2002a; Sahin ve Bulutcu, 2003b; 2003a; Sahin ve Aslan, 2004). Tek kristal ve akışkan yatak sistemleri kullanılarak saf ortamda, safsızlıklar varlığında ve farklı yüzey yüklerinin etkisi altında gerçekleştirilen bu çalışmalarda, borik asitin büyüme/çözünme davranışlarındaki değişimler incelenmiştir.

Literatürde, kolemanit cevherinin, sülfürik asitteki ve amonyum sülfattaki çözünürlük değişiminin (Gür, 2007; Tunç ve ark., 2007) ve borik asitin farklı safsızlıklar varlığında metastabil bölge genişliğindeki değişiminin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır (Sayan ve Ulrich, 2001; Taboada ve Graber, 2007; Meng ve ark., 2010).

Endüstriyel olarak borik asit, bor içeren cevherlerin farklı asit çözeltileri ile reaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda; kolemanit cevherinden sülfürik asit (Taylan ve ark., 2004), fosforik asit (Temur ve ark., 2000), asetik

asit(Bay, 2002), propionik asit (Ertekin, 2005) ve okzalik asit (Alkan ve Doğan, 2004), tinkal cevherinden propionik asit (ZareNezhad, 2004) ve üleksit cevherinden sülfürik asit (Tunç ve ark., 2001) çözeltileri ile borik asit üretim reaksiyonları incelenmiştir. Genel olarak bu çalışmalarda, reaksiyon kinetiği belirlendikten sonra, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan hammaddenin partikül boyutu, asit konsantrasyonu gibi parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Bununla birlikte, bor cevherlerinin ihtiva ettiği yan minerallerden kaynaklanan safsızlıkların çözeltiye geçiş hızları saptanmıştır.

Sayan (1995) tarafından yapılan çalışmada, borik asit kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkilerinin incelenmesi amacıyla, temel ölçüm teknikleri olarak kabul edilen MSMR tipi kristalizör, akışkan yatak ve tek kristal sistemleri kullanılmıştır. Önemli bir değişken olan kristal yüzey şarjının, kristalizasyon mekanizmasına etkisi, borik asit için incelenmiştir. Bu çalışmada, üretilen borik asitin yüzey şarjını değiştirmek amacı ile yüksek molekül ağırlıklı anyonik, noniyonik ve katyonik katkı maddeleri ile çalışılmıştır. Çalışmanın sonucunda, yüzey şarjının, borik asitin kristalizasyon mekanizmasını etkilediği belirlenmiştir.

Karakaya (1990) tarafından yapılan çalışmada, borik asitin kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi, MSMR tipi kristalizör, nükleasyon hızı ölçüm ve akışkan yatakta büyüme hızı ölçüm deneyleri ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, safsızlıkların nükleasyon ve büyüme hızı üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Borik asitin üretiminde karşılaşılan ve önemli problemlerden biri olan dentritik büyüme üzerine safsızlıkların etkileri gösterilmiştir. Çalışmanın sonucunda, $MgSO_4$ 'ın nükleasyon hızını arttırdığı, dentritik büyümeyi bastırdığı ve büyüme hızı üzerine negatif etkisi olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, Ca iyonunun ise büyüme hızı üzerine olumlu etkisi olduğu ifade edilmiştir.

Medina (2015) tarafında yapılan çalışmada, FBRM ve PVM problemleri, soğutmalı kesikli bir kristalizörde sodyum sülfat ve lityum sülfat safsızlıklarının borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkilerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. PVM ve FBRM problemleri kullanılarak, borik asitin saf ortamda ve sodyum sülfat, lityum sülfat varlığında yapılan kristalizasyon prosesinde, sadece büyümenin ve nükleasyonunun gerçekleşmediği, aynı zamanda aglomerasyonun ve yıpranmanın da olduğu tespit edilmiştir.

Ekonomik değeri olan diğer önemli bor bileşikleri de boraks penta ve dekahidratlardır. Bunlar da tıpkı borik asit gibi endüstrinin farklı dallarında kullanım alanı

bulmuş olup genellikle tinkal cevherinden kristalizasyon prosesi ile üretilmektedir. Bu sebeple çözeltideki yer alan safsızlıkların, aşırı doygunluk miktarının ve hidrodinamik şartların elde edilen ürünün kalitesine etkisi oldukça fazladır. Bu konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda, boraksın kristalizasyon kinetiği hem akışkan yatak hem de döner disk yöntemi kullanılarak incelenmiştir (Sahin ve ark., 2004; Ceyhan ve ark., 2007).

Ayrıca, boraksın metastabil bölge genişliğinin saf ortamda ve çeşitli safsızlıklar varlığında değişiminin incelendiği çalışmalar da mevcuttur (Garrett ve Rosenbaum, 1958; Gürbüz ve Özdemir, 2003; Peng ve ark., 2012).

Göcen (2010) tarafından yapılan çalışmada, öncelikle boraks dekahidratın kristalizasyonuna farklı soğutma hızlarının etkisi belirlenmiştir. Çalışmada, üretilen boraks dekahidrat kristallerinin kristal habiti üzerinde, saf boraks ve Ca safsızlığının etkisinin belirlenmesiyle amacıyla değişik oranlarda Ca ilave edilen boraks çözeltileri kullanılmıştır. Boraks dekahidrat kristalleri üretim prosesinde en iyi sonucu veren deneylerden elde edilen boraks kristallerinin büyüme hızı ve büyüme kinetiği gibi faktörleri tek hücre büyütmesi işlemine tabi tutularak saptanmıştır. Ayrıca, Ca, Mg iyonları ve anyonik, katyonik flokülantların farklı konsantrasyonlarının kristal habit değişimi üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Çalışmada son olarak hekzanoik asit, dekanolik asit ve oleik asit varlığında elde edilen kristallerin habit yapısında meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

Garret ve Rosenbaum (1958) tarafından, boraks kristalizasyonuna safsızlıkların etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada, boraks çözeltisine NaOH, NaCl, NH₄OH, Na₃PO₄, Na₂CO₃, Na₂SO₄, KMnO₄, KCl, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ba²⁺, Fe³⁺, Li⁺, Bi²⁺, Sn²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, alkanol, oleik asit, vb. birçok katkı maddesi belli oranlarda ilave edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde, Ca²⁺ iyonu varlığında, kristal habit yapısının olumlu yönde değiştiği, Mg²⁺ iyonu varlığında ise bu etkinin daha az olduğu ve benzer şekilde kristal habit yapısının düzeldiği görülmüştür. Öte yandan, diğer katyonların etkilerinin bunlara nazaran çok daha az olduğu belirlenmiştir. Ancak kristal habitinde görülen en büyük olumlu etkinin ise 570 ppm oleik asit varlığında elde edildiği belirlenmiştir.

Sayan (1989) tarafından yapılan çalışmada, boraks pentahidratın kristalizasyon prosesi incelenmiştir. MSMR tipi kristalizörde yürütülen deneylerde, boraks pentahidrat kristalizasyonunun saf ortamda aşırı doygunluktan etkilendiği ve çok etkin olmasa da büyüme saçılması gösterdiği tespit edilmiştir.

2.2. Kristalizasyon Üzerine Tanımlar ve Genel Bilgiler

Kristalizasyon prosesi, temel kimyasal bileşiklerden özel kimyasallara kadar farklı maddelerin üretimi için kullanılan bir ayırma ve saflaştırma tekniği olarak uygulanmaktadır (Moreno ve Mendoza, 2015). Kristalizasyon, biyoteknoloji, mineral işleme, atık arıtma, kirlilik ile mücadele, enerji depolama, yeni yapı malzemeleri ve elektronik kimyasallar gibi geniş alanlarda kullanılmaktadır (Tavare, 1995). Önemli bir endüstriyel proses olan kristalizasyon, aşırı doymun çözeltilerde nüklei oluşumu, ardından bu nükleilerin büyümesi ve sonunda katı fazın sıvı fazdan ayrılması işlemidir. Kristalizasyon aynı zamanda, kütle ve ısı transfer olaylarının eşzamanlı gerçekleştiği ve çözeltide bulunan safsızlıklar, hidrodinamik şartlar gibi faktörlerden etkilenen kompleks bir işlemdir. Kristalizasyon işleminin gerçekleşebilmesi için;

- Çözelti içerisinde çözünmüş olan maddenin aşırı doymun hale gelmesi gerekmektedir. Kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli şart olarak kabul edilen bu durum, kristal oluşumu için yeterli olmayabilir. Bazı çözeltilerin, kristalizasyon olmaksızın sürekli olarak aşırı doymunluğunu arttırdığı bilinmektedir. Ancak aşırı doymunluk oluşmadan kristalizasyonun başlaması mümkün olmamaktadır.
- Aşırı doymun çözeltide nükleasyonun başlaması gerekmektedir. Bu kristalizasyonda yeterli şartı oluşturmaktadır. Nükleasyon, aşırı doymun bir çözelti içinde kristal nüvelerinin oluşmasıdır.
- En son şart ise, aşırı doymun çözeltide oluşan nükleilerin konsantrasyon itici gücü nedeniyle büyümesini oluşturmaktadır. Bu olayın ilk adımının sıvı fazdan katı faza kütle transferini, ikinci adımı ise katı yüzeyine gelen moleküllerin kristal şebekesinde bir yer bularak yerleşmesini ifade eden reaksiyon adımı teşkil etmektedir.

Kristalizasyon kütle transferi olaylarının en karmaşık olanlarından birisidir. Bunun nedeni, olayın sadece kütle transferinden ibaret olmayıp katı faza geçen partiküllerin belli bir kristalografik sistem içerisinde dizilme zorunluluğudur. Dolayısıyla kristalizasyon basit bir difüzyon olayı değil aynı zamanda yüzey etkili bir olaydır. Bu kompleks olayı, birçok durumda etkin olarak katı fazın yüzey özellikleri kontrol etmektedir.

2.2.1. Doygun çözelti-Çözünürlük-Aşırı doyumluk-Metastabil bölge

Çözelti (gaz, sıvı veya katı) çözünen ve çözücü olarak adlandırılan bileşenler içeren iki veya daha fazla maddenin homojen bir karışımıdır (Lovera, 2006). Kendi katı fazı ile dengede olan çözeltiye ise “doygun çözelti” denir. Bu denge, termodinamik bir dengedir (Mullin, 2001). Bu durum; katı haldeki çözünen maddenin çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonu olarak da tanımlanmaktadır.

Çözünürlük, kristal boyutu ve basınca bağlı olmakla birlikte esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Bir maddenin üretim şartlarının belirlenmesinde en önemli parametre, sıcaklık-çözünürlük ilişkisi olduğundan ilk olarak dikkate alınmalıdır (Karakaya, 1990).

Belli bir sıcaklıktaki çözelti, doyumluk konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyona ulaştığında “aşırı doyum çözelti” olarak tanımlanmaktadır (Smith, 2001). Bir çözeltideki aşırı doyumluk, kristalizasyon proseslerinin itici gücüdür. Aşırı doyumluğun seviyesi, kristalin nükleasyonu ve büyümesi için önemli bir faktördür. Aşırı doyumluk farklı yollarla elde edilebilir. En çok kullanılan yöntem çözeltiyi soğutmaktır. Bu yöntem, çözünen maddenin çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olduğu durumda tercih edilir (Aamir, 2010). Aşırı doyumluğun yaratılması için yaygın olarak uygulanan bir diğer yöntem ise buharlaştırma yöntemidir. Bu metot, çözünürlüğün düşük bir oranda sıcaklığa bağlı olduğu durumda kullanılır. Bir çözeltide aşırı doyumluk, ilave madde ekleyerek de oluşturulabilir (Mullin, 2001). Aşırı doyum çözelti, termodinamik olarak kararsız olduğundan denge durumuna dönme eğilimi vardır. Bu eğilim aşırı doyum çözelti konsantrasyonu (C) ile doyumluk konsantrasyonu (C*) arasındaki fark olan “ ΔC ” ile orantılı olarak gelişir. Konsantrasyon itici gücü olarak adlandırılan ΔC hem nükleasyonun oluşmasında hem de ortamda mevcut kristallerinin büyümesinde asıl etkiyi oluşturur. Aşırı doyumluk farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Çözelti kristalizasyonu işlemlerinde en çok kullanılan aşırı doyumluk tanımları şunlardır (Garside ve ark., 1990):

- Konsantrasyon itici gücü:

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.2)$$

- Aşırı doyumluk oranı:

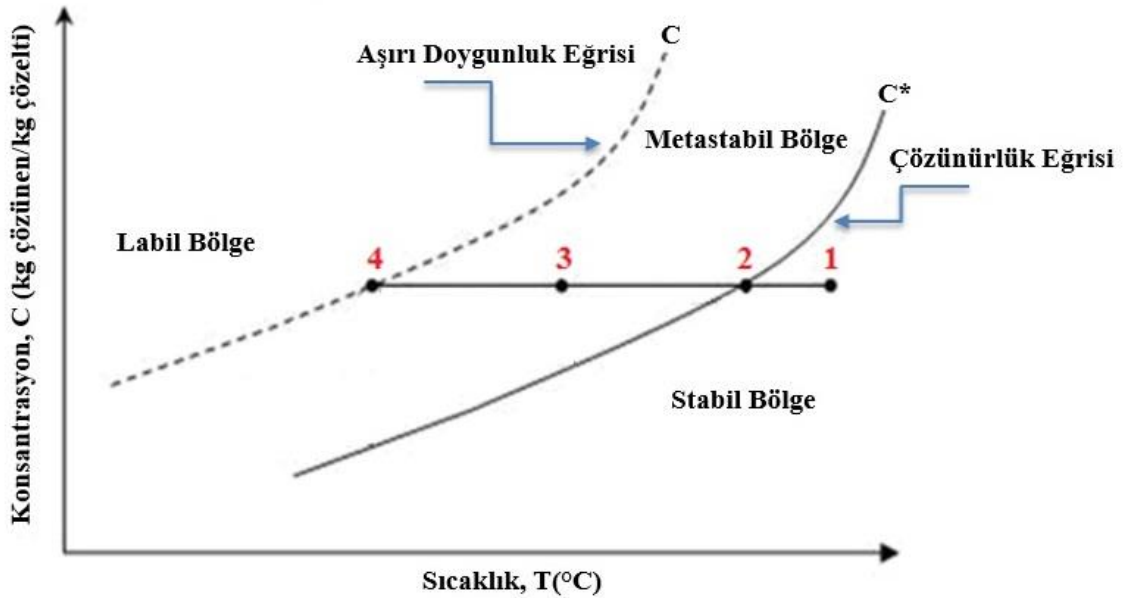
$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.3)$$

- Bağıl aşırı doygunluk:

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \quad (2.4)$$

Aşırı doygunluğun bu tanımlarında çözeltilerin ideal olduğu yani aktivasyon katsayılarının bir olduğu kabul edilmektedir. Fakat çoğu durumda çözeltilerin ideal olduğu kabul edilirken ideal olmayan çözeltilerde aktivasyon katsayılarının ayrıca hesaba katılması gerekiyor. Çözeltiye verilebilecek aşırı doygunluk hidrodinamik şartlara ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında bir çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı doygunluk çözünen maddenin kimyasal yapısına da bağlıdır.

Belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek konsantrasyon değerleri ile doygunluk değerleri arasında kalan bölgeye “metastabil bölge” denir. (Şekil 2.5)



Şekil 2.5. Kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler (Tavare, 1995)

Metastabil bölgenin kalitatif bir sınıflandırması inorganik tuzlar için Matusevich (1968) tarafından geliştirilmiştir. Bu sınıflandırmaya göre kristalize olan maddenin anyon ve kation değerlerinin çarpımının artışı ile metastabil bölgenin genişliği artar. Aynı madde için yapıya giren kristal su sayısı artıkça bu bölge yine genişler. Çözünürlük eğrisi göz önüne alınarak soğutma ile kristalizasyon ve nükleasyon üzerinde etkin olan bölgeler

Şekil 2.5'te verilmektedir. Şekil 2.5'in incelenmesinde, 3 farklı bölgenin oluştuğu görülmektedir. Bunlar:

- Kristalizasyonun mümkün olmadığı stabil bölge (Doygun olmayan)
- Nükleasyonun mümkün olmadığı, ancak ortama ilave edilen bir kristalin büyüdüğü metastabil bölge (Aşırı doymun)
- Stabil olmayan veya labil bölge (Aşırı doymun), burada ardışık nükleasyon ve aynı zamanda kristal büyümesi mümkündür.

Metastabil bölgenin kristalizasyon üzerine etkinliğini Şekil 2.5 ile açıklamak mümkündür. Buna göre; 1 noktasında bulunan seyreltik bir çözelti 2 noktasına kadar soğutulduğunda doymun, 3 noktasına kadar soğutulduğunda ise aşırı doymun olur. 3 noktasındaki berrak bir çözeltide nükleilerin oluşması için günlerce beklemek gerekebilir. Aynı çözelti 4 noktasına kadar soğutulduğunda, bu noktadaki çözeltinin aşırı doymunluğu 3 noktasına göre daha fazla ve bu tipik çözeltide nükleilerin oluşması saatlerce sürebilir. Bu sonuçlara göre aşırı doymunluk arttıkça çözeltinin metastabil bölge aralığının azaldığını söylemek mümkündür (Myerson, 1993b). Aynı şekilde metastabil bölge içerisine herhangi bir kristal konulduğunda, kristal büyüyerek ve çözeltinin aşırı doymunluğunu alarak çözeltiyi doymunluk değerine kadar düşürmektedir. Aşırı doymunluğu etkileyen faktörler aşağıda verilmektedir (Mullin, 1993; Nyvlt ve Ulrich, 1995):

- Hidrodinamik şartlar: En etkin olanı karıştırma hızı olup hızın artması ile metastabil bölge daralır. Bu daralmanın etkisi ile sisteme verilebilecek aşırı doymunluk miktarı azalır.
- Yabancı iyonlar: Yabancı iyonların çok çeşitli etkileri olmakla birlikte, bugün dahi etkileri tam olarak açıklanamamaktadır. Çünkü aynı safsızlık farklı maddelerin kristallerini farklı şekilde etkilemektedir. Çok düşük konsantrasyonlardaki (ppm seviyesinde) safsızlıklar kristalizasyonda sadece kristallerin büyüme ve çözünme hızlarını etkilemez aynı zamanda onların kristal şekil yapılarını, dış görünüşlerini değiştirir. Dolayısıyla endüstriyel üretimde kristalizasyonun yapıldığı ortamın oldukça iyi kontrol edilmesi zorunludur.
- Aşırı doymunluk verme hızı: Aşırı doymunluk soğutma ile veriliyor ise, soğutma hızının artması metastabil bölgeyi genişletirken, yavaşlaması metastabil bölgeyi daraltır.

- Yukarıda bahsedilenlerin dışında, magnetik alan, elektriksel alan, ultrasonik etkiler de metastabil bölge üzerine etki eder.

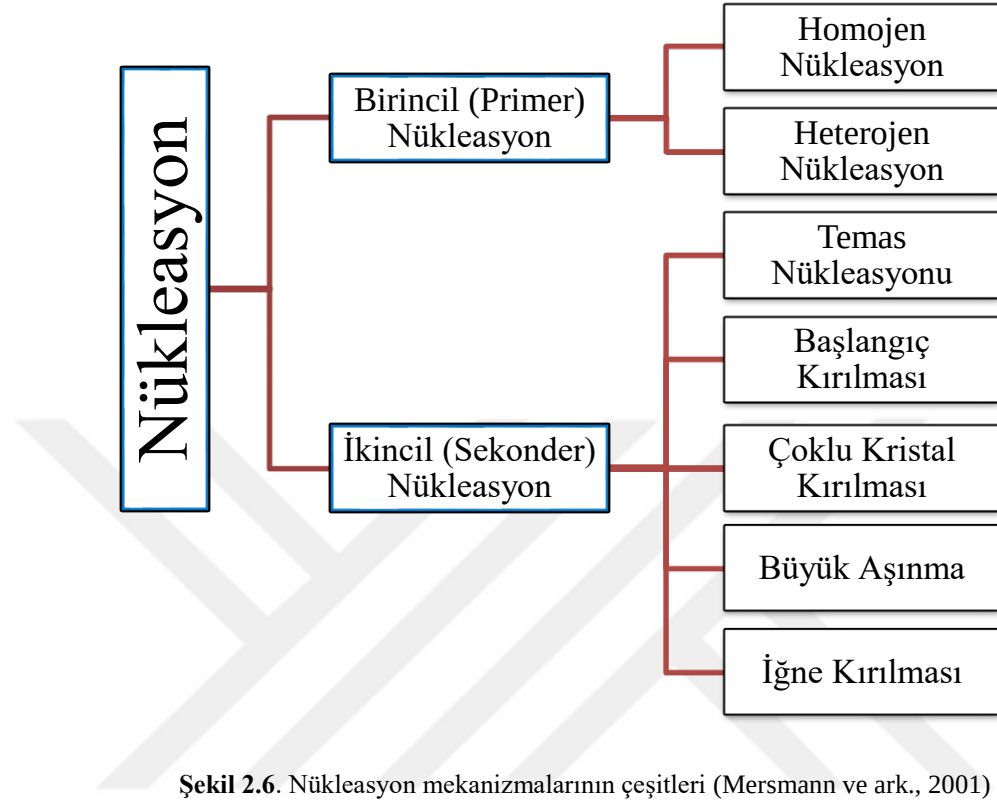
2.2.2. Nükleasyon

En genel anlamda nükleasyon, aşırı doymun çözelti içinde yeni kristallenme merkezlerinin oluşumu olarak ifade edilir (Mullin, 2001). Çeşitli nükleasyon mekanizmaları Şekil 2.6'da sunulmaktadır. Birincil nükleasyon herhangi bir yüzeyin var olmadığı durumlarda oluşurken, ikinci nükleasyon kristal yüzeylerin aktif kısımlarının katılımı ile oluşmaktadır.

- Birincil nükleasyon: homojen nükleasyon ve heterojen nükleasyon olmak üzere iki kısımda incelenir. Berrak bir çözelti ortamında gerekli şartların sağlanmasıyla yeni kristal merkezlerinin oluşmasına homojen nükleasyon denir. Çözelti ortamında yabancı bir katı yüzeyin sebep olduğu nükleasyona heterojen nükleasyon denir. Yabancı katı yüzeyler aşırı doymun çözeltilerde nükleasyon için gerekli olan enerjiyi düşürürler. Dolayısıyla heterojen sistemlerde nükleasyon homojen nükleasyona göre daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşir.
- İkincil nükleasyon: Endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde en önemli nükleasyon sebebi olup toplam verim üzerinde en etkili parametrelerden birisidir. İkincil nükleasyon, bir kristalizör içinde nükleasyon sonucunda oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni nüvelerin oluşumu olarak tanımlanır (Myerson, 1993c; Mersmann ve ark., 2001).

İkincil nükleasyon, kristallendirilen maddelerin kristallerinin varlığında meydana gelmektedir. İkincil nükleasyonun oluşmasında, çoğunlukla kristalizör, kanat ve karıştırıcı ile çarpışmalar neden olmaktadır (Tavare, 1995). Bu nükleasyon, görünür, gerçek ve temaslı nükleasyon olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Görünür nükleasyon, kristalizöre verildiğinde tohumların yüzeylerinden yıkanan küçük parçaları ifade etmektedir. Gerçek nükleasyon çözelti içinde çözünmüş madde partiküllerinin varlığına bağlı olarak oluşur. Temaslı nükleasyon ise, büyüyen kristallerin duvar, karıştırıcı ya da yeni çekirdekleri üretebilen diğer parçacıklar ile teması sonucunda meydana gelir (Myerson, 1993a). Aşırı doymun çözelti ortamında kristallerinin bulunması metastabil bölgeyi daralttığı için nükleasyonun daha düşük aşırı doymunluklarda

gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerinin sebep olduğu yeni nükleilerin oluşumu ikincil nükleasyonu ifade etmektedir.



İkincil nükleasyon mekanizmasını açıklamak için birçok teori ortaya atılmıştır. Bu tip bir nükleasyon temel olarak şu mekanizmalarla açıklanmaktadır:

- Başlangıç kırılması: Çözeltide bulunan ana kristal yüzeyinde zayıf yapılı ve kritik çapı daha büyük kristallerin ayrılması sonucu oluşur.
- İğne kırılması: Yüksek aşırı doymuluklarda kristaller iğnemi ve dentritik yapıda büyürler. Oldukça zayıf olan bu yapılar kırılarak çözelti içinde yeni kristal merkezi gibi davranırlar.
- Çarpışma ufalanması: Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılan nükleiler ana kristalden ayrılırlar. Bu tip kristaller de nüklei gibi davranırlar.

İkincil nükleasyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; aşırı doymuluk, karıştırma hızı ve safsızlıkların miktarıdır. Aşırı doymuluğun derecesi ikincil nükleasyon hızını kontrol eden en önemli parametredir. Yüksek aşırı doymuluklarda adsorpsiyon tabakası incilir ve bunun sonucunda daha çok sayıda nüklei elde edilir. Bu nedenle oluşan

nükleilerin kristal oluşturma olasılığı artar. Aynı zamanda aşırı doymunluğun artırılması ile nükleî yüzeylerinin pürüzlülüğü artar ve bunun sonucu olarak nükleasyon popülasyonu artar.

2.2.3. Kristal büyümesi

Kristal büyümesi, kararlı nükleilerin oluşması sonrasında nükleiler görünür bir boyuta ulaşacak şekilde büyümeye başlar, bu proses kristal büyümesi olarak tanımlanmaktadır (Myerson, 1993a). Kristal büyüme kademesinde, enerji bariyerinin aşılması ve kristal nükleilerinin oluşumu ile beraber sistem bir kararlılık kazanmaktadır. Bundan sonra sistemde bulunan aşırı doymunluk, nükleilerin ve kristallerin büyümesine harcanmaktadır (Mullin, 1972a; Jancic ve Grootsholten, 1984). Bir çözeltiden kristal büyüme mekanizması, çözünen maddenin kristal yüzeyine taşınmasını ve daha sonra kristal kafese doğru yönlendirilmesini gerektirmektedir. Kristal büyüme hızı aşağıdaki denklemle ifade edilir (Tavare, 1995):

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (2.5)$$

Burada L karakteristik uzunluğunu ifade etmektedir. Kristal büyümesi, iki aşamalı bir mekanizmadır: (i) difüzyon; çözeltiden kristal yüzeye doğru difüzyon yoluyla çözünen moleküllerin toplu halde transferi gerçekleşir; (ii) yüzey reaksiyonu ise; madde, yüzey adsorpsiyonu yoluyla kristal kafesine dâhil edilir (Aamir, 2010). Çözünen maddenin molekülleri, sıvı fazın esas kısmından kristalin büyüyen yüzeylerine doğru difüzyon yoluyla ulaşmaktadır.

Kristal büyüme teorilerinin kapsamlı bir tarihsel gelişimi için yapılan birçok değerlendirme bulunmaktadır (Wells, 1946; Buckley, 1952; Strickland-Constable, 1968; Chernov, 1980; Lewis, 1980; Nyvlt ve ark., 1985; Chernov, 1989). Bu konuda yapılan çalışmaların sayısı oldukça yüksek olmasına rağmen, halen detaylı bir şekilde çözeltilerin atomik yapısına ilişkin mevcut bilgilerimizde ciddi bir eksiklik bulunmaktadır. Bu nedenle, bir kristal-çözelti arayüzeyindeki herhangi bir atom ile ilgili davranış modeli son derece teorik olmaktadır. Bir kristalin bir çözeltide büyümesi için, çözünür partiküllerin bir çözücü içerisinde kolaylıkla çözünebildiği prensip kullanılmalıdır (Elwell ve Scheel, 1975).

Kristal büyüme hızı iki farklı şekilde ifade edilebilmektedir. Kristalin belli bir yüzeyinin, yüzeye dik doğrultudaki büyümesi yüzey büyüme hızı olarak ifade edilir. Her bir kristalin farklı yüzeyleri farklı hızlarda büyüyeceği için bu tip bir büyüme hızında tek bir kristalin mikroskop altında incelenmesini zorunlu kılar (Gasca ve ark., 1967). Bu tip bir büyüme hızı kristal habit (kristal dış yüzeyinin görünümü) değişimi açısından oldukça önemlidir. Bir kristal topluluğundaki kütleli artışın kristal yüzeyinin kendisine dik doğrultudaki hızı ise ortalama ilerleme hızı olarak ifade edilir. Bu tip bir büyüme hızı habit değişimi açısından çok önemli olmamakla beraber mühendislik açısından oldukça önemlidir. Bu büyüme hızı diğer bir ifade ile birim zamanda birim alanda biriken madde miktarı olarak da tarif edilebilir. Kristal büyüme hızına etki eden sıcaklık, kristal yüzey kalitesi, partikül boyutu, kristal çözelti ara yüzey hızı gibi parametreleri içeren genel ve basit herhangi bir eşitlik bulunmamaktadır. Çünkü kristalizasyon; sıcaklığa, aşırı doygunluğa, habit değişimi (kristal dış yapısı) ve çözelti hızı gibi faktörlere bağlıdır. Fakat yukarıdaki şartların bazıları kontrol edildiğinde kütleli büyüme hızı, toplam lineer büyüme hızı olarak da ifade edilebilir (Garside ve ark., 1990). Toplam büyüme hızının ölçülmesi: Mühendislik açısından kristal büyüme hızını, birim zamanda birim kristal yüzey alanına çökelen madde miktarı olarak ifade etmek en uygun ifade tarzıdır. Bu ölçüm, ya karıştırmalı kaplarda ya da akışkan yatakta yapılır. Kristal büyüme hızlarının, endüstriyel kristalizasyonla benzer hidrodinamik şartlarda ölçülmesi gerektiğinden, bu amaçla en çok CMSMPR tipi kristalizörler kullanılır.

2.2.4. Sayı yoğunluğu teorisi ve CMSMPR tipi kristalizöre uygulanması

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde en önemli husus partikül boyut dağılımıdır. Çünkü partikül özellikleri (kristal boyutu ve habit ve aglomerasyon eğilimi) hem proses verimliliği hem de ürün kalitesi için büyük önem arz etmektedir. Kristalizasyon prosesleri farklı boyutlardaki çok sayıda kristali içerdiği zaman, sistemi tamamen karakterize etmek için bir partikül boyut dağılımı gereklidir. Bu tür partikül boyut dağılımlarının üzerinde çalışılması, kristalize ürünün dinamiğini, yapısını ve özelliklerini anlamak için önemlidir. Kristalizasyon proseslerinde, partikül boyut dağılımını kontrol eden sayı yoğunluğu denklemi; kütle/enerji dengeleri ve nükleasyon, kristal büyümesi, kırılma ve aglomerasyon gibi kristalizasyon kinetikleri ile birlikte çözülür. Partikül boyut dağılımını en iyi karakterize eden teori ise sayı yoğunluğu

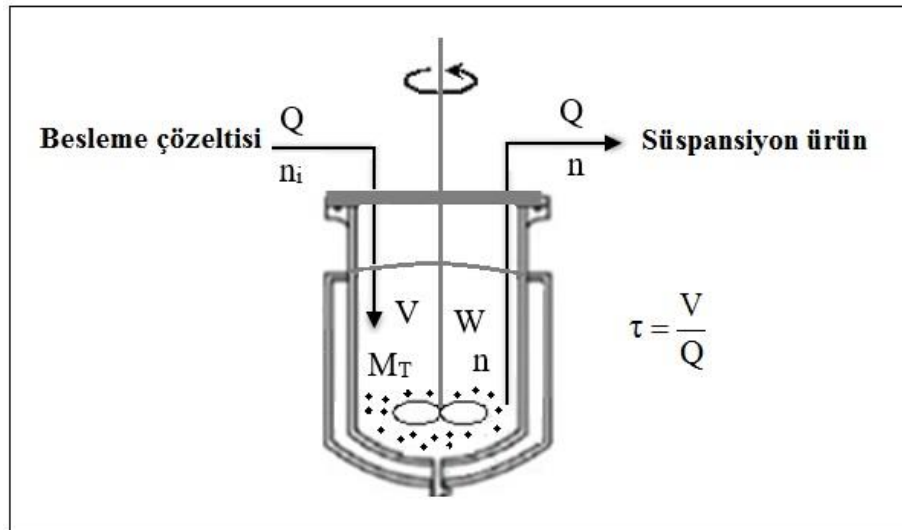
(Population Balance veya Population Density) teorisidir. Sürekli çalışan bir kristalizasyon sisteminde oluşan kristallerin partikül boyut dağılımı, nükleasyon ve büyüme kinetiklerine, sistemin geometrisine ve uygulama şartlarına bağlıdır. Bu dağılım, bir partikül dağılım fonksiyonu halinde verilebilir. Bu yaklaşım sayı yoğunluğu kavramının türemesine neden olmuştur. Sayı yoğunluğu teorisi, kristalizör analizi ve tasarımında çok önemli katkılar sağlamıştır. Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması CMSMPR tipi kristalizörler üzerinedir (Randolph ve Larson, 1988). Bu tip kristalizörler endüstriyel üretimlerde en çok kullanılan tiplerdir. CMSMPR tipi kristalizöre sayı yoğunluğu teorisinin uygulanması Şekil 2.7’de gösterilmektedir.

Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulandığı CMSMPR (Sürekli karıştırmalı ve sürekli ürün uzaklaştırmalı-Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product Removal) kristalizörü; partikül boyut dağılımını etkileyen ana kinetik parametreler olan, kristal büyüme hızı (G) ve nükleasyon hızını (B) belirlemek için mükemmel bir cihazdır. Kristalizasyon deney analizinin temelini ortaya koymak için CMSMPR modeli kısaca tanıtılacak ve bazı sınırlayıcı koşullar belirtilecektir. Çalışma şekillerinin ve ölçülen partikül boyut dağılımlarından elde edilen kinetik parametrelerin tahmin edilmesi için mevcut olan yöntemlerin karşılaştırılması sonrasında, CMSMPR kristalizörlerin bu amaca en uygun durumda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, doğru sonuçlar elde etmek için, CMSMPR yöntemine kısıtlamalar getiren bazı çalışma koşullarını karşılamak ve önerilen ölçüm ve analiz prosedürlerini uygulamak gereklidir. Toplam kristalizör içeriğinin (çözelti ve kristaller) mükemmel şekilde karıştırılması önemli bir ön şarttır. Böylece süspansiyon hacmindeki konsantrasyonun, sıcaklığın, aşırı doygunluğun, süspansiyon yoğunluğunun (M_T) ve kristal boyut dağılımının hiçbir farklılık göstermemesi gerekir. Ayrıca, sadece kristalizördeki ile aynı özellikte olan kristaller elde edilmelidir. Bu sınırlamaların bir sonucu olarak, iyi bir karışım elde etmek daha kolay olacağından, küçük bir kristalizör önerilmektedir. Kristalizörlerin analizi için sayı yoğunluğu, sürekli karışmalı tank reaktörden (CSTR) yola çıkarak ürünün partikül boyut dağılımını tahmin etmek için bir sürekli kristalizöre uygulanarak gösterilmektedir (Randolph ve Larson, 1988). Bu tür bir sürekli kristalizör, CMSMPR tipi kristalizör olarak adlandırılır (Mullin, 2001). Sürekli çalışan bir kristalizörde partikül boyut dağılımının tam bir açıklaması için, nükleasyon ve büyüme proseslerini ölçmek ve kütle, enerji ve sayı yoğunluğu yasalarını uygulamak gereklidir. Tüm partiküllerin

açıklanmasını gerektiren sayı yoğunluğu teorisinin önemi, Randolph ve Larson'un (1962; 1988) öncü çalışmalarında merkezi bir özellik niteliği taşımaktadır.

Sayı yoğunluğunun uygulanması, sürekli olarak çalıştırılan bir CMSMPR tipi kristalizör örneğine referans olarak Şekil 2.7'de sunulmaktadır. McCabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu durumda aşağıdaki varsayımlar geçerli olmaktadır:

- Kararlı hal geçerlidir, yani besleme hızı, sıcaklığı ve bileşimi sabittir ve kristalizörün hacmi ve sıcaklığı sabit tutulmaktadır.
- Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır. Bunun anlamı kristalizör hacminin keyfi olarak seçilen herhangi bir bölgesinde partikül dağılımı sürekli dir.
- Kristalizörden ürün çekiminde partiküllerin sınıflandırılması yoktur yani ürün partikül dağılımı, kristalizördeki partikül dağılımı ile aynıdır.
- Kristalizörde kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.
- Kristalizör içindeki hidrodinamik koşullar gereği kristal aşınmalarından oluşabilecek nükle boyutundaki partiküller gerçek kristal boyutunda ölçülemeyecek bir değişim oluşturur.



Şekil 2.7. CMSMPR tipi kristalizör

Sayı yoğunluğu, verilen bir boyut bölgesindeki kristal sayısını ifade etmek için kullanılır. Kristal sayı yoğunluğu, n aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = n \quad (2.6)$$

Burada ΔN , birim hacim başına ΔL boyut aralığında bulunan kristallerin sayısıdır. n 'nin değeri, aralık değeri olan dL 'nin alındığı L 'nin değerine bağlıdır; örneğin n , L 'nin bir fonksiyonudur. Böylelikle, L_1 ve L_2 boyut aralığındaki kristallerin sayısı aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} n dL \quad (2.7)$$

Bu kabuller neticesinde, yatışkın özellik göstererek çalışan bir kristalizörde, verilen bir partikül boyut bölgesinde kristal sayısı korunacaktır. Bunun anlamı, seçilen tane boyutu aralığına giren ve çıkan kristal sayıları eşittir. Bu göz önünde bulundurulduğunda V hacimli kristalizörde keyfi olarak seçilen ΔL boyut aralığında, L_1 ve L_2 partikül boyutundaki kristallerin sayı yoğunlukları n_1 ve n_2 , kristal büyüme hızları G_1 ve G_2 olması durumunda:

t süresince seçilen bölgeye büyüme ile giren partikül sayısı,

$$PS_{giren} = V n_1 G_1 \Delta t \quad (2.8)$$

Büyüme ile bölgeyi terk eden partikül sayısı:

$$PS_{çıkan} = V n_2 G_2 \Delta t \quad (2.9)$$

Eğer besleme çözeltisi partikül içeriyorsa, akışkan akımı ile giren partikül sayısı:

$$PS_{giren} = Q_i n_i \Delta L \Delta t \quad (2.10)$$

Akışkan akımı ile çıkan partikül sayısı:

$$PS_{çıkan} = Q_o n_o \Delta L \Delta t \quad (2.11)$$

Olacaktır. Kararlı halde sayı dengesi ifadesi oluşturulduğunda,

$$V n_1 G_1 \Delta t + Q_i n_i \Delta L \Delta t = V n_2 G_2 \Delta t + Q_o n_o \Delta L \Delta t \quad (2.12)$$

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} V(n_2 G_2 - n_1 G_1) = \Delta L (Q_i n_i - Q_o n_o) \quad (2.13)$$

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

$$V \frac{d(nG)}{dL} = Q_i n_i - Q_o n_o \quad (2.14)$$

Besleme akımında aşırı kristali yoksa Q_{in} terimi sıfır olur ve denklem aşağıdaki şekle dönüşür,

$$V \frac{d(nG)}{dL} = -Qn \quad (2.15)$$

Bu eşitliklerde geçen Q (L/dk) hacimsel debiyi, τ (dk) = Q/V ise kristalizörde kalma zamanını ifade etmektedir. McCabe'in ΔL kanunu geçerli ise yani G büyüme hızı L 'nin bir fonksiyonu değilse bu durumda eşitlik aşağıdaki halini alır,

$$\tau G \frac{d(n)}{dL} + n = 0 \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16 integre edilirse,

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \text{ veya } \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{L}{G\tau} \quad (2.17)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik 2.17'de partikül boyut dağılımının karakterizasyonunda sayı yoğunluğu n ile partikül boyutu L arasındaki temel eşitliktir. Eşitlikteki n_0 nüklei boyutundaki kristallerin sayı yoğunluğunu ifade etmektedir. Sürekli çalışan laboratuvar tipi CMSMPR kristalizörü dengeye getirildikten sonra alınan kristal süspansiyonu filtre edilip, kristallerinin elek analizi yapılır, Elek analizinde bir elekten geçip diğer elekte tutulan kristaller için ΔL , iki elek arasındaki açıklık farkıdır. L_{ort} ise, ortalama elek açıklığıdır. Bir eleme işlemi sonundaki kümülatif elek fraksiyonu ΔW ve süspansiyon yoğunluğu M_T olarak alınırsa sayı yoğunluğu ifadesi aşağıdaki şekilde tanımlanır.

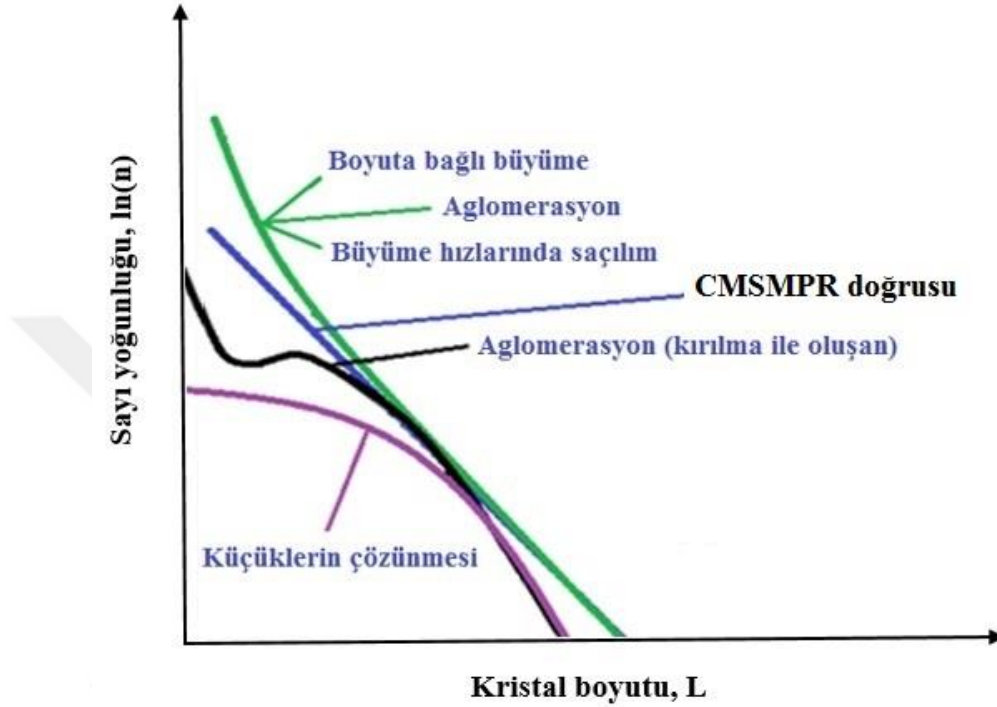
$$n = \frac{\Delta W}{\Delta L} \frac{M_T}{\alpha L_{ort}^3 \rho_s} \quad (2.18)$$

Burada α , hacim şekil faktörünü, ρ_s (kg/m³) ise kristal yoğunluğunu ifade eder. Deneysel olarak elde edilen değerlerden $\ln(n)$ - L grafiği oluşturulursa Eşitlik 2.17 gereği, eğimi $-1/G\tau$ ve kayımı $\ln(n_0)$ olan bir doğru elde edilir. B nükleasyon hızı aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır:

$$B = n_0 G \quad (2.19)$$

İdeal sayı yoğunluğu teorisi McCabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu durum esas alınarak ortaya konulmuştur. Ancak, literatürde kristal ürünlerin kristalizasyon kinetiklerinin; kararsız hal operasyonu, diferansiyel çözünme, eleme hataları, sınıflandırma etkisi, yetersiz karıştırma, partikül boyutuna bağlı büyüme, mekanik etki

sonucu kristallerde aşınma, kırılma ve aglomerasyon gibi nedenlere bağlı olarak ideal sayı yoğunluğundan saptığı ifade edilmektedir (Bourne ve Zabelka, 1980). Şekil 2.8’de ideal sayı yoğunluğu teorisinden sapmalara neden olan çeşitli etkiler, sayı yoğunluğu grafiği üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 2.8. İdeal sayı yoğunluğu teorisinden sapmalar (Garside ve ark., 1990)

2.2.5. Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde etkili olan parametreler

Kristalizasyon proseslerinde, ortamda bulunan katkı maddelerinin kristalizasyonu önemli derecede etkilediği ve kristalin belirli kristalografik yüzeylerini etkilemek suretiyle kristal şeklinin değişmesine sebep olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, katkı maddeleri habit modifiye edici olarak da kullanılabilirler.

Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıklar/katkılar; habit değişimi ile birlikte nükleasyonu ve kristal büyümesini de etkilemektedir. Katkı maddelerinin, bir kısmının kristal büyümesinin engellenmesinde, bir kısmının ise hızlandırılmasında etkili olduğu yapılan kristalizasyon çalışmalarında belirtilmektedir. Bu etkilerin anlaşılmasına yönelik pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir (Nyvlt ve Ulrich, 1995; Sayan, 1995; Titiz, 1995; Sangwal, 1996; Delineshev, 1998; Kubota, 2001).

Kristalizasyon prosesinde, ortamda bulunan safsızlıkların, nükleasyon üzerine çok değişik etkileri vardır (Mullin ve ark., 1970). Aynı safsızlıkların farklı maddeler üzerine farklı etkilerinin bulunması dikkat çekicidir. Safsızlıkların, nükleasyon üzerine etkilerini belirtmek için başka öneriler de yapılmıştır. Botsaris ve ark. (1972), örneğin, eğer safsızlık birincil nükleasyonu önler ise ve bununla birlikte, büyüyen kristaller tarafından safsızlıkların tutulması önemli derecede ise ikincil nükleasyonun olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Kristalizasyon ortamında, kristal nükleileri, safsızlık konsantrasyon gradiyeni oluşturur, kristal yüzeyine yakın bölgede safsızlık konsantrasyonu toplam çözeltiden daha düşük olursa, nükleasyon meydana gelebilir. Bir başka olasılık ise, bazı safsızlıkların mevcut kristal yüzeylerindeki bozukluklara adsorplanması ve söz konusu kristalleri bozunma durumuna getirmesi ile ikincil nükleasyon artabilir (Sarig ve Mullin, 1980). Öte yandan, Kubota ve ark. (1986), iyonik safsızlıkların ikincil nükleasyon üzerinde etkili olduğunu açıklamışlardır.

Kristalizasyon prosesinde, ortamda bulunan safsızlıklar kristalin büyümesini farklı biçimde etkileyebilmektedir. Özellikle, kristal-çözelti arayüzeyinde adsorplanmış tabakanın karakteristiklerini değiştirmek suretiyle büyüme ünitelerinin yüzey ile birleşmelerini kontrol edebilirler. Bazı safsızlıklar da kristalin belirli yüzeylerine adsorplanarak o yüzeyi bloke edebilir ve o yüzeydeki iki-boyutlu büyüme tabakalarının hareketini engelleyebilirler. Kafes yapıları mevcut kristal ile benzer olan kristaller, kimyasal bir etkileşim sonucu kristallerin değişik yüzeylerinin enerjilerini değiştirebilirler (Mullin, 1972b). Safsızlıkların büyüme üzerine bu etkilerini görmek için bazen 1 ppm safsızlık yeterli olurken bazen de oldukça fazla miktarda safsızlığa ihtiyaç vardır. Büyüme üzerine safsızlıkların etkisi şu ana başlıklar ile ifade edilebilir;

- Safsızlıklar çözeltinin özelliklerini değiştirebilir.
- Aynı şekilde çözeltinin doygunluk konsantrasyonu ve dolayısıyla aşırı doygunluk miktarı üzerine etkileri olabilir.
- En iyi bilinen etkileri, kristal çözelti ara yüzeyi adsorpsiyon tabakası üzerine entegre olmaları ve bunun sonucunda büyüme hızı üzerinde değişikliğe neden olmalarıdır. Şu bilinmektedir ki, bazı safsızlıklar kristal yüzeyine tercihi olarak geçmekte ve bu yüzeyleri bloke edebilmektedir. Bu konudaki en etkileyici örnek kristal zehirlenmeleridir (Botsaris ve ark., 1972).

Safsızlıkların en önemli etkilerinden birisi de şüphesiz habit değişimidir. Kristal habiti, kristalin dış görünümü olarak basit bir şekilde ifade edilebilir. Belli şartlar altında kristalin belli yüzeyleri diğer yüzeylerden farklı büyüme hızına sahip olabilir. Bu etki nedeniyle farklı şartlarda, farklı habite sahip kristallerin elde edilmesi mümkündür. Kristalizasyon ortamında yer alan katkılar organik veya inorganik kökenli olabilir. Söz konusu katkılarının cins ve konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı habit oluşumları gözlemlenebilir. Özellikle organik boyar maddelerin inorganik tuzların habiti üzerinde önemli etkileri bilinmektedir. Bu konuda, Buckley (1951) tarafından yapılan çalışmada, çok sayıda kristal ürün için istenilen habit değişimini elde etmek üzere, gerekli olan katkılarının cins ve konsantrasyonları ifade edilmektedir.

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde, kristal habit değişimine sebep olan parametreler şu şekilde özetlenebilir:

- I. Kristal ürünün özelliklerini oluşturan partikül boyutu ve kristalin mekanik özellikleri olan aşınma direnci, kırılgenlik ve basma mukavemeti, kristal habiti üzerinde oldukça etkilidir (Mersmann, 2001).
- II. Çözelti özelliklerini ifade eden viskozite, sıcaklık, verilen aşırı doygunluk, pH ve safsızlık içeriği de kristal habitini etkilemektedir. Zira, kristalizasyon prosesinde çözeltinin pH değeri, serbest asitler veya bazlar ile ayarlandığında, çözeltideki iyonların konsantrasyonlarının ve yapılarının değiştirilmesi mümkündür (Fabian ve Ulrich, 1993). Öte yandan, çözeltinin pH değerinin değişimi, büyüme hızı ile birlikte kristal habitine ve boyutuna da etki etmektedir (Buckley, 1951).
- III. Kristal habitini, kristalizasyon ortamının özellikleri olan; kristalizör tipi, aşırı doygunluğu oluşturma şekli (soğutma, adyabatik soğutma, evaporasyon), kristalizöre giren mekanik güç (pompa veya karıştırıcı), ve kristalizördeki kalma zamanı gibi parametreler de etkilemektedir (Mersmann, 2001).

Kristal habitinin partikül boyut dağılımı ile birlikte kontrolü, endüstriyel kristalizasyon proseslerinin önemli bir parçasıdır (Myerson, 2002). Kristalizasyon proseslerinde bulunan katkı maddeleri, kristal ürünün partikül boyut dağılımını ve saflığını da oldukça etkilemektedir. Endüstriyel kristalizasyon parametreleri olan kristalizörde kalma zamanı, çözelti besleme debisi, karıştırma hızı ve çözeltiye verilen aşırı doygunluk da kristal habiti ve partikül boyut dağılımı üzerinde etkilidir (Choi ve Ring, 2005). Yaygın bir biçimde bilindiği üzere, daha büyük partiküller artan kristalizörde kalma zamanlarında elde edilmekte ve partikül boyut dağılımında

sonuçlanmaktadır. Bunun nedeni, kristallendirme koşullarına maruz kalan ve birim zamanda çözünmüş fazda olan ürün miktarının besleme debisinin, kristalizörde kalma zamanıyla ters orantılı olmasıdır. Daha uzun kristalizörde kalma zamanında; çözünen maddenin giren molekülleri daha önceki düşük besleme hızlarında oluşan nükleilerin üzerinde artarken; yüksek besleme debilerinde, birim zamanda eklenen yüksek miktardaki çözünen maddenin kristalizasyonunun başlangıcında yüksek oranda aşırı doymamışlık görülmektedir. Dolayısıyla partikül boyut dağılımı, besleme debisinin artması ile azalan bir eğilim göstermektedir. Çünkü çözeltinin hacimsel besleme debisi yüksek olduğunda, kristalizördeki kalma zamanının az olmasına bağlı olarak, kristallerin büyüme için yeterli zamanları olmamaktadır. Bu sonuç, akış debisinde bir artış olduğunda partiküllerin partikül-partikül, partikül-karıştırıcı kanadı ve partikül-dalga kırıcı-kristalizör duvarı etkileşimi için daha az zamana sahip olmalarından dolayı, partikül boyut dağılımının zaman içerisinde daha belirgin şekilde geçişine neden olmaktadır.

CMSMPR tipi bir kristalizörde, aşırı doymunluk birincil nükleasyon ile katı partiküller oluşturdudan sonra, katı partiküllerin mevcudiyetinde, nükleasyon hızı çoğunlukla karıştırıcı dönme hızına (rpm) bağlıdır. Küçük ve zayıf kristallerin üretimi, nükleilerin varlığı ve çözünen moleküllerin kristalizörün duvarları ve karıştırıcıyla çarpışmaları nedeniyle oluşan ikincil nükleasyon ile açıklanabilir. Aynı zamanda, partikül boyut dağılımının azalması, çubuksu yapılarından kaynaklanan yıpranma (kristallerin kırılması) ile açıklanabilir. Bu, daha yüksek karıştırma hızlarında, topaklanmaya kıyasla daha fazla kırılmanın meydana geldiğini veya partikül boyut dağılımını daraltacak şekilde daha fazla ikincil nükleasyon meydana geldiğini göstermektedir. Daha fazla ikincil nükleasyonun gerçekleşmesinin sonucunda, kristaller daha yüksek bir karıştırma hızında kırılabilir. İkincil nükleasyon ve büyüme ile oluşan çok sayıdaki küçük partiküllere ek olarak, partikül kırılması ve topaklanması, kesinlikle partikül boyut dağılımının doğrusallıktan sapmasına yol açmaktadır (Choi ve Ring, 2005).

Çözeltinin aşırı doymunluk seviyesi, aynı zamanda kristalizasyon prosesinin tekrarlanabilirliğinin ve kristal boyut dağılımı ölçümlerinin doğruluğunun bir kanıtıdır (Choi ve Ring, 2005). Daha yüksek aşırı doymunlukta gerçekleşen kristalizasyon, daha yüksek nükleasyon hızına sahip olduğundan bu sayede daha fazla partikül sayısına ve esnek bir aşırı doymunluğa sahip olmaktadır. Bununla birlikte, bu çok sayıda partikül büyüdükçe, partikül-partikül, partikül-karıştırıcı kanadı ve partikül-dalga kırıcı-kristalizör duvarı etkileşimleri ile daha çok karşılaşma şansına sahip olmaktadır. Bu, daha

fazla partikül kırılmasına yol açarak partikül boyut dağılımının daha dar hale gelmesine neden olmaktadır. Ayrıca, partiküllerin kırılmasının sadece partiküllerin sayısına değil aynı zamanda boyut ve morfolojilerine de bağlıdır (Choi ve Ring, 2005).

Sonuç olarak, optimum parametreler varlığında, arzu edilen partikül boyutuna ve habite sahip kristal ürünlerin elde edilmesi endüstriyel olarak; filtrasyon ve yıkama işlemlerinde, kristal lapasının işlenmesi sırasında, öğütme, paketlenme ve tablet haline getirme sırasında, gerekli olan ekipmanların boyutlandırılmasında (nükleasyon ve büyüme hızlarının belirli bir aralıkta kontrol altında tutulabilmeleri sayesinde) ve ürünün depolanması sırasında, çok önemli faydalar sağlamaktadır (Ceyhan, 2006).

2.3. Kekleşmenin İncelenmesi

2.3.1. Kekleşme nedenleri ve engelleme yolları

Endüstriyel üretim prosesine sahip işletmelerde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri kekleşme sorunudur. Kekleşme, büyük kütlelerdeki küçük partiküllerin aglomerasyonu yani daha büyük partiküllerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır (Johanson, 1996). Birçok kristal maddenin torbalarda ya da kaplarda depolanması sürecinde kekleşme problemiyle karşılaşılır. Bu süreçte kristaller serbest akış özelliklerini kaybederler. Kekleşmeye neden olan başlıca özellik, maddenin suda çözünebilir olmasıdır. Bu nedenle suda çözünürlüğün düşük olması kekleşmeyi engellerken suda çözünürlüğün çok yüksek olması ise maddenin kekleşmesine neden olmaktadır (Schmitt, 1963). Kitle halindeki yani ambalajsız tozlar zamanla dönüşümlere uğrayabilir ve bu, değişen çevresel ve mekanik koşullar tarafından karmaşılaştırılan dinamik bir prosestir. Kekleşme, kitle halinde bulunan madde içindeki sıcaklık ve su ya da madde ve çevresi arasındaki içerik profillerinden yoğun bir biçimde etkilenmektedir. Bu profiller anlaşılır ise, bunlar kekleşmenin oluşumu ve gücüne bağlanabilmektedir (Fitzpatrick ve ark., 2007). Bununla birlikte, çeşitli maddeler için kekleşmenin nedenleri farklılık gösterebilmektedir. Kristal boyutu, şekli, nem içeriği, ürünün altında depolandığı basınç ve depolama süresi sırasında sıcaklık ve nem değişimleri, gibi değişkenlerin tümü zerrecik halindeki kristal ürünün kekleşmesine katkıda bulunabilir. Genellikle, kekleşme, kristal yüzeylerin nemli hale gelmesinden kaynaklanmaktadır: oluşturulan çözelti daha sonra buharlaşır ve yeniden kristalleşmiş bir katının çimento görevi görmesiyle birbirine

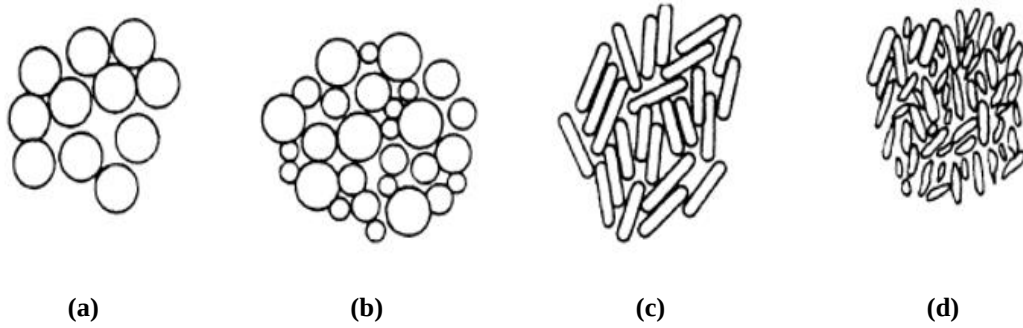
komşu kristalleri birleştirmektedir. Kristal yüzeyleri birkaç yolla nemli hale gelebilir; ürün, yetersiz kalmış bir kurutma işleminden kalan bir miktar çözücü içerebilir, ya da nem dış kaynaklardan gelebilir (Mullin, 2001).

Kristal partikül boyutu küçüldükçe küresellikten sapma artmaktadır. Bu nedenle, partiküller arası sürtünme ve kohezyon kuvvetleri artmakta ve bu da kristallerin serbest akış yeteneğini düşürmektedir. Bu durum özellikle plaka ve iğne ucu şeklinde kristaller için geçerli olmaktadır. Temas yüzeyinin artması akışkanlığı azaltırken partikül boyutunun ve küreselliğin artması ise akışkanlığı arttırmaktadır (Christ ve Garrels, 1959). Tozların kekleşmesi, ince partiküllerin varlığında kuvvetli bir şekilde gelişmektedir: hem bağlantı noktalarının sayısı, hem de "hacim üzerindeki yüzey" in oranı, küçük partiküller için büyük partiküllere kıyasla daha yüksek olmaktadır. Küçük partiküllerin boyutu, ortamdaki havayla temas yüzeyinin artması nedeniyle, suyun katı maddeyi çözme kapasitesini arttırdığı sürece, bir çözeltinin bu şekilde oluşturulmuş çözeltiden yeniden kristalizasyonu katı köprülerin oluşumunu desteklemekte ve böylece daha büyük partiküller tarafından oluşturulan kekleşmeyi güçlendirmektedir (Mullin, 1971). Kuru kristallerinin akmaya karşı gösterdikleri direnç kuvveti partiküller arasındaki çekim ve sürtünme nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Kristallerin sahip olduğu akışkanlığın; kristal yoğunluğu, partikül boyutu, kristal habiti, katıların boşluk oranı, kristallerin iç boşluğu, katkının nem içeriği ve absorblanan buhar ve gazların konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olduğu ifade edilmektedir (Göcen, 2010). Katı maddenin akışkanlığı maddenin raf ömrüne bağlıdır. Çünkü boşluk oranı, partiküller arası kuvvetler, kristal köprüleri, absorblama ortamı gibi önemli parametreler zamanla değişir. Örneğin akışkan yataklı kurutucuyu terk eden madde yüksek oranda akışkanlığa sahiptir. Ancak taşıma ve depolama süresince öncelikle gaz kabarcıkları ve gözenekler arası gaz ortamdan ayrılır. Böylece boşluk oranı azalır ve akışkanlık kötüleşir. Boşluklar arasındaki gaz çıkışının artmasıyla küçük partiküller büyük partiküllerin arasındaki boşluklara dolar. Kristal ağırlığına bağlı olarak kohezyon oluşumu meydana gelir. Sıkışma neticesinde artan kohezyon ve partiküller arası sürtünme ve çekim kuvvetleri neticesinde özellikle uzun depolama sürecine sahip olan kristal maddelerde kekleşme problemi kaçınılmazdır (Sayan, 1995). Depolarda hava ile temas halinde bulunan kristallerin kekleşme eğilimi hava almayan torbalarda muhafaza edilen kristallere göre daha yüksektir. Havanın belirli bir relatif rutubeti vardır ve bu nedenle kristal yüzeyinde doygun çözelti filmi oluşturarak kekleşmeye neden olmaktadır. Temas yüzeyinin artması kekleşmeyi arttırmaktadır.

Kekleşmeyi etkileyen bir diğer faktör de kritik nemdir. Kritik nem, havanın relatif rutubetinden küçükse kristal partiküller havadan su alarak yüzeyde doymuş çözelti oluşumuna neden olmakta tersi durumda ise rutubetini kaybetmektedir. Bu olay sürekli olarak yinelandığı zaman kekleşme başlamaktadır. Gece ve gündüz arasında oluşan sıcaklık farkı da ayrıca bu olayı hızlandırmaktadır. Kritik nemin ortam nemine yakın olduğu durum ise kekleşme açısından büyük risk taşımaktadır. Bunun önlenmesi amacıyla birçok madde suda çözünmeyen veya çözünürlüğü düşük bir maddeyle kaplanır (Titiz, 1995).

Kristal ürünlerin pek çoğunun serbest biçimdeki akışkan formunda olması gerekmektedir; bunların içinde bulundukları kaptan kendiliğinden dışarı akmalıdırlar, ya da yüzeylerin üzerine eşit oranda dağılabiliyor olmaları gerekmektedir. Kristal kütlesinin katı partikül halinde tutulmasını kolaylaştırmak için ambalajlama, paketleme, tablet haline getirme ve diğer birçok uygulama yapılmaktadır. Kekleşme, ürünün sadece serbestçe akan özelliğini yok etmekle kalmaz aynı zamanda kullanılmadan önce manuel veya mekanik olarak bir kırma işlemini gerektirir (Mullin, 2001). Kekleşme ihtimalini en aza indirmek için birkaç tedbir alınabilir. Açıkça bilinen bir yöntem çok iyi biçimde kurutulmuş kristalleri kuru bir atmosferde paketlemek, hava geçirmez bir kaptan saklamak ve depolamada üzerlerine herhangi bir basıncın uygulanmasını önlemektir. Bununla birlikte, bu istenen koşullar her zaman elde edilemez. Kekleşme, kristaller arasındaki temas noktalarını azaltarak en aza indirgenebilir; bu, aynı boyutta tanecikli yapıda kristaller üretmek suretiyle yapılabilir. Kristallerin partikül boyutu mümkün olduğunca büyük olmalıdır, çünkü kristallerin partikül boyutu ne kadar küçük olursa, birim kütle başına maruz kalan yüzey alanı da o kadar büyük olur. Bununla birlikte, gerçek boyut, bu açıdan sadece ikincil öneme sahiptir. Diğer taraftan, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, kristallerin şekilleri ve benzerlikleri, kekleşmeyi etkileyen çok önemli faktörlerdir. En az kekleşme eğilimi, benzer tanecikli kristaller (Şekil 2.9a) varlığında görülmektedir. Kekleşme meydana gelmiş olsa bile, açık yapı ve birim hacim başına nispeten daha az sayıdaki temas noktası nedeniyle kütle kolaylıkla parçalanabilir. Benzer olmayan tanecikli kristaller (Şekil 2.9b) kekleşmeye daha yatkındırlar: büyük granüller arasındaki boşluklar küçük partiküller ile doldurulur, bu da birim hacim başına daha büyük bir sayıda temas noktasının oluşması ve kekleşmiş kütlenin birinci durumda olduğu gibi kolaylıkla ayrılamaması ile sonuçlanır. Şekil 2.9c'de tasvir edilen kristaller benzer şekle sahip olmalarına rağmen, aynı zamanda uzunlamasına şekle sahiptirler ve kötü bir biçimde

kekleşme eğiliminde olabilirler. Burada, temas noktalarının yanı sıra temas alanları da bulunmaktadır: iğneler bir araya gelerek kekleşme eğiliminde olabilirler. Şekil 2.9d’de gösterilen durum daha da kötüdür. Kristaller hem uzatılmış hem de benzer şekle sahip değildirler: önemsiz derecedeki bir boşluğa sahip bir kitleye çok sıkı bir şekilde toparlanabilirler. Bu tür bir kitle kekleştiğinde, genellikle onu orijinal parçacık durumuna geri dönüştürmek son derece olanaksızdır. Plaka benzeri kristaller de kötü kekleşme özelliklerine sahiptir. Parçacıkların şekil ve benzerlik durumları da ürünün saklama koşulları altındaki davranışlarını etkiler. Kristaller torbalarda paketlenir ve birbirleri üstüne istiflenirse, yığının alt kısmına yakın torbalar içindeki basınç kristalleri daha yakın bir temas için zorlar: benzer olmayan kristaller ile bu sıkıştırma oldukça ağır olabilir ve aşırı durumlarda kristallerden birçoğu kırılabilir. Su içinde tuzun çözünürlüğü basınçtaki bir artış ile yükseliyorsa, temas noktalarında yüksek yerel basınç altında çözelti izleri oluşabilir. Çözelti, daha sonra basıncın düşük olduğu boşluklar içine akma eğilimi gösterir ve kristalize olur. Eğer mümkünse, kristal ürünlerin basınç altında depolanmasından daima kaçınılmalıdır.



Şekil 2.9. Kristallerin kekleşmesinde partikül şeklinin etkisi; (a) büyük ve benzer şekilli partikül kristalleri (iyi) (b) benzer şekilde olmayan partikül kristalleri (zayıf) (c) büyük benzer şekilli, uzunlamasına kristaller (zayıf) (d) benzer şekilde olmayan uzunlamasına kristaller (çok kötü) (Mullin, 2001)

Kontrollü kristalizasyon, kristalizör içindeki sınıflandırma işlemlerinin bazı formları ile ilişkilendirilmiş olarak, benzer boyutlu kristallerin üretilmesi için yardımcı olmaktadır. Ancak, granüler kristallerin üretimi ise, kristal davranışını değiştirmek için diğer kristalizasyon koşullarının dikkatle kontrol edilmesini isteyebilir; soğuma oranı, aşırı doygunluk derecesi ve kristalize çözeltinin pH'ı önemli bir etki oluşturabilir. Aktif iyonlar veya yüzey aktif maddelerin uygun konsantrasyonlarda eklenmesi, doğru tipte kristal üretmeye yardımcı olabilir (Mullin, 2001).

2.3.2. Kristal kekleşmesi üzerine çalışmalar

Boraksın kekleşmesini önlemek amacıyla yapılan çalışmada, birçok metot denenmiştir. Bunlardan en çok kullanılan metot; boraks kristal yüzeylerinin iyi bölünmüş, nem-absorblayan ya da hidrofobik malzeme olan ya da organik bir yüzey aktif bir madde ile kaplanmasıdır. Boraksın kekleşmesinin önlenmesi için sunulan bir diğer metot ise safsızlığın giderilmesidir. Genellikle sodyum tetraborat dekahidrat kristali formunda bulunan boraks, eğer pH'ı 5.5'in altında olan bir asit çözeltisine maruz bırakılırsa sürekli olarak serbest akış özelliğini koruyabilir. Daha ayrıntılı olarak açıklanırsa, hidratlı yapıdaki sodyum tetraborat ağırlıkça %3-30 arasında olan ve içerisinde %0.5-5 asit içeren çözeltiyle işleme tabi tutulursa ve çözeltinin pH'ı 5.5'ten düşükse, boraks kristalleri kekleşmeyen bir özellik sergiler. Bu durumda boraks kristallerinin yüzeyinde stabil bir sodyum pentaborat dekahidrat filmi oluşmaktadır. Bu durum dehidratasyonu ve bu nedenle de kekleşmeyi geciktirir. Bu işlem için en az borik asit kadar güçlü asitler kullanılabilir. Sodyum tetraborat dekahidrat alkali bir çözeltiden elde edildiğinde saflık kalitesi için öncelikle yıkama yapılabilir. Çalışmada kullanılan sodyum tetraborat dekahidrat Searles Lake tuzlu suyundan hazırlanan çözeltiden kristalize edilmiştir. Boraksın eldesinden sonra sulu karışım santrifüjlenmiş ve ağırlıkça %13 suyla yıkanmış, kekleşmiş yapı elde edilmiştir. Farklı oranlarda alınan numuneler suyla yıkanmıştır. Ele geçen numuneler iki hafta süresince ağırlık altında bekletilmiş ve farklı oranlarda kekleşmeler meydana gelmiştir. Deneyler sonucunda kullanılan asit konsantrasyonlarının optimum sonuç için etkisi incelenmiştir. Sonuçta; saf haldeki boraksın kekleşmesi %50-70 arasında değişmiştir. %0.25 H_3BO_3 çözeltisiyle işleme tabi tutulduğunda kekleşmenin %10 olduğu görülmüştür. Daha konsantre asit çözeltileri kullanılsa bile sonuçta bir gelişme olmayacağı ve bu nedenle %0.5-5 aralığının tercih edileceği belirlenmiştir (Schmitt, 1963).

Göcen (2010) tarafından yapılan çalışmada, belirli bir habite ve homojen partikül boyut dağılımına sahip boraks kristallerinin üretilmesiyle birlikte karşılaşılan kekleşme ya da topaklaşma probleminin önlenmesi için boraks dekahidratın özellikleri incelemiştir. Bu amaçla farklı Ca içeriğine sahip boraks kristalleri üretilerek tek hücre büyümesi işlemine tabi tutulmuş ve kristal büyüme hızı, büyüme kinetiği gibi faktörler incelenmiştir. Ayrıca Mg iyonunun ve anyonik ve katyonik flokülantların kristal şekli üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra oleik asit, hekzanoik asit ve dekanöik asit

varlığında kristal yapısında meydana gelen değişimler incelenmiş ve tek hücre büyümesi işlemi oleik asit varlığında tekrarlanmıştır. Sonuçta oleik asit varlığında kristal habitinin diğer safsızlıkların varlığından daha iyi netice verdiği görülmüştür. Tek hücre büyümesinde ise safsızlıkların varlığında büyüme hızı değerlerinin değişmediği görülmüştür.

Johanson ve Paul (1996) tarafından yapılan çalışmada, sıcaklık değişiminin, yaygın olarak kullanılan tuz ve şeker de dahil olmak üzere bir dizi çözünür madde üzerindeki etkisi incelenmiştir. Numuneler, sabit sıcaklıkta 1.5 gün mühürlü bir kapta saklandığında, tuz güçlü bir kek oluşturmıştır. Bu dönüşüm, dengeye ulaşılan kadar nemin yeniden dağılması ile ilişkilendirilmiştir. Tuz için sıcaklık döngüsü, döngü sayısı ile birlikte kekleşmenin kuvvetinde doğrusal bir artış göstermiştir. Bunun aksine, şeker, bir döngünün sonunda maksimum kekleşme gücüne ulaşmıştır. Benzer şekilde, Cleaver ve ark., (2004) tarafından yapılan çalışmada, 20°C ile 40°C arasında sıcaklık döngüsü sayısı ile borik asit kekleşme endeksinde istikrarlı bir artış olduğu ortaya konulmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1. Materyal

Bu tez çalışması kapsamında borik asit üretiminde kullanılan hammaddeler, öğütülmüş kolemanit cevheri ve sülfirik asit iken, boraks pentahidrat üretiminde kullanılan hammadde ise tüvenan tinkal cevheridir. Üretilen borik asit ve boraks pentahidrat ürünleri; kristal olarak elde edildikleri CMSMPR tipi kristalizörde, kristalizasyon prosesleri için önem arz eden parametrelerin etkilerinin belirlenmesi ve kekleşmenin incelenmesi amacıyla kullanılmışlardır. Yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Kimyasal maddeler

Kimyasal madde	Markası	Üretim yeri	Kullanım amacı
$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Kolemanit)	Eti Maden	Türkiye	Borik asit üretiminde
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Tinkal)	Eti Maden	Türkiye	Boraks pentahidrat üretiminde
H_2SO_4 (Sülfirik Asit)	Merck	Almanya	Borik asit üretiminde
APAM (Anyonik Poliakrilamid)	Solenis	Almanya	Flokülasyon ve katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde
NPAM (Noniyonik Poliakrilamid)	Solenis	Almanya	Flokülasyon ve katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde
MgSO_4 (Magnezyum Sülfat)	Merck	Almanya	Katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kalsiyum Sülfat Dihidrat)	Merck	Almanya	Katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde
KM2 (Katkı Maddesi2)	Merck	Türkiye	Katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde
KM1 (Katkı Maddesi1)	Merck	Almanya	Katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde
PEO (Polietilen Oksit)	Sumitomo Seika	Japonya	Katkı maddesi etkisinin belirlenmesi işlemlerinde

3.1.2. Cihazlar

Adı	Markası	Kullanım amacı
FBRM probu	Mettler Toledo/G600	Partikül boyut dağılımının belirlenmesinde
PVM probu	Mettler Toledo/V819	Kristal fotoğraflarının gözlemlenmesinde
Mikroskop	OLYMPUS/BX51	Kristal fotoğraflarının gözlemlenmesinde
CMSMPR kristalizörü	Çalışkan Lab. Ürünleri	Kristalizasyon işleminde
Çözündürme tankı	Çalışkan Lab. Ürünleri	Çözelti hazırlama ve muhafaza etme işlemlerinde
Peristaltik pompa	Longer Pump YX1515X	Çözelti besleme ve çekme işlemlerinde
Vakum pompası	ILMVAC Gmbh	Ürün çekme işlemlerinde
pH metre	HANNA instruments/HI2211	pH ölçümlerinde
Kaba terazi	SHIMADZU/UW-6200H	Tartım işlemlerinde
Analitik terazi	SHIMADZU/AUX-320	Tartım işlemlerinde
Elek cihazı	Retsch ASTM E11	Kristallerin tane boyutlarına ayrılmasında
Mekanik karıştırıcı	IKA/EUROSTAR 60C	Çözelti karıştırma işlemlerinde
Termostat	Grant/TXF200	Çözelti ısıtma ve soğutma işlemlerinde
Etüv	POL-EKO/SLN 115 STD	Borik asit kristallerinin kurutulmasında
Kriyostat	JULABO/FP50-ME	Çözelti ısıtma ve soğutma işlemlerinde
Kekleşme cihazı	ÖNDER LİFT/10 TON	Kristallerin kekleştirilmesinde
Kek kırma cihazı	Geratech/SJV-5K	Kekleşen kristallerin kırılmasında
SEM cihazı	ZEISS Evo/LS 10	Kristal yüzey morfolojisi belirlenmesinde
FT-IR cihazı	Bruker Vertex 70	Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde

3.2. Borik Asit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

3.2.1. Kolemanit cevheri

Kolemanit cevheri, $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bor mineralleri arasında en yaygın bulunanıdır. Monoklinik sistemde kristallenir. Mohs sertlik sınıflandırmasına göre sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 (20°C), molekül ağırlığı 411.08 g/mol ve erime noktası ise 968°C 'dir. Kolemanit cevheri; suda yavaş, HCl'de ise hızlı çözünür. Kolemanit cevheri, killer içinde cevher boşluklarında iri, gri renkli bir bor minereli olup prizmatik kristaller halinde bulunur. Dünyadaki en büyük rezervi Türkiye'de bulunan

kolemanit cevheri, ticari konsantre bor ürünlerinden biri olmakla birlikte borik asit üretiminde, cam yünü, cam, metalürji, nükleer, tekstil türü, ve fiberglas gibi alanlarda kullanılmaktadır (Etimaden, 2017).

Öğütülmüş kolemanit cevheri, bu çalışma kapsamında borik asit üretiminde kullanılmak üzere Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilmiştir. Öğütülmüş kolemanit cevherinin kimyasal içeriği Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Öğütülmüş kolemanit cevherinin kimyasal içeriği (-75 µm)

İçerik	Değer
B ₂ O ₃	%40.00 ± 0.50
CaO	%27.00 ± 1.00
SiO ₂	%4.00-6.50
SO ₄	%0.60 max.
As	35 ppm max.
Fe ₂ O ₃	%0.08 max.
Al ₂ O ₃	%0.40 max.
MgO	%3.00 max.
SrO	%1.50 max.
Na ₂ O	%0.50 max.
Kızdırma kaybı	%25.00 max.
Nem	%1.00 max.
Dökme yoğunluğu	1.00 max. ton/m ³

3.2.2. Sülfürik asit

Sülfürik Asit, H₂SO₄, borik asit üretiminde kullanılmak üzere Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiştir. Sülfürik asitin fiziksel özellikleri Çizelge 3.2’de, kimyasal bileşimi ise Çizelge 3.3’te verilmektedir.

Çizelge 3.2. Sülfürik asitin fiziksel özellikleri (Merck, 2017)

Kimyasal Özellik	Değer
Yoğunluk	1.84 g/cm ³ (20°C)
pH değeri	1.00 g/cm ³ max.
Buhar basıncı	0.0001 hPa (20°C)
Erime noktası	-20°C

Çizelge 3.3. Sülfürik asitin kimyasal içeriği (Etimaden, 2017)

İçerik	Değer
H ₂ SO ₄	%98.50 ± 0.25
Fe	%0.002 max.
SO ₂	%0.01 max.
As	0.5 ppm max.
NOX	%0.003 max.
Ağır metaller (Pb vb.)	0.5 ppm max.
Uçucu olmayan kalıntı	%0.012 max.

3.3. Boraks Pentahidrat Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

3.3.1. Tinkal cevheri

Tinkal cevheri, suda çözünmeyen maddeler olan dolomit, kil ve genellikle üleksit halindeki bor tuzunu ihtiva etmektedir (Mergen ve ark., 2001; Yılmaz, 2014). Bu maddelerin cevher yatağındaki dağılımı oldukça farklılık göstermektedir. Cevherin ana minerali tinkal (Na₂B₄O₇·10H₂O) olup, nadiren kernite de (Na₂B₄O₇·4H₂O) rastlanmaktadır. Ham cevher yoğunluğu 1.39-1.70 g/cm³, molekül ağırlığı ise 381.4 g/mol'dür. Bu çalışma kapsamında boraks pentahidrat üretiminde kullanılmak üzere Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinin kimyasal içeriği ise Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Tüvenan tinkal cevherinin kimyasal içeriği (-25 mm)

İçerik	Değer
B ₂ O ₃	%18.73
CaO	%4.44
MgO	%5.39
Na ₂ O	%11.41
SiO ₂	%4.37
Fe ₂ O ₃	%0.0291
Al ₂ O ₃	%0.14
K ₂ O	%0.0818

Tüvenan tinkal cevherinin ortalama tenörü %26 B₂O₃ olup, bu değer %20-29 arasında değişmektedir. Bu cevher, öncelikle konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemi ile konsantre tinkal (%32 B₂O₃) haline getirilir daha sonra çözme tankında çözündürülür

ve son aşamada ise filtrasyon işleminden geçirilerek %36.5 B₂O₃ tenörlü tinkal (boraks) olarak üretilmektedir. Zenginleştirme işlemi; kırma, mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile tüvenan tinkal cevheri içinde bulunan gang minerallerinin uzaklaştırılmasıdır. Dünyadaki en büyük rezervi Türkiye’de bulunan tinkal cevheri, ticari konsantre bor ürünlerinden biri olmakla beraber, susuz boraks, rafine boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat üretiminde kullanılmaktadır (Etimaden, 2017).

3.4. Yöntem

Tez çalışması kapsamında birinci aşamada, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asit ve Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidrat kristallerinin, CMSMPR sisteminde kristalizasyon işlemleri yapılarak bu proses için önem arz eden parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada ise fabrika koşulları kullanılarak öğütülmüş kolemanit cevherinden sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda üretilen borik asitin ve tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın, ilk aşamada belirlenen optimum kristalizasyon parametreleri esas alınarak, CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesleri gerçekleştirilmiştir. Fabrika koşulları kullanılarak üretilen borik asit ve boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen kristallerinin; partikül boyut dağılımı, FBRM probu (Mettler Toledo/G600) ve elek cihazı (Retsch ASTM E11) ile belirlenmiş, görüntüleri ise PVM (Mettler Toledo/V819) probu, optik mikroskop (Olympus/BX51) ve SEM (Zeiss Evo/LS 10) cihazı ile gözlemlenmiştir. Son aşamada ise borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin; su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini, mekanik dayanım, kekleşme (Önder Lift/10 ton) ve kırma (Geratech/SJV-5K) testleri çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar, aşağıda kısaca özetlenen üretim yöntemleri ve ölçüm tekniklerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Öğütülmüş kolemanit cevherinden borik asit üretim prosesi

Kaynak araştırması kısmında akış diyagramı (Şekil 2.2) verilen üretim yöntemi esas alınarak, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden borik asit üretilmiştir. Bu amaçla, öğütme işlemi ile uygun boyuta getirilen (-75 µm) kolemanit cevheri ve sülfürik asit reaksiyona sokulmuştur. Termostat ile ısıtılan 30 L’lik ceketli tankta, bu reaksiyonu gerçekleştirmek

üzere, sülfürik asit çözeltisi (%96-98'lik) üzerine öğütülmüş kolemanit cevheri beslenmiştir. 88°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon, 185-200 g H_3BO_3 /1L çözelti konsantrasyon değeri elde edildikten sonra sonlandırılmıştır. Bununla birlikte, titrimetrik analiz ile, 0.9-1.4 g H_2SO_4 /1L konsantrasyon değeri sağlanarak sülfürik asit fazlalığı kontrol altında tutulmuştur. Reaksiyon sonucunda jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ve borik asit elde edilmiştir. Oluşan jips katı fazda iken borik asit ise sıvı fazdadır. Borik asit üretiminde en önemli nokta, oluşan jipsin iyi bir süzme işlemi ile ayrılabilmesidir. Öte yandan, süzme işleminin kolay bir şekilde yapılabilmesi için ise uygun büyüklük ve şekilde jips elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, hazırlanan noniyonik yapıdaki flokulant olan NPAM (%0.2'lik) çözeltisinden yaklaşık 15 mL kullanılarak, flokülasyon ile uygun büyüklükte jips elde edildikten sonra, jips+borik asit karışımı 1 saat boyunca dinlendirmeye bırakılmıştır. NPAM çözeltisi kullanılarak yapılan flokülasyon işlemi sonucunda elde edilen jips+borik asit karışımı filtrasyon işlemine tabi tutularak safsızlıkların miktarının minimuma indirilmesi sağlanmıştır. Filtrasyon sonrası elde edilen 85-90°C doygunluktaki temiz borik asit çözeltisi çalışılacak debide, kristalizasyon sıcaklığına ayarlanmış olan CMSMPR tipi kristalizöre beslenerek borik asit kristalleri üretilmiştir.

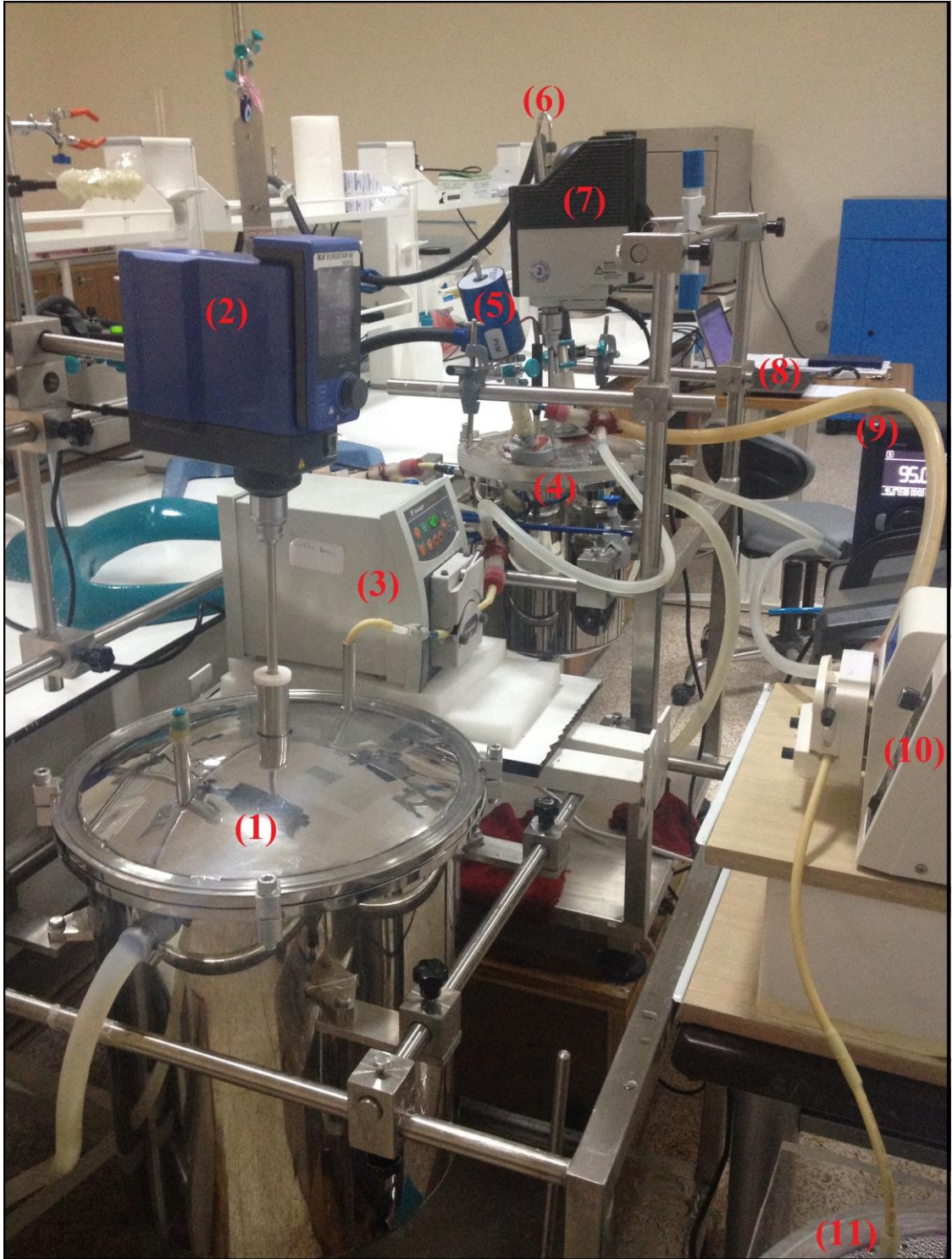
3.4.2. Tüvenan tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretim prosesi

Kaynak araştırması kısmında akış diyagramı (Şekil 2.4) verilen üretim yöntemi esas alınarak, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor işletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretilmiştir. Bu amaçla, -25 mm partikül boyutundaki tüvenan tinkal cevheri, kriyostat ile ısıtılan 30 L'lik çözme tankında su katılarak çözündürülmüştür. Tinkal cevherinin çözülmesinden sonra elde edilen sıcak çözeltideki (96°C) killer, flokulant çözeltisi vasıtasıyla çöktürme işlemi ile ayrılarak boraks pentahidrat üretimi için temiz çözelti elde edilmiştir. Çöktürme işlemi için, anyonik yapıdaki flokulant olan APAM (%0.2 Ağ.) çözeltisi hazırlanmıştır. Sıcak çözeltiye 15 mL APAM çözeltisi ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek için ise, elde edilen boraks çözeltisinin bor oksit (B_2O_3) analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen 250 ± 10 g B_2O_3 /1L çözelti konsantrasyonu sonucuna göre çökmenin tamamlandığı belirlenmiştir. Çözeltide kalan safsızlıkları uzaklaştırmak üzere üst kısımda kalan temiz çözelti filtreden geçirilmiştir. Filtrasyon işleminden sonra elde edilen ve yaklaşık olarak

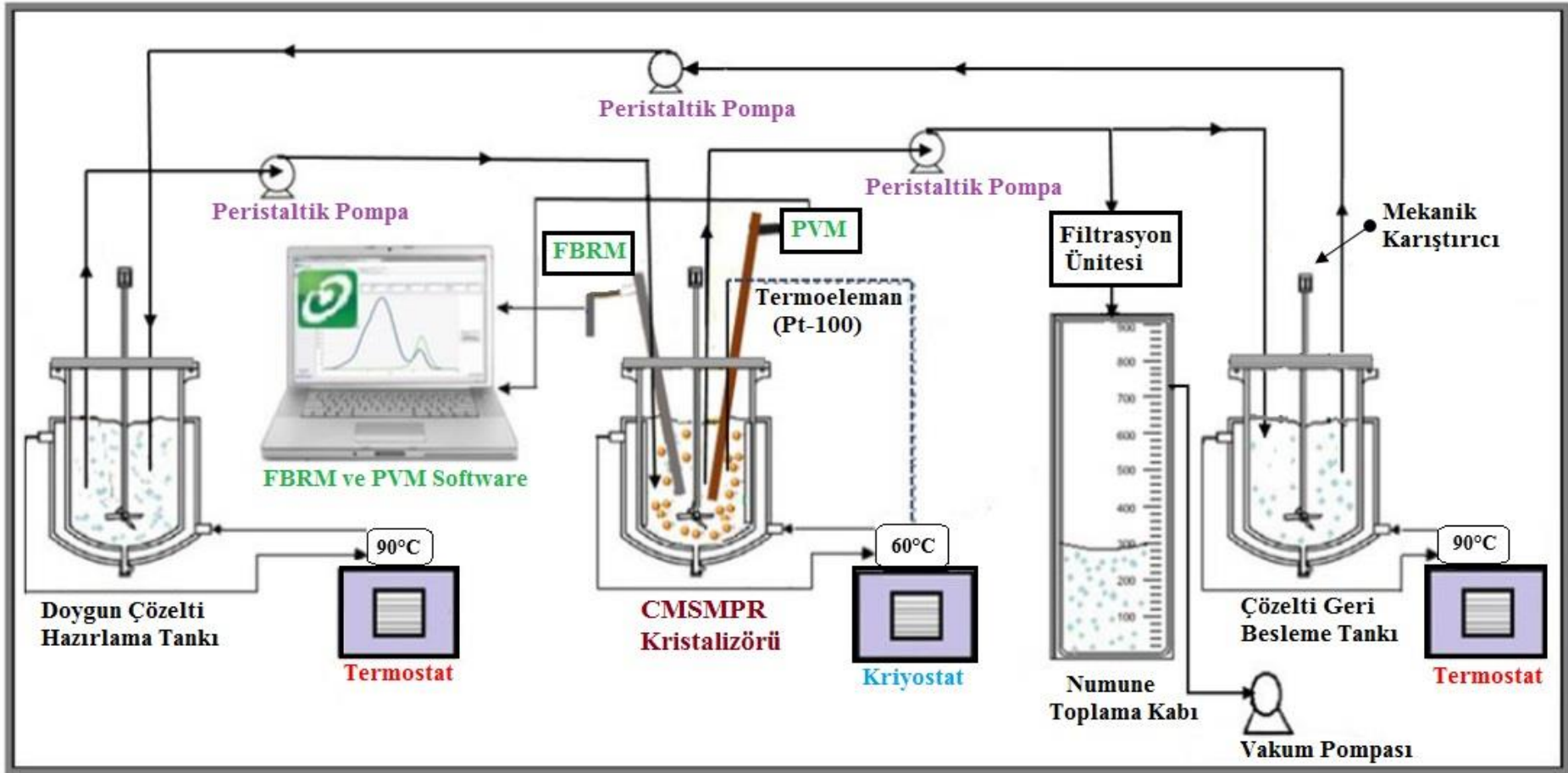
90°C doygunluktaki temiz boraks çözeltisi, çalışılacak besleme debisinde, 66°C kristalizasyon sıcaklığına ayarlanan CMSMPR tipi kristalizöre beslenerek kristalizasyon prosesi ile boraks pentahidrat kristalleri üretilmiştir.

3.4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan CMSMPR sistemi

Sürekli kristalizasyon deneylerinde, sürekli beslemeli ve sürekli ürün çekmeli CMSMPR tipi bir kristalizör kullanılmıştır. Çalışmada, fotoğrafı Şekil 3.1’de, şematik gösterimi ise Şekil 3.2’de verilen CMSMPR sistemi ile kararlı halde çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan söz konusu ceketli kristalizör, 5 L aktif çalışma hacmine sahip, paslanmaz çelikten yapılmış ve üç dalga kırıcı ile donatılmış, sürekli karıştırılmalı 10 L hacimli bir tanktır. Kristalizörün iç sıcaklığı, kristalizör içerisine yerleştirilen Pt-100 termoelemanı ile ölçülerek, Julabo/FP50-ME model bir kriyostat ile ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) hassasiyetle kontrol edilmiştir. CMSMPR teorisine uygun olarak mükemmel bir karıştırmanın sağlanabilmesi için termoeleman ile mekanik karıştırıcının birbirlerine göre olan konumları deneylerden önce yapılan ön çalışmalarla belirlenmiştir. FBRM ve PVM problemleri ile yapılan analizlerde, optimum proses gözetimi için kristalizöre uygun açılarla (45°C) yerleştirilen problemler karıştırıcının 2-3 cm üstünde konumlandırılmıştır. Kristalizasyon işlemi gerçekleştirilecek olan 90°C ’de doygun borik asit ve boraks pentahidrat çözeltileri paslanmaz çelikten imal edilmiş, cidarlı ve sürekli karıştırılmalı 30 L’lik bir tankta hazırlanmıştır. Söz konusu tankın iç sıcaklığı, Grant/TXF200 model bir termostat ile ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) hassasiyetle sabit tutulmuştur. Doygun borik asit ve boraks pentahidrat çözeltileri, çalışılacak debiye ayarlanan bir peristaltik pompa kullanılarak, çözelti besleme tankından CMSMPR tipi kristalizöre sürekli bir biçimde çekilmiştir. Çekilen borik asit ve boraks pentahidrat çözeltileri, CMSMPR kristalizöründe, istenen sıcaklığa soğutulurak kristallendirilmiştir. CMSMPR kristalizöründe, sabit aktif çalışma hacminin sağlanabilmesi için, karışım, uygun bir debiye ayarlanan ikinci bir peristaltik pompa kullanılarak, kristalizörden geri dönüşümlü olarak çözündürme tankına deney boyunca çekilmiştir. FBRM probu ile sürekli olarak, ürünlerin partikül boyut dağılımı izlenmiş ve kristalizasyon prosesinde kararlı hal durumu belirlenmiştir. Bu analiz, CMSMPR kristalizöründe bulunan karıştırıcının üzerindeki yüksek türbülanslı bir alana FBRM probu yerleştirilerek karışımdaki kristallerin partikül boyut dağılımları, dönen bir lazer ışını ile ölçülerek belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan CMSMPR sisteminin fotoğrafı (1:Doygun çözelti hazırlama tankı, 2:Mekanik karıştırıcı, 3:Peristaltik pompa, 4: CMSMPR tipi kristalizör, 5:PVM probu, 6:FBRM probu, 7:Mekanik karıştırıcı, 8:FBRM ve PVM problelerinin bağlı olduğu bilgisayar, 9:Termostat, 10:Peristaltik pompa, 11:Çözündürme tankı)



Şekil 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan CMSMPR sistemi

FBRM probu ile tespit edilen kararlı hal durumu esas alınarak belirlenen kristalizörde kalma zamanı sonucunda, kristalizörden vakum pompası ile çekilen 300 mL karışım, filtrasyon ünitesi ile filtre edilmiş ve süzülen ana çözeltinin hacmi ve ağırlığı kaydedilmiştir. Filtrasyon ünitesinden elde edilen borik asit kristalleri hava ortamında (24 saat), boraks pentahidrat kristalleri ise yaklaşık olarak 5 mL etanol ile yıkandıktan sonra 60°C'ye ayarlanan Pol-Eko/SLN 115 STD model bir etüvde (2 dakika) kurutulmuştur. Tamamen kurutulmuş olan borik asit ve boraks pentahidrat ürünlerinin elek analizleri, 180-850 µm aralığındaki Retsch ASTM E11 model bir elek serisi kullanılarak yapılmıştır. Elek analizi işleminden sonra elde edilen söz konusu kristallerin fotoğrafları ise mikroskop ile belirlenmiştir. Buna ilave olarak, CMSMPR tipi kristalizöre konumlandırılan ve sürekli olarak ölçüm yapan FBRM ve PVM problemleri kullanılarak sırasıyla partikül boyut dağılımı ve kristal habit değişimi analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, deney boyunca kristalizörden geri dönüşüm tankına gönderilen karışım, termostat ile ısıtılan tankta çözündürüldükten sonra besleme tankına hızlı bir şekilde aktarılmış olup bir sonraki deneyi gerçekleştirmek üzere hazır hale getirilmiştir. CMSMPR sisteminde yapılan ölçümler, en az iki kez gerçekleştirilmiş ve iyi bir tekrarlanabilirlik göstermiştir.

3.4.4. Ürün özelliklerinin ölçüm yöntemleri

3.4.4.1. Elek analizi

Elek analizi, farklı büyüklükteki kristallerden oluşmuş ürünün partikül boyut dağılımını belirlemek amacıyla uygulanmaktadır. Partikül boyut dağılımı, ürünün önemli özelliklerinden birisi olmakla beraber döküm yoğunluğunu da etkilemektedir. Bu amaçla yapılacak analiz ucuz, basit ve sorunsuz bir ölçüm yöntemi olduğu için genellikle tercih sebebi olan elek analizidir. Bu yöntemde analiz için ayrılan numune elek açıklıkları birbirinden farklı ve titreşimi sabit hızda olan bir dizi elekten geçirilir. Eleme işlemi sonucunda eleklerin üzerinde kalan kristallerin tartımları alınır ve o partikül boyutuna ait kümülatif elek fraksiyonları tespit edilir.

Bu çalışma kapsamında, CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkılar varlığında üretilen asit ve boraks pentahidrat kristallerinin elek analizi için yapılan deneylerde, 850, 710, 600, 500, 425, 300 ve 180 µm açıklığına sahip elekler

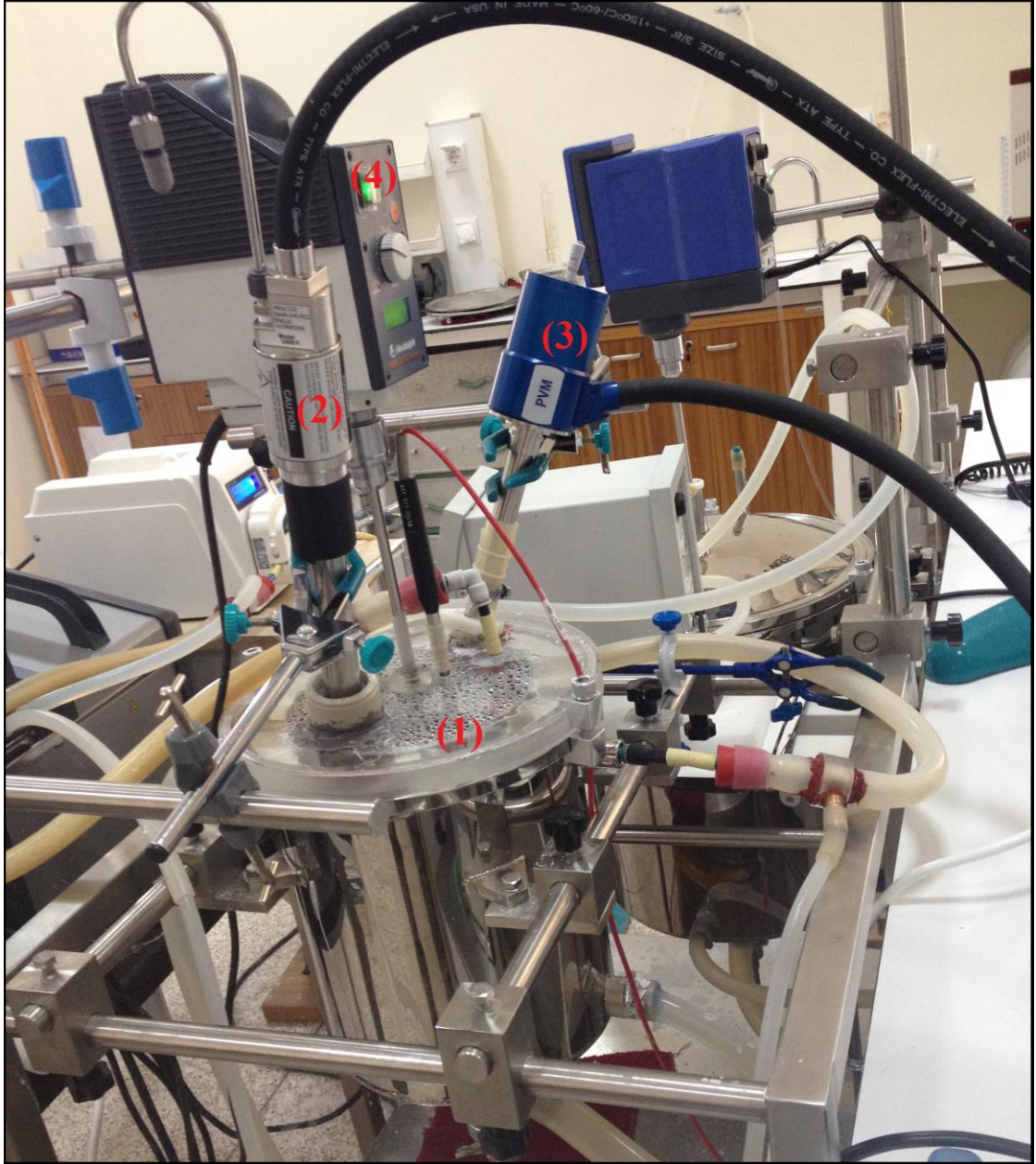
kullanılmıştır. Eleme süresi, söz konusu kristallerin daha iyi ayrılmasını sağlamak amacıyla 25 dakika olarak belirlenmiştir. Elek analizi sonucunda, her bir elek aralığını temsil eden, hem borik asit hem de boraks pentahidrat kristallerinin ağırlıklarının tartımı yapılarak kaydedilmiştir.

3.4.4.2. Optik mikroskopa görüntü analizi

CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkılar varlığında üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin görüntüleri, Evolution LC Color PL-A 662 dijital kameralı Olympus BX51 optik mikroskobunda, Image Pro. Plus (ver. 5.0) analiz programı ile belirlenmiştir.

3.4.4.3. FBRM ve PVM problemleri kullanılarak sürekli olarak sırasıyla partikül boyut dağılımı ve kristal habit değişimi analizleri

FBRM probu, partikül sayısı ve partikül boyutu dağılımındaki değişiklikleri sürekli olarak belirlemek için kullanılır. FBRM probu, kristalizöre uygun bir açı ile daldırılır ve penceresinin yüzeyini, odaklanmış bir lazer vasıtasıyla tarar ve partikül sayısını ve partikül boyut ölçümlerini tek tek izleyerek kaydeder. Sonuçlar, kristal boyut dağılımı (CSD) ile orantılı bir partikül boyut dağılımı (CLD) olarak analiz edilmektedir (Mettler-Toledo, 2017a). PVM probu; kristal, partikül ve damlacıklar için prob tabanlı olup gerçek zamanlı bir mikroskoptur ve sürekli olarak kristal fotoğraflarını verir (Mettler-Toledo, 2017b). Bu çalışma kapsamında, CMSMPR tipi kristalizöre uygun açılarla konumlandırılan ve sürekli olarak ölçüm yapan FBRM and PVM problemleri kullanılarak, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin sırasıyla partikül boyut dağılımı (CLD) ve kristal görüntüleri analiz edilmiştir. Şekil 3.3, CMSMPR tipi kristalizöre konumlandırılan FBRM ve PVM problemlerinin yer aldığı deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3.3. FBRM ve PVM probleminin kullanıldığı CMSMPR tipi kristalizörün fotoğrafı (1:CMSMPR tipi kristalizör, 2:FBRM probu, 3:PVM probu, 4:Mekanik karıştırıcı)

3.4.4.4. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) analizi

CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkıları varlığında üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin FT-IR spektrumları, Bruker Vertex 70 FT-IR cihazı kullanılarak $4000-500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında belirlenmiştir.

3.4.4.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkıları varlığında üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin SEM görüntüleri, ZEISS Evo/LS 10 elektron mikroskobu kullanılarak tespit edilmiştir.

3.4.4.6. Kekleşme analizleri

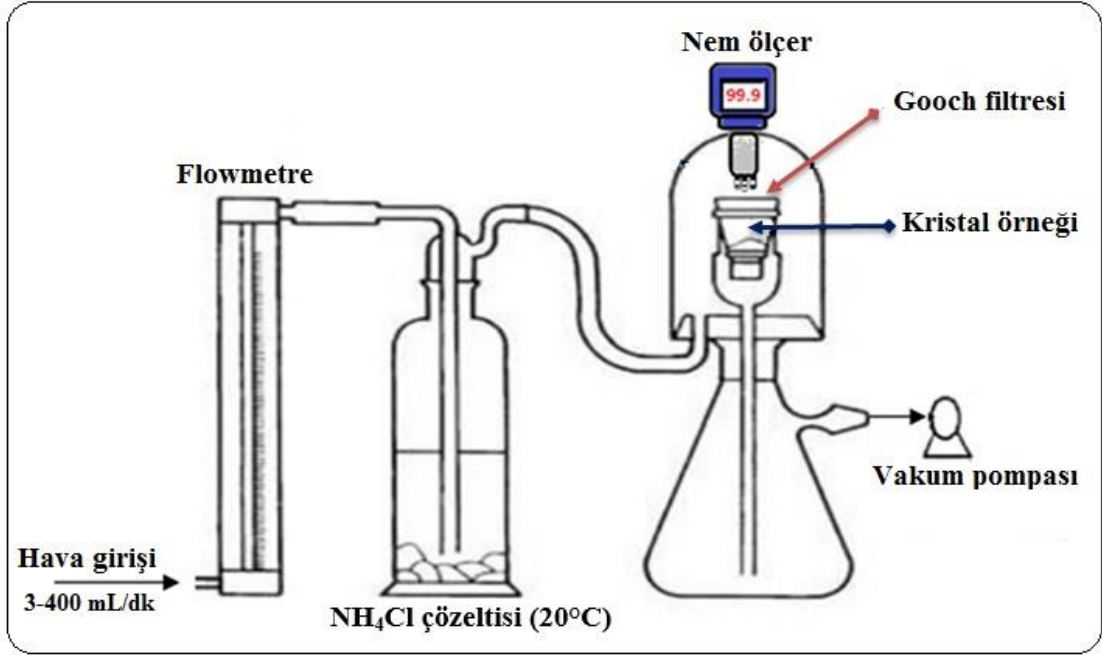
CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkıları varlığında üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme analizleri için üç farklı sistem kullanılmıştır. Kekleşme analizlerinde kullanılan sistemler ile yapılan çalışmaları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Kekleşme çalışmalarının ilk aşamasında, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin, su alma yeteneği ve kekleşme derecesinin hesaplanması ve karakterizasyonu,
- İkinci aşamada, borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin, mekanik mukavemet testine tabi tutularak hesaplanan aşınma derecesinin tespiti,
- Son olarak ise borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin, kekleşme ve kırma işlemleri için uygulanan basınçların oranı ile ifade edilen akıcılık doğruları ile kristal akıcılığının tayini çalışmaları yapılmıştır.

Bu analizleri gerçekleştirmek için aşağıdaki sistem ve eşitliklerden yararlanılmıştır.

3.4.4.6.1 Su alma yeteneği ve kekleşme derecesi analizleri

Borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin, su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini için kullanılan sistem Şekil 3.4'te verilmektedir. Bu sistemde, 5 g kristal numunesinin elek analizi yapılarak 500 μm 'nin üstünde kalan 0.5 g kristal Gooch filtresine konulur. Numunenin %100 neme doyurulması işlemi; 20°C'deki çözünürlük değerine sahip olan 50 mL amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltisindeki nemin 3-400 mL/dk debideki hava ile taşınması sonucunda sağlanır. Bu işlem esnasında, her 10 dakikada bir numunedeki ağırlık artışı kontrol edilir ve bu kontrol 30-40 dakikadan sonra her 20 dakikada bir yapılarak ağırlık farkının olmadığı denge anına kadar işlem devam eder.



Şekil 3.4. Su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini için kullanılan sistem (GEA, 2016b)

Numunedeki ağırlık artışı ilk başta normal olarak maksimum seviyeyi gösterir ve daha sonra hafifçe azalır ve sonunda sabit bir seviyeye ulaşır. Maksimuma ulaşıldığında analiz durdurulabilir. Normalde bu 4 saatten fazla sürmez. Bu işlem sonucunda, dengedeki numune ağırlığı belirlenerek su alma yeteneği Eşitlik 3.15 ile hesaplanır (GEA, 2016b). Bununla birlikte, nem çekme bakımından dengeye ulaşmış numunenin, $102 \pm 2^\circ\text{C}$ 'deki etüvde 1 saat kurutulduktan sonra elek analizi ile $500 \mu\text{m}$ 'nin üstündeki, ağırlığı belirlenir ve bu sonuç ile kekleşme derecesi Eşitlik 3.18 ile hesaplanır (GEA, 2016a). Kristal şeklindeki tüm numuneler az çok nem çekme özelliğine sahiptir. Nem çekme özelliği ile birlikte, numunenin içerdiği nem de önemlidir. Bir maddenin içerdiği nem; 5 g numune $87 \pm 2^\circ\text{C}$ 'deki etüvde 6 saat boyunca kurutulduktan sonra Eşitlik 3.17 ile hesaplanır (GEA, 2016c). Bu eşitlikler yardımıyla hesaplanan, su alma yeteneği karakterizasyonu Çizelge 3.3'e göre, kekleşme derecesi karakterizasyonu ise Çizelge 3.4'e göre belirlenir.

%Su alma yeteneği: Bir numunenin nem çekme özelliği, belirli koşullar altında nemli havaya maruz bırakıldıktan sonra dengedeki nem içeriğinin derecesidir.

$$\% \text{ Su alma yeteneği} = \frac{\% \text{WI} + \% \text{FW}}{100 + \% \text{WI}} \cdot 100 \quad (3.15)$$

$$\% \text{ WI} = \frac{c - b}{b - a} \cdot 100 \quad (3.16)$$

Burada;

a = Gooch filtresinin ağırlığı, g

b = Gooch filtresinin ağırlığı + numune ağırlığı, g

c = Gooch filtresinin ağırlığı + denge anındaki numune ağırlığı, g

$$\%FW = \frac{b - c}{b - a} \cdot 100 \quad (3.17)$$

Burada;

a = Boş kap ağırlığı, g

b = Boş kap ağırlığı + numune ağırlığı, g

c = Boş kap ağırlığı + kurutulmuş numune ağırlığı, g

%WI: Belirli koşullar altında nemli havaya maruz bırakılan numunenin nem alma derecesidir.

%FW: Numunenin içerdiği nemi ifade etmektedir.

$$\%Kekleşme\ derecesi = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (3.18)$$

Burada;

a = kullanılan numune ağırlığı (500 µm üstü), g

b = Nem ve kurutma sonrası elek üstünde kalan numune ağırlığı (500 µm üstü), g

Çizelge 3.3. Su alma yeteneği karakterizasyonu (GEA, 2016b)

Su alma yeteneği	
Nem çekme özelliği yok	< %10
Nem çekme özelliği az	% 10.1-15
Nem çekme özelliği var	% 15.1-20
Nem çekme özelliği çok	% 20.1-25
Nem çekme özelliği aşırı	> % 25

Çizelge 3.4. Kekleşme derecesi karakterizasyonu (GEA, 2016a)

Kekleşme derecesi	
Kekleşme eğilimi olmayan toz	< %10
Kekleşme eğilimi az olan toz	% 10.1-20
Kekleşme eğilimi çok olan toz	% 20.1-50
Kekleşme eğilimi çok olan toz	> % 50
Kekleşme eğilimi aşırı olan toz	% 100

3.4.4.6.2 Mekanik dayanım testi ile aşınma derecesi analizi

Kristal ürünlerin mekanik dayanımı, depolama ve taşınma sırasındaki aşınma ve kırılmalarla boyutunun küçülmesinin ölçüsüdür. Kristal ürünlerdeki mekanik dayanım, tüm boyut bölgelerinde partikül içeren karışımda yapıldığında ortalama olarak fikir edinmek mümkündür. Böyle bir ölçüm aşındırma derecesi tayini ile yapılabilmektedir. Borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin aşınma derecelerini tayin etmek amacıyla kullanılan sistem Şekil 3.5'te verilmektedir. Sistemde bulunan akışkanlaştırma kolonu 600 mm uzunluğunda ve 23 mm iç çapındadır. Akışkanlaştırma için gerekli olan hava kompresörden sağlanmaktadır. Havanın geçeceği delik 0.4 mm çapında olup, 90 mm çapında ve 3 mm kalınlığında pirinç bir plakanın merkezinde bulunmaktadır. Ayrıca, akışkanlaştırma esnasında kristal kaybını önlemek amacıyla kolonun üst kısmı, sadece havanın geçebileceği çaptaki (0.4 mm) bir kartuşla kapatılır. Deneye başlamadan önce, akışkanlaştırma için gerekli olan 7 L/dk debideki hava akımı kolon üzerine yerleştirilen bir akış ölçer ile ayarlanır. Aşınma derecesi tayini için 50 g'lık iki numune alınır. Öncelikle ilk 50 g'lık numune, 10 dakika elenerek, 150 µm'nin altına geçen kısım tartılır. Diğer 50 g'lık numune ise, akışkanlaştırma kolonuna konularak kolonun üstü kartuşla kapatılır. Akışkanlaştırma için gerekli olan ve debisi daha önce ayarlanan hava verilerek, 10 dakika süre ile kristallerinin akışkanlaştırılması sağlanır. Bu sürenin sonunda, kolondan alınan numune 10 dakika eleme işlemine tabi tutulur ve 150 µm'nin altına geçen kısım tartılır. Her bir deneme için eleme süreleri ve hızları sabit tutulur. Bunun sonucunda aşınma derecesi aşağıdaki şekilde hesaplanır (Myerson, 1981).

$$\% \text{ Aşınma derecesi} = \frac{W_4}{W_3} \cdot 100 - \frac{W_2}{W_1} \cdot 100 \quad (3.19)$$

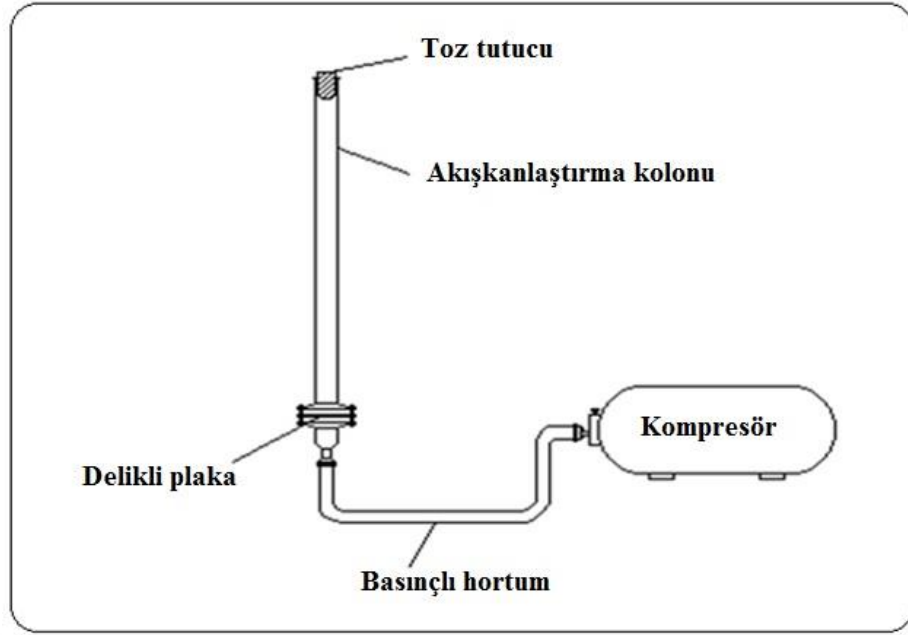
Burada;

w_1 = Sadece eleme işlemine tabi tutulan numune miktarı (g)

w_2 = Eleme işlemi sonucunda 150 µm'nin altına geçen numune miktarı (g)

w_3 = Aşınma testine tabi tutulan numune miktarı (g)

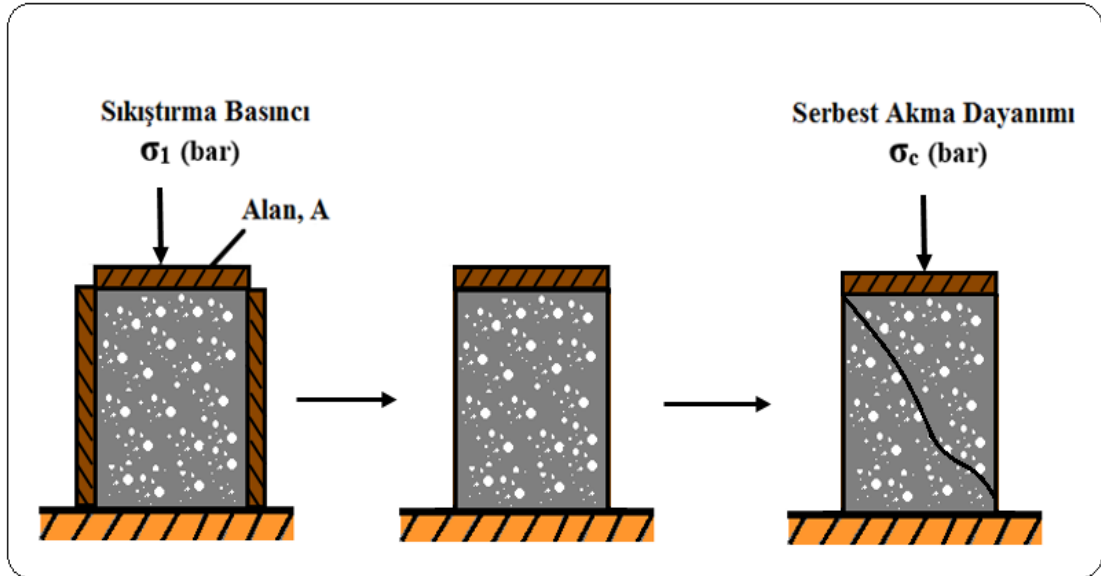
w_4 = Aşınma testi sonucu 150 µm'nin altına geçen numune miktarı (g).



Şekil 3.5. Aşınma derecesi tayini için kullanılan sistemin şematik gösterimi

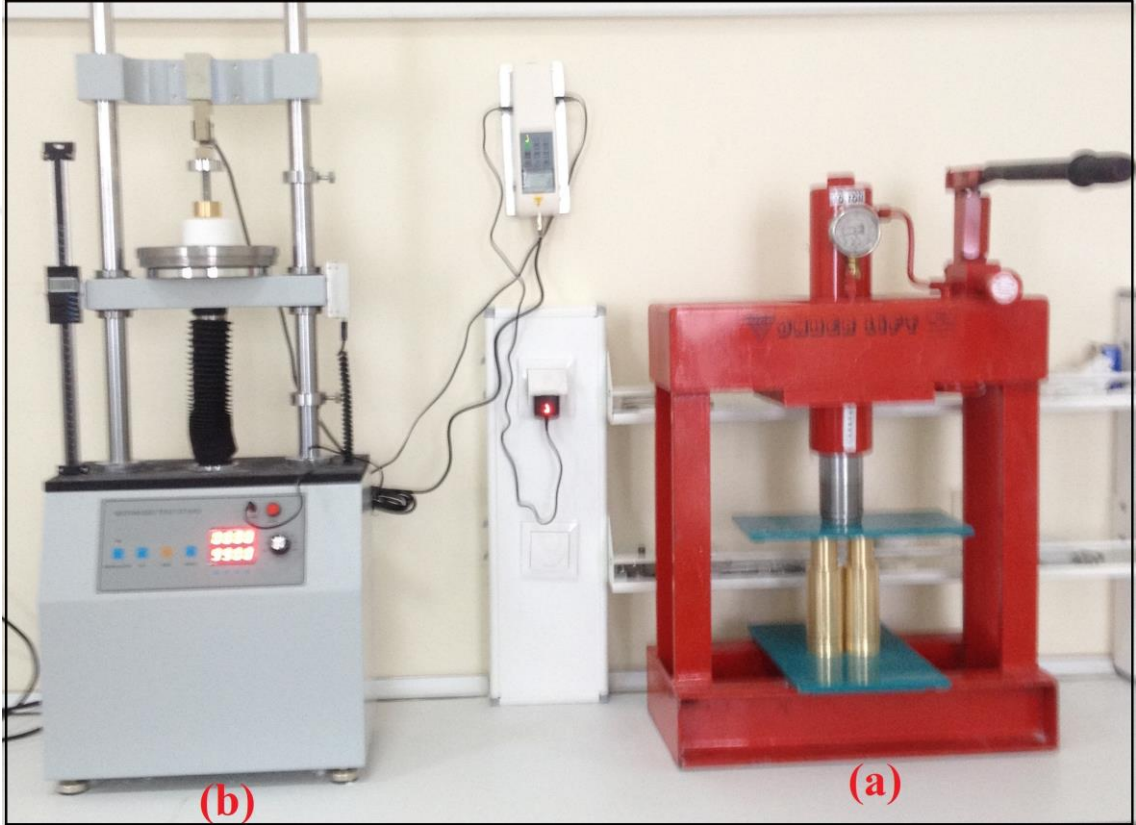
3.4.4.6.3 Kekleşme ve kırma testleri ile kristal akıcılığının analizi

Borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin basınç altında kekleşmesi ve oluşan kekin kırılması için kullanılan sistemin, şematik gösterimi Şekil 3.6'da, fotoğrafı ise Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.6. Kristallerin basınç altında kekleşmesi ve oluşan kekin kırılması için kullanılan sistemin şematik gösterimi (Schulze, 2014)

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7a, ince taneli, kohezif bir yığın katı ile dolu sürtünmesiz duvarlara sahip içi boş bir silindiri göstermektedir. İlk olarak, yığın katı cisim (kristal) sıkıştırma basıncı (σ_1) ile kekleştirilir. Daha sonra oyuk silindir çıkarılır ve numune kırılana kadar, giderek artan bir dikey basma gerilmesi ile silindirik yığın katı numuneye yükleme yapılır. Baskının sebep olduğu kırmaya, basınç dayanımı veya serbest akma dayanımı (σ_c) denir. Serbest akma dayanımı genellikle sıkıştırma basıncı ile artar.



Şekil 3.7. Kristallerin basınç altında kekleştirilmesi ve oluşan kekin kırılması için kullanılan sistemlerin fotoğrafı (**a**:Numuneyi kekleştirme aparatı, **b**: Numuneyi kırma aparatı)

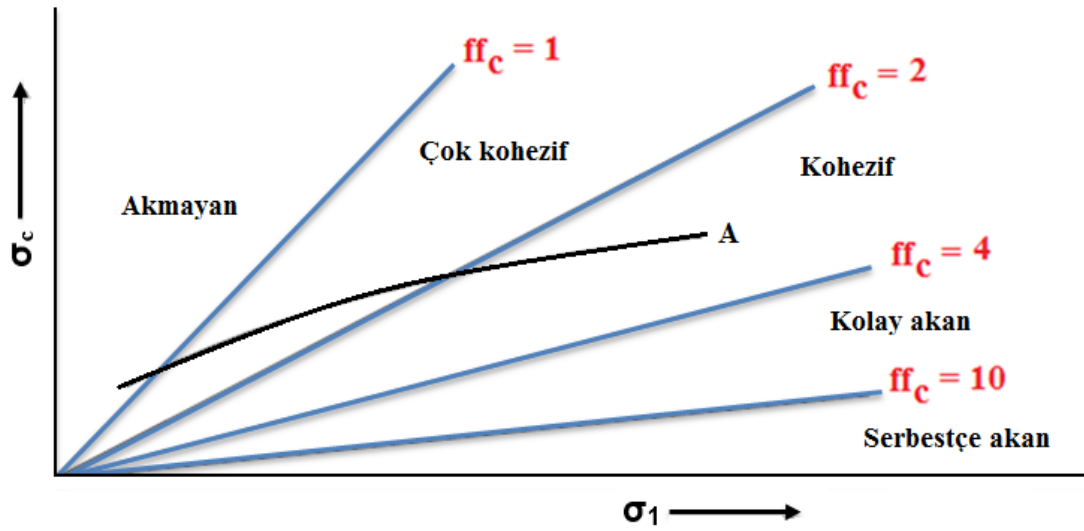
Şekil 3.8'deki A eğrisi, sıkıştırma basıncından bağımsız olarak serbest akma dayanımının artışı göstermektedir. Ayrıca, Şekil 3.8'de, sınıflandırma aralıklarının sınırları düz doğrular gibi gösterilmektedir. Genellikle sıkıştırma basıncının serbest akma dayanımına oranı ile ifade edilen ff_c , akışkanlığı sayısal olarak karakterize etmek için kullanılır (Schulze, 2014):

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (3.20)$$

Büyük ff_c oranının olması durumunda yığın bir katı daha iyi akar. Genellikle Çizelge 3.5'te verilen sınıflandırma uygulanır.

Çizelge 3.5. Akışkanlığın ff_c ile sayısal olarak karakterizasyonu (Schulze, 2014)

Akışkanlık durumu	
Akmıyor	$ff_c < 1$
Çok kohezif (akışkan olmayan için)	$1 < ff_c < 2$
Kohezif (yapışan)	$2 < ff_c < 4$
Kolay akan	$4 < ff_c < 10$
Serbestçe akan	$10 < ff_c$



Şekil 3.8. Sıkıştırma basıncı üzerinde bağımsız serbest akma dayanımı; sabit akıcılık doğruları, ff_c (Schulze, 2014)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Doktora tezi kapsamında borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerinin kristalizasyon işlemi için kullanılan sistem, standardize edilmiş bir deney sistemi olan ve endüstriyel kristalizasyonda görülen sınıflandırma, aşınma, kırılma, aglomerasyon ve partikül boyutuna bağlı büyüme gibi sorunların tespit edildiği ve giderildiği CMSMPR tipi kristalizördür. Bu sistemden elde edilen sonuçlar, kristalizasyon şartlarının belirlenmesinde ve endüstriyel sistemlerin tasarımında kullanılabilmektedir. Ayrıca, kristalizasyon prosesini etkileyen parametrelerin etkilerini aydınlatmak açısından, CMSMPR tipi kristalizör sistemi diğer kristalizasyon sistemlerine göre daha uygundur. Borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerine ait deneysel çalışmaların aşamaları;

- ❖ İlk aşamada, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 90°C’de doymuş borik asit çözeltisinin farklı sıcaklıklara (60, 50, 40 ve 30°C) soğutulmasıyla verilen aşırı doymuluklarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine, besleme debisi (40, 60, 80, 100 mL/dk), kristalizörde kalma zamanı (60, 120, 180, 240 dakika), karıştırma hızı (150, 250, 350, 450 rpm) gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen borik asit kristallerinin kristalizasyon prosesine etki eden bu parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. Belirlenen optimum parametreler ışığında, kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkılarının, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımına ve kristal habit değişimine etkileri belirlenmiştir.
- ❖ İkinci aşamada, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş (-75 µm) kolemanit cevherinden sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda fabrika koşulları kullanılarak üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Üretim sonucu elde edilen 90°C’de doymuş borik asit çözeltisinin farklı sıcaklıklara (60, 50, 40 ve 30°C) soğutulmasıyla verilen aşırı doymuluklarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine, besleme debisi (40, 60, 80, 100 mL/dk), kristalizörde kalma zamanı (60, 120, 180, 240 dakika), karıştırma hızı (150, 250, 350, 450 rpm) gibi parametrelerin etkileri yeniden incelenerek optimize

edilmiştir. Belirlenen optimum parametreler ışığında, kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen NPAM, KM2 ve KM1 katkılarının, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımına ve kristal habit değişimine etkileri belirlenmiştir. Bununla birlikte, saf ortam parametreleri ve NPAM, KM2, KM1 katkılarının, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri, CMSMPR sisteminde sürekli ölçüm yapan FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yapılan analizler ile belirlenmiştir. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin elek analizi sonucu belirlenen partikül boyut dağılımına sayı yoğunluğu teorisi uygulanarak, tüm partiküllere ait ortalama büyüme hızı, nüklei sayısı, nükleasyon hızı gibi kinetik parametreler belirlenmiştir. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin karakterizasyonu ise SEM ve FT-IR analizleri ile yapılmıştır. Ayrıca, CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testleri de yapılmıştır.

- ❖ Üçüncü aşamada, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 90°C’de doymuş boraks pentahidrat çözeltisinin farklı sıcaklıklara (65, 70 ve 75°C) soğutulmasıyla verilen aşırı doymuşluklarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine, besleme debisi (70, 125, 175, 230 mL/dk), kristalizörde kalma zamanı (30, 60, 90, 120, 150 dakika), karıştırma hızı (150, 250, 350, 450 rpm) gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kristalizasyon prosesine etki eden bu parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. Belirlenen optimum parametreler ışığında, kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkılarının, boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımına ve kristal habit değişimine etkileri belirlenmiştir.
- ❖ Son aşamada ise, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tıncal cevherinden (-25 mm) fabrika koşulları kullanılarak üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi

gerçekleştirilmiştir. Üretim sonucu elde edilen 90°C’de doymuş boraks pentahidrat çözeltisinin farklı sıcaklıklara (65, 70 ve 75°C) soğutulmasıyla verilen aşırı doymuşluklarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine, besleme debisi (70, 125, 175, 230 mL/dk), kristalizörde kalma zamanı (30, 60, 90, 120, 150 dakika), karıştırma hızı (150, 250, 350, 450 rpm) gibi parametrelerin etkileri yeniden incelenerek optimize edilmiştir. Belirlenen optimum parametreler ışığında, kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen APAM, KM1 ve KM2 katkılarının, boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımına ve kristal habit değişimine etkileri belirlenmiştir. Bununla birlikte, saf ortam parametreleri ve APAM, KM1, KM2 katkılarının, boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri, CMSMPR sisteminde sürekli ölçüm yapan FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yapılan analizler ile belirlenmiştir. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin elek analizi sonucu belirlenen partikül boyut dağılımına sayı yoğunluğu teorisi uygulanarak, tüm partiküllere ait ortalama büyüme hızı, nüklei sayısı, nükleasyon hızı gibi kinetik parametreler belirlenmiştir. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin karakterizasyonu ise SEM ve FT-IR analizleri ile yapılmıştır. Ayrıca, CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testleri de yapılmıştır.

4.1. Borik Asit ile İlgili Yürütülen Deneysel Çalışmalar

Borik asit ile ilgili sürekli kristalizasyon çalışmaları bölüm 3.4.2.1’de açıklanan deney düzeneği ile yürütülmüştür. Borik asit çalışmalarında kullanılan CMSMPR tipi kristalizörün aktif hacmi yaklaşık olarak 5 L seçilmiştir.

CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen borik asit kristalleri için verilen mikroskop görüntülerine ait partikül boyut aralığı, farklı kristalizasyon parametrelerine bağlı olarak, kristal habit değişiminin en iyi kıyaslandığı aralık olan (-600+500) µm olarak seçilmiştir. Saf ortamda ve katkılar varlığında, elde

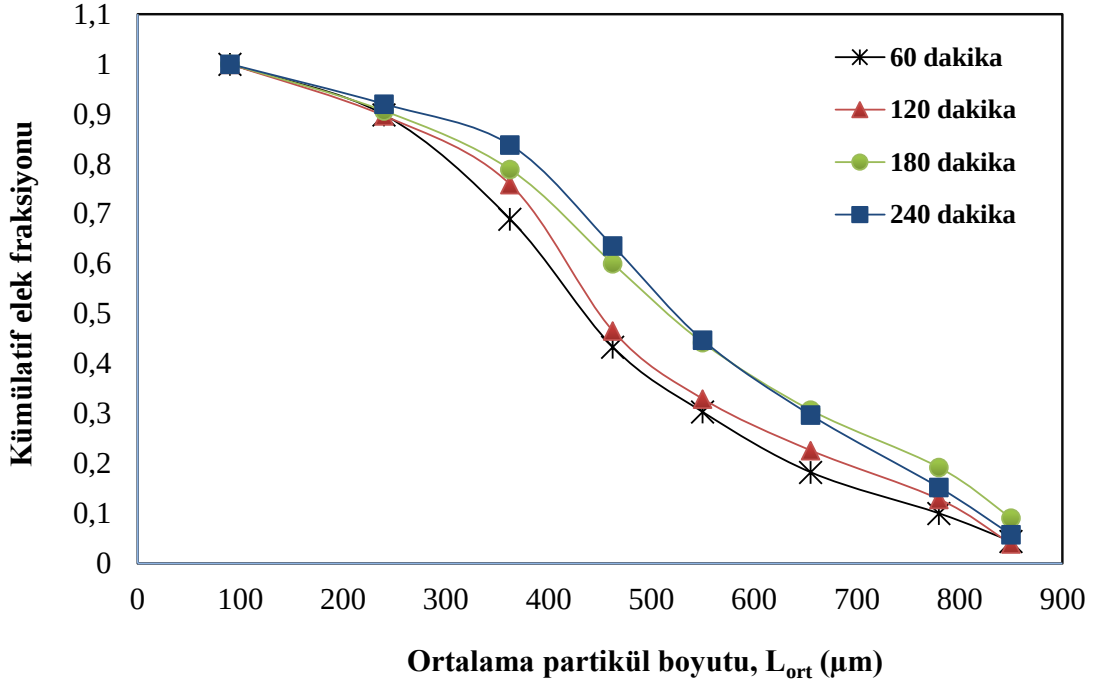
edilen borik asit kristallerinin (+850), (-850+710), (-710+600), (-600+500), (-500+425), (-425+300), (-300+180), (-180) μm partikül boyutlarındaki mikroskop görüntüleri ise EK-1 ve EK-2’de toplu olarak verilmiştir.

4.1.1. Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin sürekli kristalizasyon prosesi

Borik asitin CMSMPR tipi kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon prosesine etki eden, kristalizörde kalma zamanı, besleme debisi, karıştırma hızı ve verilen aşırı doygunluk gibi parametrelerin çalışma aralığı, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde uygulanan kristalizasyon değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Saf ortamda, borik asit kristalizasyonuna etki eden parametreler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1.1. Borik asit kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi

Borik asit ile ilgili CMSMPR tipi kristalizör sisteminde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ilk basamağında, partikül boyut dağılımının değişmediği kararlı hal şartlarına ulaşılması için gerekli olan kristalizörde kalma zamanı belirlenmiştir. Bu amaçla, 90°C’de doygun borik asit çözeltisi 80 mL/dk besleme debisinde (Q), 250 rpm karıştırma hızına ayarlanan CMSMPR tipi kristalizöre beslenerek 60°C’de kristallendirilmiştir. Bu durumda çözeltinin ortalama kristalizörde kalma zamanı (1τ), 5 L’lik aktif hacim dikkate alınarak 60 dakika olarak hesaplanmıştır. Kararlı hal şartlarının sağlandığı koşulu belirlemek üzere 60, 120, 180 ve 240 dakika kristalizörde kalma zamanlarında, sistemden vakumla çekilen borik asit kristalleri süzildükten sonra 24 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur. Kurutulan borik asit kristallerinin elek analizi sonucunda belirlenen partikül boyut dağılımı Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, kristalizörde kalma zamanının artışına bağlı olarak, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır. Ayrıca, 180 ve 240 dakika kristalizörde kalma zamanları sonucunda elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, 180 dakika kristalizörde kalma zamanından sonra kararlı hal şartlarına ulaşıldığını göstermektedir. Bu sonuç esas alınarak, saf ortamda ve katkılar varlığında yürütülen borik asit çalışmalarında kristalizörde kalma zamanı 180 dakika olarak seçilmiştir.

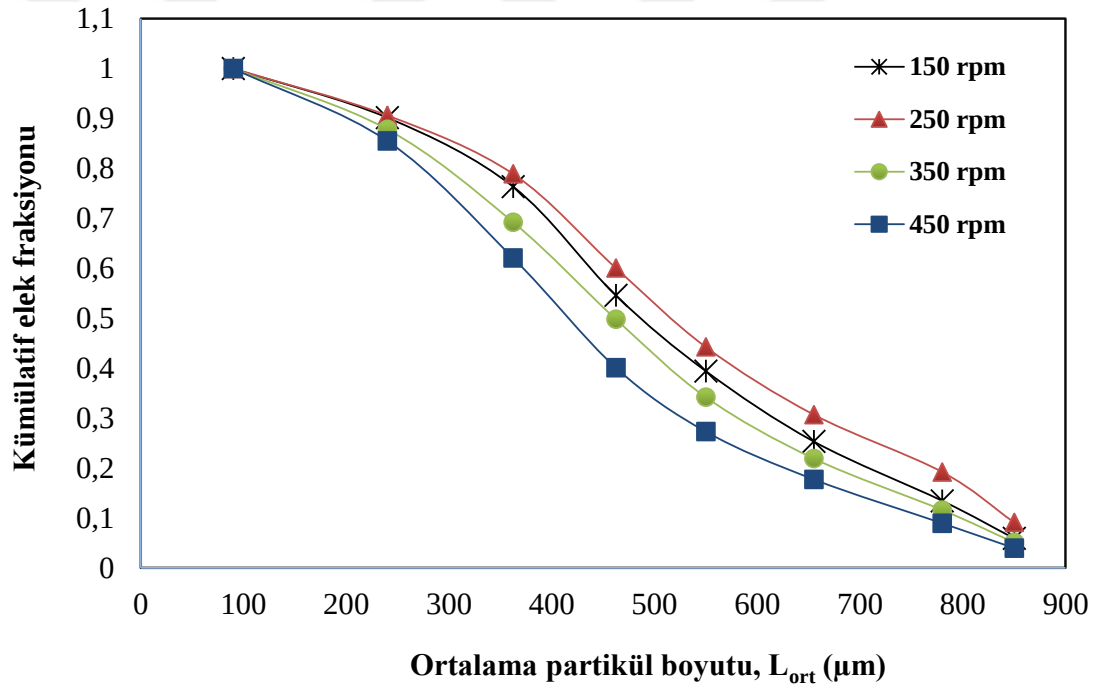


Şekil 4.1. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

4.1.1.2. Borik asit kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi

Borik asitin kristalizasyonunda etkin olan en önemli parametrelerden biri, çözeltiyi karıştırma hızıdır. Karıştırma hızı, özellikle endüstriyel üretimde enerji giderlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu gibi metastabil bölge üzerinde de etkindir (Nyvlt ve ark., 1985; Mullin, 1993). Bu parametrenin önemli olmasının temel nedeni; borik asit kristalizasyonunda ikincil nükleasyonun ve dolayısıyla kırılmaların etkin olmasıdır. Çünkü borik asit kristalleri dentritik olarak büyümekte ve karıştırmanın etkisi ile dentritik yapıdaki çıkıntılar kırılarak yeni bir kristale ana gövde olmaktadır. Eğer, oluşan dentritik yapıdaki her bir parça zayıf ve ince yapılı ise, elde edilen partikül boyut dağılımında küçük partikül boyutuna sahip kristallerin sayısını arttırabilir. CMSMPR tipi kristalizörde, 90-60°C verilen aşırı doygulukta, 80 mL/dk besleme debisi, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 150-450 rpm karıştırma hızı koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.2'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, 150 rpm karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin %90'ı 300 µm üzerinde iken 450 rpm karıştırma hızında elde edilen bu kristallerin ancak %60'ı 300 µm üzerindedir. Bu davranışın muhtemel iki

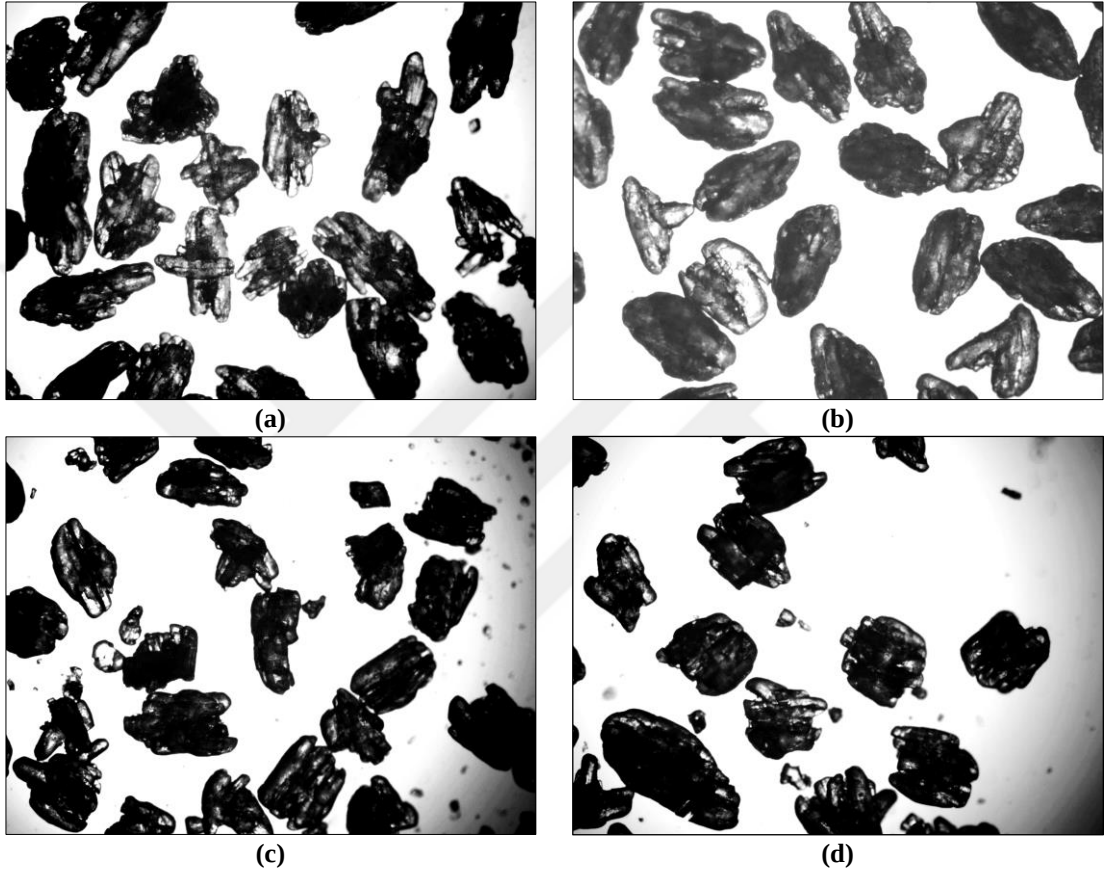
temel nedeni; düşük karıştırma hızlarında oluşan dentritik yapının karıştırma hızının etkisi ile kendini koruyarak daha büyük partikül boyutuna sahip fakat bozuk yapıli kristalleri oluşturmaya ya da yüksek karıştırma hızlarının etkisi ile dentritik yapıda oluşan kristallerin daha küçük parçalara ayrılarak, oluşan kristallerin partikül boyut dağılımını düşürmesi şeklinde olabilir. Ayrıca, ikincil nükleasyonu açıklamak üzere ortaya atılan teorilerden biri olan “çarpışma ufalanması” mekanizmasına göre, yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılan nükleiler ana kristalden ayrılırlar. Bu tip kristaller de nüklei gibi davranırlar (Mason ve Strickland-Constable, 1966; Myerson, 1993c). Bu değerlendirme, borik asit kristallerine ait partikül boyut dağılımının, yüksek karıştırma hızlarında düşüşünü destekler niteliktedir.



Şekil 4.2. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.3'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, farklı karıştırma hızlarında elde edilen borik asit kristallerinde yoğun bir şekilde habit bozukluklarına rastlanmıştır. Ayrıca bu kristallerin, bir veya birkaç noktasından çıkan oluşumlar taşıdıkları ve standart olarak ifade edilebilecek şekillerinin olmadığı görülmüştür. Yukarıda ifade edildiği üzere, bunun temel nedeni; dentritik yapıda oluşan başlangıç kristallerinin karıştırma hızının etkisi ile yeterince parçalanmamasıdır. 450 rpm

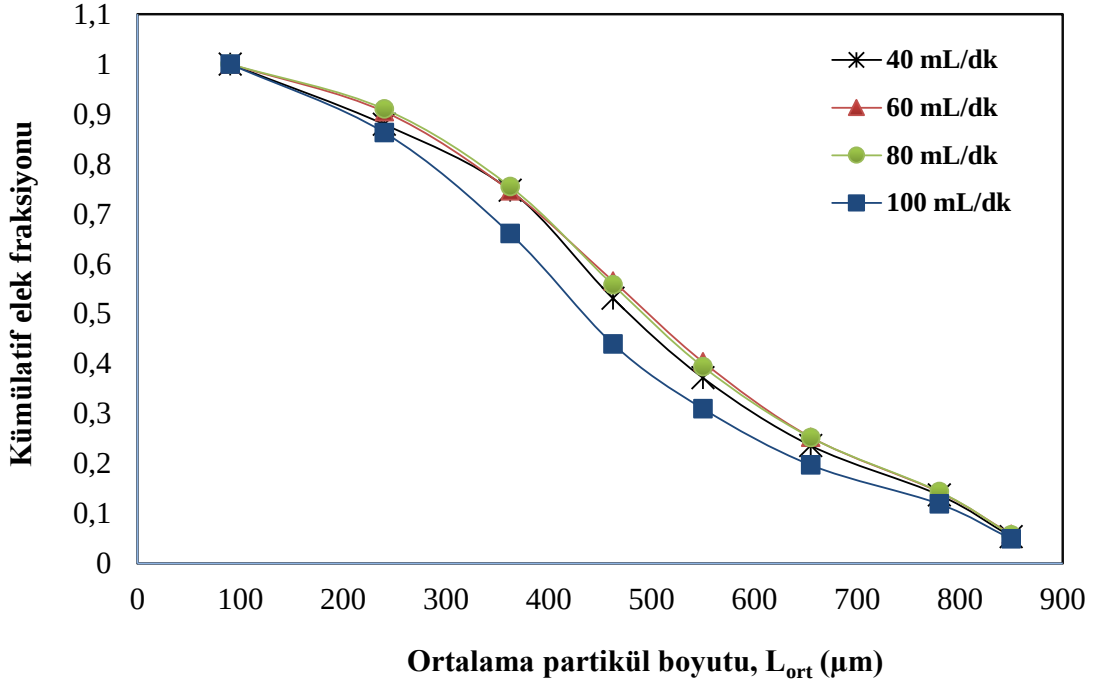
karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin, 150 rpm karıştırma hızında elde edilen kristal görüntülerine nazaran daha düzgün bir habite sahip oldukları görülmektedir. Fakat yüksek karıştırma hızından dolayı kırılmaların, sadece oluşan ilk dentritik yapının değil dentritik yapıda kırılan ve yeni kristallere ana gövde olma olasılığı olan kristallerin de büyümesi esnasında meydana gelen kırılmaları ile açıklanabilir.



Şekil 4.3. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 150 rpm (b) 250 rpm (c) 350 rpm (d) 450 rpm (T:90-60°C, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 μ m, Büyütme:25X)

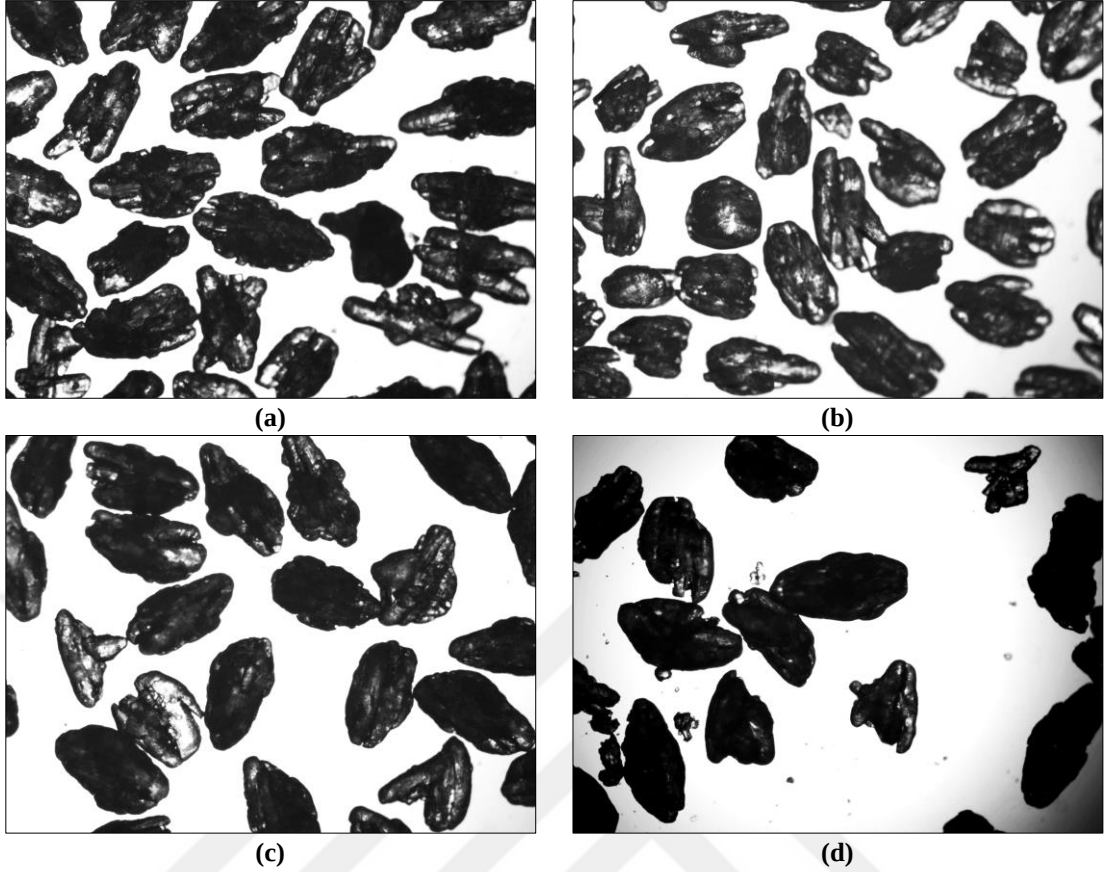
4.1.1.3. Borik asit kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi

Borik asit kristalizasyonunda etkin diğer bir parametre ise besleme debisidir. CMSMPR tipi kristalizörde, 250 rpm karıştırma hızı, 90-60°C verilen aşırı doygunluk, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 40-100 mL/dk besleme debisi koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.4'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, V_{CMSMPR} :5L)

Besleme debisinin artmasıyla kristalizörde kalma zamanının azalması söz konusu olacağı için partikül boyut dağılımında bir düşüş beklenmektedir. Çünkü çözeltinin hacimsel beslenme debisi arttıkça kristalizörde kalma zamanı azalmakta dolayısıyla kristaller büyüme için yeterli süreye sahip olmamaktadırlar (Choi ve Ring, 2005). Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, 80 mL/dk besleme debisinde elde edilen borik asit kristallerinin %90'ı 300 µm üzerinde iken 100 mL/dk besleme debisinde elde edilen bu kristallerin ancak %80'i 300 µm üzerindedir. Çözelti besleme debisinde bir artışın, partikül-partikül, partikül-karıştırıcı ve partikül-dalga kırıcı-duvar etkileşimi için daha az zamana sahip olan kristallerden dolayı partikül boyut dağılımının daha belirgin şekilde geçişi ile sonuçlandığını göstermektedir. Partikül boyut dağılımındaki bu değişimin, zamanla kristalizör içindeki bu tür etkileşimlerin bir sonucu olduğu belirtilmektedir (Choi ve Ring, 2005). Şekil 4.5'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, farklı çözelti besleme debilerinde elde edilen borik asit kristallerinde, habit değişiminin pek olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, farklı besleme debilerinde elde edilen borik asit kristallerinin düzgün bir habite sahip olmadıkları da görülmüştür.

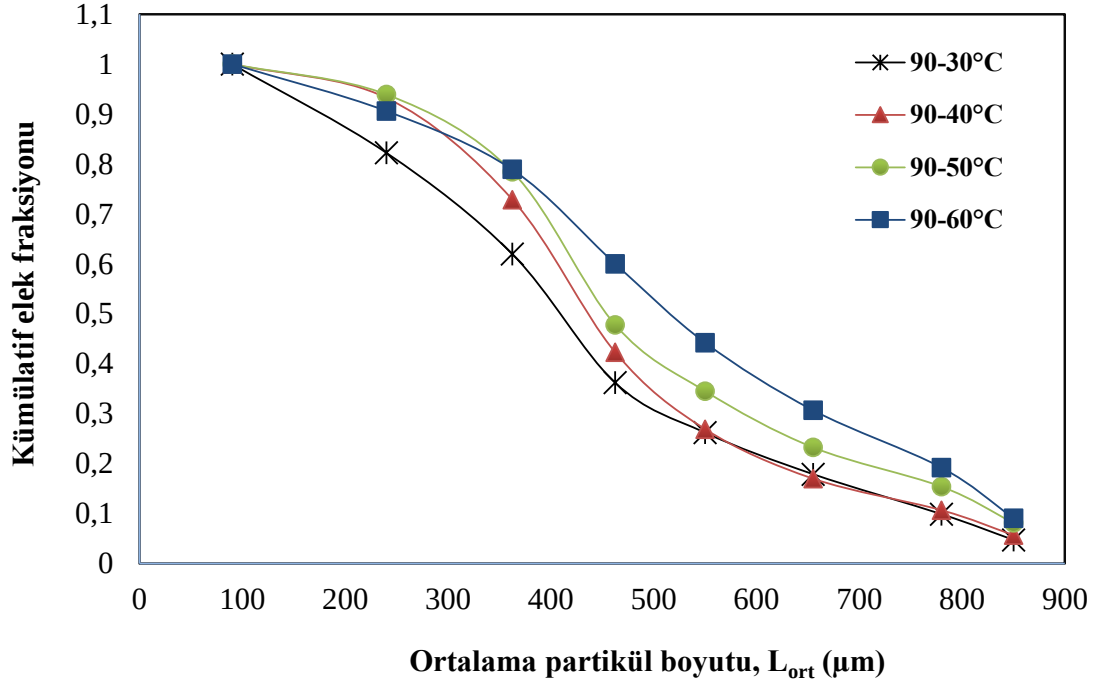


Şekil 4.5. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 40 mL/dk **(b)** 60 mL/dk **(c)** 80 mL/dk **(d)** 100 mL/dk (T:90-60 °C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 μ m, Büyütme:25X)

4.1.1.4. Borik asit kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde, nükleasyonu ve kristal büyümesini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de CMSMPR sisteminde çözeltinin sahip olduğu aşırı doygunluktur. Çünkü, iki sıcaklık arasındaki fark ile elde edilen aşırı doygunluk ile nükleasyon ve kristal büyümesi prosesleri gerçekleşmektedir (Mersmann ve ark., 2001). CMSMPR tipi kristalizörde, 250 rpm karıştırma hızı, 80 mL/dk besleme debisi, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 90-30°C, 90-40°C, 90-40°C ve 90-60°C verilen aşırı doygunluk koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.6'da, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere, aşırı doygunluk miktarı arttıkça oluşan nüklei sayısının artışına bağlı olarak borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı düşmüştür. Ayrıca borik asitin metastabil bölge aralığı çok dar olduğundan, verilen yüksek aşırı doygunluklarda ikincil

nükleasyondan dolayı kristallerin partikül boyut dağılımında düşüş olduğu düşünülmektedir. Çünkü, aşırı doymun çözelti ortamında, ikincil nükleasyon ile yeni nüklelerin oluşumu ve kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daralttığı için nükleasyonun daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır.

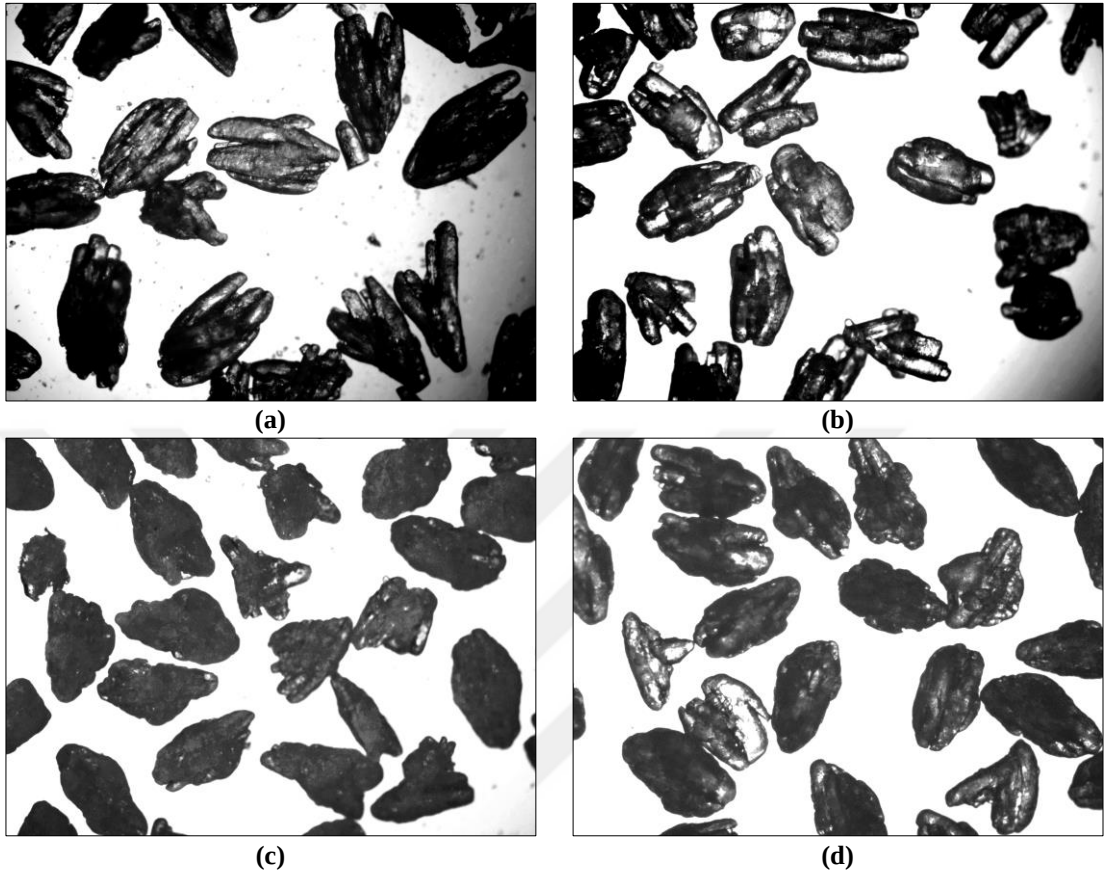


Şekil 4.6. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (250 rpm, 3τ :180 dk, Q :80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.7’de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, çözeltiliye verilen farklı aşırı doymunluklarda elde edilen borik asit kristallerinin hemen hemen aynı habite sahip oldukları görülmüştür. Fakat mikroskop görüntülerindeki en ilginç sonuç ise 90-60°C aşırı doymunlukta elde edilen borik asit kristallerinin daha düzgün habite sahip olmasıdır. Zira 90-60°C verilen aşırı doymunlukta her ne kadar düşük olsa da, bu koşulda elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca diğer aşırı doymunluklara nazaran, endüstriyel üretimde arzu edilen düzgün bir habite sahip borik asit kristallerinin bu aşırı doymunlukta elde edildiği söylenebilir. Borik asit kristalizasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, saf ortamda bütün aşırı doymunluklarda borik asit kristallerinin dentritik olarak büyüdüğü belirtilmiştir (Sayan, 1995).

Sayan (1995) tarafından saf ortamda yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlarda, borik asit kristallerinin nükle kademesinden sonra, tamamen dentritik ve geliş güzel

büyüdüğü ve oluşan kristallerin şekilsiz ve ikincil nükleasyona imkan verebilecek bir yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 90-30°C **(b)** 90-40°C **(c)** 90-50°C **(d)** 90-60°C (250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 μ m, Büyütme:25X)

4.1.2. Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin safsızlıklar/katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi

Kristalizasyon prosesinde, nükleasyonu, kristal büyümesini ve habitini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de safsızlık/katkı çeşidi ve konsantrasyonu olup kristalizasyon üzerinde çok çeşitli etkileri vardır. Bir kristalizasyon sistemde safsızlık/katkı maddelerinin varlığı, kristal ürünlerin büyümesini, şeklini, boyutunu ve saflığını doğrudan etkilemektedir. Özellikle, kristal-çözelti arayüzeyinde adsorplanmış tabakanın karakteristiklerini değiştirmek suretiyle büyüme ünitelerinin yüzey ile

birleşmeleri kontrol edebilir. Bazı safsızlıklar da kristalin belirli yüzeylerine adsorplanarak o yüzeyi bloke edebilir ve yüzeydeki iki-boyutlu büyüme tabakalarının hareketini engelleyebilir. Kafes yapıları mevcut kristalle benzer olan kristaller, kimyasal bir etkileşim ile kristallerin değişik yüzeylerinin enerjilerini değiştirebilirler (Botsaris ve ark., 1972; Mullin, 1972a; Nyvlt ve Ulrich, 1995; Kubota, 2001)

Borik asit kristalizasyonu ile ilgili yürütülen çalışmalarda; anyonik, katyonik ve noniyonik yapıdaki polielektrolitler (Sayan, 1995) ve $MgSO_4$ ve $Ca(OH)_2$ safsızlıkları (Karakaya, 1990) varlığında, MSMR tipi kristalizörde üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı ve habitinin polielektrolit/safsızlık cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olarak oldukça önemli değişiklikler gösterdiği belirlenmiştir.

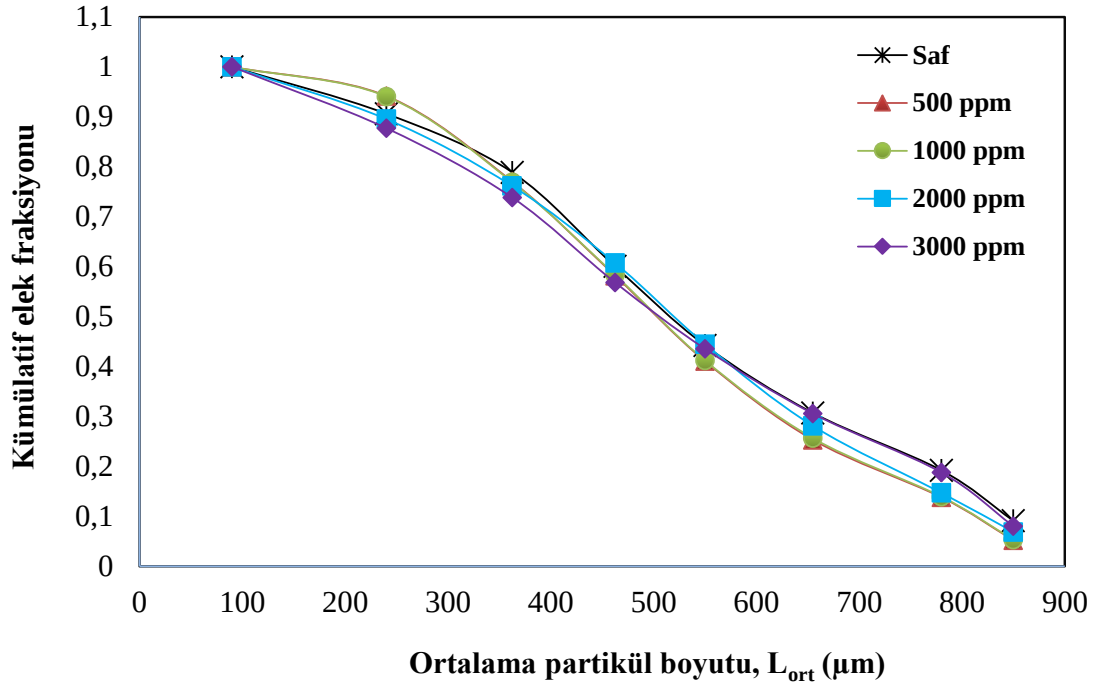
Bu değerlendirmeler esas alınarak, bu çalışma kapsamında borik asitin kristalizasyonuna etkileri incelenmek üzere, $CaSO_4.2H_2O$, $MgSO_4$ safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkıları ile çalışılmıştır. Borik asitin CMSMR tipi kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen $CaSO_4.2H_2O$, $MgSO_4$ safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO katkılarının konsantrasyonlarının çalışma aralıkları ise, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde uygulanan kristalizasyon değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

Borik asitin kristalizasyon mekanizmasının, safsızlık/katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini belirlemek için, öncelikle saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi zorunludur. Borik asitin safsızlıklar/katkılar varlığında yürütülen kristalizasyon çalışmaları, saf ortamdaki kristalizasyonun optimum parametreleri olan 250 rpm karıştırma hızı, 90-60°C verilen aşırı doymunluk, 80 mL/dk besleme debisi ve 180 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında gerçekleştirilmiştir. CMSMR sisteminde $CaSO_4.2H_2O$, $MgSO_4$ safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.2.1. Borik asit kristalizasyonuna kalsiyum sülfat dihidrat ($CaSO_4.2H_2O$) safsızlığının etkisi

Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde uygulanan kristalizasyon sisteminde, borik asit çözeltisindeki $CaSO_4.2H_2O$ konsantrasyonu maksimum 3000 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, borik asit

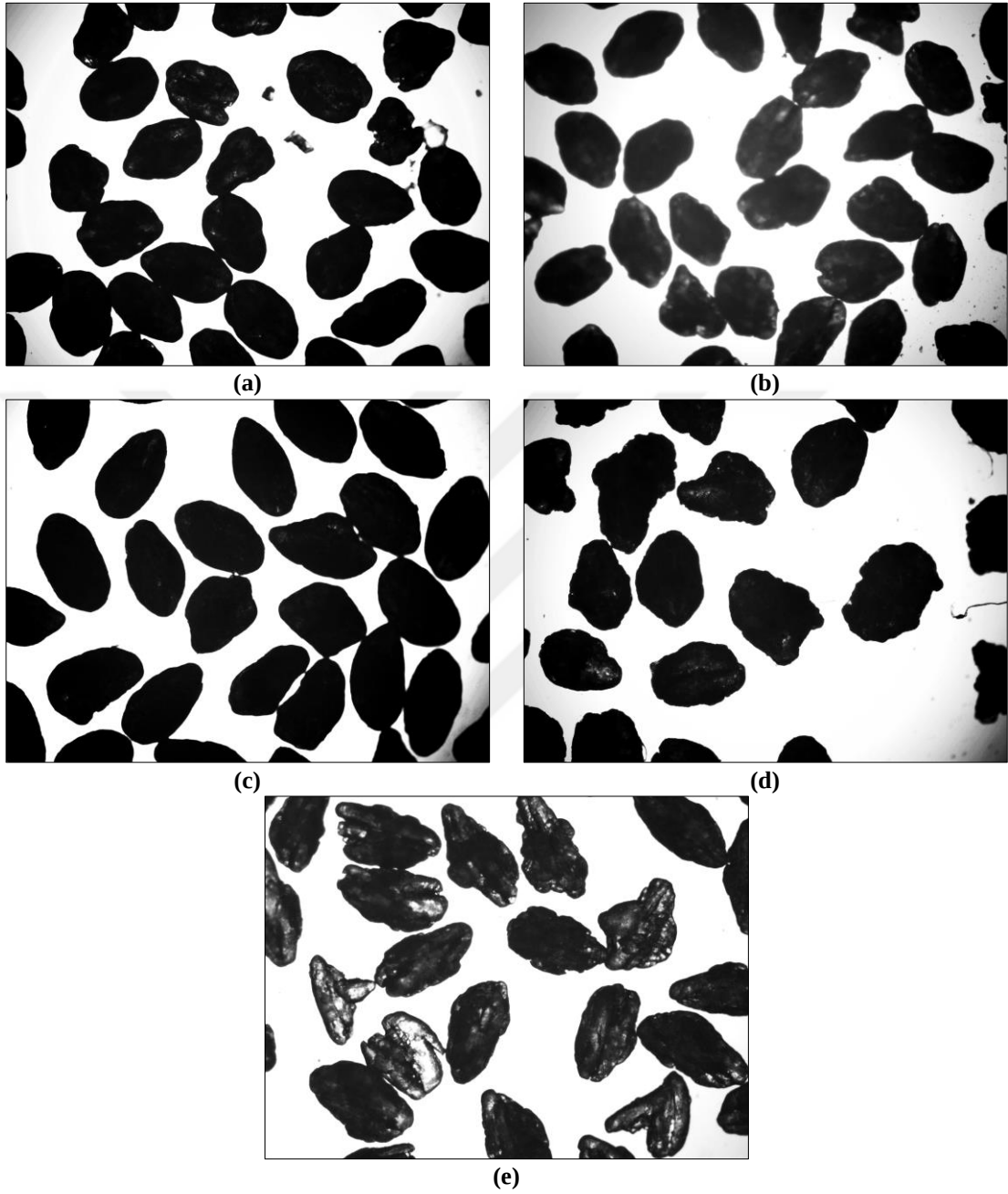
çözeltisine ilave edilen 500-3000 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.8'de, mikroskop görüntüleri ise 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. CMSMPR tipi kristalizörde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun artışına bağlı olarak önemli bir değişiklik bulunmamaktadır. Ancak, Şekil 4.9'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, saf ortama nazaran $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından daha düzgün bir yapıya doğru eğilim gösterdiği görülmüştür. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntülerinde, (-600+500) µm partikül boyutuna sahip kristallerin diğer partikül boyutuna sahip kristallere nazaran daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmüştür. Ancak önemli olan, (-850+180) µm partikül boyut aralığındaki bütün borik asit kristallerinin düzgün bir habite sahip olmasıdır. Çünkü, 500 µm'den küçük partikül boyutuna sahip borik asit kristalleri incelendiğinde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, kristal büyüme safhasında görülen dentritik büyümenin azaldığı ve söz konusu kristallerin çubuksu bir görünüm aldıkları görülmüştür. Bununla birlikte, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığının en yüksek konsantrasyonu

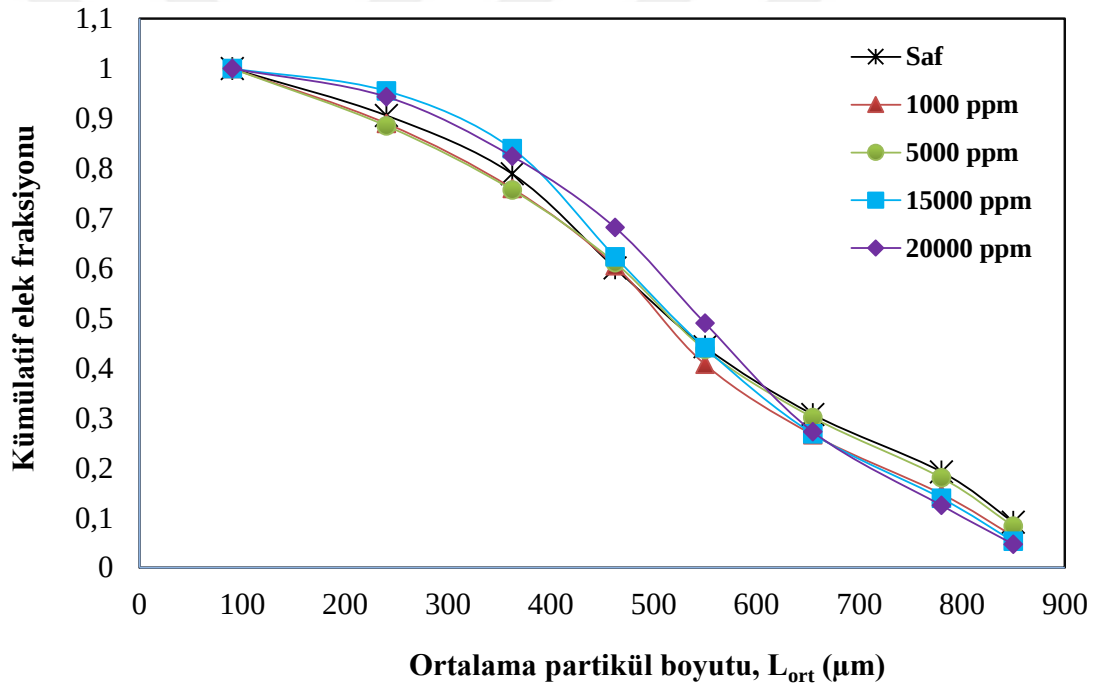
varlığında elde edilen borik asit kristallerinin yeniden dentritik olarak büyüdüğü görülmüştür (Şekil EK-1.2-1.5).



Şekil 4.9. CMSMPR tipi kristalizörde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 500 ppm **(b)** 1000 ppm **(c)** 2000 ppm **(d)** 3000 ppm **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -600+500 µm, Büyütme:25X)

4.1.2.2. Borik asit kristalizasyonuna magnezyum sülfat ($MgSO_4$) safsızlığının etkisi

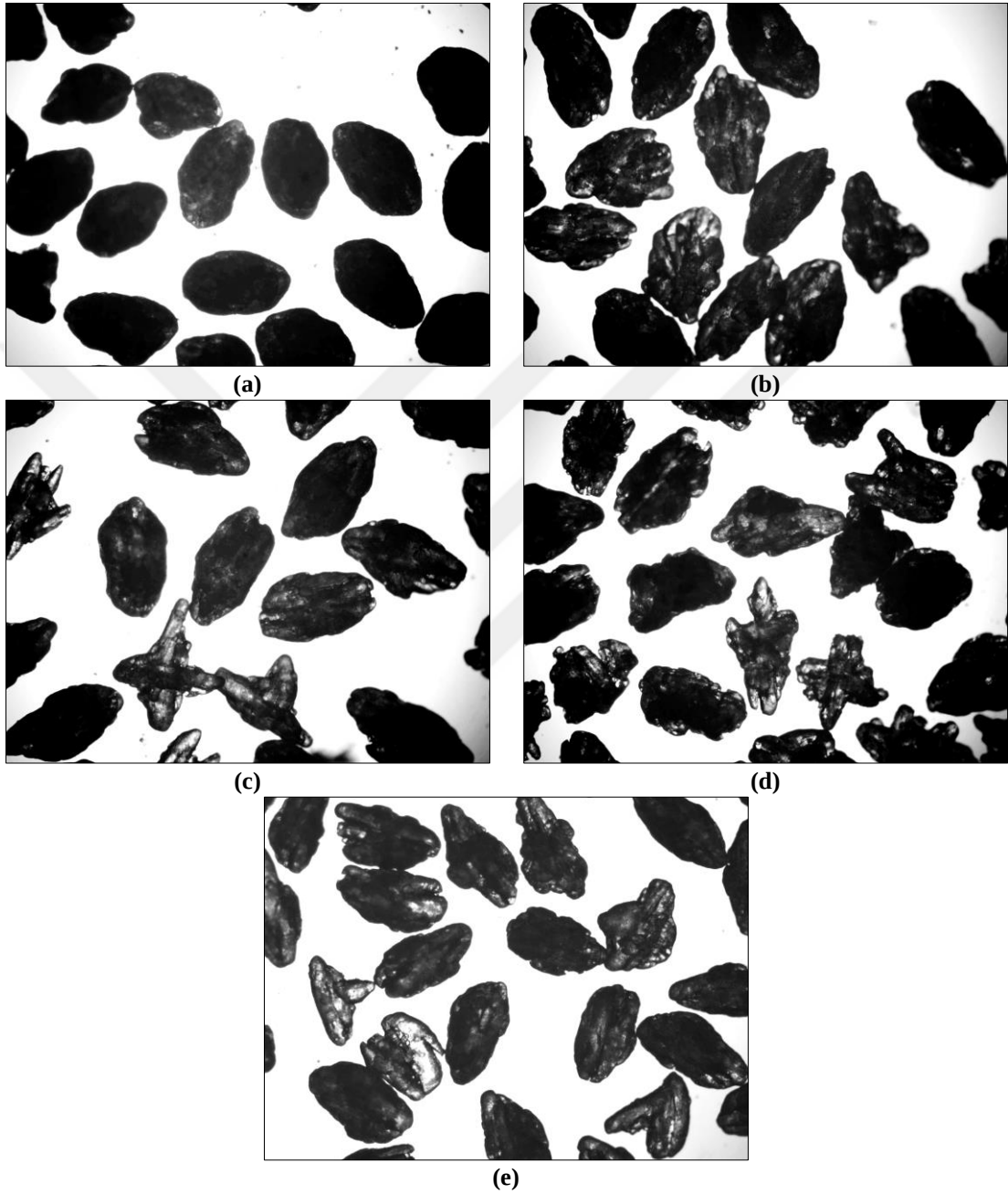
Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde uygulanan kristalizasyon sisteminde, borik asit çözeltisindeki $MgSO_4$ safsızlığının konsantrasyonu maksimum 23000 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, borik asit çözeltisine ilave edilen 1000-20000 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda $MgSO_4$ safsızlığı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.10'da, mikroskop görüntüleri ise 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere, 15000 ve 20000 ppm $MgSO_4$ safsızlığı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, saf ve diğer safsızlık konsantrasyonlarına göre daha yüksektir.



Şekil 4.10. CMSMPR tipi kristalizörde, $MgSO_4$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.11'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 15000 ve 20000 ppm $MgSO_4$ safsızlığı varlığında elde edilen borik asit kristallerinde dentritik büyümenin arttığı buna karşın 1000 ve 5000 ppm $MgSO_4$ safsızlığı varlığında elde edilen 500 μm 'den büyük partikül boyutuna sahip borik asit kristallerinde ise dentritik büyümenin bastırıldığı görülmüştür. Sonuç olarak, $MgSO_4$ safsızlığı varlığında elde edilen 500 μm 'den küçük partikül boyutuna sahip borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri incelendiğinde,

MgSO₄ konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, kristallerde görülen dentritik büyümenin arttığı ve söz konusu kristallerin çubuksu bir görünüm aldıkları görülmektedir (Şekil EK-1.6-1.9).



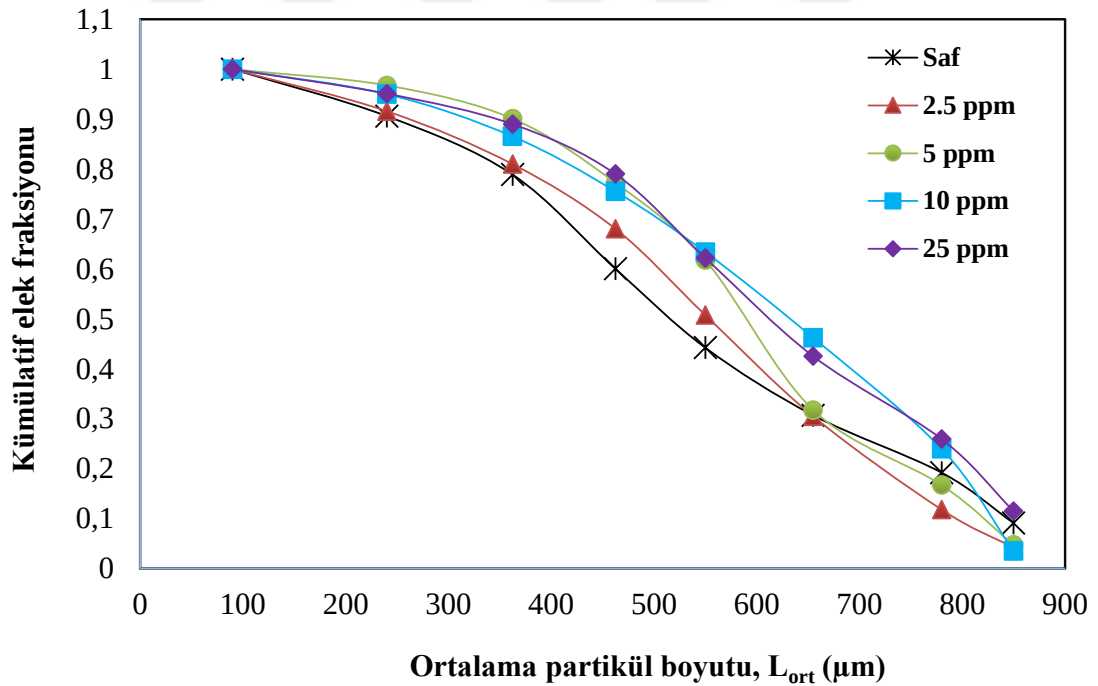
Şekil 4.11. CMSMPR tipi kristalizörde, MgSO₄ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 1000 ppm **(b)** 5000 ppm **(c)** 15000 ppm **(d)** 20000 ppm **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 µm, Büyütme:25X)

Karakaya (1990) tarafından borik asit kristalizasyonuna safsızlıkların etkisinin incelendiği çalışmada, 500-5000 ppm MgSO₄ safsızlığı varlığında elde edilen (-600+500)

μm partikül boyutuna sahip kristaller mikroskop altında incelendiğinde dentritik yapıda büyümenin bastırıldığı belirtilmektedir. Söz konusu çalışmada elde edilen sonuçların, bu doktora tezi kapsamında kristalizasyon prosesi ile 1000-5000 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait sonuçları teyit ettiği görülmüştür.

4.1.2.3. Borik asit kristalizasyonuna anyonik poliakrilamid (APAM) katkısının etkisi

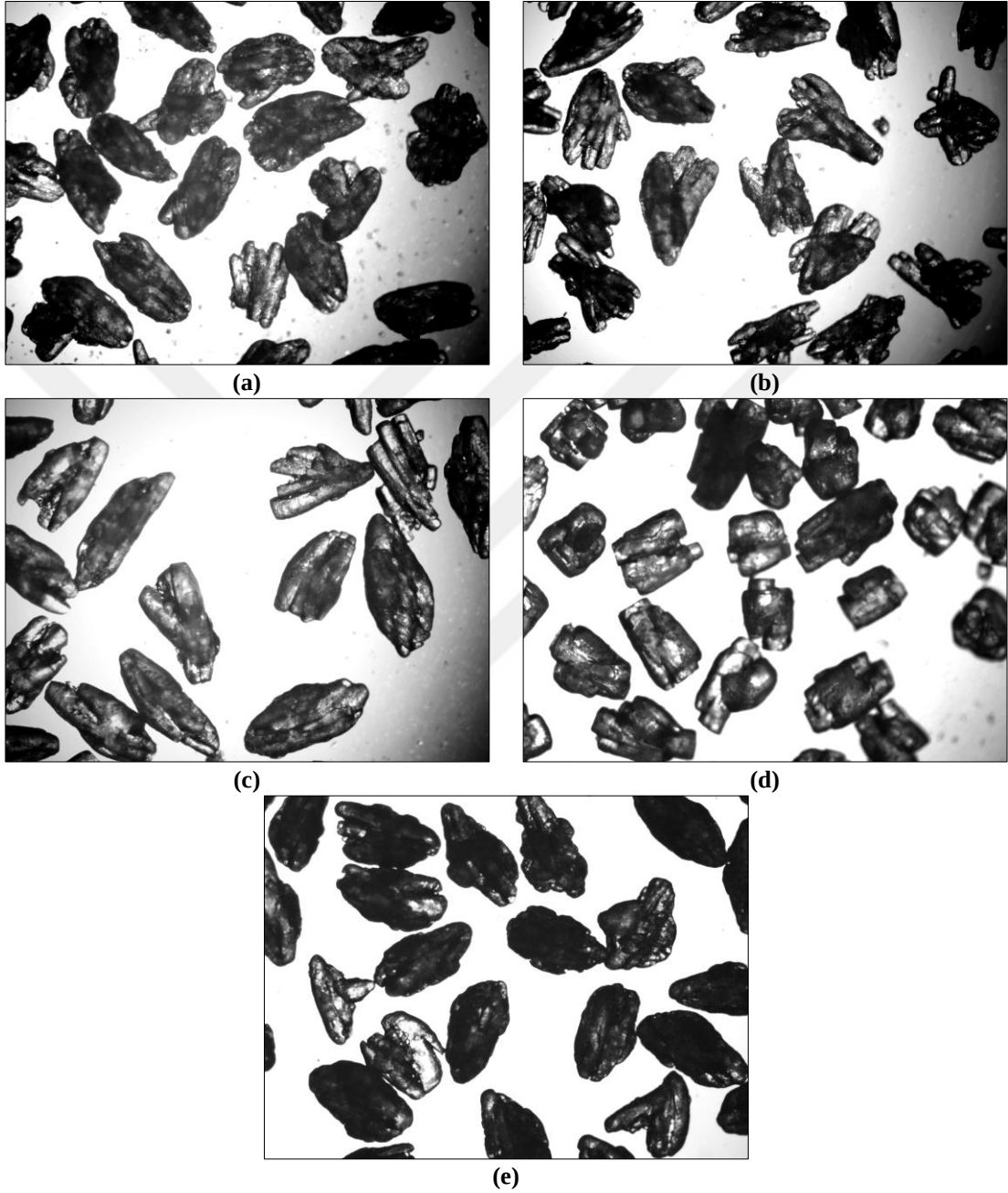
Bir polielektrolit olan APAM, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde, borik asit üretiminde flokülant olarak kullanılmakta olup uygulanan kristalizasyon sisteminde, borik asit çözeltisindeki konsantrasyonu yaklaşık olarak 11 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, borik asit çözeltisine ilave edilen 2.5-25 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda APAM katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.12'de, mikroskop görüntüleri ise 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.12'de görüldüğü üzere, APAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, APAM konsantrasyonun artması ile beraber artan

bir eğilim göstermiştir. Zira, APAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin %90'ı 300 μm üzerinde iken saf koşullarda elde edilen bu kristallerin %80'i ancak 300 μm üzerindedir.



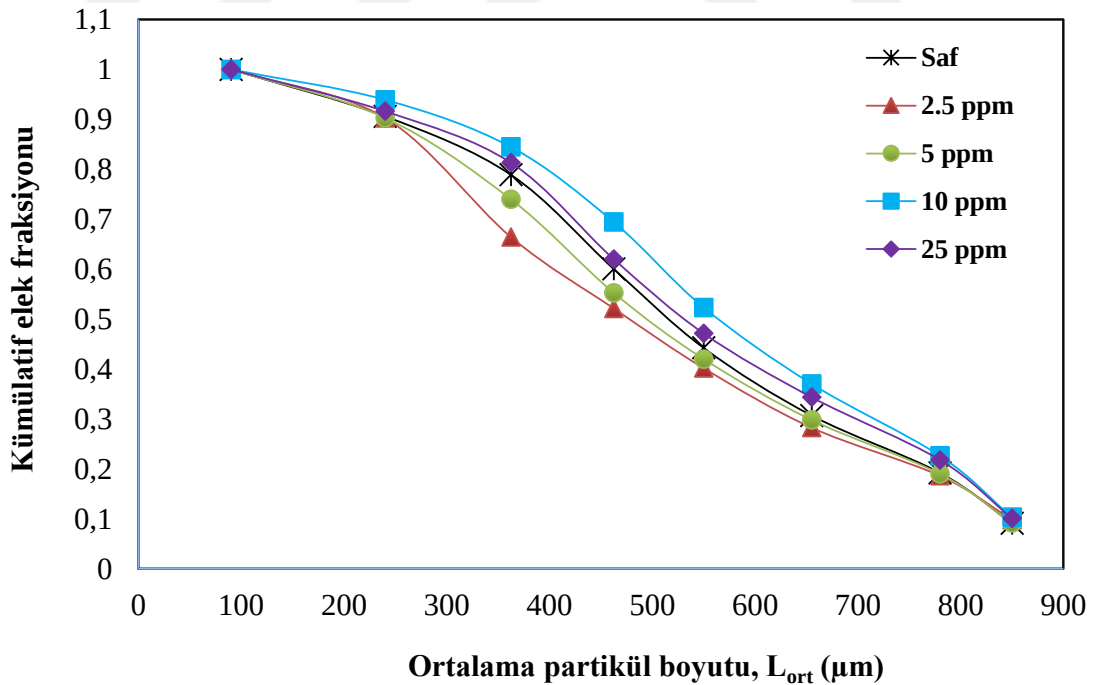
Şekil 4.13. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 2.5 ppm (b) 5 ppm (c) 10 ppm (d) 25 ppm (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 μm , Büyütme:25X)

Şekil 4.13'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, APAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin bozuk ve çubuksu bir habite sahip olduğu

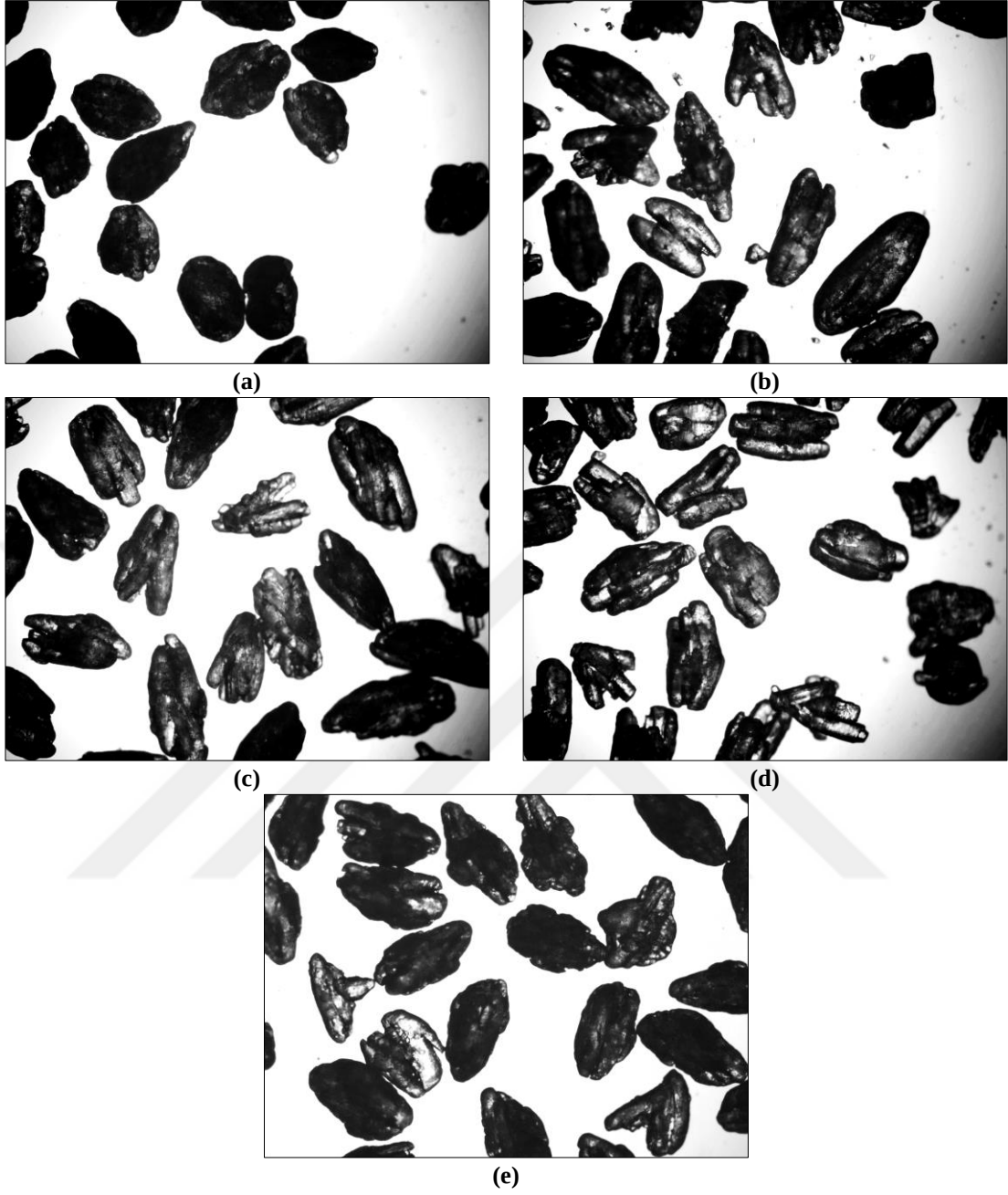
ve dentritik olarak büyüdüğü görülmüştür. APAM katkısı varlığında konsantrasyonun artışına bağlı olarak, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında görülen artışın, bozuk ve çubuksu bir habite sahip 500 μm 'den küçük partikül boyutundaki kristallerin, geçmesi gereken eleklerden geçmemesi sonucu meydana geldiği düşünülmektedir (Şekil EK-1.14-1.17).

4.1.2.4. Borik asit kristalizasyonuna noniyonik poliakrilamid (NPAM) katkısının etkisi

Bir polielektrolit olan NPAM, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde, borik asit üretiminde flokülant olarak kullanılmakta olup uygulanan kristalizasyon sisteminde, borik asit çözeltisindeki konsantrasyonu yaklaşık olarak 11 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, borik asit çözeltisine ilave edilen 2.5-25 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda NPAM katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.14'te, mikroskop görüntüleri ise 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



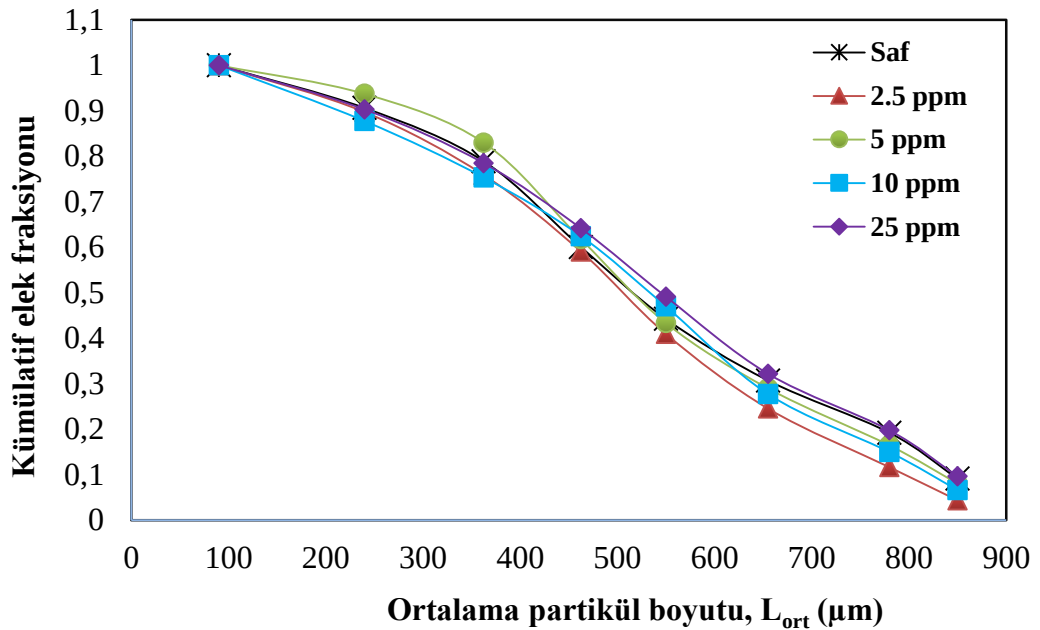
Şekil 4.15. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 2.5 ppm **(b)** 5 ppm **(c)** 10 ppm **(d)** 25 ppm **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 µm, Büyütme:25X)

Şekil 4.14'te görüldüğü üzere, NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, NPAM konsantrasyonunun artışıyla bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir. Ancak, 2.5 ve 5 ppm NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında bu durumun söz konusu olmadığı görülmüştür. Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %80'i 300 µm üzerinde iken 2.5 ppm NPAM katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin ancak %70'i 300 µm

üzerindedir. Şekil 4.15'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin bozuk ve çubuksu bir habite sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinde görülen dentritik büyümenin, APAM katkısı varlığında elde edilen kristallerde görülen dentritik büyümeye nazaran daha az olduğu görülmüştür. Bu durumda partikül boyut dağılımı büyük ancak bozuk habit'e sahip borik asit kristalleri elde edilmiştir. Ayrıca, NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntülerinde, düşük partikül boyutlarından itibaren görülmeye başlayan ve tane boyutunun artması ile birlikte artan bir dentritik büyüme ve ikizlenme eğilimine rastlanmıştır (Şekil EK-1.18-1.21). Zachariasen (1954) tarafından yapılan çalışma, büyüyen borik asit kristallerinin hegzagonal görünümlü ve genellikle ikizlenme eğiliminde olduklarına işaret etmektedir.

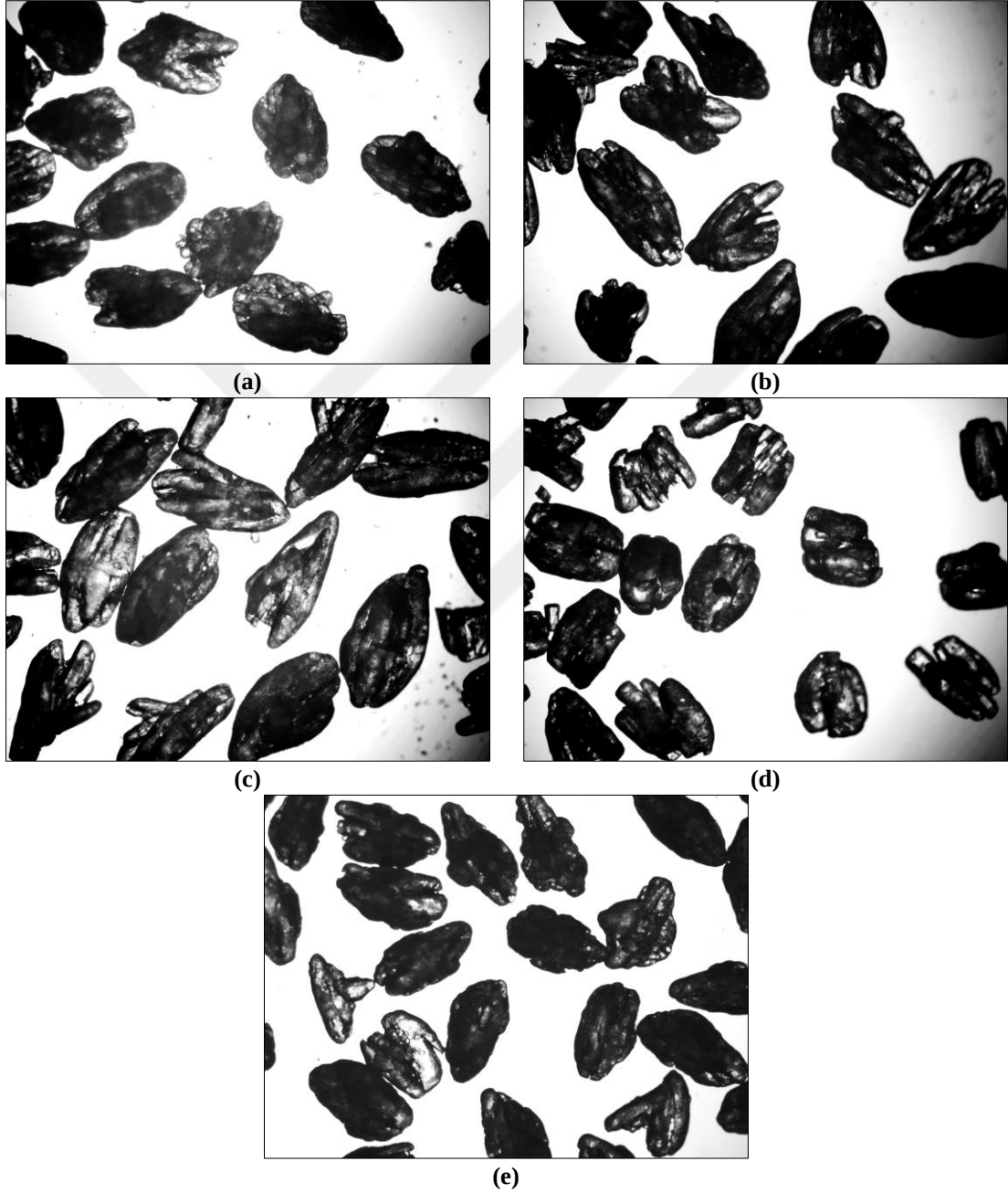
4.1.2.5. Borik asit kristalizasyonuna polietilen oksit (PEO) katkısının etkisi

Bir polielektrolit olan PEO, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde, borik asit üretiminde flokülant olarak kullanılmakta olup uygulanan kristalizasyon sisteminde, borik asit çözeltisindeki konsantrasyonu yaklaşık olarak 10 ppm'dir.



Şekil 4.16. CMSMPR tipi kristalizörde, PEO katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Bu konsantrasyon esas alınarak, borik asit çözeltisine ilave edilen 2.5-25 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda PEO katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.16'da, mikroskop görüntüleri ise 4.17'de verilmiştir.

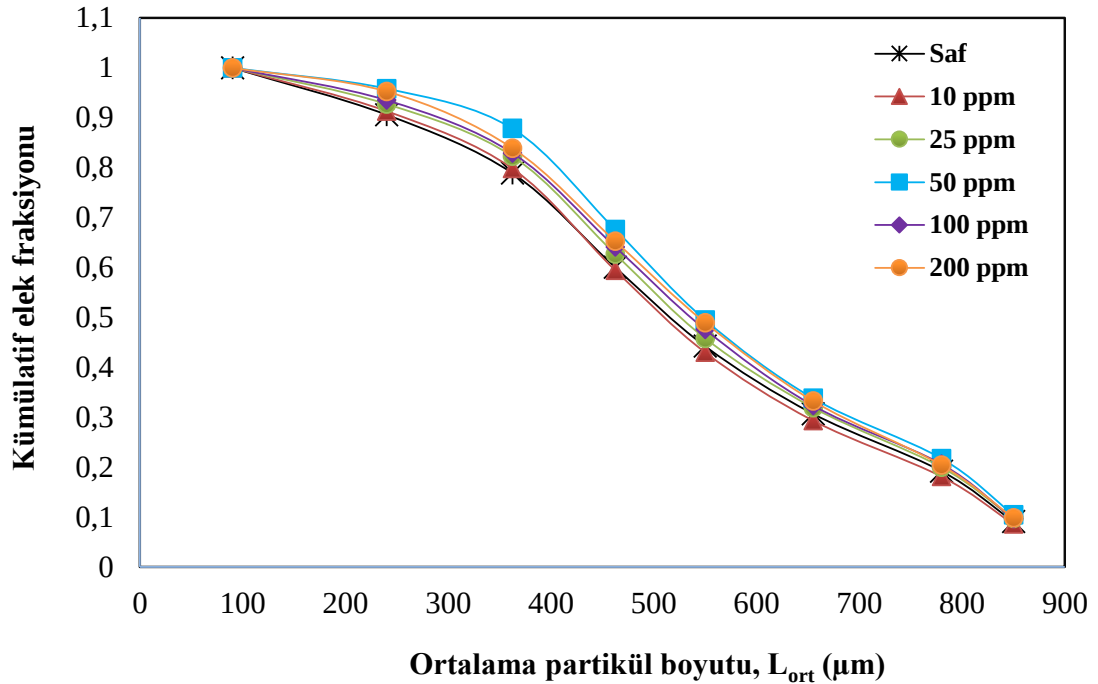


Şekil 4.17. CMSMPR tipi kristalizörde, PEO katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 2.5 ppm **(b)** 5 ppm **(c)** 10 ppm **(d)** 25 ppm **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 µm, Büyütme:25X)

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, PEO katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, PEO konsantrasyonunun artışına bağlı olarak önemli bir değişim göstermemiştir. Ancak saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %80'i 300 μm üzerinde iken 5 ppm PEO katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin ise %90'ı 300 μm üzerindedir. Şekil 4.17'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 5 ppm PEO katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin bozuk bir habite sahip olduğu ve dentritik olarak büyüdüğü görülmüştür. Bu konsantrasyonda, partikül boyut dağılımı büyük ancak bozuk habite sahip kristaller elde edilmiştir. Çözeltiye ilave edilen 10 ppm PEO katkısı varlığında elde edilen kristallerinin ise çubuksu bir habite sahip olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, PEO katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımının düşmesine de bu sonucun neden olduğu düşünülmektedir.

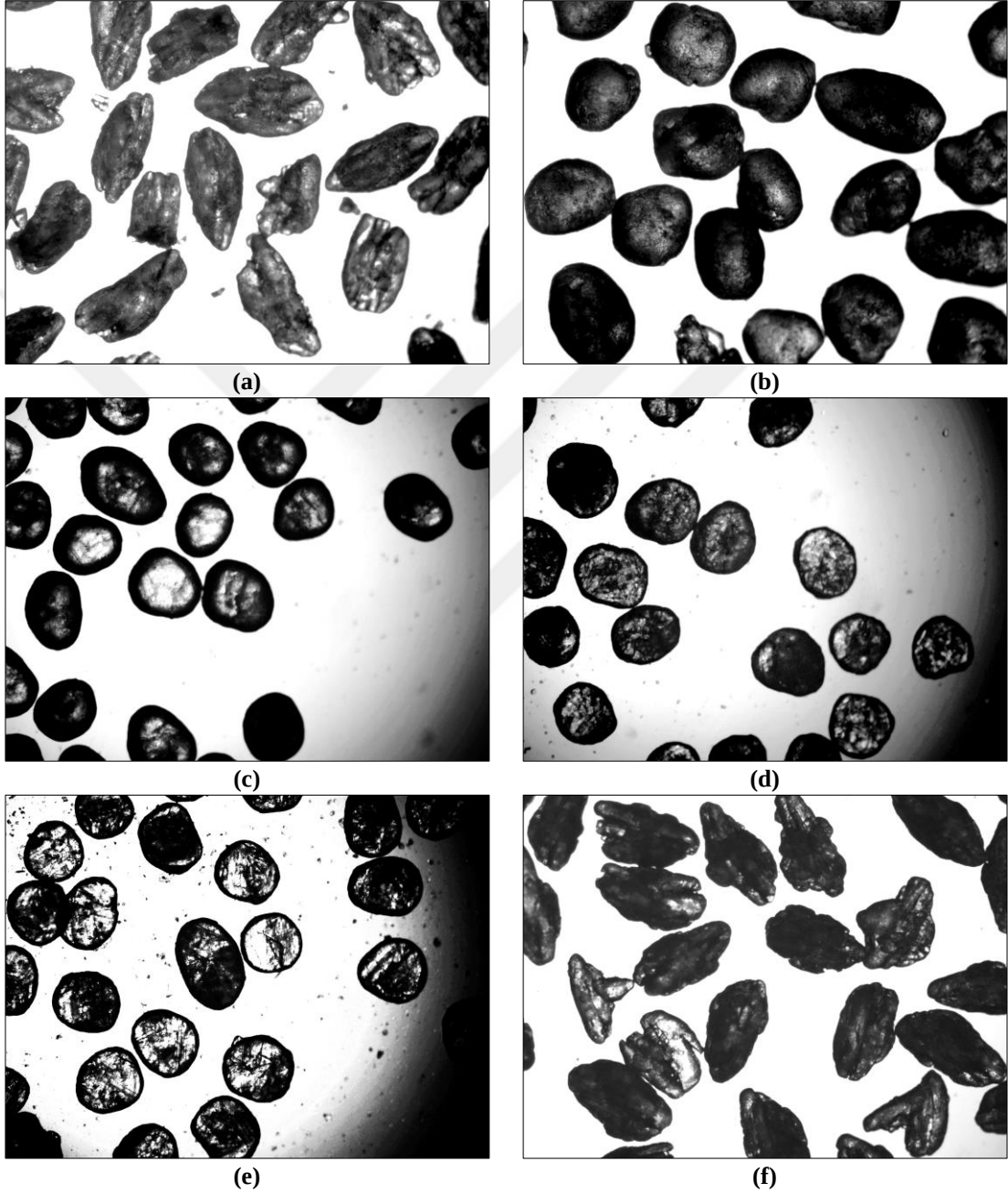
4.1.2.6. Borik asit kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen KM1 katkısı, borik asitin kristalizasyon mekanizmasını nasıl etkilediğini belirlemek için kullanılmıştır.



Şekil 4.18. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı ($T:90-60^{\circ}\text{C}$, 250 rpm, $3\tau:180$ dk, $Q:80$ mL/dk, $V_{\text{CMSMPR}}:5\text{L}$)

Bu amaçla, borik asit çözeltisine ilave edilen 10-200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM1 katkısı varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.18'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 10 ppm **(b)** 25 ppm **(c)** 50 ppm **(d)** 100 ppm **(e)** 200 ppm **(f)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 μm, Büyütme:25X)

Şekil 4.18'de görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM1 konsantrasyonunun artışıyla birlikte artan bir eğilim göstermiştir. Borik asit kristallerine ait en yüksek partikül boyut dağılımı ise 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilmiştir. Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %80'i 300 µm üzerinde iken 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin ise %90'ı 300 µm üzerindedir. Şekil 4.19'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin düzgün ve küresel bir habite sahip olduğu ve bu kristallerde dentritik büyümenin ise olmadığı görülmektedir. Kristalizasyon proseslerinde ortamda bulunan katkı maddeleri, kristalin belirli kristalografik yüzeylerini etkilemek suretiyle şeklini değiştirebilir veya kristalin büyüme hızını yavaşlatması sonucu kristalde meydana gelen dentritik büyümenin önüne geçebilir (Myerson, 1993b; Sangwal, 1996; Kubota, 2001; Mullin, 2001). Bu değerlendirme esas alındığında, kristalizasyon prosesinde, KM1 katkısı varlığında borik asit kristallerinde meydana gelen dentritik büyümenin önüne geçildiği söylenebilir. Ayrıca, diğer katkılara nazaran KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin, partikül boyut dağılımının daha büyük ve habitinin ise daha düzgün olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, borik asit kristallerinin hem partikül boyut dağılımında hem de habitinde görülen en büyük değişim, 50 ppm KM1 konsantrasyonunda olmuştur. 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı ve mikroskop görüntülerinin oldukça ilginç olduğunu söylemek mümkündür. Zira, endüstriyel olarak arzu edilen, homojen, düzgün, dentritik olarak büyümeyen ve büyük partikül boyut dağılımına sahip borik asit kristalleri 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilmiştir.

4.1.3. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden üretilen borik asitin sürekli kristalizasyon prosesi

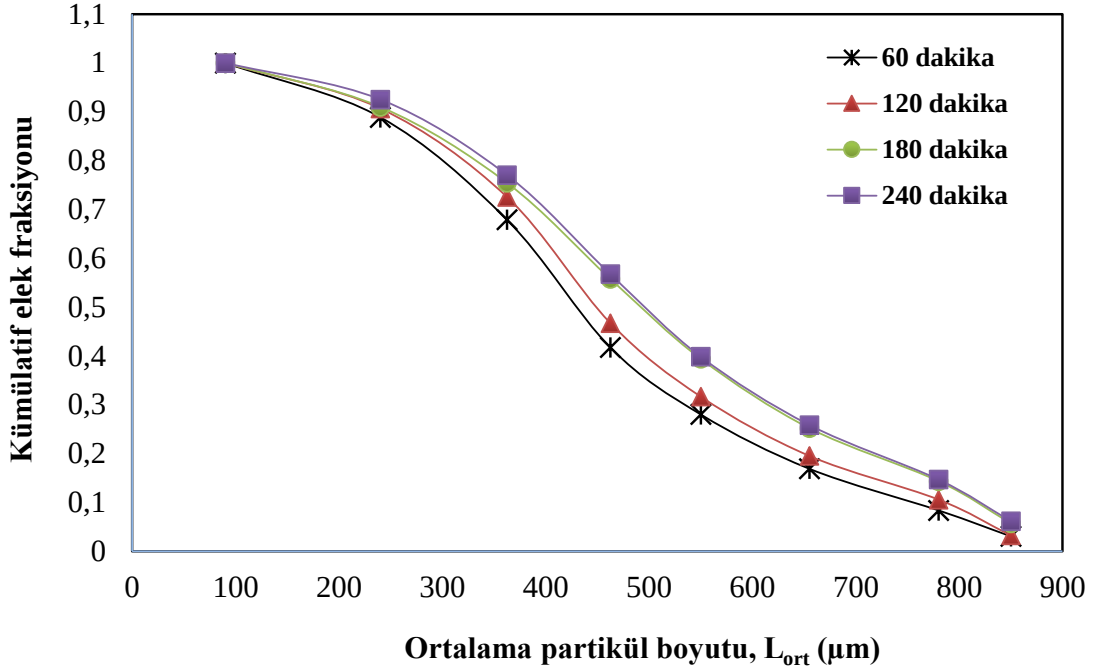
Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen, (-75 µm) partikül boyutundaki öğütülmüş kolemanit cevherinin sülfürik asit çözeltisi (%96-98'lik) ile 88°C'de gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda üretilen ve üretim prosesi bölüm 3.4.1'de açıklanan borik asitin CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, borik asit çalışmalarının ilk bölümünde olduğu gibi saf ortam parametrelerinin, CMSMPR tipi kristalizörde yeniden optimizasyonu sağlanmıştır. Buradaki temel amaç, kristalizasyon prosesleri incelenmek üzere, Eti Maden işletmelerinden temin edilen borik asit kristalleri ile kolemanit cevherinden üretilen borik asit kristallerinin kristalizasyonuna etki eden parametrelerin sonuçlarının uyum içinde olup olmadığını tespit etmektir. Etkileri incelenen bu parametrelerin çalışma aralığı, borik asit çalışmalarının ilk bölümünde olduğu gibi, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinde uygulanan kristalizasyon değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Fabrika koşulları kullanılarak öğütülmüş kolemanit cevherinden sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda üretilen borik asitin, saf ortamda kristalizasyon prosesine etki eden parametreler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.3.1. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi

Fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR tipi kristalizör prosesinde yürütülen deneysel çalışmalarının ilk aşamasında, borik asit çalışmalarının ilk bölümünde olduğu gibi, partikül boyut dağılımının değişmediği kararlı hal şartlarına ulaşılması için gerekli olan kristalizörde kalma zamanı belirlenmiştir. Bu amaçla, 90°C’de doymuş saf borik asit çözeltileri 80 mL/dk besleme debisinde, 250 rpm çözelti karıştırma hızına ayarlanan CMSMPR tipi kristalizöre beslenerek 60°C’de kristallendirilmiştir. Bu durumda çözeltinin kristalizörde ortalama kalma zamanı, 5 litrelik aktif hacim dikkate alınarak 60 dakika olarak hesaplanmıştır. Kararlı hal şartlarının sağlandığı koşulu belirlemek üzere 60, 120, 180 ve 240 dakika kristalizörde kalma zamanlarında, CMSMPR tipi kristalizörden vakumla çekilen borik asit kristalleri süzildükten sonra 24 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur. Kurutulan borik asit kristallerinin, elek analizi sonucunda belirlenen partikül boyut dağılımı Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20’de görüldüğü üzere, kristalizörde kalma zamanının artışına bağlı olarak borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı da artış eğilimindedir. Ancak, 180 ve 240 dakika kristalizörde kalma zamanları sonucunda elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımlarının hemen hemen aynı olduğu yani kararlı hal şartlarına ulaşıldığı görülmektedir. Bu sebeple, fabrika koşullarında üretilen borik asitin saf ortamda ve katkılar varlığında yürütülen kristalizasyon çalışmalarında, kristalizörde kalma zamanı

180 dakika olarak seçilmiştir. Ayrıca, kristalizasyon prosesleri incelenmek üzere, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asit kristalleri ile kolemanit cevherinden üretilen borik asit kristallerinin, CMSMPR tipi kristalizörde kalma zamanı sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmektedir.

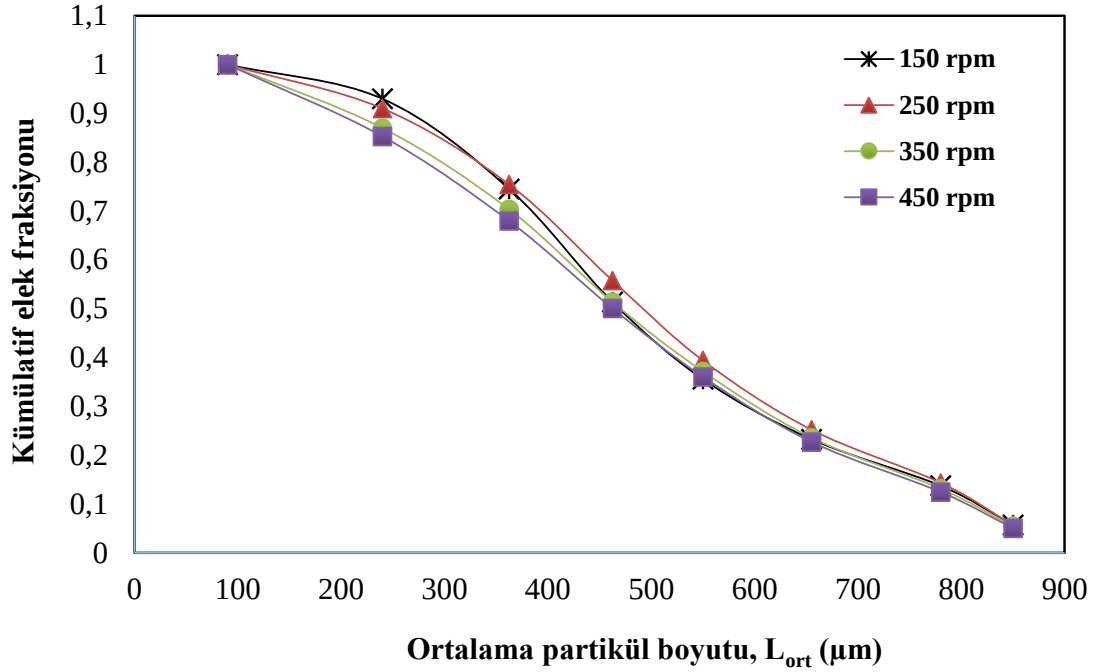


Şekil 4.20. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

4.1.3.2. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi

Borik asitin kristalizasyon prosesinde oldukça etkili parametrelerden biri olan karıştırma hızının önemli olmasının temel nedeni, önceki bölümde de belirtildiği üzere, borik asit kristalizasyonunda ikincil nükleasyonun etkin olmasıdır. Çünkü borik asit kristalleri dentritik yapıda büyümekte ve karıştırmanın etkisi ile dentritik yapıdaki çıkıntılar parçalanarak yeni bir kristale ana gövde olmaktadır. Dolayısıyla endüstriyel kristalizörlerde karşılaşılan ikincil nükleasyon sonucu oluşan kristaller, ürünün partikül boyut dağılımını düşürmektedir. Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR tipi kristalizörde, 90-60°C verilen aşırı doygunculuk, 80 mL/dakika besleme debisi, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 150-450 rpm karıştırma hızı koşullarında elde edilen borik

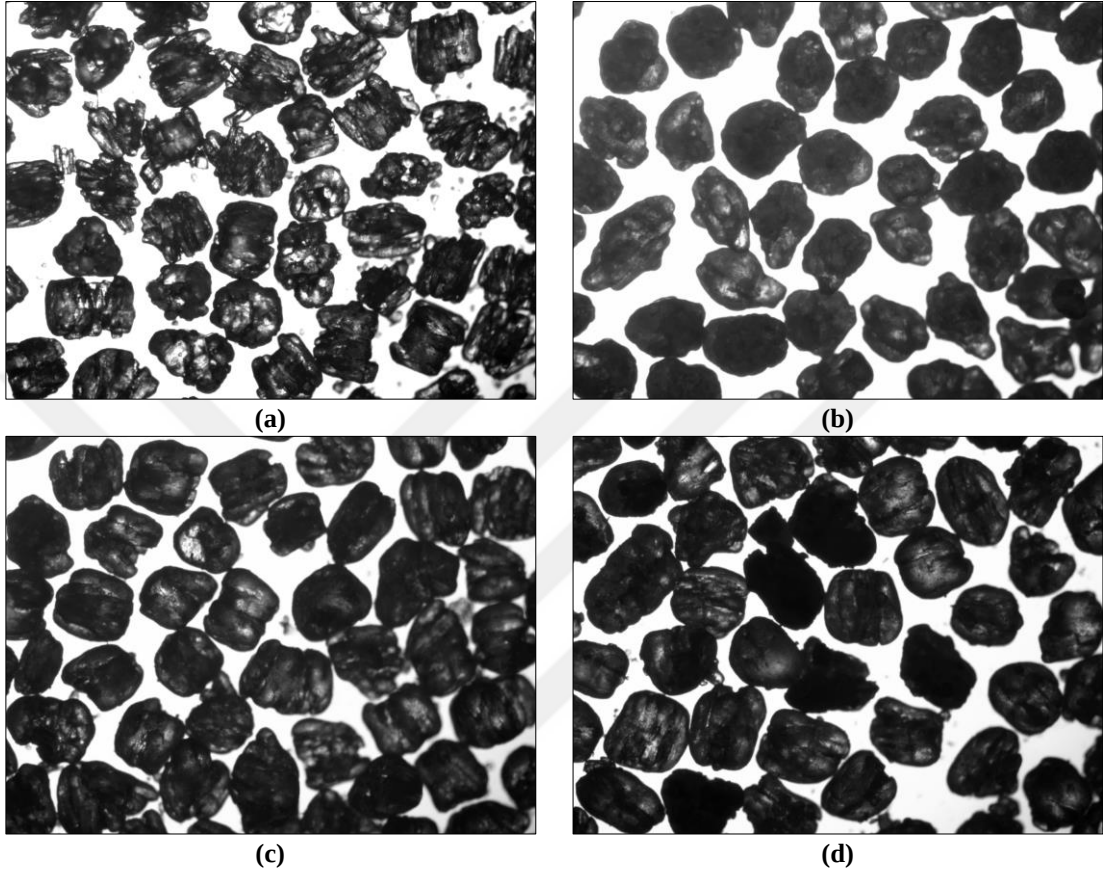
asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.21'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.21. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.21'de görüldüğü üzere, 250 rpm karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin %84'ü 300 µm üzerinde iken 450 rpm karıştırma hızında elde edilen bu kristallerin ancak %76'sı 300 µm üzerindedir. Bu davranışın muhtemel iki nedeni: düşük karıştırma hızlarında oluşan dentritik yapı karıştırma hızının etkisi ile kendini koruyarak daha büyük partikül boyutlu fakat bozuk habitli borik asit kristalleri oluşturması ya da yüksek karıştırma hızlarının etkisi ile dentritik yapıda oluşan borik asit kristalleri daha küçük nükleilere ayrılarak elde edilen partikül boyut dağılımını düşürmesi olabilir. Şekil 4.22'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, farklı karıştırma hızlarında elde edilen borik asit kristallerinin düzgün bir habite sahip olmadıkları görülmüştür (250 rpm hariç). Zira, 150 rpm karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin bozuk habit yapısına sahip olması bu yorumu destekler niteliktedir. 450 rpm karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin, 150 rpm karıştırma hızında elde edilen kristallere nazaran daha düzgün bir habite sahip oldukları görülmektedir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum karıştırma hızının 250 rpm olduğuna karar verilmiştir. Bu sonuç, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen

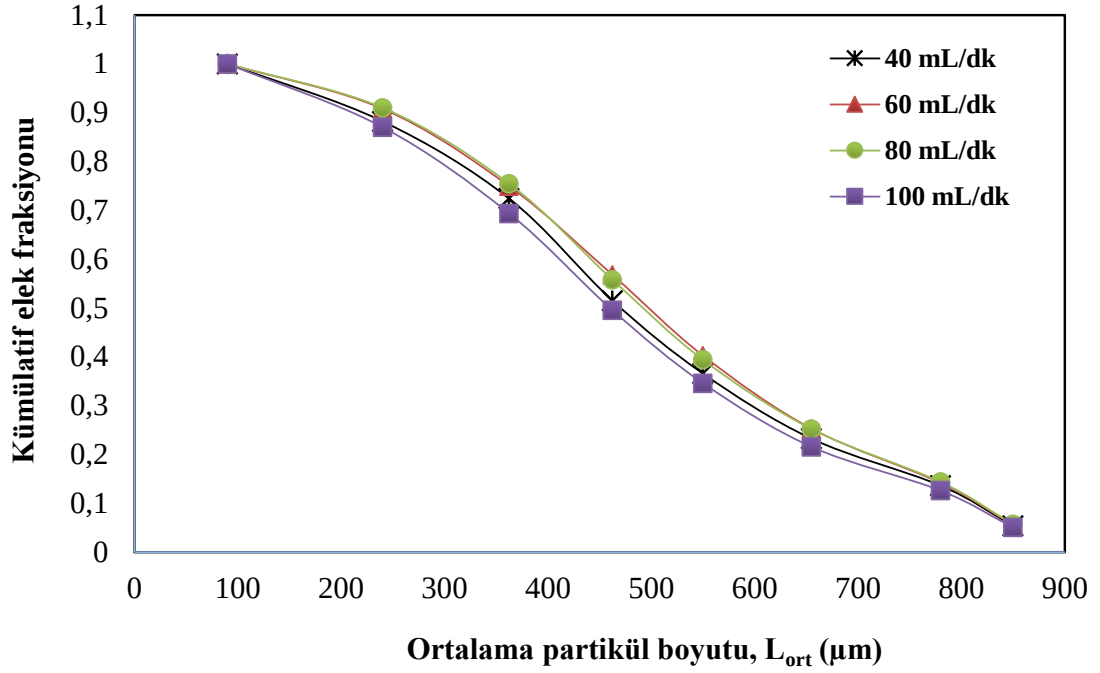
borik asit kristalleri ile kolemanit cevherinden üretilen borik asit kristallerinin kristalizasyonuna etki eden karıştırma hızı sonuçlarının uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.



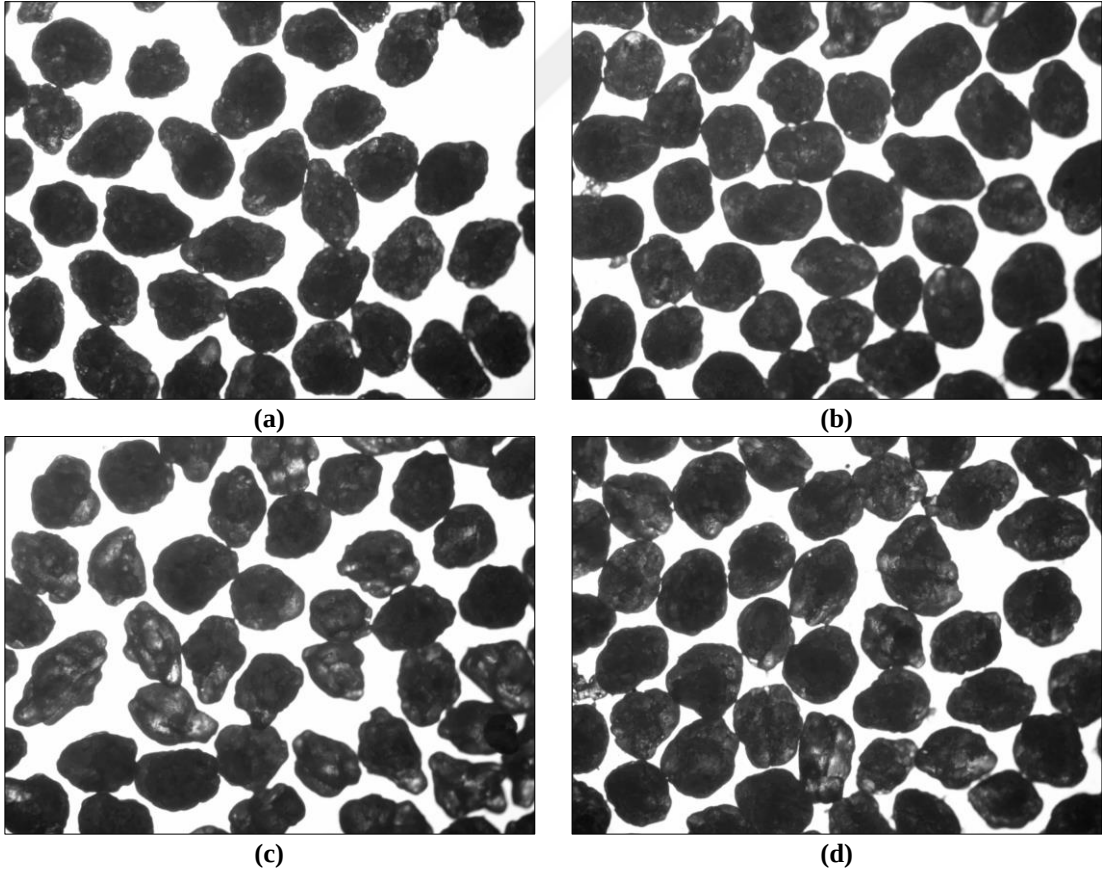
Şekil 4.22. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 150 rpm **(b)** 250 rpm **(c)** 350 rpm **(d)** 450 rpm (T:90-60°C, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 µm, Büyütme:32X)

4.1.3.3. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi

Borik asit kristalizasyonunda etkin diğer bir parametre ise çözeltinin besleme debisidir. Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR tipi kristalizörde, 250 rpm karıştırma hızı, 90-60°C verilen aşırı doygunluk, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 40-100 mL/dk çözelti besleme debisi koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.23'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.23. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, V_{CMSMPR} :5L)

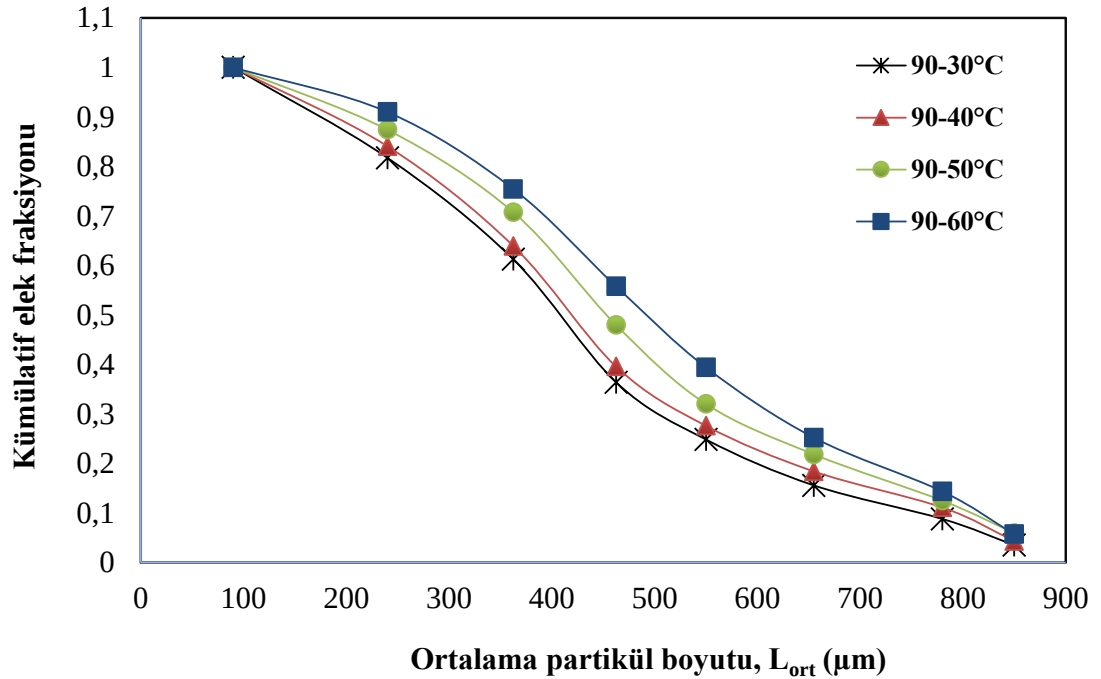


Şekil 4.24. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 40 mL/dk (b) 60 mL/dk (c) 80 mL/dk (d) 100 mL/dk (T:90-60 °C, 250 rpm, τ :180 dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -600+500 μm , Büyütme:32X)

Şekil 4.23'te görüldüğü üzere, 80 mL/dk besleme debisinde elde edilen borik asit kristallerinin %84'ü 300 μm üzerinde iken 100 mL/dk besleme debisinde elde edilen bu kristallerin ancak %78'i 300 μm üzerindedir. Bu sonucun muhtemel nedeni, beslenme debisinin artışına bağlı olarak kristalizörde kalma zamanı azalması neticesinde kristallerin büyüme için yeterli zamana sahip olmamaları olabilir. Şekil 4.24'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, farklı çözelti besleme debilerinde elde edilen borik asit kristallerinin habitinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bu değerlendirmeler, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asit kristalleri ile kolemanit cevherinden üretilen borik asit kristallerinin kristalizasyonuna etki eden besleme debisi sonuçlarının benzerlik içerisinde olduğunu ifade etmektedir.

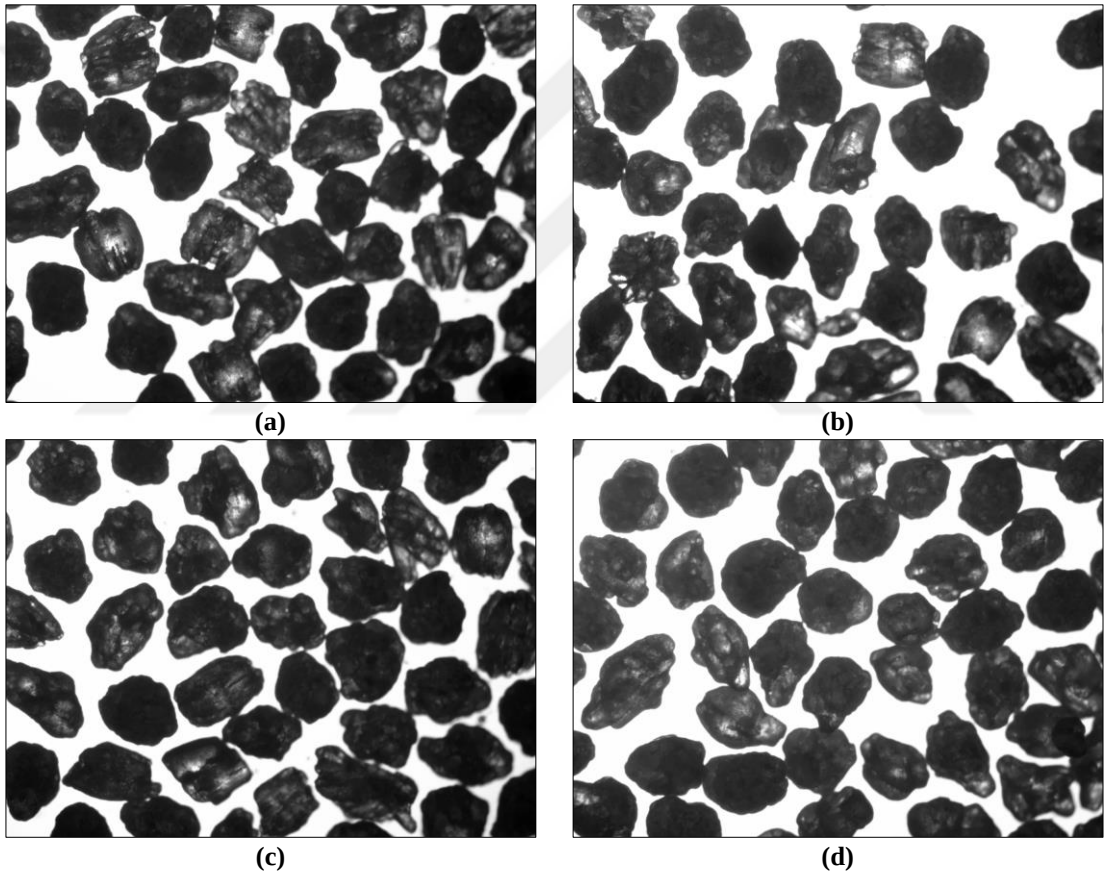
4.1.3.4. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde, nükleasyonu ve kristal büyümesini dolayısıyla partikül boyut dalımını ve kristal habitini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi CMSMPR sisteminde çözeltiye verilen aşırı doygunluktur.



Şekil 4.25. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doygunluklarda, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (250 rpm, τ :180 dk, Q :80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR tipi kristalizörde, 250 rpm karıştırma hızı, 80 mL/dk besleme debisi, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 90-30°C, 90-40°C, 90-40°C ve 90-60°C verilen aşırı doymunluk koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.25'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.25'te görüldüğü üzere, CMSMPR sisteminde çözeltiye verilen aşırı doymunluk arttıkça borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı düşmüştür. Ayrıca borik asitin metastabil bölge aralığı çok dar olduğundan artan aşırı doymunluk ile beraber ikincil nükleasyonun etkili hale geldiği dolayısıyla bunun da kristallerin partikül boyut dağılımının düşmesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.26. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 90-30°C (b) 90-40°C (c) 90-50°C (d) 90-60°C (250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -600+500 μ m, Büyütme:32X)

Şekil 4.26'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, verilen farklı aşırı doymunluklarda elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, mikroskop görüntülerinin incelenmesinde görülen en ilginç sonuç ise 90-60°C verilen aşırı doymunlukta elde edilen borik asit

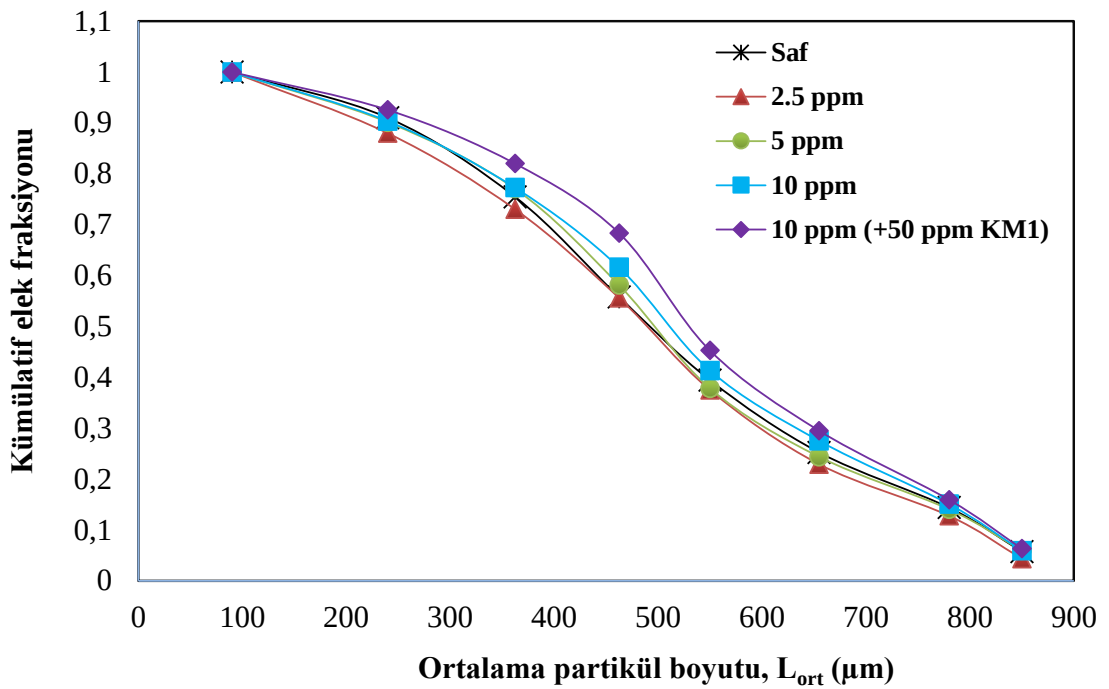
kristallerinin daha düzgün bir habite sahip olmasıdır. Zira, 90-60°C verilen aşırı doymunluk her ne kadar düşük olsa da elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımının daha yüksek olduğu açıktır. Bu sonuç, Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asit kristalleri ile kolemanit cevherinden üretilen borik asit kristallerinin, kristalizasyonunda etkili olan aşırı doymunluk sonuçlarının uyum içerisinde olduğunu ifade etmektedir.

4.1.4. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden üretilen borik asitin katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi

Fabrika koşullarında üretilen borik asitin kristalizasyon mekanizmasının, katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini belirlemek için, öncelikle saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi zorunludur. Borik asitin katkılar varlığında yürütülen kristalizasyon çalışmaları, saf ortamdaki kristalizasyonun optimum parametreleri olan 250 rpm karıştırma hızı, 90-60°C verilen aşırı doymunluk, 80 mL/dk besleme debisi ve 180 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin kristalizasyon sisteminden elde edilen sonuçlarda, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve PEO, APAM katkı maddelerinin, borik asit kristallerinin dentritik olarak büyümesine neden olduğu görülmüştür. Dentritik büyüme ikincil nükleasyona neden olduğundan, bu katkı maddelerinin kristalizasyon prosesinde kullanılması durumunda, partikül boyut dağılımının da olumsuz etkileneceği düşünülmektedir. Zira, endüstriyel kristalizörlerde karşılaşılan ikincil nükleasyon sonucu oluşan kristaller, ürünün ortalama partikül boyutunu düşürmektedir (Karakaya, 1990). CMSMPR sisteminde, düzgün habite ve büyük partikül boyut dağılımına sahip borik asit kristallerinin üretimi, dentritik büyümenin önlenmesi ile başarılabilir. Tüm bu değerlendirmeler esas alınarak, fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR sistemindeki kristalizasyon çalışmalarında, borik asit kristallerinin hem partikül boyut dağılımını hem de habit değişimini olumlu yönde etkileyebileceği düşünülen NPAM, KM2 ve KM1 katkı maddeleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların bu bölümünde, CMSMPR sisteminde NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.4.1. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna NPAM katkısının etkisi

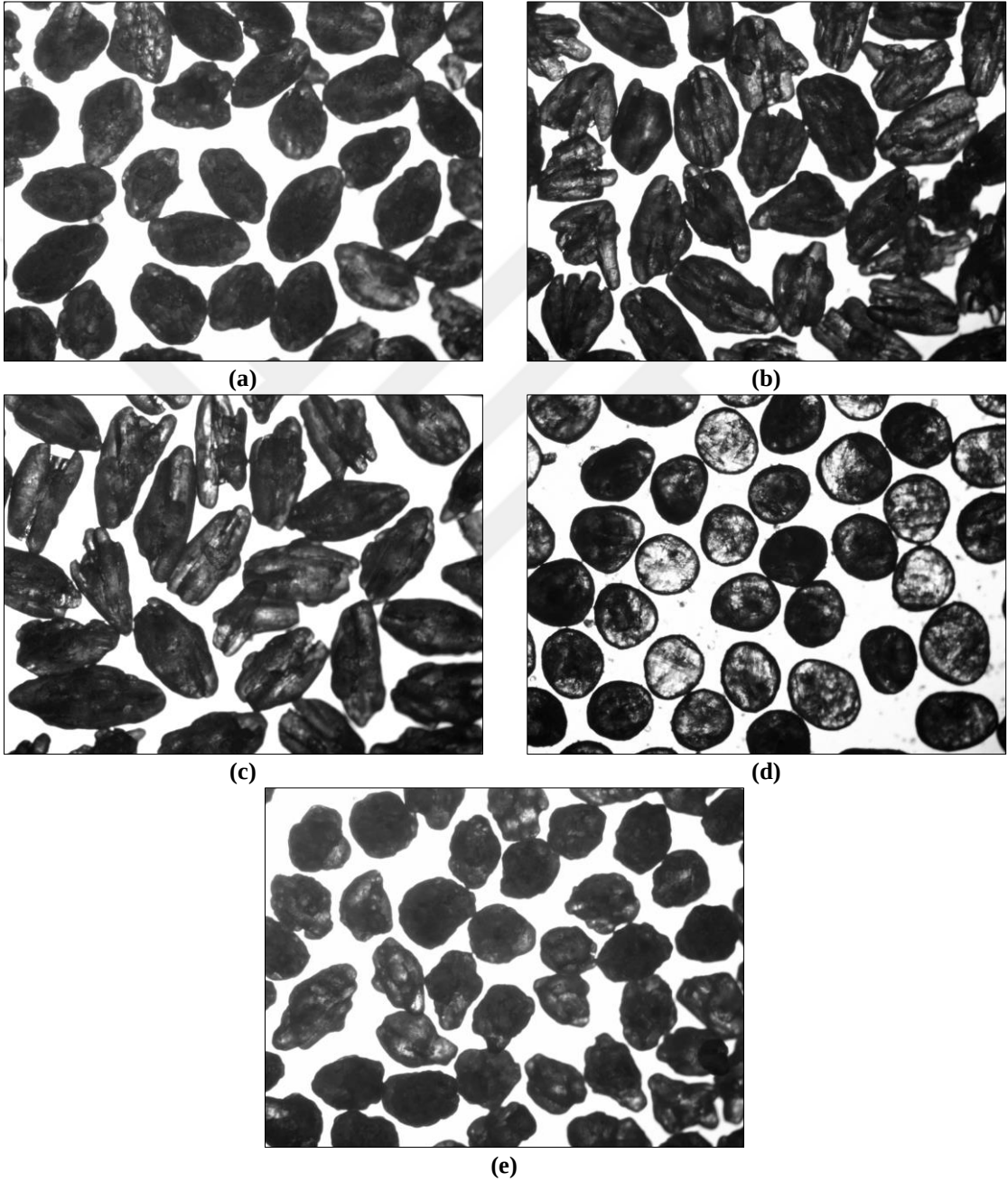
Fabrika koşulları kullanılarak üretilen, borik asit çözeltisine ilave edilen 2.5-10 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda NPAM katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.27'de, mikroskop görüntüleri ise 4.28'de verilmiştir. Şekil 4.27'de görüldüğü üzere, NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, NPAM konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir.



Şekil 4.27. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Ancak, Şekil 4.28'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 5 ve 10 ppm NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin dentritik olarak büyüdüğü görülmüştür. Bununla birlikte, borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında ve kristal habitinde görülen en iyi sonuç, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında elde edilmiştir. Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %84'ü 300 µm üzerinde iken 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %88'i 300 µm üzerindedir. Özellikle, kristalizasyon prosesinde 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait

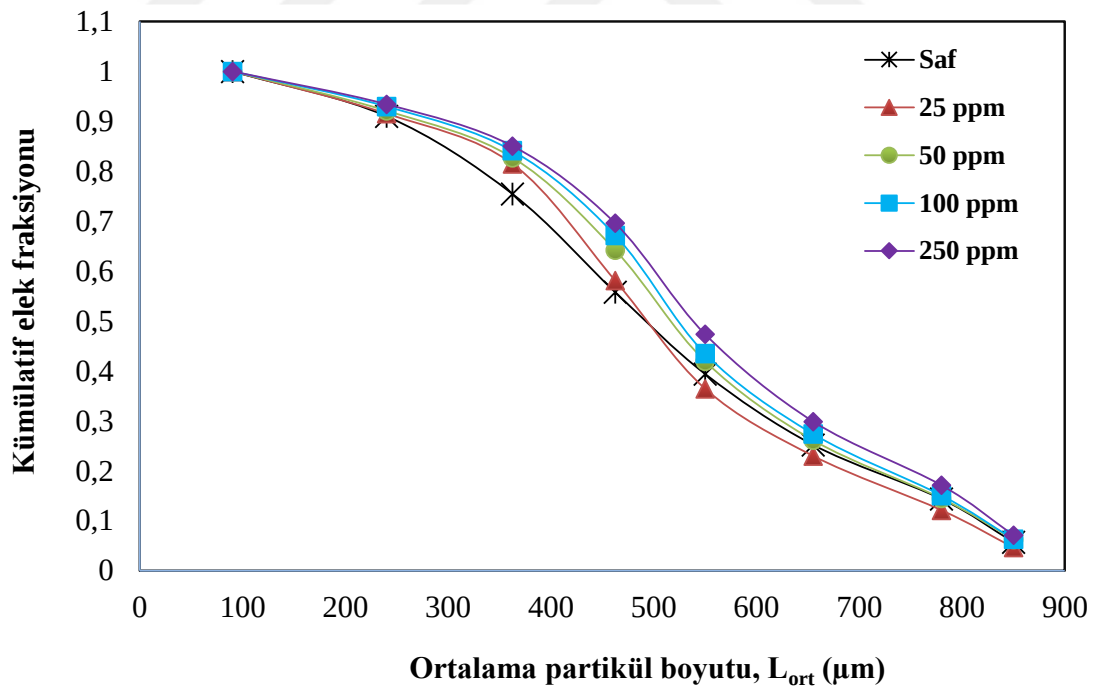
partikül boyut dağılımı ve habitinin, endüstriyel olarak yeterli düzeyde olduğu düşünülmektedir. Çünkü endüstriyel olarak yürütülen kristalizasyon proseslerinde, büyük partikül boyut dağılımına ve küreselliğe yakın habite sahip kristaller elde etmek çok mümkün olmamakla beraber söz konusu özelliklere sahip kristallerin elde edilememesi ise üretim sorunu olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4.28. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 2.5 ppm (b) 5 ppm (c) 10 ppm (d) 10 ppm (+50 ppm KM1) (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -600+500 μ m, Büyütme:32X)

4.1.4.2. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna KM2 katkısının etkisi

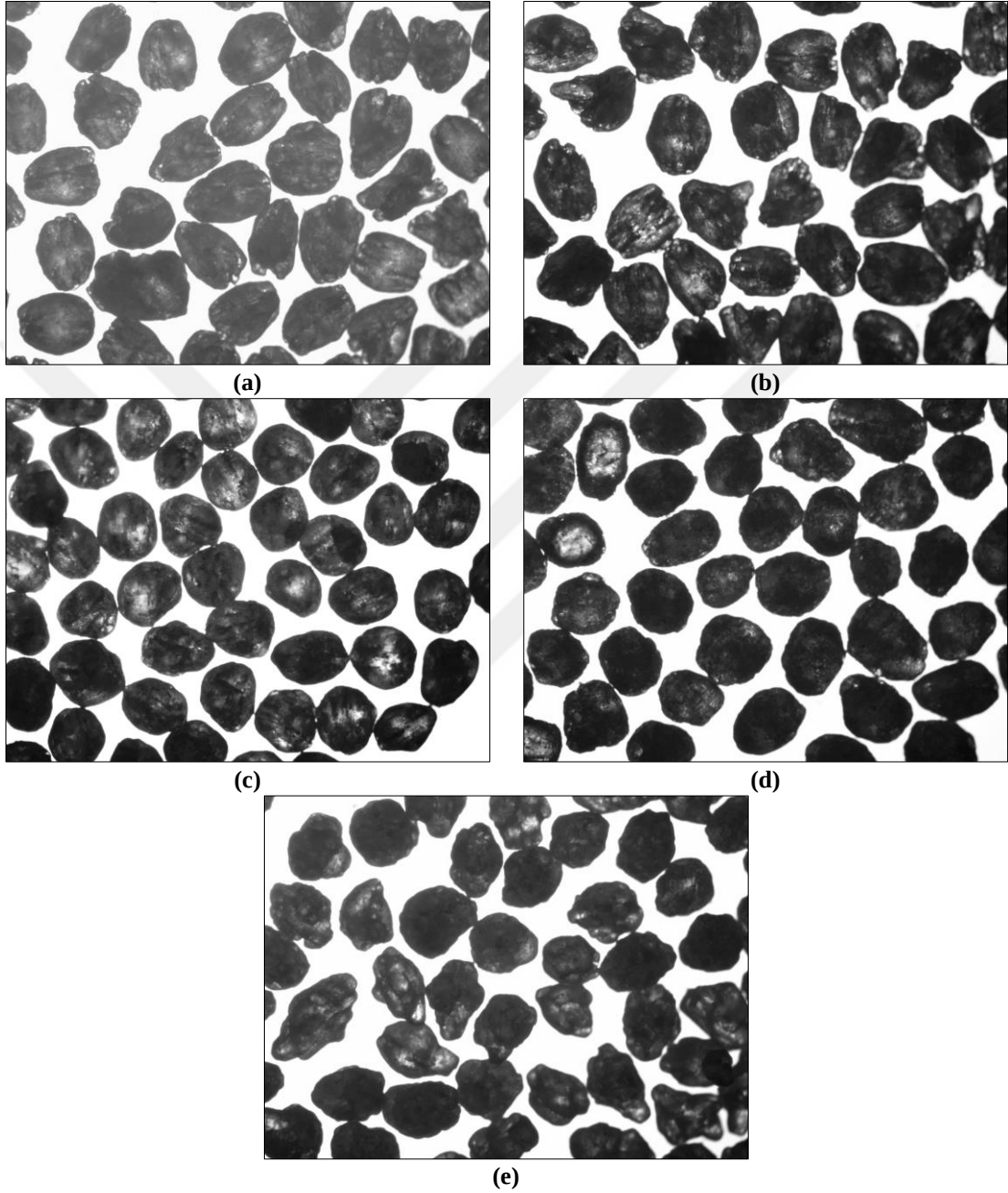
Çalışmanın bu aşamasında kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen KM2 katkısı, borik asitin kristalizasyon mekanizmasını nasıl etkilediğini belirlemek için kullanılmıştır. Bu amaçla, fabrika koşulları kullanılarak üretilen, borik asit çözeltisine ilave edilen 25-250 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM2 katkısı varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.29'da, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekil 4.29'da görüldüğü üzere, KM2 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında, KM2 konsantrasyonun artışına bağlı olarak önemli bir artış sağlanmıştır. Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %84'ü 300 μm üzerinde iken 100 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %90'i 300 μm üzerindedir. Endüstriyel olarak, yüksek partikül boyutu dağılımında sahip kristaller elde etmek önemli olduğu gibi söz konusu kristallerin düzgün habite sahip olması da çok önemlidir.



Şekil 4.29. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.30'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 100 ve 250 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından düzgün

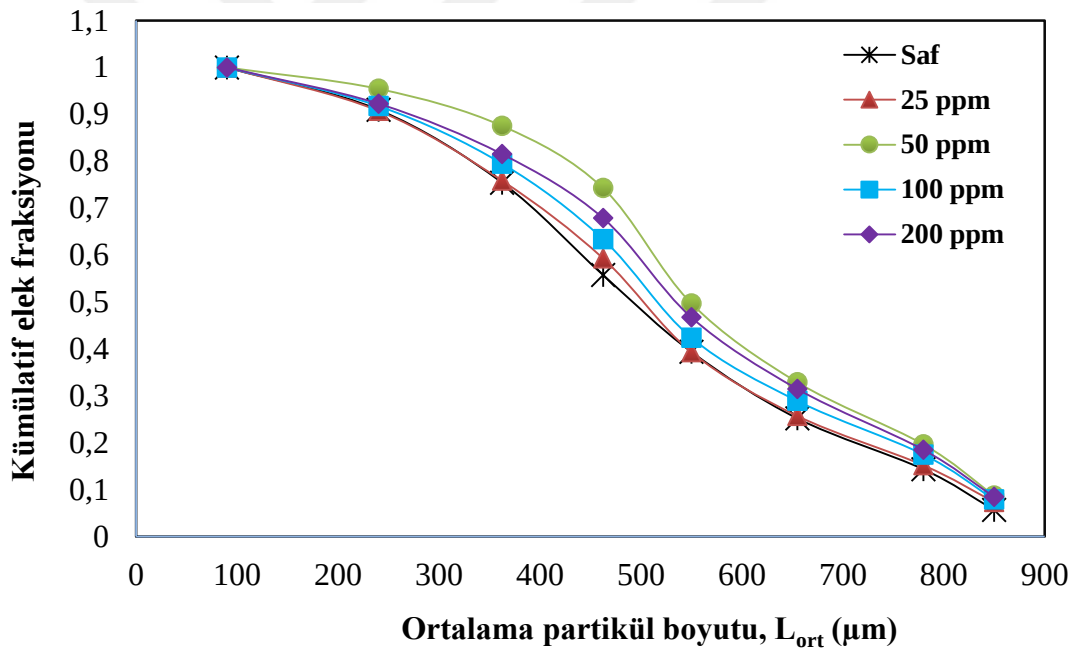
kristaller olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, kristalizasyon prosesinde 100 veya 250 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait partikül boyut dağılımı ve habitinin, endüstriyel olarak yeterli düzeyde olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.30. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 25 ppm **(b)** 50 ppm **(c)** 100 ppm **(d)** 250 ppm **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -600+500 μ m, Büyütme:32X)

4.1.4.3. Fabrika koşullarında üretilen, borik asit kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi

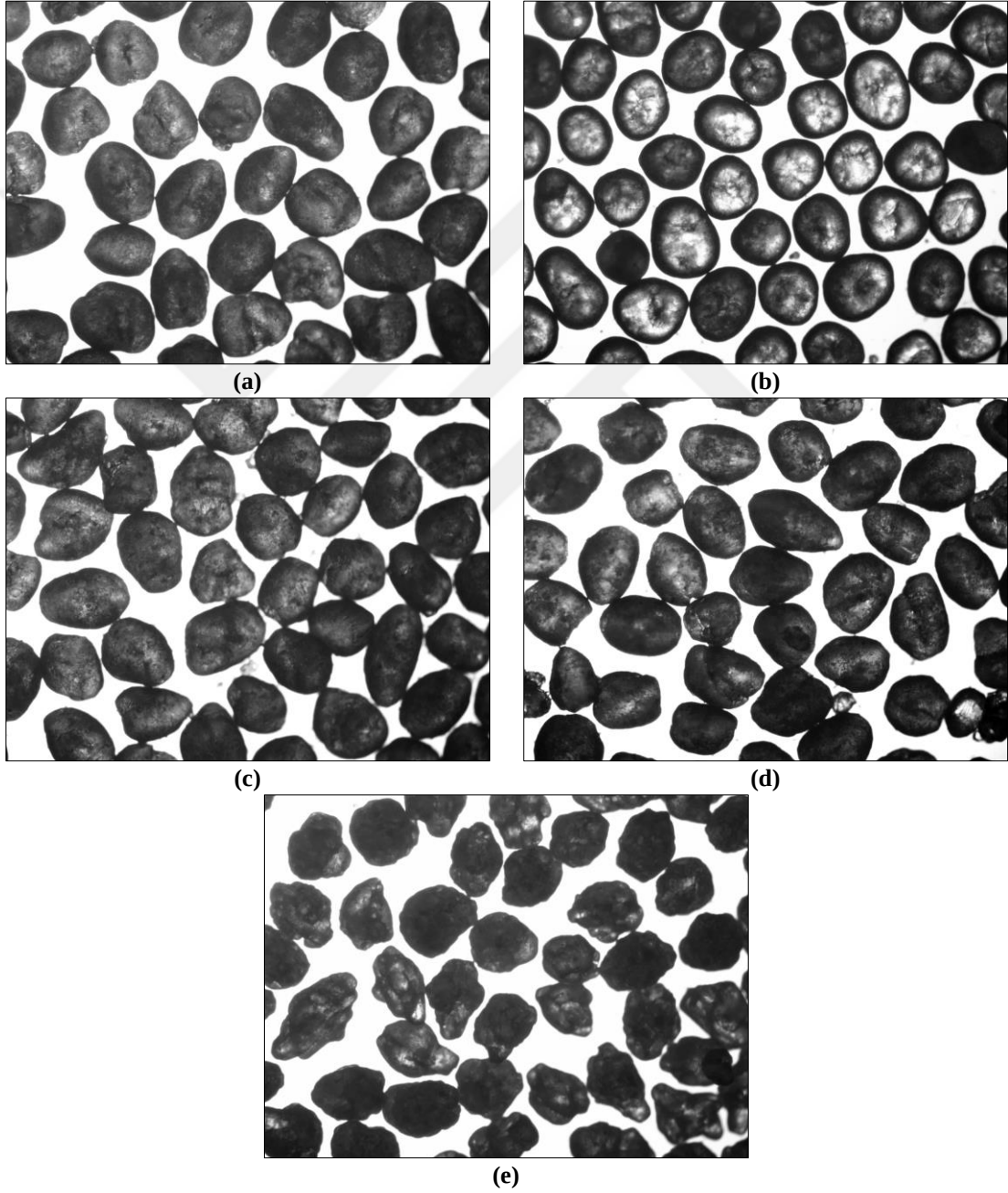
Fabrika koşulları kullanılarak üretilen, borik asit çözeltisine ilave edilen 25-200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM1 katkısı varlığında, CMSMPR sisteminde üretilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.31’de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.32’de verilmiştir. Şekil 4.31’de görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı, KM1 konsantrasyonunun artışıyla birlikte artan bir eğilim göstermiştir. Borik asit kristallerine ait en büyük partikül boyut dağılımı ise 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilmiştir. Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %84’ü 300 μm üzerinde iken 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %92’si 300 μm üzerindedir.



Şekil 4.31. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

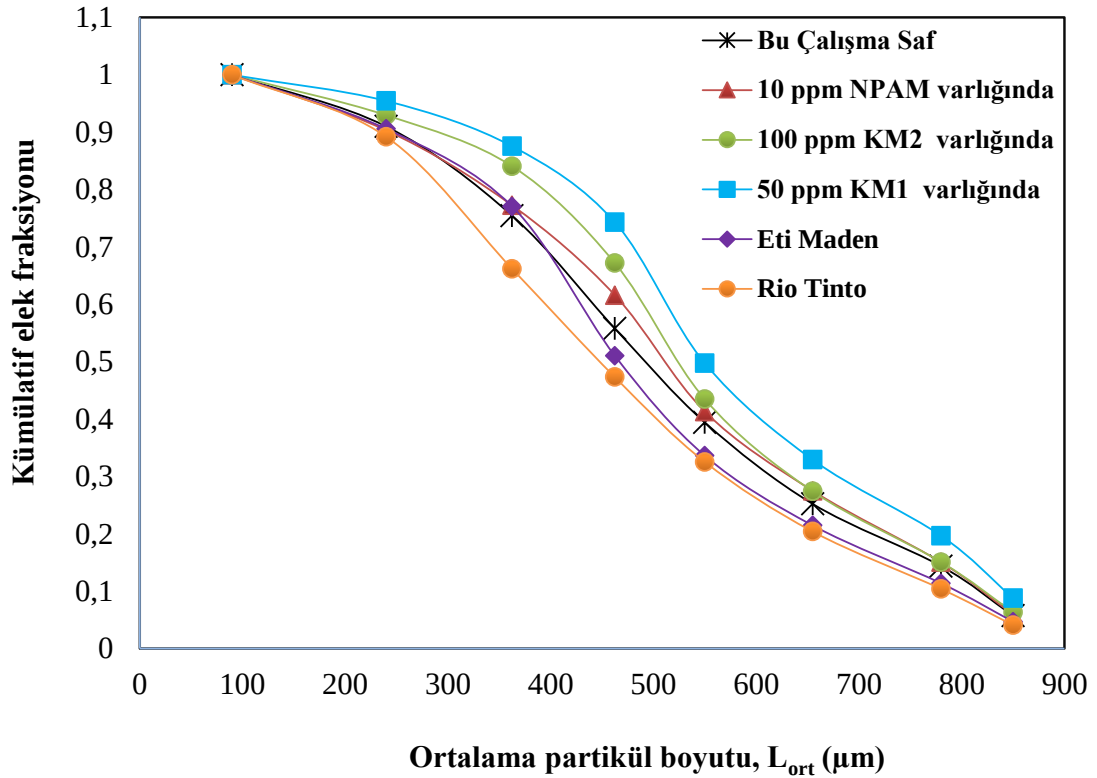
Şekil 4.32’de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin düzgün ve küresel bir habite sahip olduğu ve bu kristallerde dentritik büyümenin ise olmadığı görülmektedir. Endüstriyel kristalizasyon sistemlerinde elde edilen borik asit kristallerinde görülen, bozuk habit ve düşük partikül boyutu dağılımı sorunlarının, 50 ppm KM1 katkısı varlığında olmadığı belirlenmiştir. Özellikle 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit

kristallerinin partikül boyut dağılımı ve mikroskop görüntülerinin çok ilginç olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü, endüstriyel olarak üretilen kristal ürünün partikül boyutunun düşük olması, ürünün siklonlardan tankerlere aktarılmasında, daha sonra bu ürünlerin diğer silolara ve gemilere aktarılmasında önemli tozuma kayıpları oluşturmaktadır. Bu kayıplar, hem ekonomik açıdan önem taşımakta hem de çevre sorunlarına neden olmaktadır (Sayan, 1989).

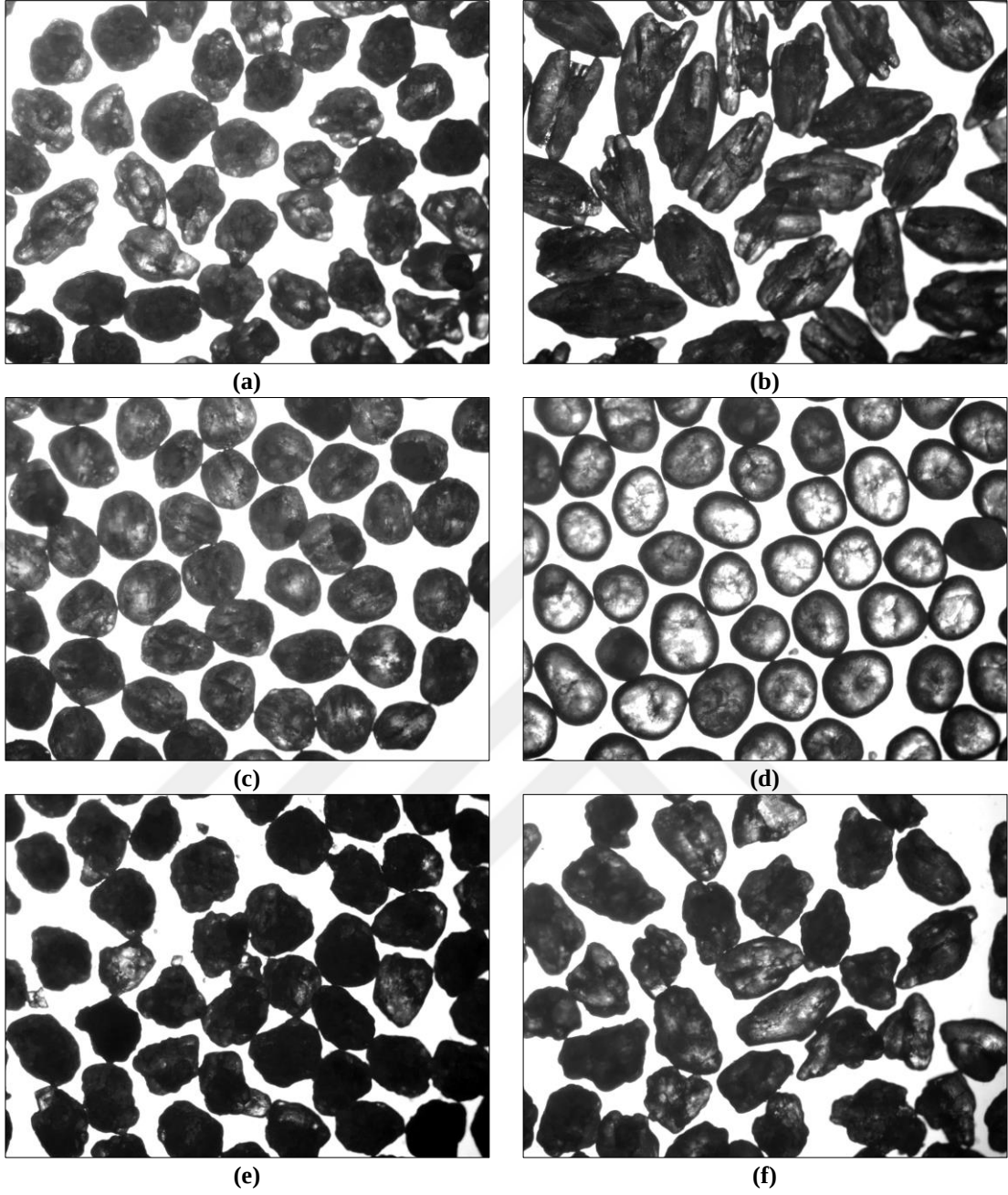


Şekil 4.32. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 25 ppm **(b)** 50 ppm **(c)** 100 ppm **(d)** 200 ppm **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 μm, Büyütme:32X)

Bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve 10 ppm NPAM, 100 ppm KM2, 50 ppm KM1 katkıları varlığında ve Eti Maden, Rio Tinto tarafından, üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.33'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.34'te verilmiştir. Şekil 4.33'te görüldüğü üzere, partikül boyut dağılımında 300 μm 'den daha büyük borik asit kristallerinin, Rio Tinto tarafından üretilen fraksiyonu %80, Eti Maden tarafından üretilen fraksiyonu %84, bu çalışmada saf ortamda ve 10 ppm NPAM katkısı varlığında elde edilen fraksiyonları %84, 100 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen fraksiyonu %90 ve 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen fraksiyonu ise %92 civarındadır. Bu sonuca göre, en yüksek partikül boyut dağılımına sahip borik asit kristallerinin, 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında elde edildiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.34'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından daha düzgün olduğu görülmüştür.



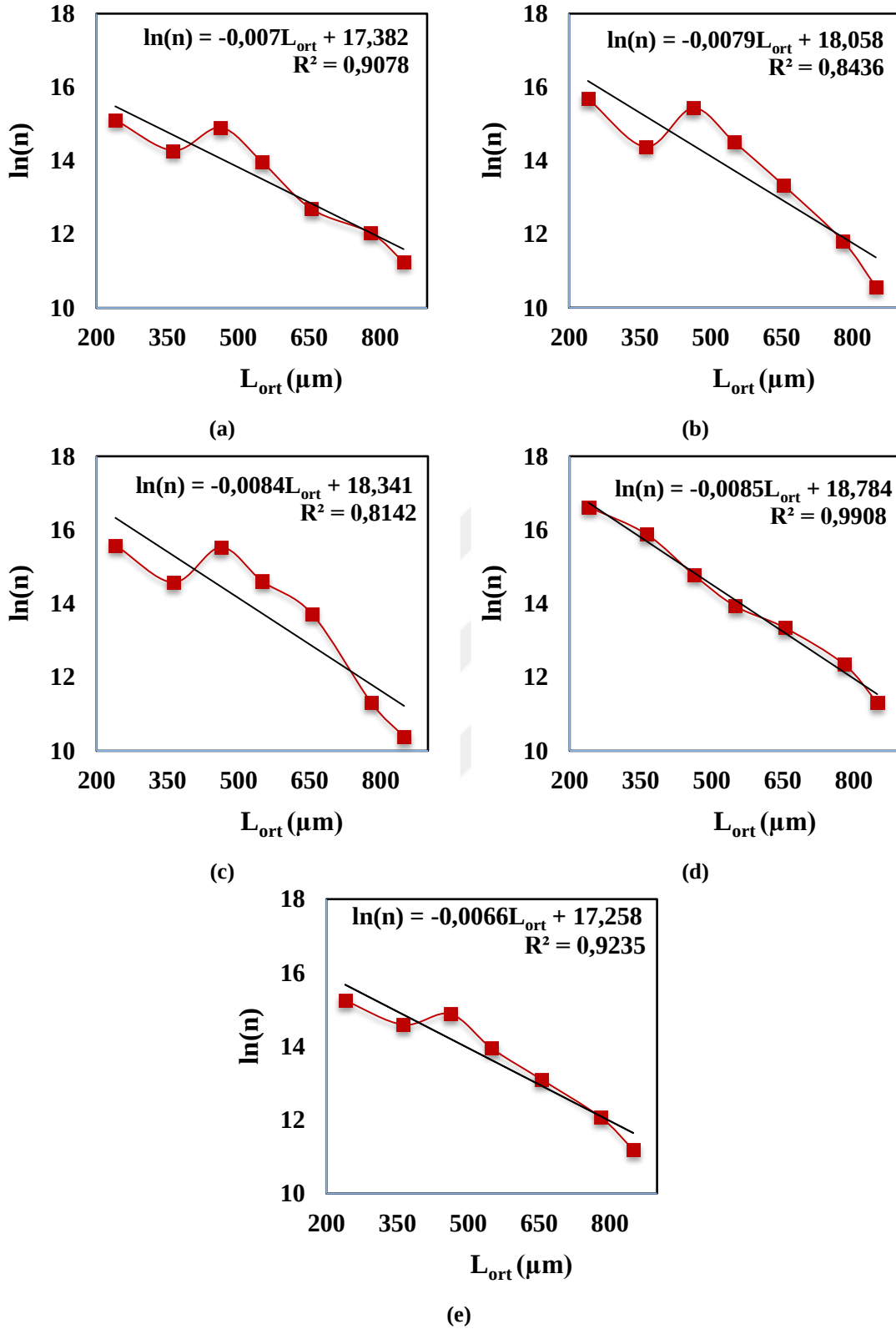
Şekil 4.33. Borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımlarının karşılaştırılması



Şekil 4.34. (-600+500) μm partikül boyutuna sahip borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri; **(a)** bu çalışma saf **(b)** 10 ppm NPAM katkısı varlığında **(c)** 100 ppm KM2 katkısı varlığında **(d)** 50 ppm KM1 katkısı varlığında **(e)** Eti Maden **(f)** Rio Tinto

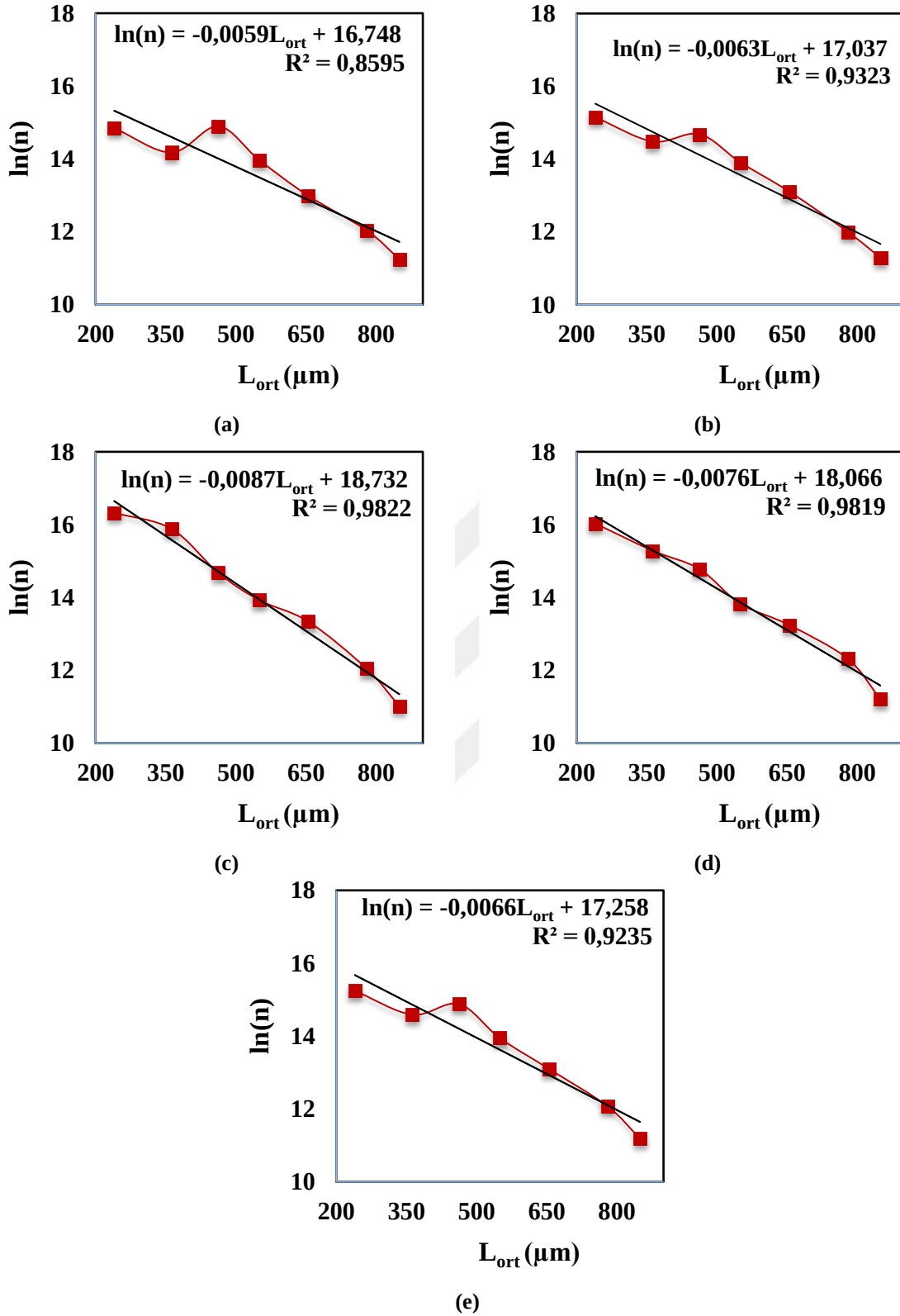
4.1.4.4. Fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirmesi

Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması CMSMPR tipi kristalizörler üzerinedir. Kristalizasyon prosesinde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, ürünün partikül boyut dağılımıdır. Bir kristalizördeki partikül boyut dağılımı, nükleasyon ve büyüme hızlarına bağlı olduğu kadar kırılma, aglomerasyon gibi doğum ve ölüm fonksiyonlarına da bağlıdır. Tüm bu faktörleri, sayı yoğunluğu teorisi ile incelemek mümkündür. Sayı yoğunluğu teorisinin uygulandığı CMSMPR tipi kristalizörler, partikül boyut dağılımında etkili olan kristal büyüme hızı ve nükleasyon hızı gibi kinetik parametrelerin saptanabilmesi açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu tip kristalizörler endüstride en çok kullanılan tiplerdir. Borik asitin kristalizasyon mekanizmasının katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonundan nasıl etkileneceğinin görülebilmesi için, öncelikli olarak saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Bu değerlendirme esas alınarak, öncelikle saf ortam deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35-37e’de ve Çizelge 4.1’de saf ortamda elde edilen borik asit sonuçlarına ait sayı yoğunluğu değerlendirmesi ve kinetik veriler verilmiştir. Şekil 4.35-37e’de verilen deneysel noktaların dağılımından, borik asit için ideal sayı yoğunluğu kavramının $450\ \mu\text{m}$ ’nin üzerindeki partikül boyutu bölgesinde geçerli olduğu ancak daha düşük boyuta sahip partiküller için sayı yoğunluğu teorisinden sapmaların meydana geldiği görülmüştür. NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar da benzer şekilde ideal sayı yoğunluğu teorisine göre değerlendirilmiştir. CMSMPR tipi kristalizöre sayı yoğunluğu teorisinin uygulanması sonucunda saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin değerlendirmesi sırasıyla Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37’de verilmiştir. Söz konusu şekillerden görüldüğü üzere, deneysel olarak elde edilen değerlerden $\ln(n)-L_{\text{ort}}$ grafikleri oluşturulmuş ve eğimi $-1/G\tau$ ve kayımı $\ln(n_0)$ olan doğrular elde edilmiştir. Borik asit için hesaplanan kinetik veriler Çizelge 4.1’de toplu olarak verilmiştir. Saf ortamda yapılan deney sonucunda, borik asitin etkin ortalama partikül boyutu $567\ \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1’de verilen sonuca göre, NPAM katkısı ile yapılan deneylerde, büyüme hızının saf ortama nazaran düştüğü, buna karşın nükleasyon hızının ise arttığı belirlenmiştir.

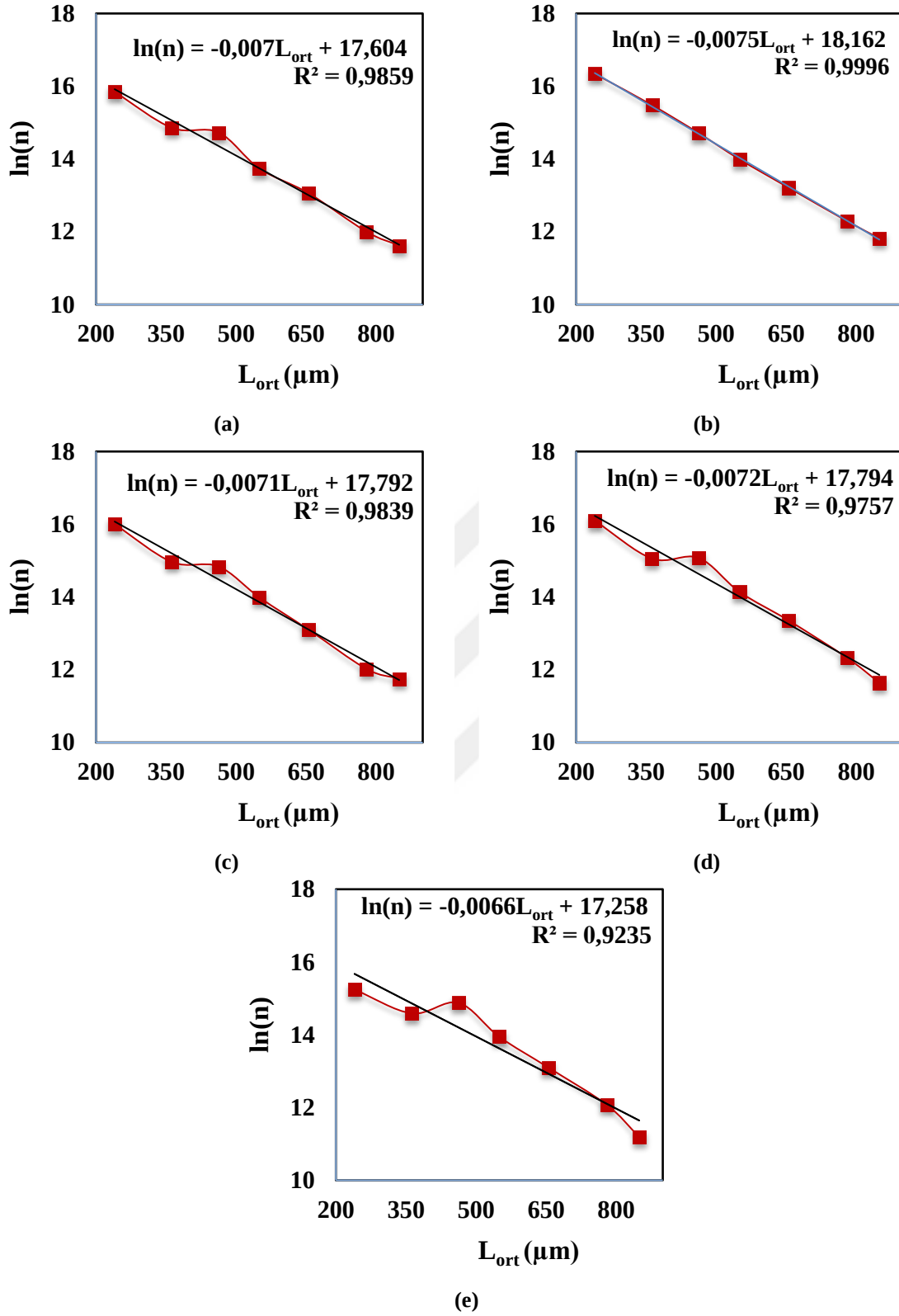


Şekil 4.35. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirilmesi (a) 2.5 ppm (b) 5 ppm (c) 10 ppm (d) 10 ppm (+50 ppm KM1) (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Benzer durumun, KM1 ve KM2 katkıları varlığında yapılan deneylerde de görüldüğü saptanmıştır. Ancak, 50 ppm KM1 katkısı varlığında yapılan deneyde, büyüme hızının saf ortama nazaran arttığı, buna karşın nükleasyon hızının ise düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin etkin ortalama partikül boyutu sırasıyla 525, 611 ve 643 μm bulunmuştur. Bu sonuç, saf ortam ile kıyaslandığında 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında üretilen borik asit kristallerinin ortalama partikül boyutunda, sırasıyla %7.20 ve %11.82 artış sağlandığını ifade etmektedir. Bu sonuçlar ile birlikte, saf ortamda yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 450 μm partikül boyutu altında, aglomerasyon eğiliminin arttığı ve CMSMPR modelinden sapmaların olduğu görülmektedir. NPAM katkısı varlığında yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 450 μm partikül boyutu altında, NPAM konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin arttığı ve CMSMPR modelinden sapmaların olduğu görülmektedir. Ancak, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında elde edilen sayı yoğunluğu grafiği bu değerlendirmenin dışındadır. Çünkü, borik asit kristallerinde görülen aglomerasyon eğiliminin bu ortamda çok azaldığı ve neredeyse hiç olmadığı görülmektedir (Şekil 4.35d). 25 ve 50 ppm KM2 katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 450 μm partikül boyutu altında, söz konusu konsantrasyonlarda aglomerasyon eğiliminin, saf ortama nazaran azalmadığı bilakis arttığı görülmektedir. Fakat, 100 ve 250 ppm KM2 katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda, sayı yoğunluğu grafiklerinden elde edilen kinetik veriler göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede ise, KM2 katkısının borik asitin kristal büyüme hızını düşürdüğü saptanmıştır (Çizelge 4.1). Ayrıca, 100 ve 250 ppm KM2 katkısı varlığında yürütülen sürekli kristalizasyonda, aglomerasyon eğiliminin olmadığı ve ideale yakın CMSMPR modelinin elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.36c-d). 25, 100 ve 200 ppm KM1 katkısı varlığında yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, KM1 konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin kısmen olduğu ve neredeyse hiç olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.36. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirmesi (a) 25 ppm (b) 50 ppm (c) 100 ppm (d) 250 ppm (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



Şekil 4.37. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirmesi (a) 25 ppm (b) 50 ppm (c) 100 ppm (d) 200 ppm (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Ancak, 50 ppm KM1 katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda, elde edilen sayı yoğunluğu grafiğinden görüldüğü üzere, aglomerasyon eğilimine hiç rastlanmamış olup ideal CMSMPR modeli elde edilmiştir (Şekil 4.37b). Özellikle, 50 ppm KM1 katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda, sayı yoğunluğu grafiklerinden elde edilen kinetik veriler göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, borik asitin kristal büyüme hızının 50 ppm KM1 katkısı varlığında düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Borik Asit kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulandığı çalışmalardan (Karakaya, 1990; Sayan, 1995) elde edilen sonuçlar ile bu çalışma kapsamında saf ortamda ve katkılar varlığında elde edilen sonuçların benzerlik içerisinde olduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 4.1. CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen borik asitin kristalizasyon kinetiği verileri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Saf ortamda/ Katkı varlığında	$n_0 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{partikül}}{\mu\text{m m}^3 \text{çözelti}} \right)$	$G \cdot 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$	$B \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{partikül}}{\text{s m}^3 \text{çözelti}} \right)$
Saf	3.12	1.34	4.20
2.5 ppm NPAM	3.53	1.27	4.48
5 ppm NPAM	6.95	1.13	7.81
10 ppm NPAM	9.21	1.05	9.75
10 ppm NPAM (+50 ppm KM1)	14.35	1.04	15.00
25 ppm KM2	1.87	1.51	2.82
50 ppm KM2	2.50	1.41	3.53
100 ppm KM2	13.62	1.02	13.92
250 ppm KM2	7.00	1.17	8.19
25 ppm KM1	4.41	1.27	5.60
50 ppm KM1	7.71	1.19	9.13
100 ppm KM1	5.32	1.25	6.66
200 ppm KM1	5.33	1.23	6.58

4.1.5. Fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin FBRM ve PVM probu analiz çalışmaları

Son yıllarda, ürünlerin kristalizasyon proseslerine etki eden parametrelerin öneminin anlaşılmasında ve optimizasyonunda, FBRM ve PVM gibi sürekli ölçüm yapan

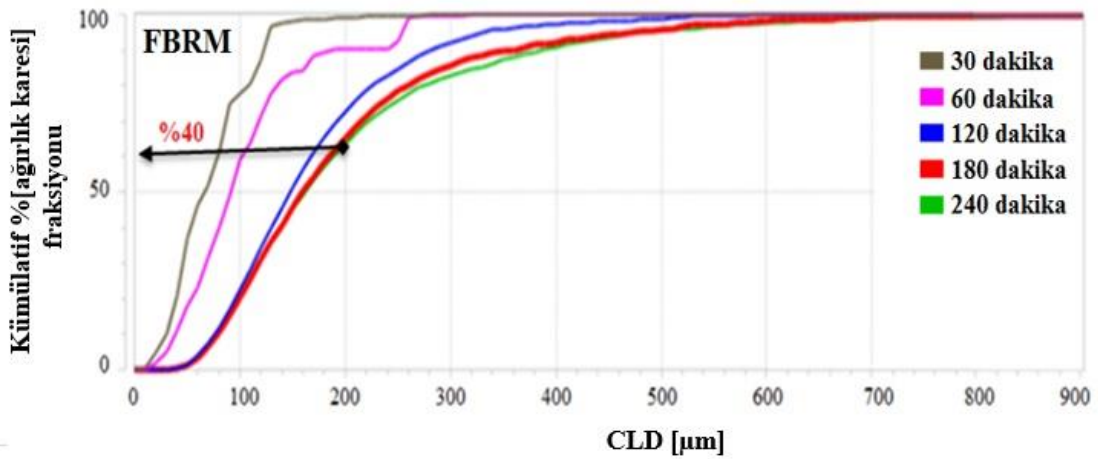
yeni teknolojiler çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Kristalizasyon proseslerinin davranışı, FBRM ve PVM teknolojileri gibi yerinde ölçüm yapan proses analizörlerinin gelişimiyle tamamen çıkarılabilir (Sullivan ve ark., 2010). FBRM yöntemi, 0.5-2000 μm aralığında partikül boyutu ölçümleri gerçekleştirmek için kullanılan nispeten yeni bir yöntemdir. FBRM probu, bir sistemdeki partiküllerin sayısı ile orantılı bir sinyal (sayı/s) ve bununla birlikte CSD (Crystal Size Distribution-Kristal Boyut Dağılımı) ile orantılı CLD (Chord Length Distribution-Partikül Boyut Dağılımı)'yi analiz etmek için kullanılmaktadır. CLD, dikkatli bir şekilde seçilen doğru kristalizasyon koşullarını ve proses parametrelerini optimize ve kontrol edebilir (Mettler-Toledo, 2017a). FBRM probu, kararlı hal şartlarında bir CMSMPR tipi kristalizörde sitrik asitin sürekli olarak partikül boyut dağılımı ve kristalizasyon kinetiği ölçümleri için uygulanmıştır (Wood-Kaczmar, 2002). FBRM probu, yağ-su emülsiyonu içinde gaz hidrat bulamaçlarının kristalizasyon prosesi sırasında da CLD'yi izlemek için kullanılmıştır (Leba ve ark., 2010). Ayrıca FBRM probu, glisin kristallerinin ağırlık karesi ile ifade edilen CLD'nin sürekli olarak izlenmesi için kullanılmıştır (Chew, 2006). PVM, kristal, partikül ve damlacık yapı şekline anında kritik anlama imkanı sağlayan prob temelli bir görme aletidir. PVM probu, ince partiküllerde, yağ oluşumunda, şekil/morfolojide veya aglomerasyonda meydana gelen değişiklikleri hızla tespit eder. PVM probunun bu özelliği, kullanıcıların deney parametrelerini görüntülemesine, proses ölçeklenebilirliğinin erken tanımlanmasına, sonunda ürün kalitesini sağlamasına olanak sağlar (Mettler-Toledo, 2017b). Kristalizasyon çalışmalarında, FBRM ve PVM problemleri sürekli olarak sırasıyla CLD'nin değişimini belirlemek ve kristallerin şeklini gözlemlemek için kullanılmıştır (Barrett ve Glennon, 2002; Kempkes ve ark., 2008; Czapla ve ark., 2010; Acevedo ve Nagy, 2014; Borsos ve Lakatos, 2014; Zhou ve ark., 2015).

Çalışmanın bu aşamasında, kararlı koşullarda çalışan sürekli bir CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak, borik asit kristallerine ait elek altı kümülatif ağırlık karesi (%) ile ifade edilen partikül boyut dağılımı (CLD) üzerinde, kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi ve çözeltiye verilen aşırı doygunluk gibi saf ortam parametrelerinin ve kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen NPAM, KM2, KM1 katkılarının etkileri belirlenmiştir. CMSMPR sisteminde, FBRM probu ile yapılan analize eş zamanlı olarak PVM probu ile, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin habit değişimi hakkında fikir veren kristal

görüntüleri analiz edilmiştir. Fabrika koşullarında üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin FBRM ve PVM problemleri kullanılarak belirlenen partikül boyut dağılımı ve PVM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

4.1.5.1. Borik asit kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

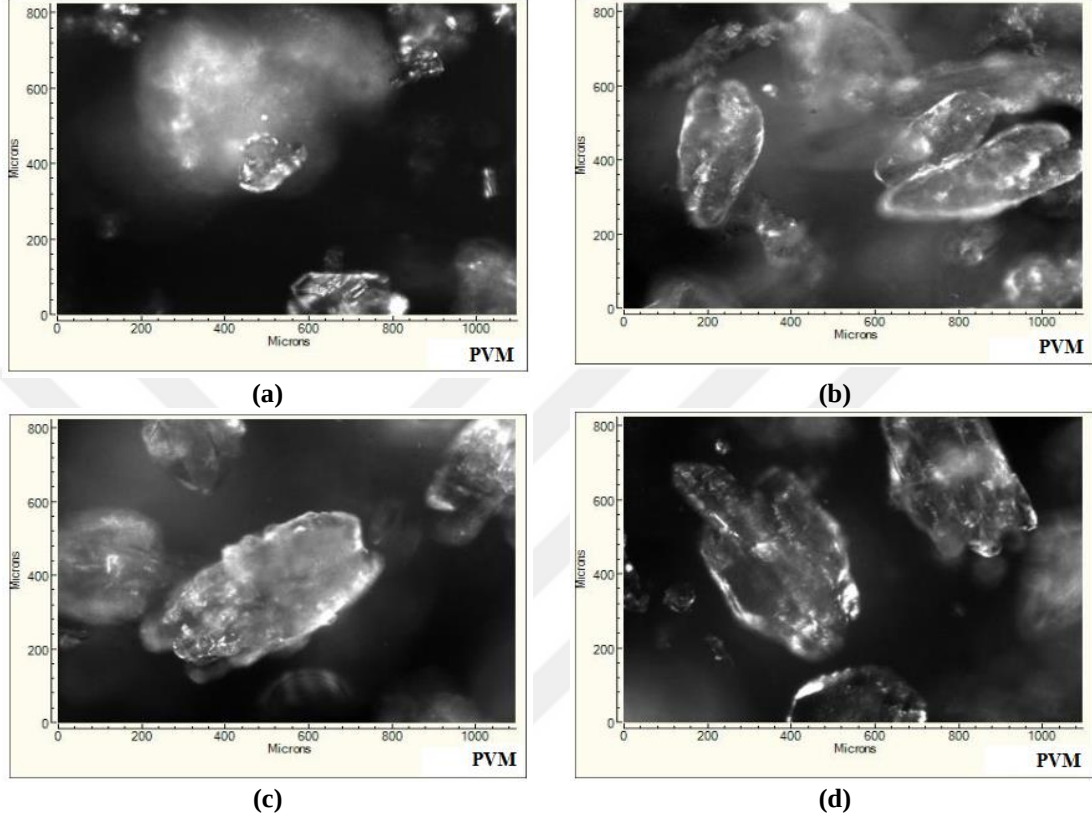
CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 90-60°C verilen aşırı doymunluk, 80 mL/dk besleme debisi, 250 rpm karıştırma hızı ve 30-240 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.38'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.38. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen borik asit kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Şekil 4.38'de görüldüğü üzere, kristalizörde kalma zamanının artmasına bağlı olarak borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır. Bununla birlikte, 180 ve 240 dakika kristalizörde kalma zamanları sonucunda elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımlarının hemen hemen aynı olduğu yani kararlı hal şartlarına ulaşıldığı görülmektedir. Bu sonuç esas alınarak, saf ortamda ve katkılar varlığında FBRM probu ile yürütülen borik asit çalışmalarında, kristalizörde kalma zamanı 180 dakika olarak seçilmiştir. Ayrıca kararlı durumda çalışan CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen borik asit kristallerinin FBRM probu ve elek analizi ile belirlenen partikül boyut

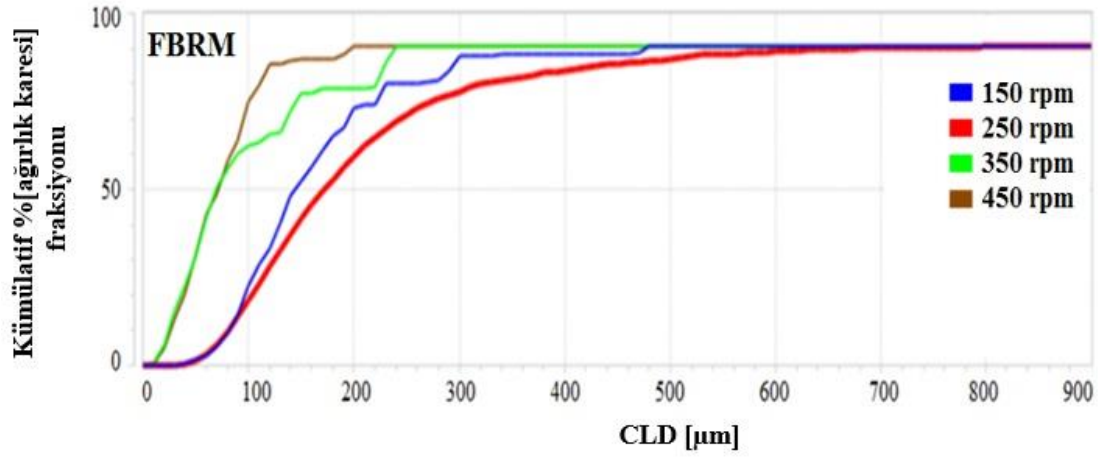
dağılımı sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür. Şekil 4.39'da, verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, 180 ve 240 dakika kristalizörde kalma zamanlarında elde edilen borik asit kristallerinin habitinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



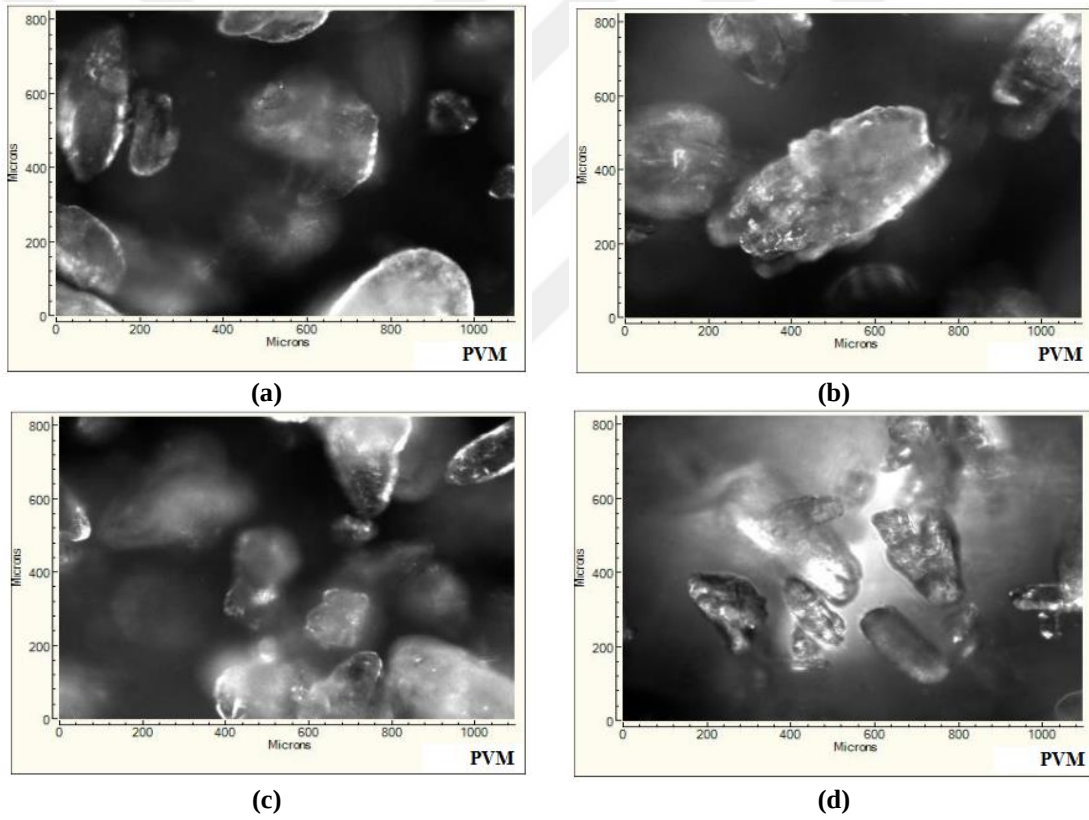
Şekil 4.39. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen borik asit kristallerin PVM görüntüleri (a) 60 dakika (b) 120 dakika (c) 180 dakika (d) 240 dakika (T:90-60°C, 250 rpm, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

4.1.5.2. Borik asit kristalizasyonuna karıştırma hızı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 90-60°C verilen aşırı doygunluk, 80 mL/dk besleme debisi, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 150-450 rpm karıştırma hızı koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.40'ta, PVM görüntüleri ise Şekil 4.41'de verilmiştir. Şekil 4.40'ta görüldüğü üzere, 250 rpm karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin %40'ı 200 µm üzerinde iken 450 rpm karıştırma hızında elde edilen bu kristallerin %10'u ancak 200 µm üzerindedir.



Şekil 4.40. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen borik asit kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



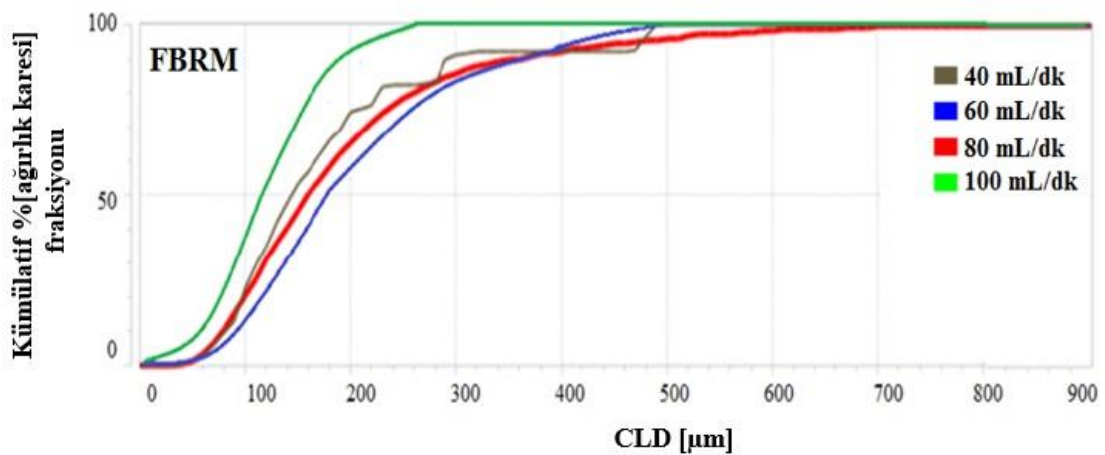
Şekil 4.41. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen borik asit kristallerin PVM görüntüleri (a) 150 rpm (b) 250 rpm (c) 350 rpm (d) 450 rpm (T:90-60°C, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.41'de verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, 250 rpm karıştırma hızı dışındaki karıştırma hızlarında elde edilen borik asit kristallerinde yoğun bir şekilde habit bozukluklarına rastlanmıştır. Özellikle 450 rpm karıştırma hızında elde edilen borik asit kristallerinin bozuk yapıya sahip olduğu çok açık bir şekilde görülmektedir. Önceki

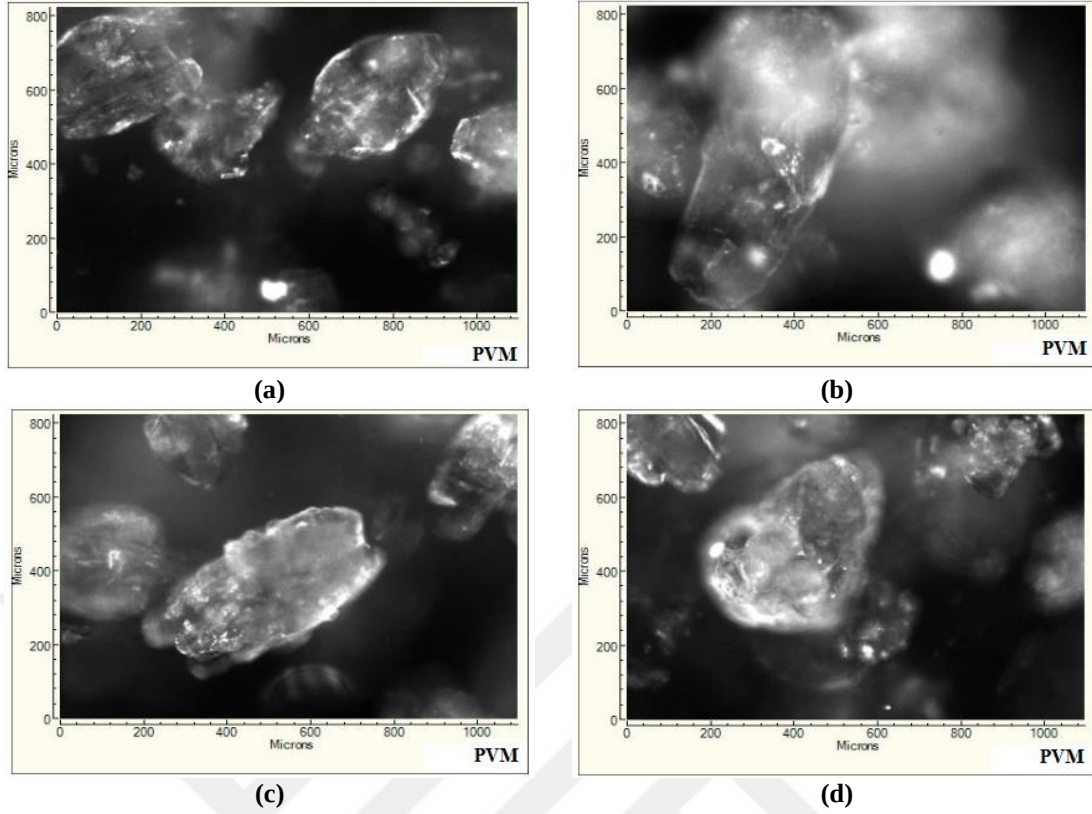
kısımlarda ifade edildiği gibi bu sonucun muhtemel nedeni, dentritik yapıda oluşan başlangıç kristallerinin yüksek karıştırma hızından dolayı parçalanmaları veya dentritik yapıda parçalanan ve yeni kristallere ana gövde olma olasılığı olan kristallerin büyümesi esnasında kırılmalarıdır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum karıştırma hızının 250 rpm olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, farklı karıştırma hızlarında elde edilen borik asit kristallerine ait hem FBRM probu ve elek analizi sonuçları hem de PVM ve mikroskop görüntülerinin birbirini teyit ettiği görülmektedir.

4.1.5.3. Borik asit kristalizasyonuna besleme debisi etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 250 rpm karıştırma hızı, 90-60°C verilen aşırı doymunluk, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 40-100 mL/dk besleme debisi koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.42'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.43'te verilmiştir. Şekil 4.42'de görüldüğü üzere, 80 mL/dk besleme debisinde elde edilen borik asit kristallerinin %40'ı 200 μ m üzerinde iken 100 mL/dk besleme debisinde elde edilen bu kristallerin ancak %10'u 200 μ m üzerindedir. Besleme debisi arttıkça kristalizörde kalma zamanı azalmakta dolayısıyla kristaller büyüme için yeterli zamana sahip olmamaktadırlar. Şekil 4.43'te verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, farklı besleme debilerinde elde edilen borik asit kristallerinin habit değişiminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.42. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen borik asit kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, V_{CMSMPR}:5L)

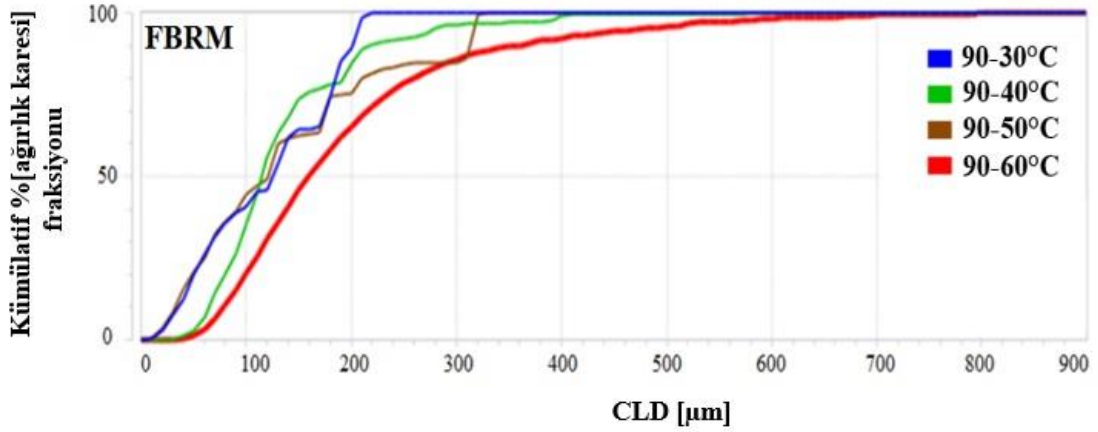


Şekil 4.43. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen borik asit kristallerin PVM görüntüleri **(a)** 40 mL/dk **(b)** 60 mL/dk **(c)** 80 mL/dk **(d)** 100 mL/dk (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, V_{CMSMPR}:5L)

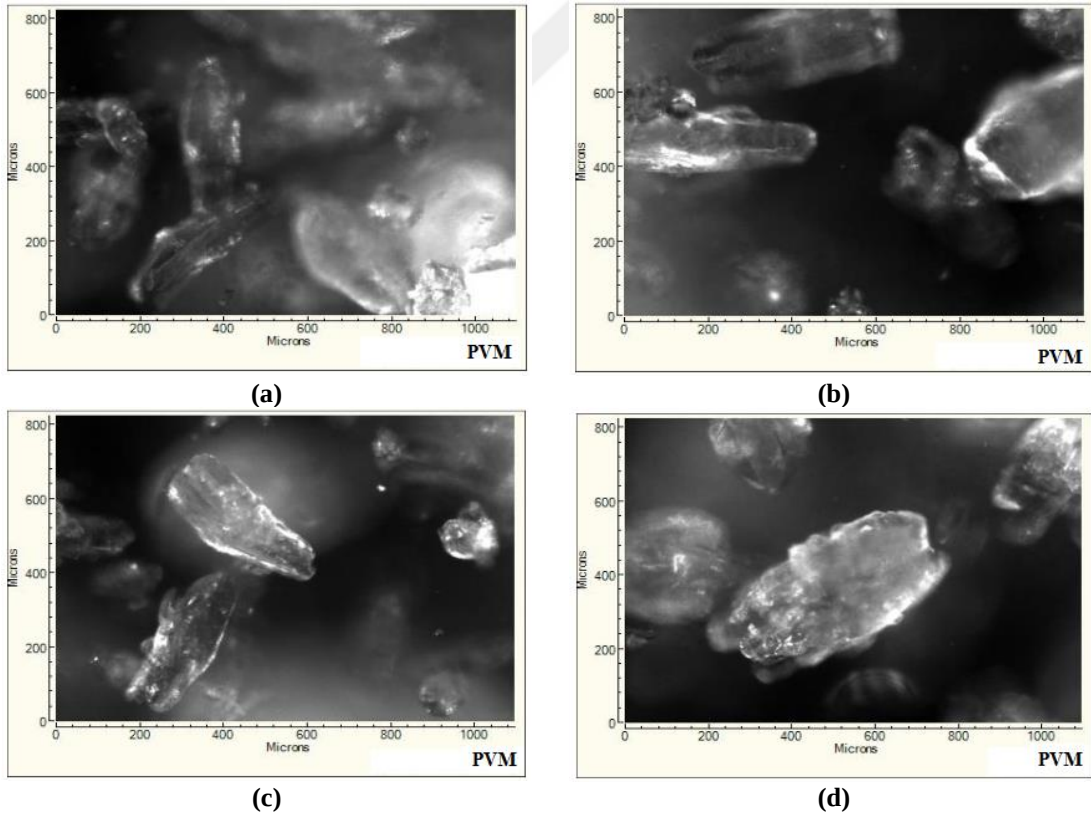
4.1.5.4. Borik asit kristalizasyonuna aşırı doygunluk etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 80 mL/dk besleme debisi, 250 rpm karıştırma hızı, 180 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 90-30°C, 90-40°C, 90-40°C ve 90-60°C verilen aşırı doygunluk koşullarında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.44'te, PVM görüntüleri ise Şekil 4.45'te verilmiştir. Şekil 4.44'te görüldüğü üzere, aşırı doygunluk arttıkça borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı düşmüştür. Borik asitin metastabil bölge aralığı çok dar olduğundan artan aşırı doygunluk ile beraber ikincil nükleasyon etkili hale gelmekte dolayısıyla bu da partikül boyut dağılımının düşmesine neden olmaktadır. Zira, yüksek aşırı doygunluklarda görülen yüksek kristal büyüme hızları, pek çok kez dallanmış yapılı kristal oluşumuna neden olup dentritik kristal büyümesini meydana getirir. Şekil 4.45'te verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde,

elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından benzer olduğu görülmüştür. Ayrıca, farklı aşırı doymunluklarda elde edilen borik asit kristallerine ait hem FBRM probu ve elek analizi sonuçları hem de PVM ve mikroskop görüntülerinin birbirini teyit ettiği görülmektedir.



Şekil 4.44. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen borik asit kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

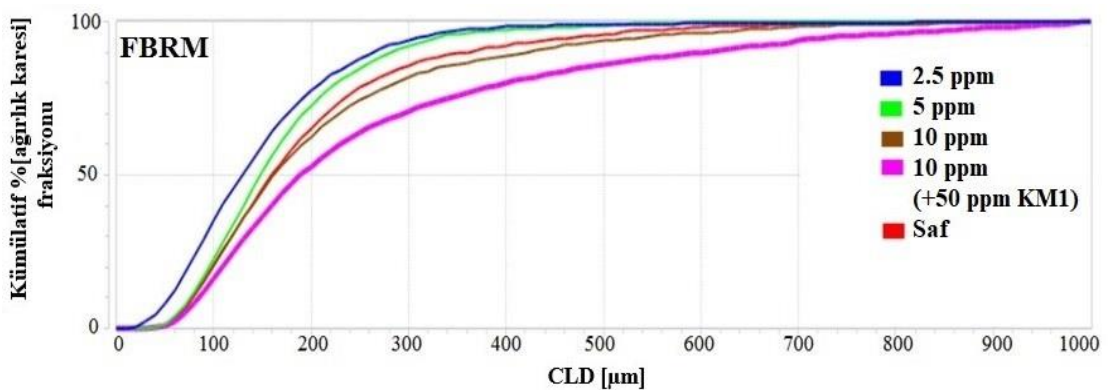


Şekil 4.45. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen borik asit kristallerin PVM görüntüleri (a) 90-30°C (b) 90-40°C (c) 90-50°C (d) 90-60°C (250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

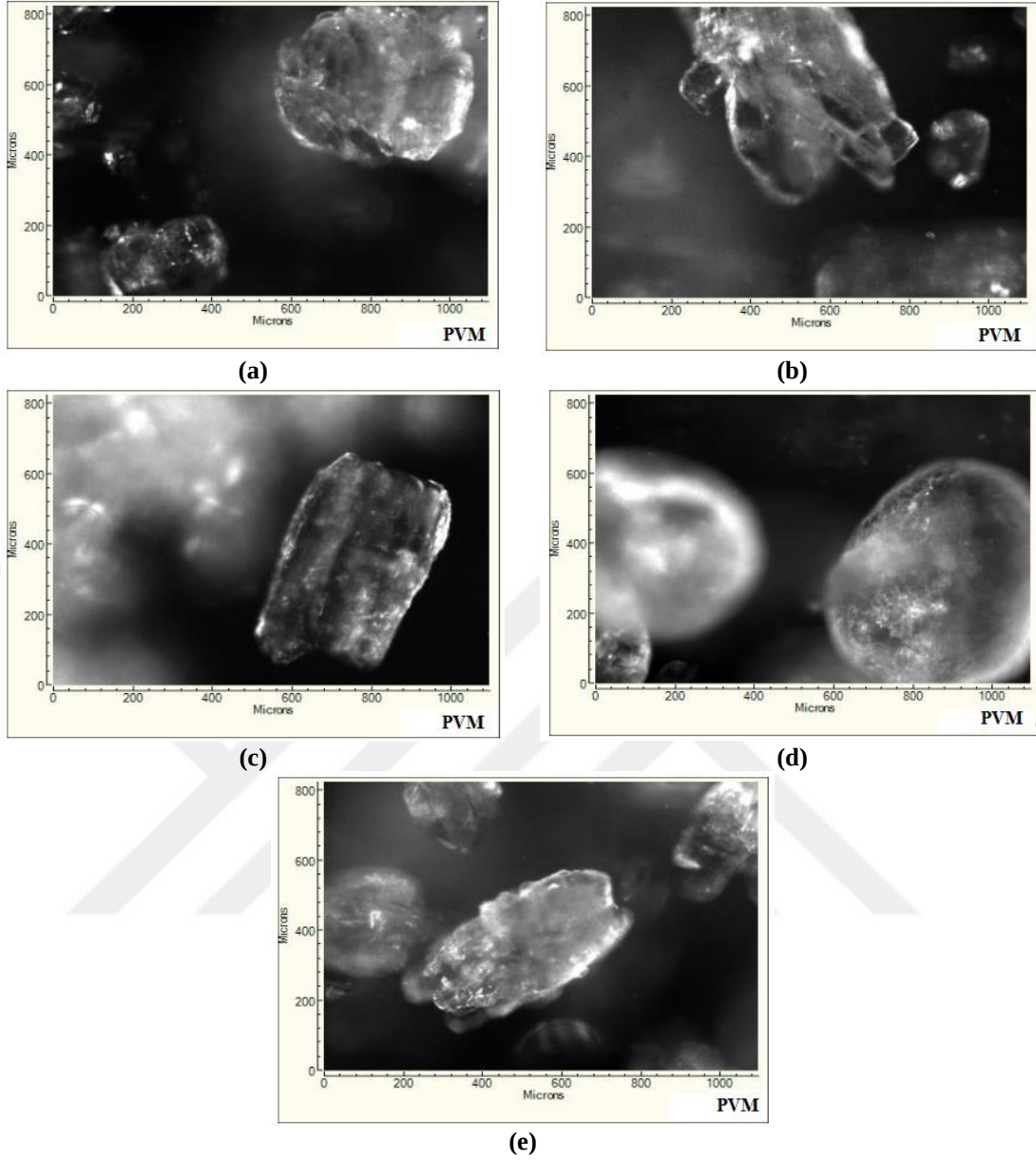
Borik asitin katkıları varlığında FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon çalışmaları, saf ortamdaki kristalizasyonun optimum parametreleri olan 250 rpm karıştırma hızı, 90-60°C verilen aşırı doymunluk, 80 mL/dk besleme debisi ve 180 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların bu bölümünde, CMSMPR sisteminde NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.5.5. Borik asit kristalizasyonuna NPAM etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, borik asit çözeltisine ilave edilen 2.5-10 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda NPAM katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.46'da, PVM görüntüleri ise Şekil 4.47'de verilmiştir. Şekil 4.46'da görüldüğü üzere, NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı düşmüştür (10 ppm hariç). Şekil 4.47'de verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, 2.5, 5 ve 10 ppm NPAM katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından bozuk olduğu ve dentritik olarak büyüdükleri görülmüştür. Bununla birlikte, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında önemli bir artış sağlandığı ve habitinin de düzgün olduğu görülmüştür.



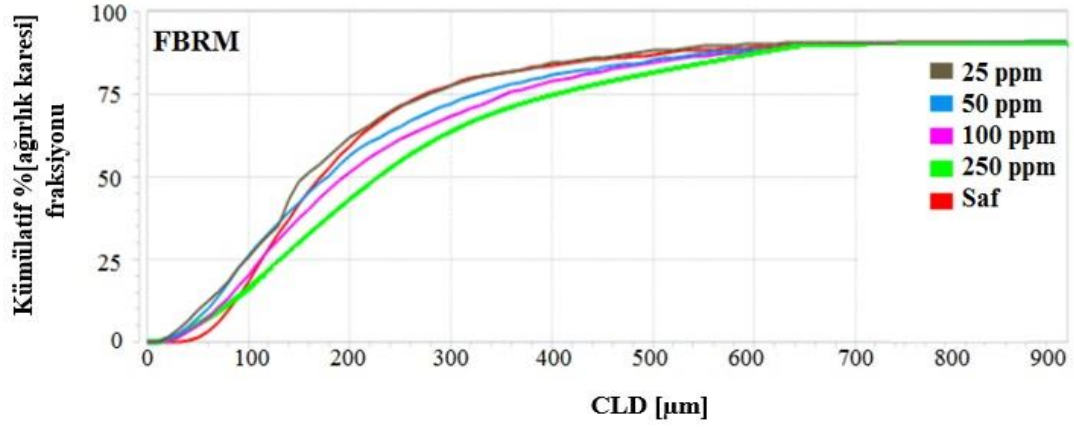
Şekil 4.46. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



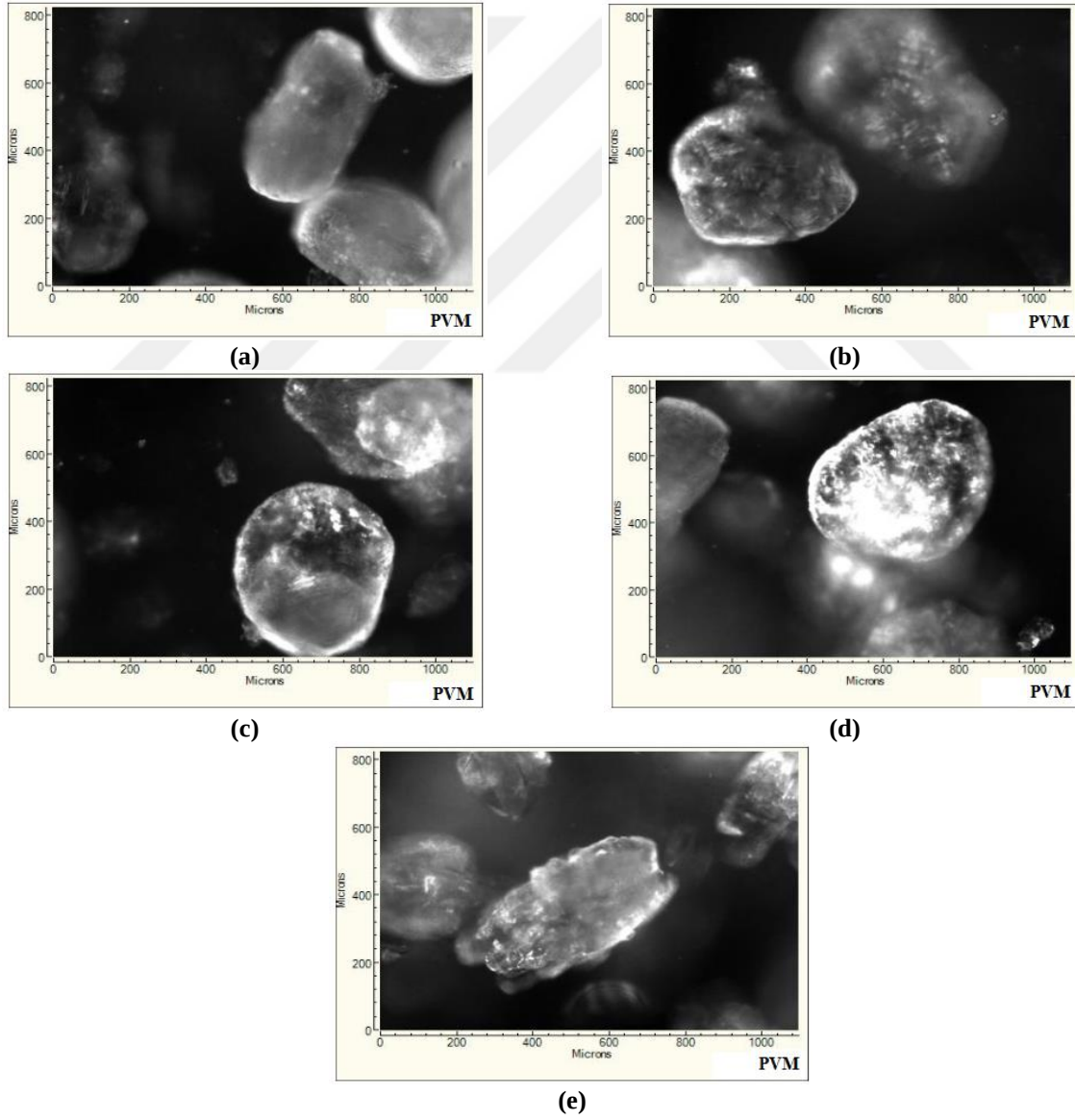
Şekil 4.47. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin PVM görüntüleri **(a)** 2.5 ppm **(b)** 5 ppm **(c)** 10 ppm **(d)** 10 ppm (+50 ppm KM1) **(e)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

4.1.5.6. Borik asit kristalizasyonuna KM2 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, borik asit çözeltisine ilave edilen 25-250 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM2 katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.48'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.48. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

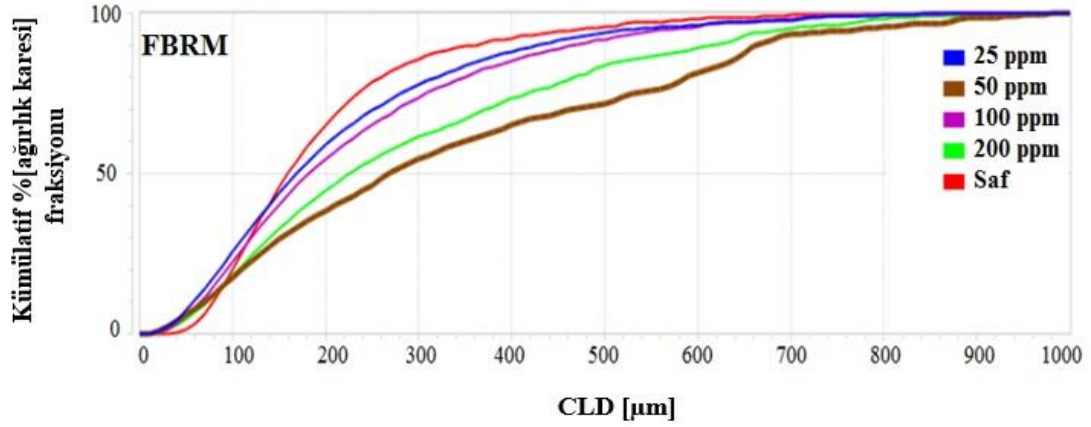


Şekil 4.49. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin PVM görüntüleri (a) 25 ppm (b) 50 ppm (c) 100 ppm (d) 250 ppm (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

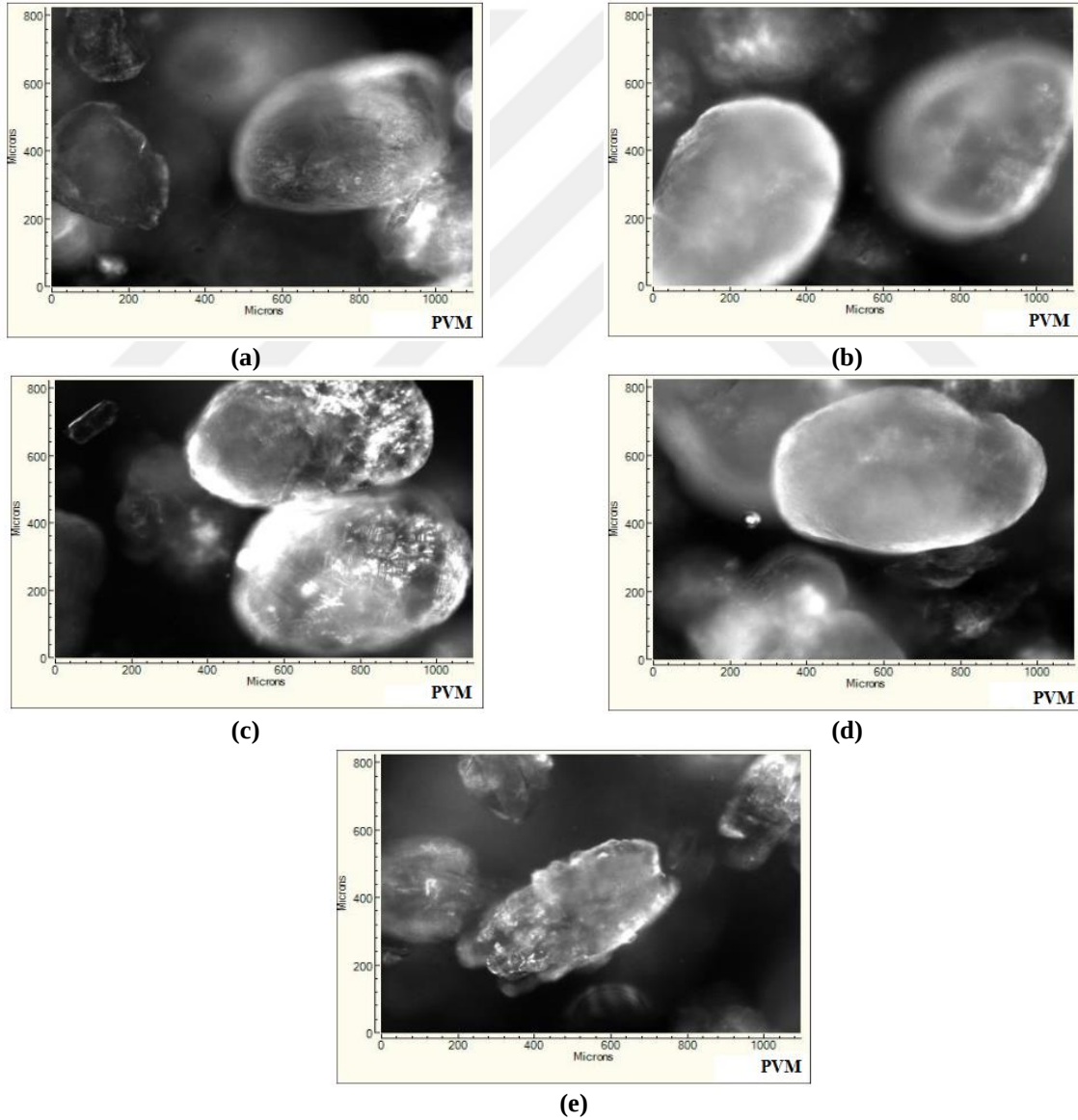
Şekil 4.48'de görüldüğü üzere, KM2 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM2 konsantrasyonunun artışına bağlı olarak artma eğilimi göstermiştir (25 ppm hariç). Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %40'ı 200 μm üzerinde iken 250 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %60'ı 200 μm üzerindedir. Şekil 4.49'da verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, 100-250 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından düzgün olduğu görülmektedir. Ayrıca, borik asit kristallerine ait PVM ile mikroskop görüntülerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, borik asit kristallerine ait partikül boyut dağılımında, FBRM probu ve elek analizi sonuçları da benzer eğilim içerisindedir.

4.1.5.7. Borik asit kristalizasyonuna KM1 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, borik asit çözeltisine ilave edilen 25-200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM1 katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.50'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.50'de görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM1 konsantrasyonunun artışına bağlı olarak artma eğilimi göstermiştir. Partikül boyut dağılımındaki en büyük artış ise 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilmiştir. Zira, saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin %40'ı 200 μm üzerinde iken 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %65'i 200 μm üzerindedir. Şekil 4.51'de verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin yüzeyinin parlak, düzgün ve küresel bir yapıya sahip olduğu ve dentritik olarak büyümediği görülmektedir. Özellikle, 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait PVM ile mikroskop görüntülerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir. FBRM probu ve elek analizi ile belirlenen partikül boyut dağılımında da bu benzerliği görmek mümkündür.



Şekil 4.50. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil 4.51. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin PVM görüntüleri (a) 25 ppm (b) 50 ppm (c) 100 ppm (d) 200 ppm (e) saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Endüstriyel olarak üretilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımlarının büyük ve habitinin ise düzgün olması önem arz etmektedir. Çünkü, kristal ürünlerin partikül boyut dağılımı küçüldükçe küresellikten sapma artmakta ve buna bağlı olarak partiküller arası sürtünmelerin artması sonucu kristallerin serbest akış özellikleri azalmaktadır. Sürtünme yüzeyinin daha büyük olduğu plaka ve çubuk yapıli kristallerde, bu durum çok daha etkilidir. Özellikle, 100 µm altı partikül yüzdesinin artması ile beraber küçük partiküller diğer partiküllerin arasına dolarak onların temas yüzeylerini arttırdığı için partikül akıcılığı azaltmaktadır. Buna karşın partikül boyutunu yükseltmek ve küreselliği artırmak temas yüzeyini azalttığı için akıcılığı arttırmaktadır. Bunu gerçekleştirmenin yolu ise borik asitin endüstriyel kristalizasyonunda, uygun konsantrasyonlarda KM2 ve KM1 katkı maddelerini kullanmak olduğu düşünülmektedir.

CMSMPR sisteminde saf ortam parametreleri ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asitin kristallerinin FBRM probu ve elek analizi ile belirlenen partikül boyut dağılımı sonuçlarının benzer eğilim gösterdiği ancak sayısal olarak aynı olmadığı görülmektedir. Bunun muhtemel nedenleri şu şekilde özetlenebilir:

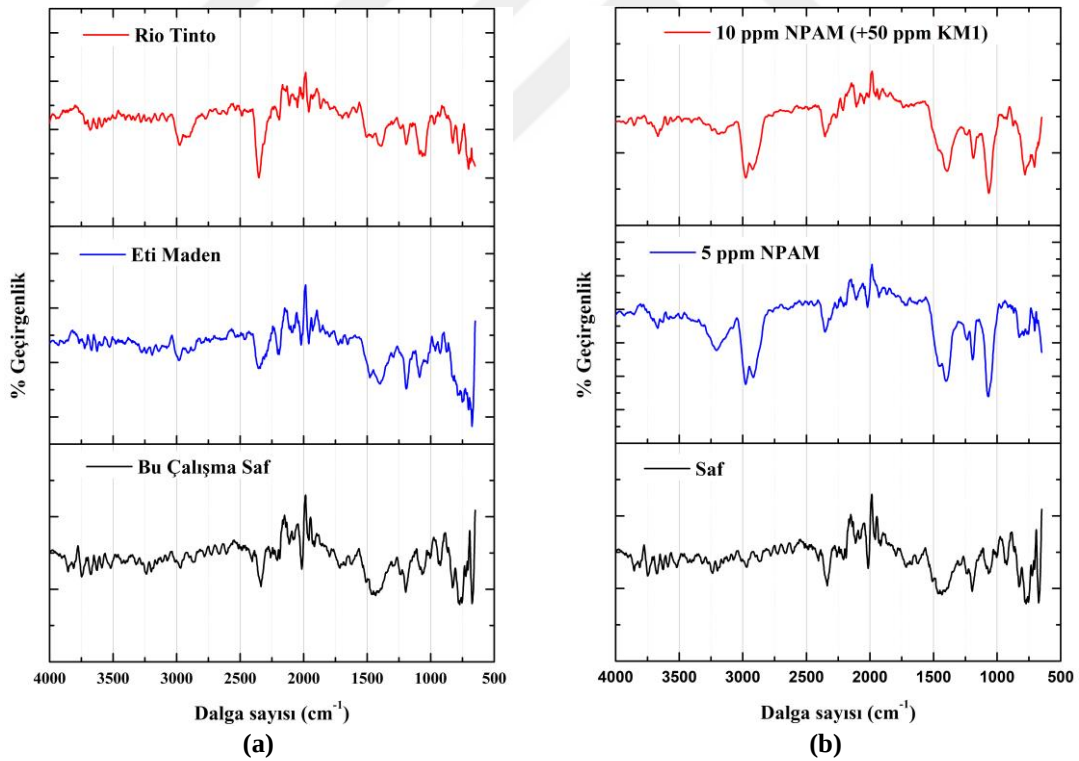
- I. CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak yapılan analizde, FBRM probu kristalizöre 45°'lik açı ile daldırılır ve 2 cm çapındaki penceresinin yüzeyini odaklanmış bir lazer vasıtasıyla 2 m/s hızında sürekli olarak tarar ve partikül boyut ölçümlerini tek tek izleyerek kaydeder. Elek analizinde ise CMSMPR tipi kristalizörde kararlı hal şartlarına ulaşıldığını ifade eden kalma zamanı sonucunda vakum pompası ile hızlı bir şekilde çekilen 300 mL'lik numunenin kurutulması sonucunda partikül boyut dağılımı belirlenmiştir.
- II. Ayrıca, CMSMPR tipi kristalizörde sürekli ölçüm yapan FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımının (CLD) formülasyonu elek altı kümülatif %[ağırlık karesi] iken elek analizi ile belirlenen partikül boyut dağılımı, elek altı kümülatif ağırlık olarak alınmıştır.

4.1.6. Borik asit kristallerinin FT-IR analizi

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyon FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla

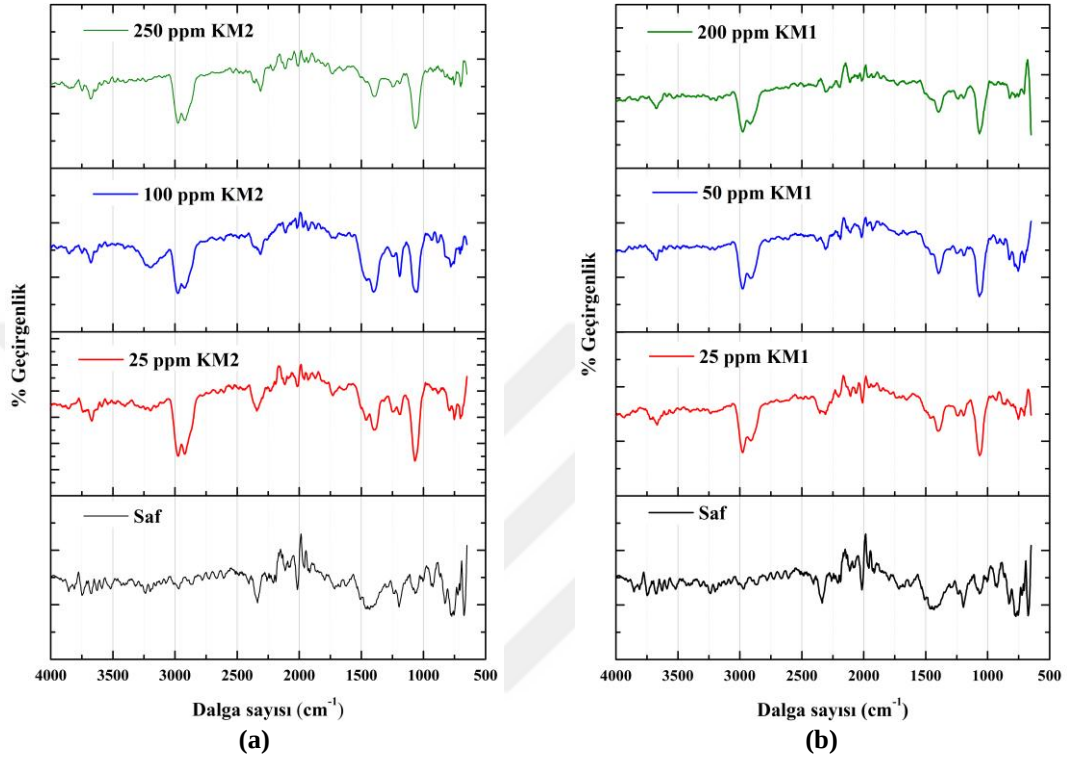
yapılan analiz sonucunda, 4000-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te verilmiştir.

Şekilde 4.52'de görüldüğü üzere, borik asit kristallerinin yapısında birden fazla fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bununla birlikte, tüm numuneler birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir. 3500-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler, moleküler-içi hidrojen bağının (O-H) gerilme titreşimini göstermektedir. 3000-2750 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler, H-O-H bükülmelerini göstermektedir. 1500-1250 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B-O'nun (BO_3) asimetric gerilme bandını göstermektedir. 1250-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B-O-H düzlem içi eğilme bandını göstermektedir. 1000-850 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B-O'nun (BO_3) simetrik gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 850-750 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B-O-H düzlem dışı eğilme bandını göstermektedir. 750-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B-O'daki atomların deformasyon titreşimini göstermektedir. 550-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B-O-B'un varlığını göstermektedir.



Şekil 4.52. (a) Eti Maden, Rio Tinto tarafından, saf ortamda ve **(b)** NPAM katkısı varlığında CMSMPR tipi kristalizörde, üretilen borik asit kristallerinin FT-IR spektrumları (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -600+500 µm)

Şekil 4.52(b) ve 4.53'te görüldüğü üzere, NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin sonuçlarında, C-H gerilmesini işaret eden 3000 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin pik bulunmaktadır. Bu sonuç, NPAM, KM2 ve KM1 katkılarının yapıya katıldığını ifade etmektedir.

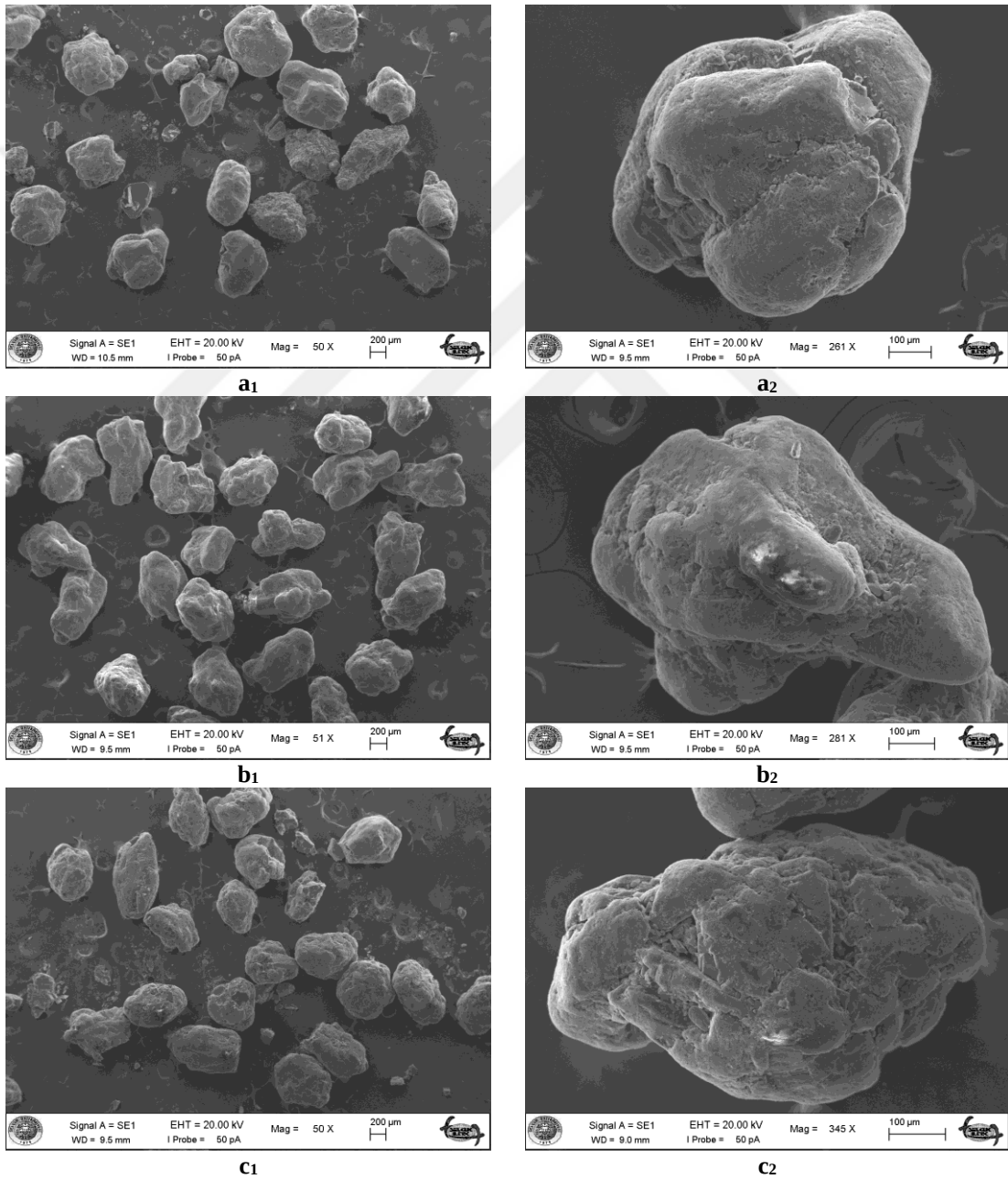


Şekil 4.53. CMSMPR tipi kristalizörde, (a) KM2 katkısı varlığında (b) KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin FT-IR spektrumları (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -600+500 µm)

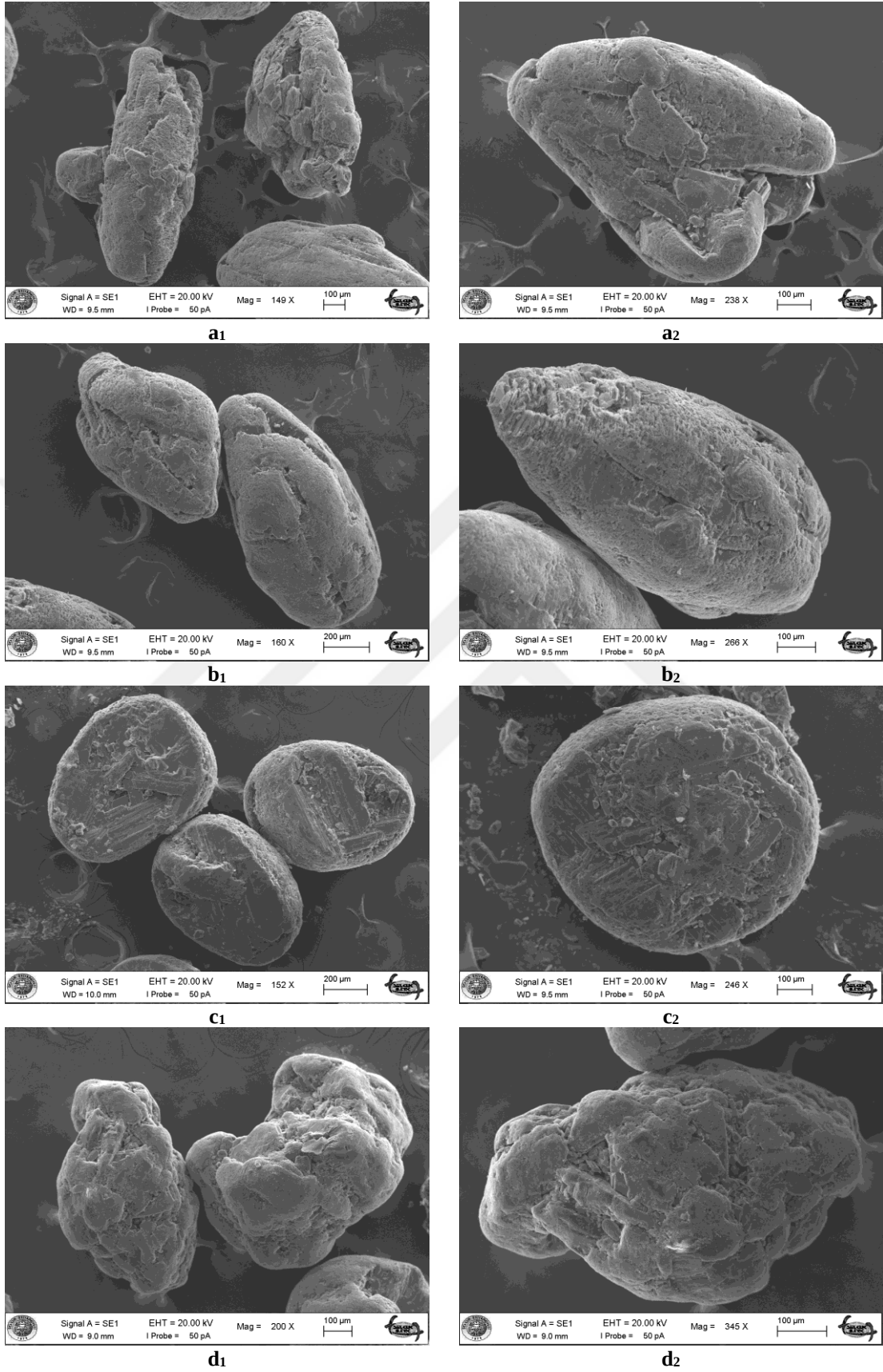
4.1.7. Borik asit kristallerinin SEM analizi

Eti Maden (a), Rio Tinto (b) tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda (c), üretilen borik asit kristallerinin farklı şekilde büyütülerek analiz edilen SEM görüntüleri Şekil 4.54'te verilmiştir. Bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin analiz edilen SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.55, Şekil 4.56 ve Şekil 4.57'de verilmiştir. Şekil 4.54'te verilen borik asit kristallerinin, yüzeyinin pürüzlü ve dentritik büyümeden dolayı habit yapısının da bozuk olduğu görülmektedir. Ayrıca, borik asit kristallerinin habit bakımından birbirleriyle benzer olduğu görülmektedir.

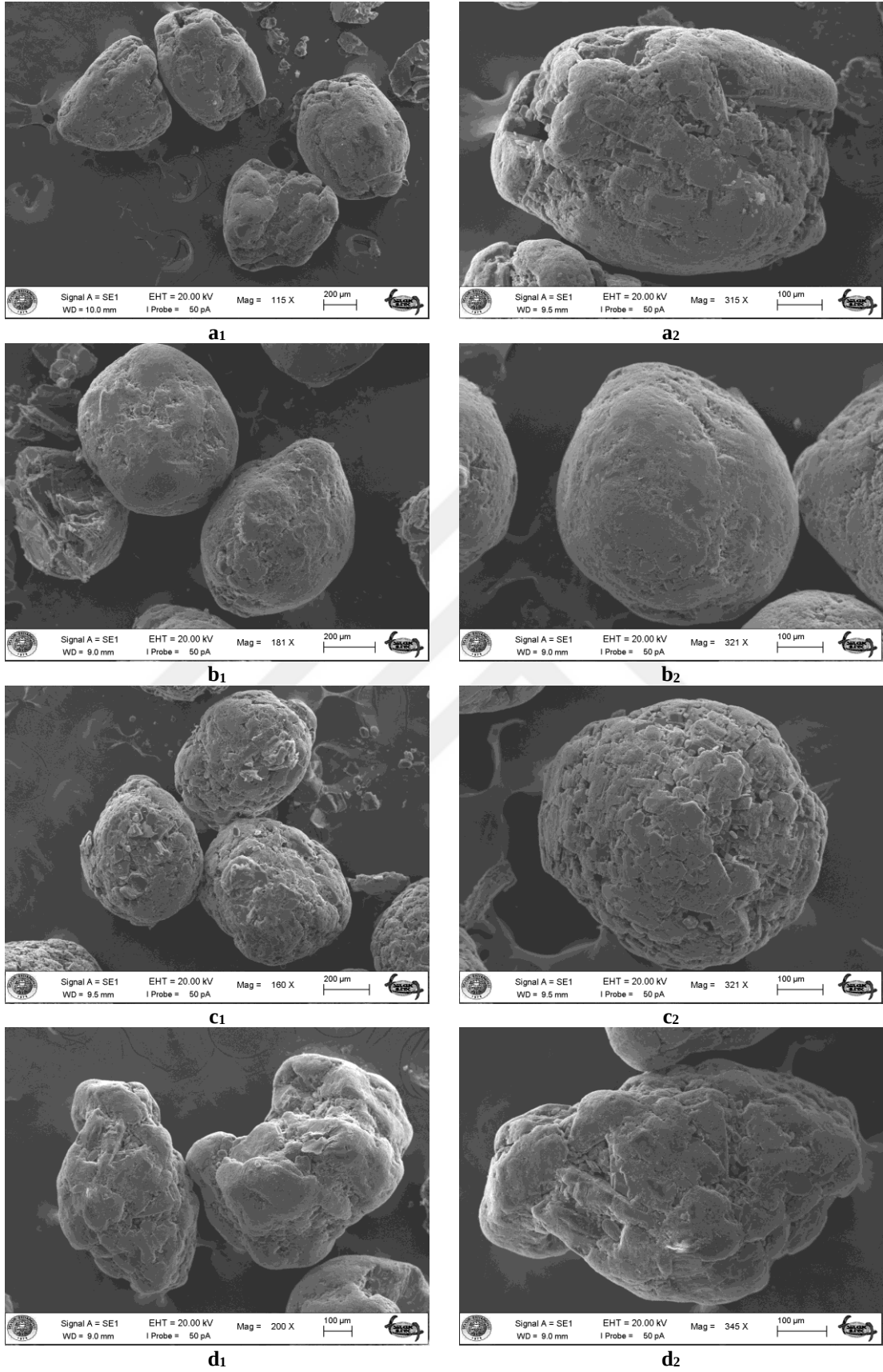
Şekil 4.55'te görüldüğü üzere, 5 ppm NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristalleri, saf ortamda elde edilen kristaller ile benzer ve bozuk bir habite sahiptir. 10 ppm NPAM katkısı varlığında elde edilen borik asit kristallerinin ise, yüzeyinin kısmen pürüzlü ve dentritik büyüyen kristaller olduğu görülmüştür. Ancak, Şekil 4.55'te verilen SEM analizi sonucuna göre, pürüzsüz yüzeye ve düzgün habite sahip borik asit kristallerinin, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında elde edildiği tespit edilmiştir.



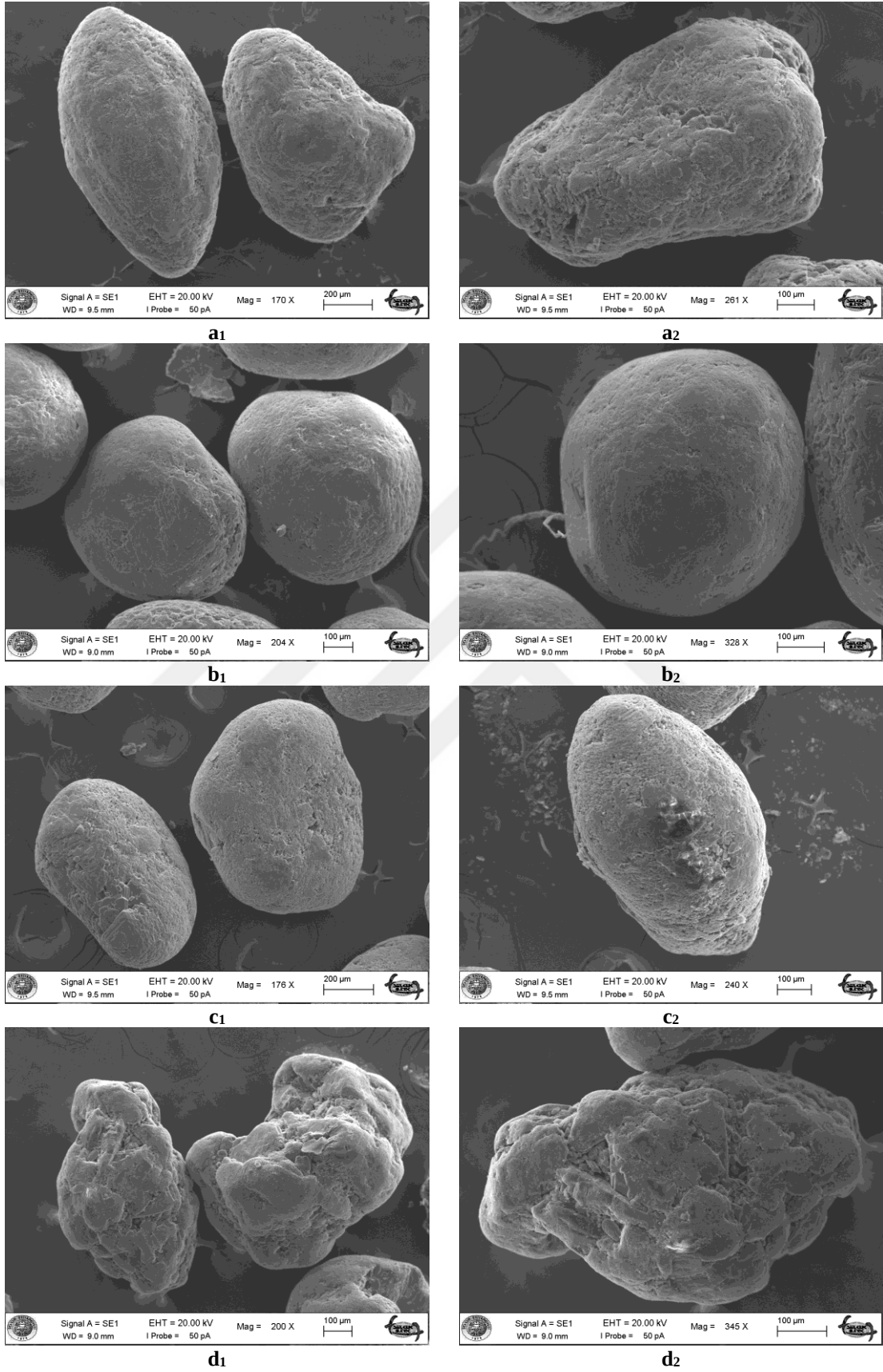
Şekil 4.54. Borik asit kristallerinin SEM görüntüleri (a) Eti Maden (b) Rio Tinto (c) Bu çalışma saf



Şekil 4.55. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin SEM görüntüleri **(a)** 5 ppm **(b)** 10 ppm **(c)** 10 ppm (+50 ppm KM1) **(d)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3t:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu:-600+500 µm)



Şekil 4.56. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin SEM görüntüleri **(a)** 25 ppm **(b)** 100 ppm **(c)** 250 ppm **(d)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu:-600+500 μ m)



Şekil 4.57. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin SEM görüntüleri **(a)** 25 ppm **(b)** 50 ppm **(c)** 200 ppm **(d)** saf (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu:-600+500 µm)

Şekil 4.56’da görüldüğü üzere, 25 ve 250 ppm KM2 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristalleri, habit bakımından düzgün olup yüzeyleri pürüzlüdür. Bu sonucun, taşıma sırasında görülen tozuma olayı ile beraber nemli koşullarda ürünün kekleşmesine neden olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, 100 ppm KM2 katkısı arlığında elde edilen borik asit kristallerinin, saf ortamda ve diğer KM2 konsantrasyonları varlığında elde edilen kristallere nazaran yüzeyinin pürüzsüz ve habit bakımından düzgün olduğu görülmektedir.

Şekil 4.57’de görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristalleri dentritik olarak büyümemiştir. Aynı zamanda, bu koşulda elde edilen borik asit kristallerinin, saf ortamda elde edilen kristallere nazaran çok daha düzgün bir habite ve pürüzsüz yüzeye sahip oldukları açıkça görülmektedir. Ayrıca yapılan SEM analizi sonucuna göre, 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin endüstriyel olarak istenen özelliklere sahip kristaller olduğu açıktır.

Sonuç olarak, NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait SEM, optik mikroskop analizi ve PVM probu sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür.

4.1.8. Borik asit kristallerinin kekleşme çalışmaları

Endüstriyel kristalizasyon şartlarında üretilen borik asit kristallerinin silo veya polietilen torbalarda depolanması ya da farklı iklim koşullarındaki ülkelere nakliyatı sonrasında, kristallerinin serbest akış özelliklerinin azaldığı ve kekleşmenin meydana geldiği bilinmektedir. Borik asit kristallerinde görülen kekleşmenin incelenmesi amacıyla, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleştirme ve kırma testi çalışmaları, bölüm 3.4.3.6’da açıklanan yöntemler esas alınarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Doktora tezi kapsamında bu bölümde, kekleşme çalışmaları yürütülen borik asit kristallerinin elde edildiği kristalizasyon koşulları: 180 dakika kristalizörde kalma zamanı, 90-60°C verilen aşırı doygunluk, 250 rpm karıştırma hızı, 80 mL/dk besleme debisidir.

4.1.8.1. Borik asit kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi analizleri

Borik asit kristallerinin, su alma yeteneği sonuçları Çizelge 4.2’de, kekleşme derecesi sonuçları ise Çizelge 4.3’te verilmiştir. Çizelge 4.2’de ve Çizelge 4.3’te görüldüğü üzere, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin hem su alma yeteneği hem de kekleşme derecesi yüksektir.

Çizelge 4.2. Borik asit kristallerinin su alma yeteneği sonuçları

Maddeler	Su alma yeteneği	%
Eti Maden	Nem çekme özelliği az	11.78
Rio Tinto	Nem çekme özelliği az	14.27
Bu çalışma saf	Nem çekme özelliği az	10.82
10 ppm NPAM varlığında	Nem çekme özelliği yok	9.25
100 ppm KM2 varlığında	Nem çekme özelliği yok	5.21
50 ppm KM1 varlığında	Nem çekme özelliği yok	4.32

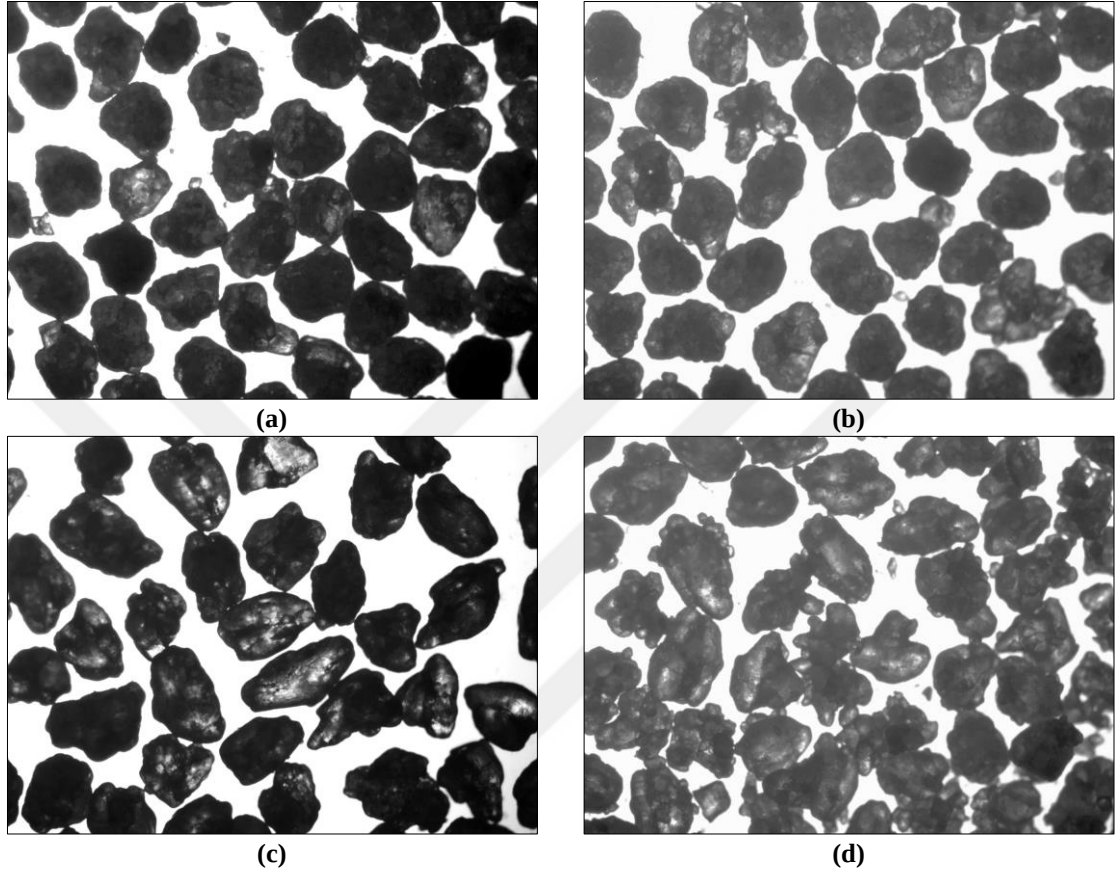
Çizelge 4.3. Borik asit kristallerinin kekleşme derecesi sonuçları

Maddeler	Kekleşme derecesi	%
Eti Maden	Kekleşme eğilimi az	15.63
Rio Tinto	Kekleşme eğilimi az	18.28
Bu çalışma saf	Kekleşme eğilimi az	16.03
10 ppm NPAM varlığında	Kekleşme eğilimi yok	8.75
100 ppm KM2 varlığında	Kekleşme eğilimi yok	1.98
50 ppm KM1 varlığında	Kekleşme eğilimi yok	1.30

Dolayısıyla, saf borik asit kristallerinin, nem çekme özelliği ile beraber kekleşme eğiliminin de olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecelerinin ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Özellikle, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinin, hem nem çekme özelliği hem de kekleşme eğilimlerinin olmadığı görülmektedir. Endüstriyel kristalizasyon prosesinde KM2 ve KM1 katkıların bulunması, borik asit kristallerinin kekleşme eğilimini düşürebilir.

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin habitinin nemden nasıl etkilendiğini belirlemek için çalışmalar yürütülmüştür. Bu

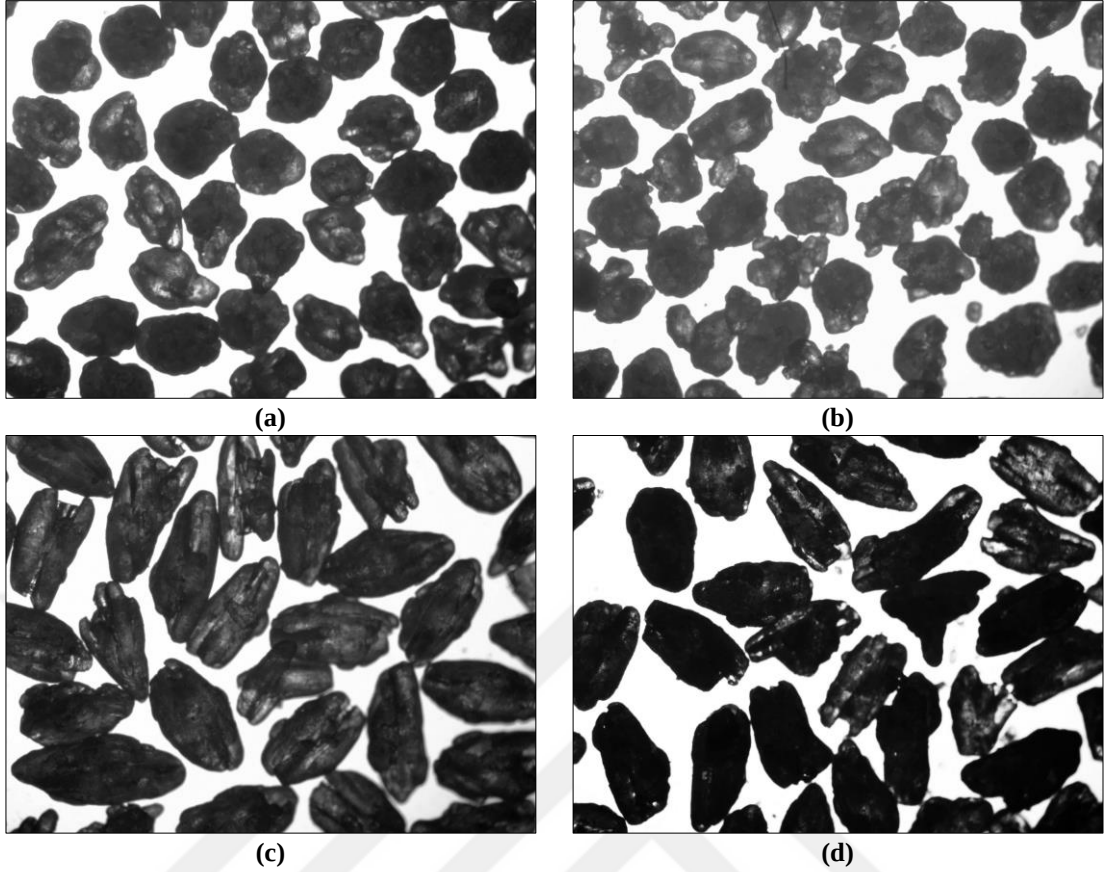
kapsamda, su alma yeteneği işlemine tabi tutulan ve kekleşme derecesi tayini için kurutulan (-600+500) μm partikül boyutuna sahip borik asit kristallerinin mikroskop ile belirlenen kekleşme öncesi ve sonrası görüntülerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.58. Eti Maden tarafından üretilen borik asit kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve Rio Tinto tarafından üretilen borik asit kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

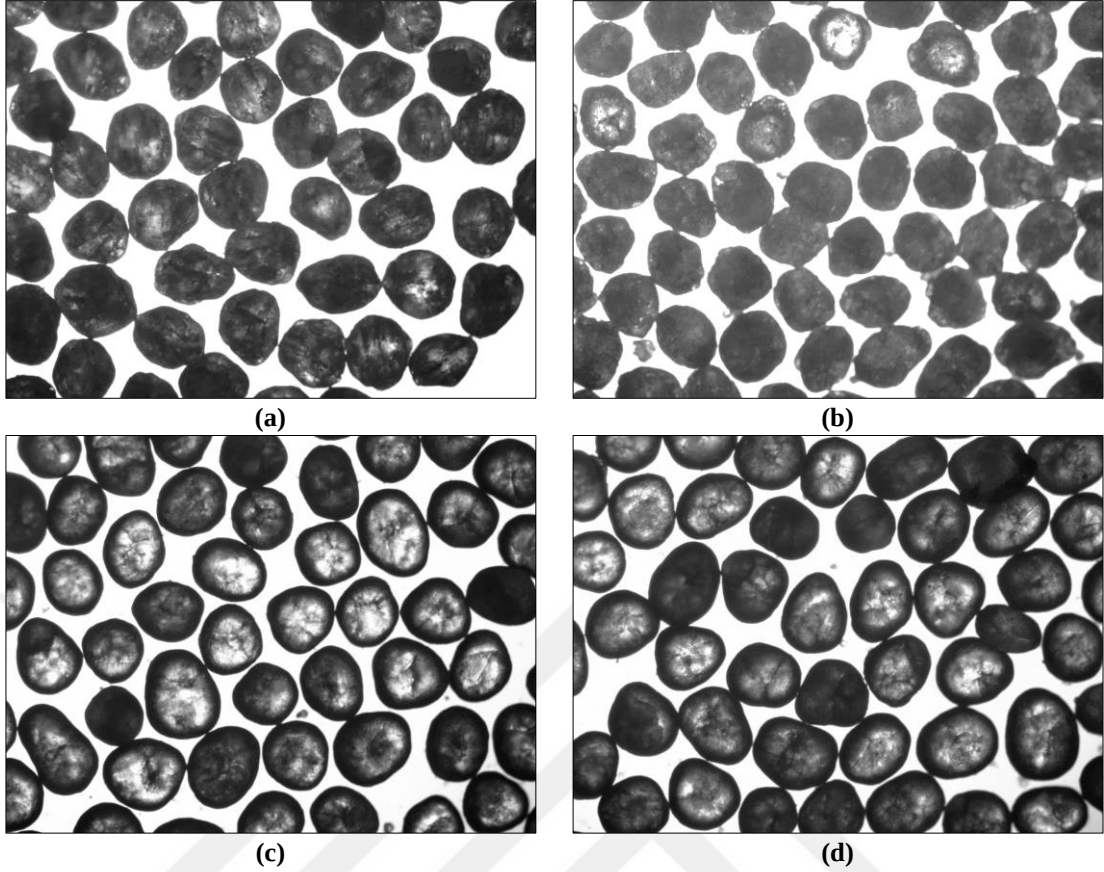
Eti Maden ve Rio Tinto tarafından üretilen borik asit kristallerinin kekleşme öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri Şekil 4.58’de verilmiştir. Şekil 4.58’de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, Eti Maden ve Rio Tinto tarafından üretilen borik asit kristallerinin nemden etkilendiği ve habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuç, Eti Maden ve Rio Tinto tarafından üretilen borik asit kristallerinin nemli ortamlarda taşınması sırasında kekleşebileceğini göstermektedir.

CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve 10 ppm NPAM katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin kekleşme öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri Şekil 4.59’da verilmiştir. Şekil 4.59’da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, saf ortamda ve 10 ppm NPAM katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin de nemden az da olsa etkilendiği ve habitlerinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 4.59. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, elde edilen borik asit kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve 10 ppm NPAM katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin kekleşme öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri Şekil 4.60'ta verilmiştir. Şekil 4.60'ta verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin, nemden neredeyse hiç etkilenmediği ve habitinde de bozulmalar meydana gelmediği görülmektedir. Özellikle 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen borik asit kristalleri nemden hiç etkilenmemiştir. Ayrıca, 50 ppm KM1 katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin büyük partikül boyut dağılımına ve düzgün habite sahip olmaları, bununla birlikte nemden etkilenmemeleri ve dolayısıyla kekleşmemeleri büyük önem arz etmektedir. Bu sonuç, endüstriyel olarak 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında borik asit kristallerinin üretilmesinin ve satılmasının bir sorun teşkil etmeyeceğini göstermektedir.



Şekil 4.60. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM2 katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve 50 ppm KM1 katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

4.1.8.2. Borik asit kristallerinin mekanik dayanım testi

Kristal ürünlerin mekanik dayanımı, depolama ve taşınma sırasındaki aşınma ve kırılmalarla boyutunun küçülmesinin ölçüsüdür. Kristal ürünlerdeki mekanik dayanım, tüm boyut bölgelerinde partikül içeren karışımda yapıldığında ortalama olarak fikir edinmek mümkündür. Böyle bir ölçüm aşındırma derecesi tayini ile yapılabilmektedir. Bu amaçla, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin aşınma derecelerini belirlemek için çalışmalar yürütülmüş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda üretilen borik asit kristallerinin aşınma derecelerinin NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen sonuçlara nazaran

daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerinde önemli sayılabilecek bir aşınma olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.4. Borik asit kristallerinin aşınma derecesi sonuçları

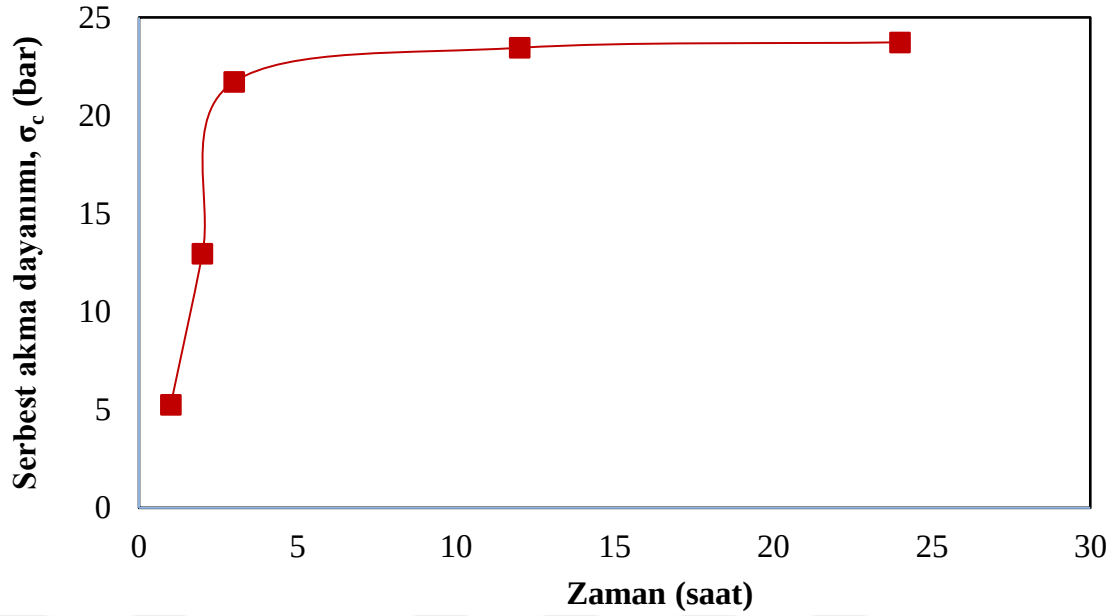
Maddeler	Aşınma derecesi (%)
Eti Maden	2.465
Rio Tinto	2.823
Bu çalışma saf	2.482
10 ppm NPAM varlığında	1.694
100 ppm KM2 varlığında	0.037
50 ppm KM1 varlığında	0.018

4.1.8.3. Borik asit kristallerinin kekleşme ve kırma testleri

CMSMPR tipi kristalizörde üretilen saf borik asit kristallerinin serbest akma dayanımına, zamanın etkisini belirlemek için farklı zamanlarda (1, 2, 3, 12, 24 saat) 60 bar (σ_1) sabit sıkıştırma basıncı uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.61’de verilmiştir. Şekil 4.61’de görüldüğü üzere, 60 bar sabit sıkıştırma basıncı uygulamasında 3 saatten sonra serbest akma dayanımı fazla değişmemiştir. Sonuç olarak, 3, 12 ve 24 saat 60 bar sıkıştırma basıncında elde edilen serbest akma dayanımı sonuçlarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

Bu sonuç esas alınarak, çalışmanın bundan sonraki kısımlarında sıkıştırma süresi 3 saat olarak alınmıştır. Akışkanlığı sayısal olarak karakterize etmek için kullanılan, spesifik bir yığın kristalin sıkıştırma basıncının (σ_1) serbest akma dayanımına (σ_c) oranı ile ifade edilen ff_c sıkıştırma basıncı ile değişmektedir. Sabit sıkıştırma süresinde (3 saat), sıkıştırma basıncının ff_c ’ye etkisini incelemek için 40, 50, 60, 70 bar basınçta çalışmalar yapılmış olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’te verilmiştir.

CMSMPR sisteminde üretilen saf borik asit kristalleri için ff_c karakterizasyonu ($2 < ff_c < 4$) Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Buna göre, üretilen borik asit kristallerinin ff_c aralığının sıkıştırma basıncı ile fazla değişmediği ve söz konusu kristallerin kohezif (yapışan) yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu yüzden çalışmanın bundan sonraki kısımlarında sıkıştırma basıncı 60 bar olarak alınmıştır.



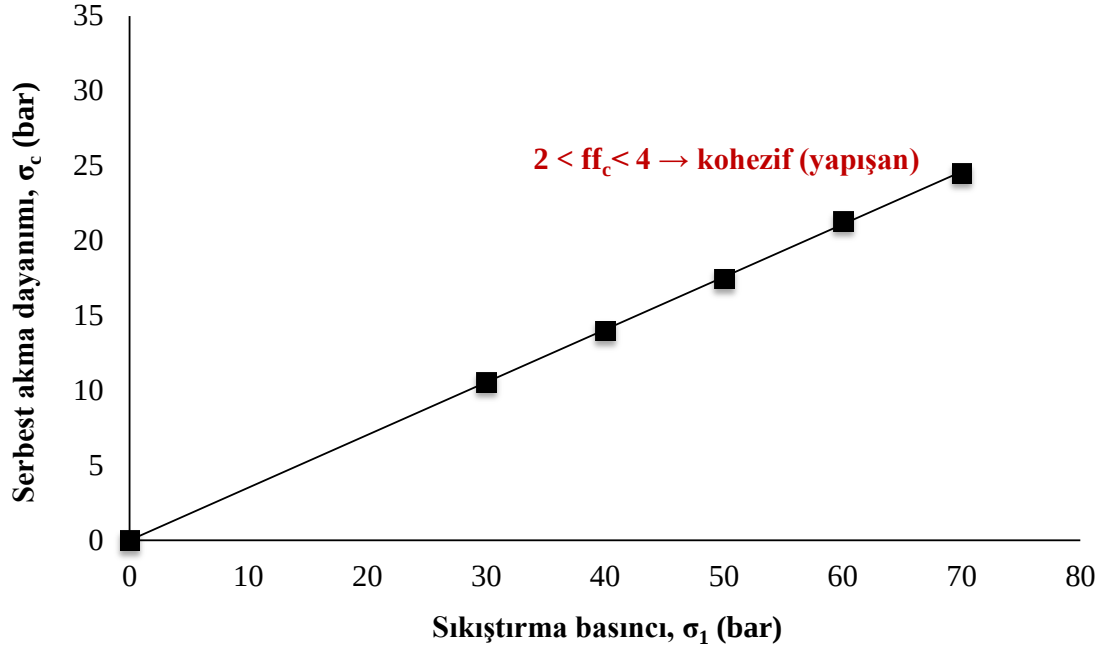
Şekil 4.61. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen borik asit kristallerine 60 bar sıkıştırma basıncı (σ_1) uygulanması durumunda farklı zamanlar için serbest akma dayanımının değişimi

Çizelge 4.5. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen borik asit kristalleri için sıkıştırma basıncının serbest akma basıncına oranı olan sabit akıcılık doğrusu (ff_c) sonuçları

Sıkıştırma basıncı, σ_1 (bar)	Serbest akma dayanımı, σ_c (bar)	ff_c (σ_1 / σ_c)
0	0	0
30	10.561	2.841
40	13.995	2.858
50	17.456	2.864
60	21.308	2.816
70	24.528	2.854

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin akışkanlığının ff_c ile sayısal olarak karakterizasyonu Çizelge 4.6’da verilmiştir. Çizelge 4.6’da görüldüğü üzere, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin kohezif (yapışan) olduğu saptanmıştır. Ancak NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında, üretilen borik asit kristallerinin ise kohezif olmayan ve serbestçe akan yapıda olduğu belirtilmiştir.

Bu sonuç, borik asit kristallerinde görülen kekleşme sorununun çözümü için çok önemlidir. Çünkü kristal ürünlerde görülen serbest akış özelliğinin azalmasıyla kekleşme sorununun meydana geldiği bilinmektedir.



Şekil 4.62. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin sabit akıcılık doğrusu, ff_c

Çizelge 4.6. Borik asit kristallerinin ff_c sonuçları

Maddeler (sıkıştırma basıncı, $\sigma_1=60$ bar için)	Akışkanlık durumu	ff_c (σ_1 / σ_c)
Eti Maden	Kohezif (yapışan)	2.816
Rio Tinto	Kohezif	2.575
Bu çalışma saf	Kohezif	2.846
10 ppm NPAM varlığında	Kolay akan (kohezif olmayan)	5.380
100 ppm KM2 varlığında	Serbestçe akan	10.374
50 ppm KM1 varlığında	Serbestçe akan	11.540

4.2. Boraks Pentahidrat ile İlgili Yürütülen Deneysel Çalışmalar

Boraks pentahidrat ile ilgili sürekli kristalizasyon çalışmaları, borik asit çalışmalarında olduğu gibi bölüm 3.4.2.1’de açıklanan deney düzeneği ile yürütülmüş olup CMSMPR tipi kristalizörün aktif kullanılan hacmi ise 5 L seçilmiştir.

CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristalleri için verilen mikroskop görüntülerine ait partikül boyut aralığı, farklı kristalizasyon parametrelerine bağlı olarak, kristal habit değişiminin en iyi kıyaslandığı aralık olan $(-425+300)$ μm olarak seçilmiştir. Saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin $(+850)$, $(-850+710)$, $(-710+600)$, $(-600+500)$, $(-500+425)$, $(-425+300)$, $(-300+180)$, (-180) μm partikül boyutlarındaki mikroskop görüntüleri ise EK-4 ve EK-5’te toplu olarak verilmiştir.

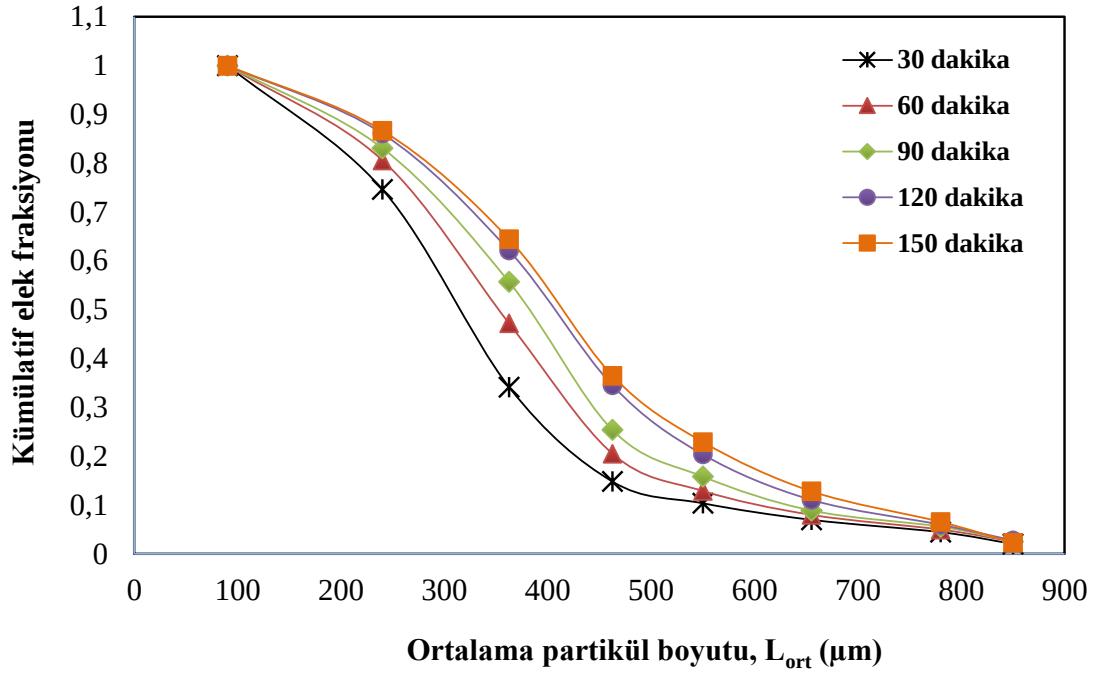
4.2.1. Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın sürekli kristalizasyon prosesi

Boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon prosesine etki eden, kristalizörde kalma zamanı, besleme debisi, karıştırma hızı ve verilen aşırı doygunluk gibi parametrelerin çalışma aralığı, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde uygulanan kristalizasyon değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Saf ortamda, boraks pentahidrat kristalizasyonuna etki eden parametreler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.1.1. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi

Boraks pentahidrat ile ilgili CMSMPR tipi kristalizör sisteminde yürütülen deneyisel çalışmaların ilk basamağında, partikül boyut dağılımının değişmediği kararlı hal şartlarına ulaşılması için gerekli olan kristalizörde kalma zamanı belirlenmiştir. Bu amaçla, 90°C ’de doygun saf boraks pentahidrat çözeltisi 175 mL/dk besleme debisinde, 350 rpm karıştırma hızına ayarlanan CMSMPR tipi kristalizöre beslenerek 65°C ’de kristallendirilmiştir. Bu koşullara göre, çözeltinin ortalama kristalizörde kalma zamanı (1τ) , 5 L’lik aktif hacim dikkate alınarak 30 dakika olarak hesaplanmıştır. Kararlı hal şartlarının sağlandığı koşulu belirlemek üzere 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika kristalizörde

kalma zamanlarında, sistemden vakumla çekilen boraks pentahidrat kristalleri süzildükten sonra 60-70°C'ye ayarlanan etüvde kurutulmuştur. Kurutulan boraks pentahidrat kristallerinin, bölüm 3.4.3.1'de açıklanan elek analizi sonucunda belirlenen partikül boyut dağılımı Şekil 4.63'te verilmiştir. Şekil 4.63'te görüldüğü üzere, kristalizörde kalma zamanının artışı ile beraber boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır. Ayrıca, 120 ve 150 dakika kristalizörde kalma zamanları sonucunda elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, 120 dakikadan sonra kristalizörde kararlı hal koşulunun sağlandığını göstermektedir. Bu sonuç esas alınarak, saf ortamda ve katkılar varlığında yürütülen boraks pentahidrat çalışmalarında kristalizörde kalma zamanı 120 dakika olarak seçilmiştir.

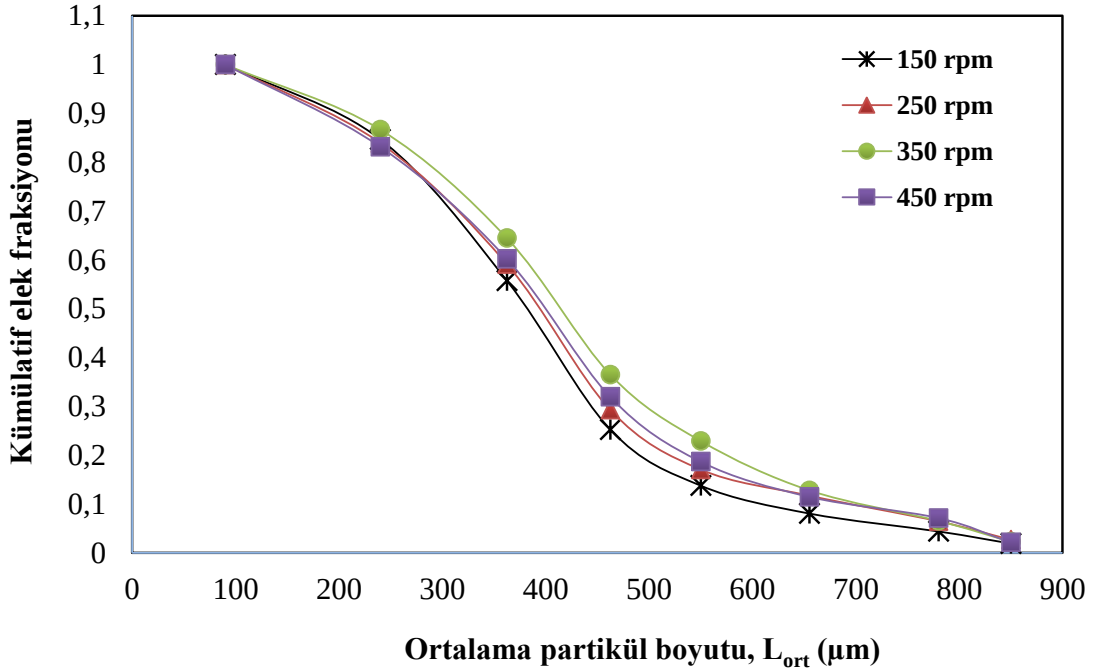


Şekil 4.63. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

4.2.1.2. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi

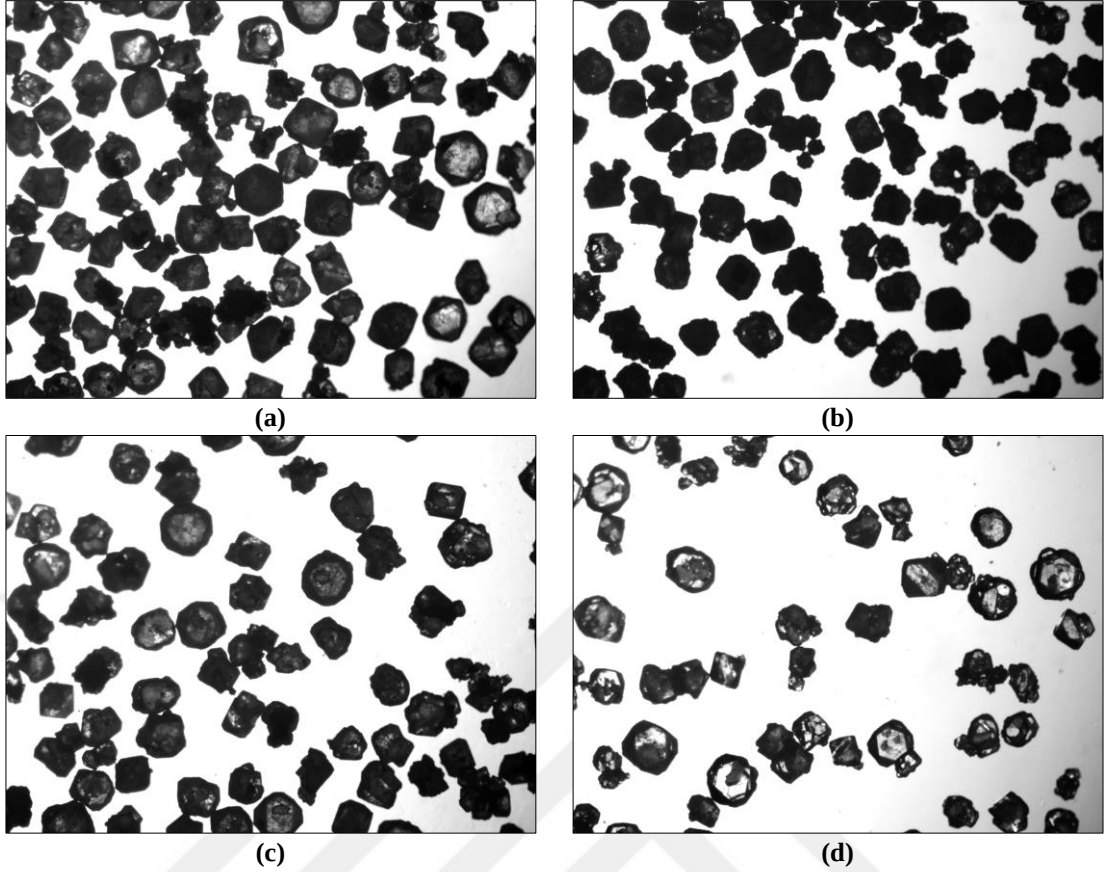
Boraks pentahidratın kristalizasyonunu etki eden parametrelerden biri de çözeltiyi karıştırma hızıdır. CMSMPR tipi kristalizörde, 90-65°C verilen aşırı doymunlukta, 175 mL/dk besleme debisi, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 150-450 rpm karıştırma

hızı koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.64'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.65'te verilmiştir.



Şekil 4.64. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

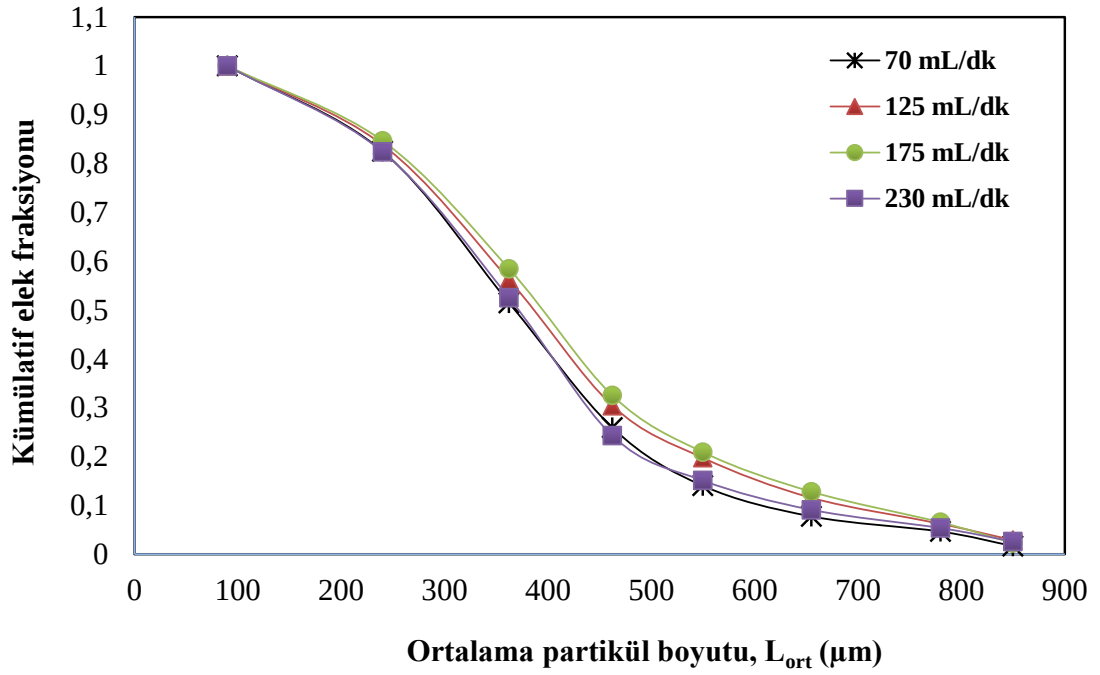
Şekil 4.64'te görüldüğü üzere, 150 rpm karıştırma hızında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %72'si 300 µm üzerinde iken 350 rpm karıştırma hızında elde edilen bu kristallerin %76'sı 300 µm üzerindedir. Dolayısıyla, karıştırmanın etkisi ile boraks pentahidratın partikül boyut dağılımında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Şekil 4.65'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 150-450 rpm karıştırma hızlarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habitinde de önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bununla birlikte, yüksek karıştırma hızlarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, boraks pentahidrat kristalizasyonunda ikincil nükleasyonun fazla etkili olmadığını göstermektedir. Çünkü, ikincil nükleasyondaki “çarpışma ufanması” mekanizmasına göre, yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılan nükleiler ana kristalden ayrılırlar ve bu tip kristaller de nüklei gibi davranırlar şeklinde değerlendirilmektedir (Mason ve Strickland-Constable, 1966; Myerson, 1993a). Ancak, böyle bir durumun boraks pentahidrat kristallerinde olmadığı söylenebilir.



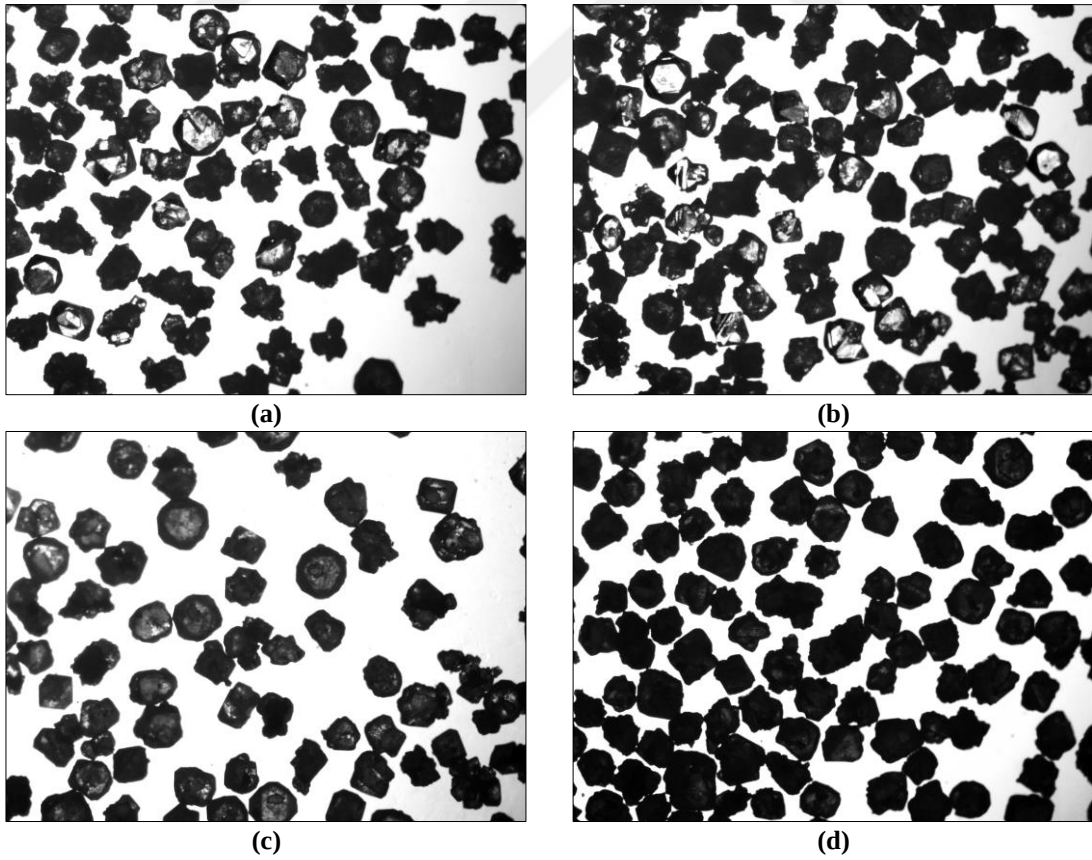
Şekil 4.65. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 150 rpm (b) 250 rpm (c) 350 rpm (d) 450 rpm (T:90-65°C, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

4.2.1.3. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi

Boraks pentahidrat kristalizasyonuna etki eden bir diğer parametre ise çözelti besleme debisidir. CMSMPR tipi kristalizörde, 350 rpm karıştırma hızı, 90-65°C verilen aşırı doymunlukta, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 70-230 mL/dk besleme debisi koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.66'da, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.67'de verilmiştir. Şekil 4.66'da görüldüğü üzere, farklı besleme debilerinde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımında önemli bir değişiklik söz konusu değildir. Normal şartlarda kristallerin büyümesi için kristalizörde yeterli süreye sahip olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla, yüksek besleme debilerinde partikül boyut dağılımında düşüş beklenmektedir. Ancak boraks pentahidrat kristallerinde bu durumun pek etkili olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.66. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, τ :120 dk, V_{CMSMPR} :5L)

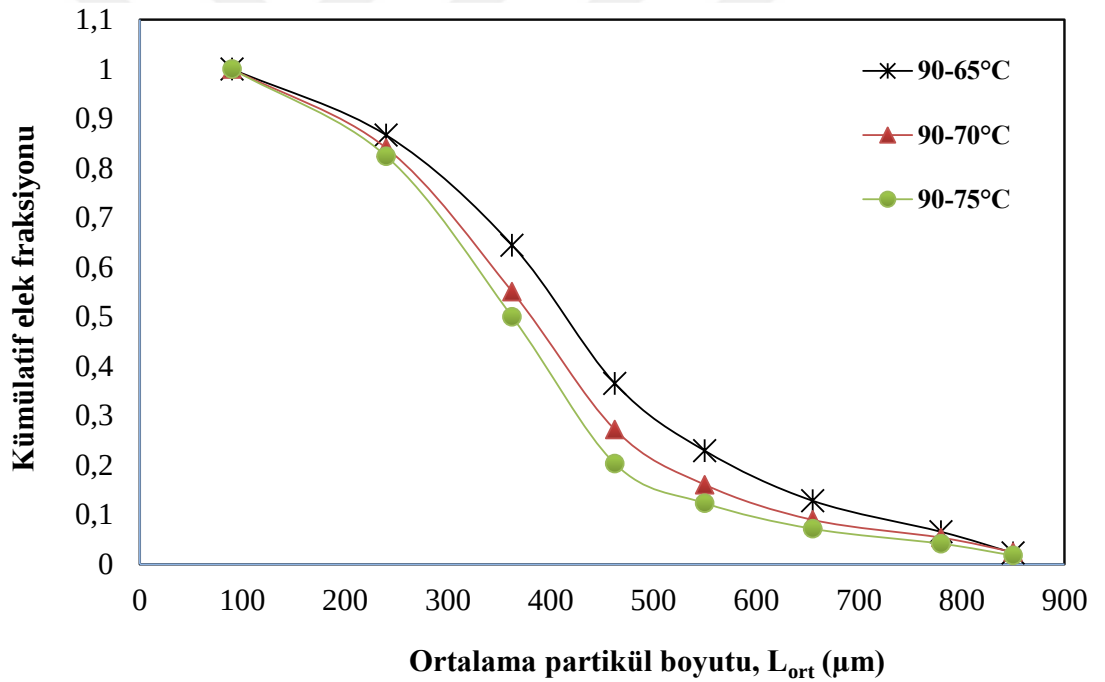


Şekil 4.67. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 70 mL/dk (b) 125 mL/dk (c) 175 mL/dk (d) 230 mL/dk (T:90-65 °C, 350 rpm, τ :120 dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

Bu sonucun muhtemel nedeni ise, yükek besleme debilerinde elde edilen kristallerde görülen habit bozukluğu olabilir. Bu durumun doğruluğunu, Şekil 4.67’de verilen mikroskop görüntülerinde görmek mümkündür.

4.2.1.4. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi

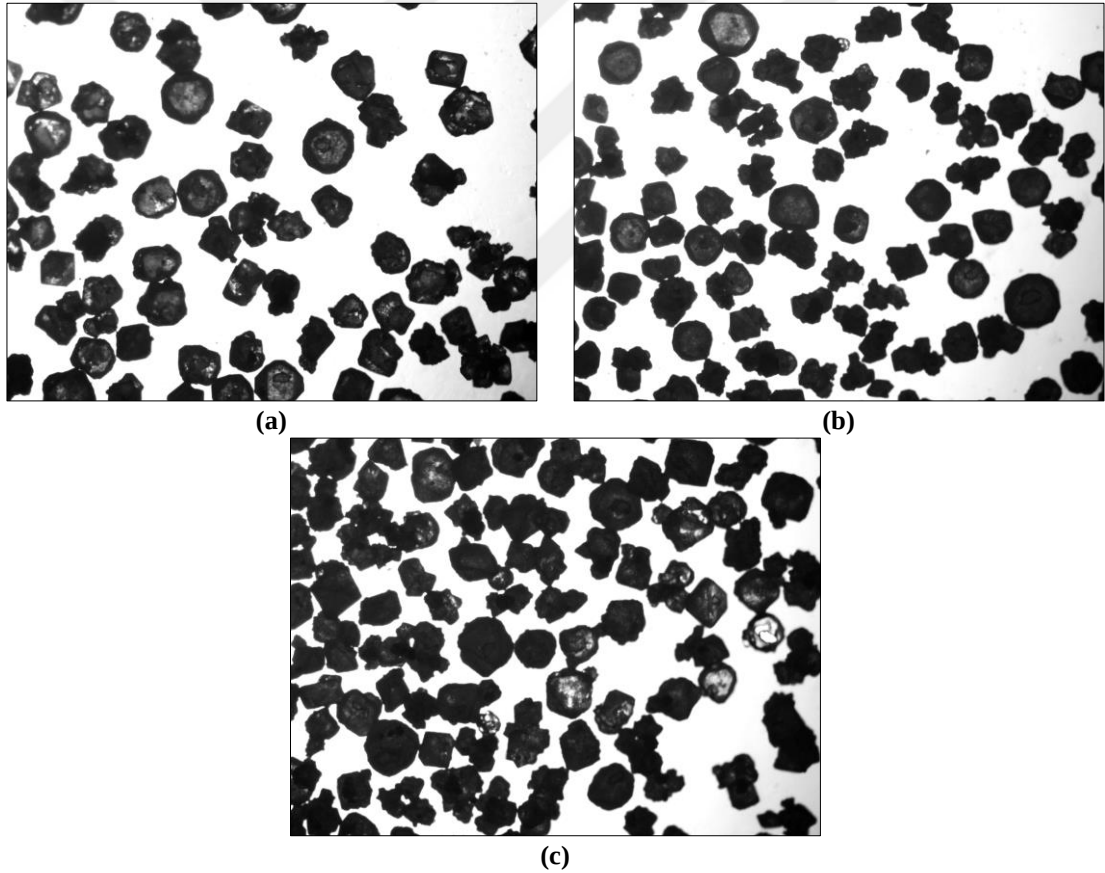
Endüstriyel kristalizasyonda, nükleasyon ve kristal büyüme kinetik proseslerini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de CMSMPR sisteminde çözeltinin sahip olduğu aşırı doygunluktur. CMSMPR tipi kristalizörde, 350 rpm karıştırma hızı, 175 mL/dk besleme debisi, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 90-65°C, 90-70°C ve 90-75°C verilen aşırı doygunluk koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.68’de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.69’da verilmiştir.



Şekil 4.68. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doygunluklarda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.68’de görüldüğü üzere, CMSMPR tipi kristalizörde çözeltiliye verilen aşırı doygunluk arttıkça boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır. Bu sonuç esas alındığında, boraks pentahidrat çözeltilerinde aşırı doygunluğa yatkınlık olduğu düşünülmektedir. Zira, kristalizasyon prosesinde çözeltinin aşırı doygunluğa yatkınlığı durumunda, çözeltiliye verilen aşırı doygunluğun artışına bağlı olarak oluşan

nükleiler aşırı doymunluğun etkisi ile daha hızlı büyür ve bunun sonucunda partikül boyut dağılımı artar (Mersmann ve ark., 2001). Boraks pentahidrat kristallerinin elde edildiği CMSMPR sisteminde, 90-65°C aşırı doymunluğundan daha yüksek aşırı doymunluklarda çalışılmamasının nedeni, kritik sıcaklık olan 60.6-60.8°C altındaki sıcaklıklarda boraks çözeltisi soğutularak kristallendirildiğinde boraks dekahidrata dönüşmesidir (Kirk-Othmer, 1992b). Dolayısıyla, boraks pentahidrat için optimum aşırı doymunluk değerinin alt sıcaklığı 65°C olarak seçilmiştir. Şekil 4.69’da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, çözeltiye verilen farklı aşırı doymunluklarda elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından bozuk olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, mikroskop görüntülerindeki en ilginç sonuç ise, 90-65°C aşırı doymunlukta elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin nispeten daha düzgün bir habite sahip olmasıdır.



Şekil 4.69. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 90-65°C (b) 90-70°C (c) 90-75°C (350 rpm, 4t:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 μ m, Büyütme:25X)

4.2.2. Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın safsızlıklar/katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi

Kristalizasyon prosesinde, nükleasyonu, kristal büyümesini, habitini ve partikül boyut dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de safsızlık/katkı çeşidi ve konsantrasyonu olup kristalizasyon üzerinde çok çeşitli etkileri vardır. Bazı katkılar, adsorpsiyon tabakasına girerek kristalizasyona etki eden katı-çözeltili arayüzeyindeki yük dengesini değiştirebilirler. Diğer bazı katkılar ise kristal yüzeyine adsorbe olarak kristal büyümesini etkileyebilmektedirler (Botsaris ve ark., 1972; Mullin, 1972a; Nyvlt ve Ulrich, 1995; Kubota, 2001).

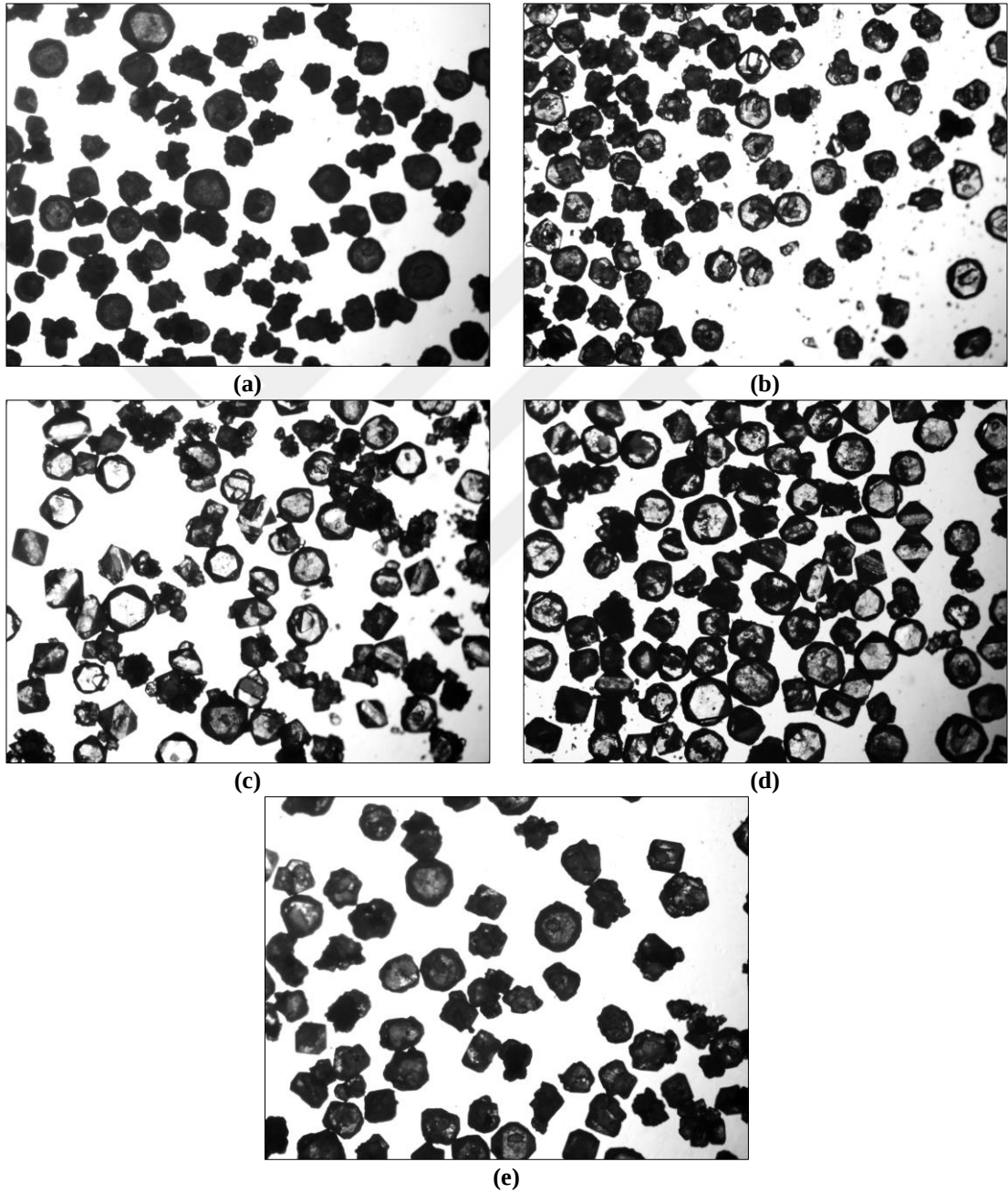
Bu değerlendirmeler esas alınarak, bu çalışma kapsamında boraks pentahidratın kristalizasyonuna etkileri incelenmek üzere, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkıları ile çalışılmıştır. Borik asitin CMSMPR tipi kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO katkılarının konsantrasyonlarının çalışma aralıkları ise, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde uygulanan kristalizasyon değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

Boraks pentahidratın kristalizasyon mekanizmasının, safsızlık/katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini belirlemek için, öncelikle saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi zorunludur. Boraks pentahidratın safsızlıklar/katkılar varlığında yürütülen kristalizasyon çalışmaları, saf ortamdaki kristalizasyonun optimum parametreleri olan 350 rpm karıştırma hızı, 90-65°C verilen aşırı doygunluk, 175 mL/dk besleme debisi ve 120 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında gerçekleştirilmiştir. CMSMPR sisteminde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.2.1. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığının etkisi

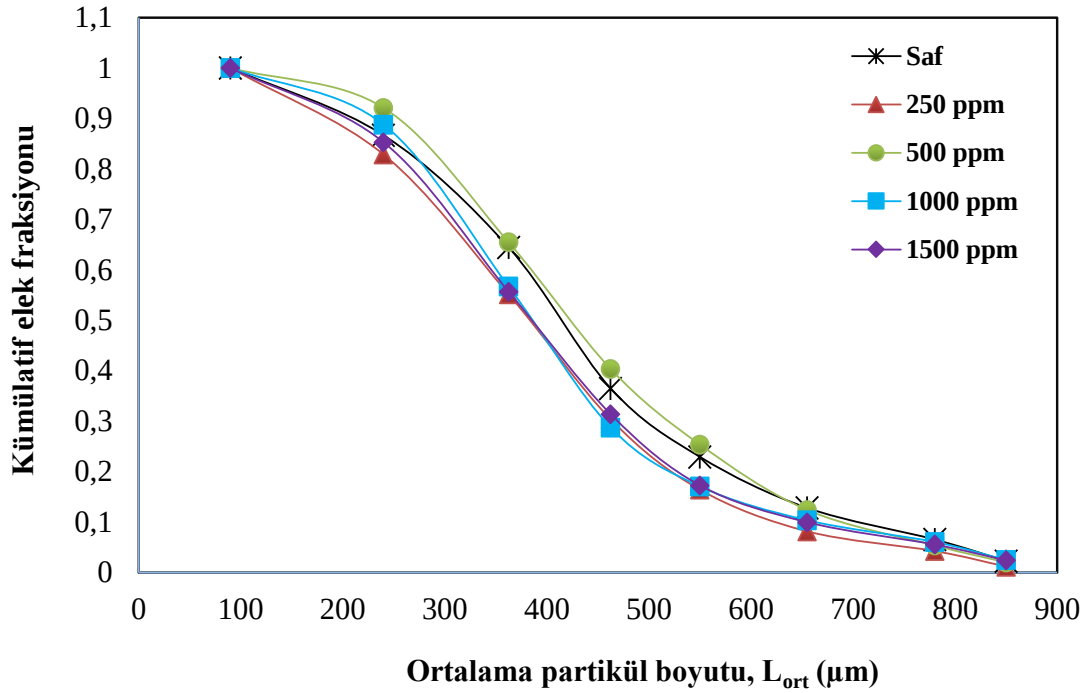
Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde uygulanan kristalizasyon sisteminde, boraks pentahidrat çözeltisindeki $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu 666.5 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 250-1500 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında,

CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin mikroskop görüntüleri Şekil 4.70'te, partikül boyut dağılımı ise Şekil 4.71'de verilmiştir. Şekil 4.70'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin saf ortamda elde edilen kristallere nazaran daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.70. CMSMPR tipi kristalizörde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 250 ppm (b) 500 ppm (c) 1000 ppm (d) 1500 ppm (e) saf (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

Bununla birlikte, Şekil 4.71'de görüldüğü üzere, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımında genel olarak bir düşüş meydana gelmiştir (500 ppm hariç). Bu durum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığının kristal yüzeyine adsorbe olarak kristal büyümesini etkilemesi şeklinde yorumlanabilir. Özellikle yüksek konsantrasyonlarda bu durum daha belirgindir.

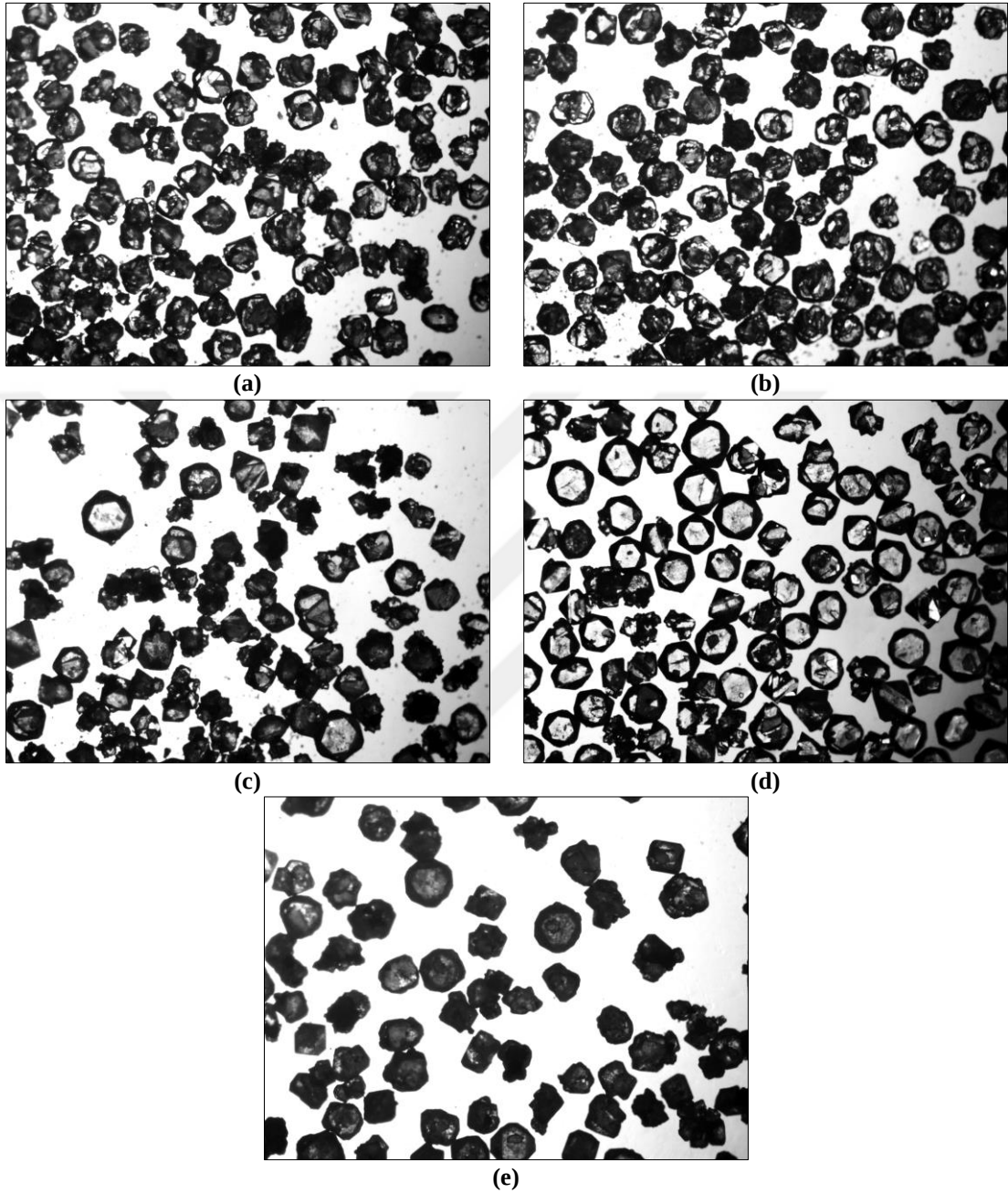


Şekil 4.71. CMSMPR tipi kristalizörde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

4.2.2.2. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna MgSO_4 safsızlığının etkisi

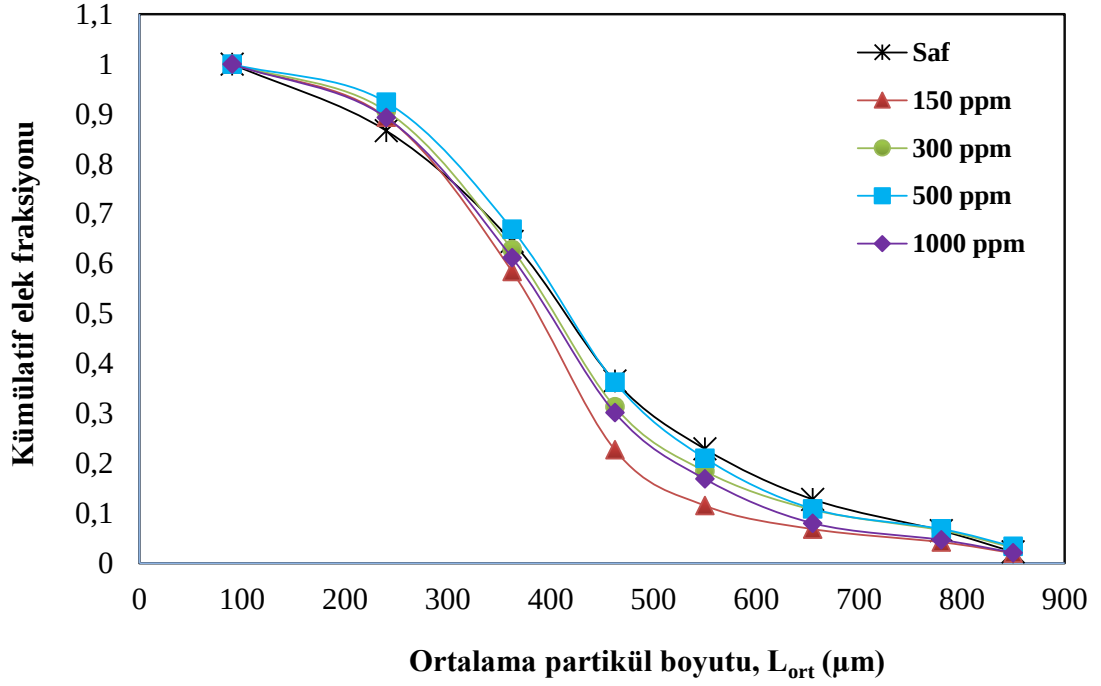
Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde uygulanan kristalizasyon sisteminde, boraks pentahidrat çözeltisindeki MgSO_4 konsantrasyonu 342 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 150-1000 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda MgSO_4 safsızlığı varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin mikroskop görüntüleri Şekil 4.72'de, partikül boyut dağılımı ise Şekil 4.73'te verilmiştir. Şekil 4.72'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, MgSO_4 safsızlığı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habitinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür (1000 ppm MgSO_4 hariç). Zira,

1000 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından düzgün olduğu görülmüştür.



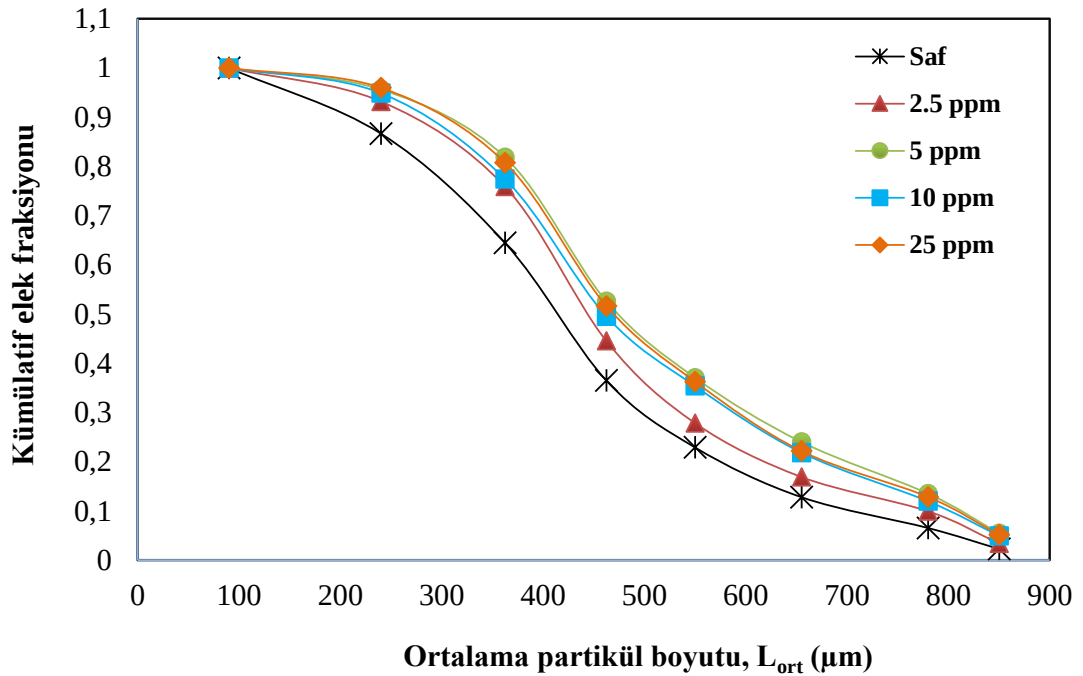
Şekil 4.72. CMSMPR tipi kristalizörde, MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 150 ppm (b) 300 ppm (c) 500 ppm (d) 1000 ppm (e) saf (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 μm , Büyütme:25X)

Ayrıca, Şekil 4.73'te görüldüğü üzere, MgSO_4 safsızlığı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımında, genel olarak bir düşüş meydana gelmiştir (500 ppm MgSO_4 hariç).



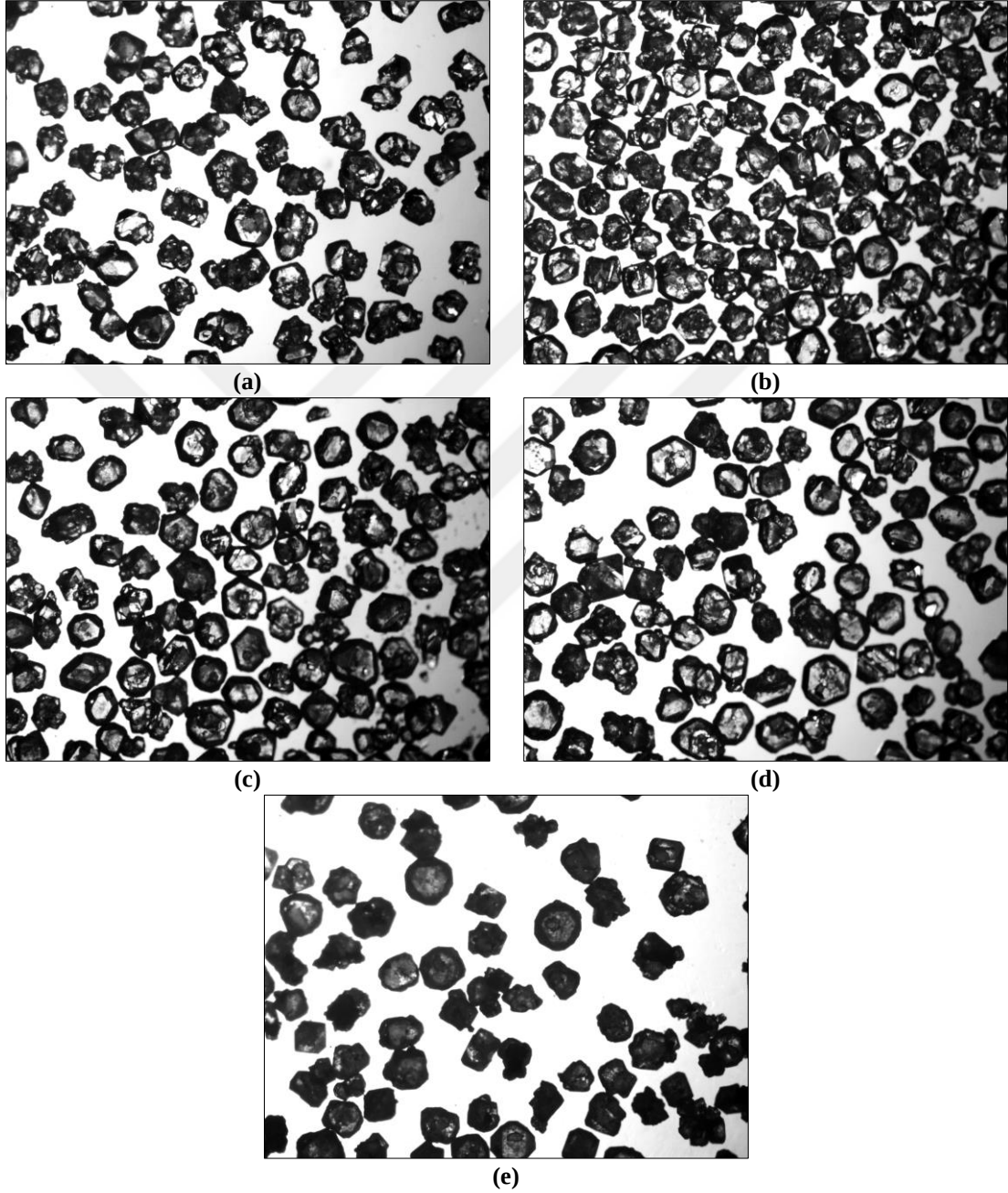
Şekil 4.73. CMSMPR tipi kristalizörde, $MgSO_4$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

4.2.2.3. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna APAM katkısının etkisi



Şekil 4.74. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

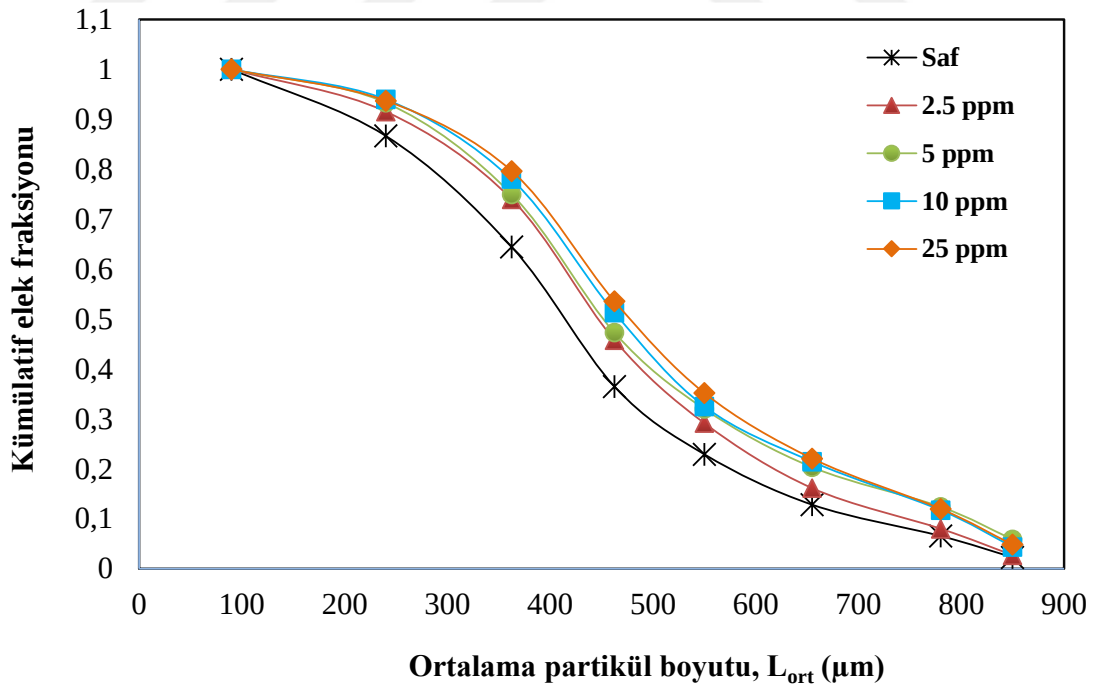
Bir polielektrolit olan APAM, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde, boraks pentahidrat üretiminde flokülant olarak kullanılmakta olup uygulanan kristalizasyon sisteminde, boraks pentahidrat çözeltisindeki konsantrasyonu yaklaşık olarak 11 ppm'dir.



Şekil 4.75. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 2.5 ppm (b) 5 ppm (c) 10 ppm (d) 25 ppm (e) saf (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

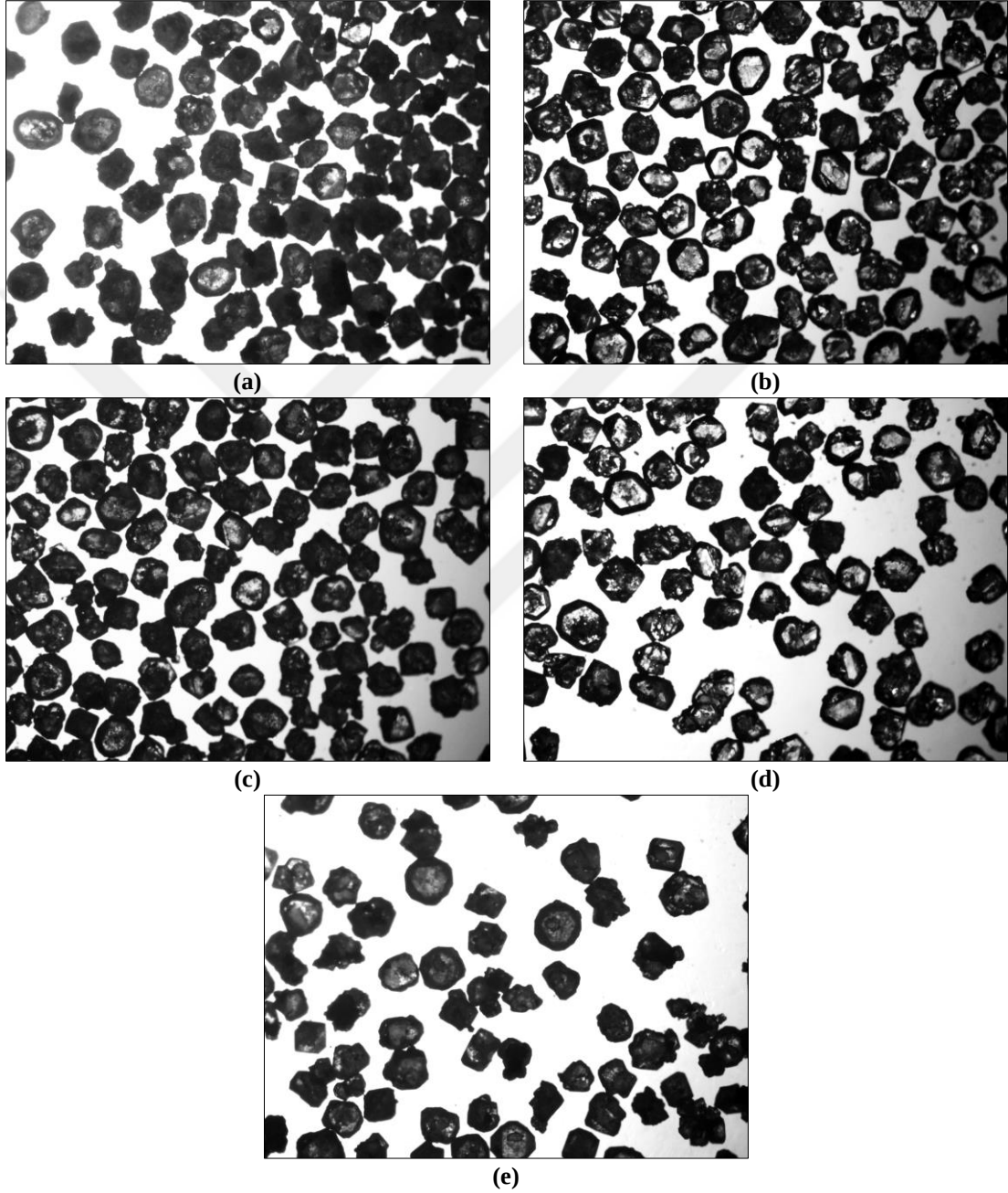
Bu konsantrasyon esas alınarak, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 2.5-25 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda APAM katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.74'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.75'te verilmiştir. Şekil 4.74'te görüldüğü üzere, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, APAM konsantrasyonun artışıyla bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir. Zira, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %88'i 300 μm üzerinde iken saf ortamda elde edilen bu kristallerin ancak %76'sı 300 μm üzerindedir. Şekil 4.75'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, saf ortamda elde edilen kristallere nazaran kısmen daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmektedir. Özellikle, 5 ppm APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin hem partikül boyut dağılımı hem de mikroskop görüntülerinin, saf ortamda ve diğer APAM konsantrasyonları varlığında elde edilen sonuçlara nazaran daha iyi olduğunu söylemek mümkündür.

4.2.2.4. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna NPAM katkısının etkisi



Şekil 4.76. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

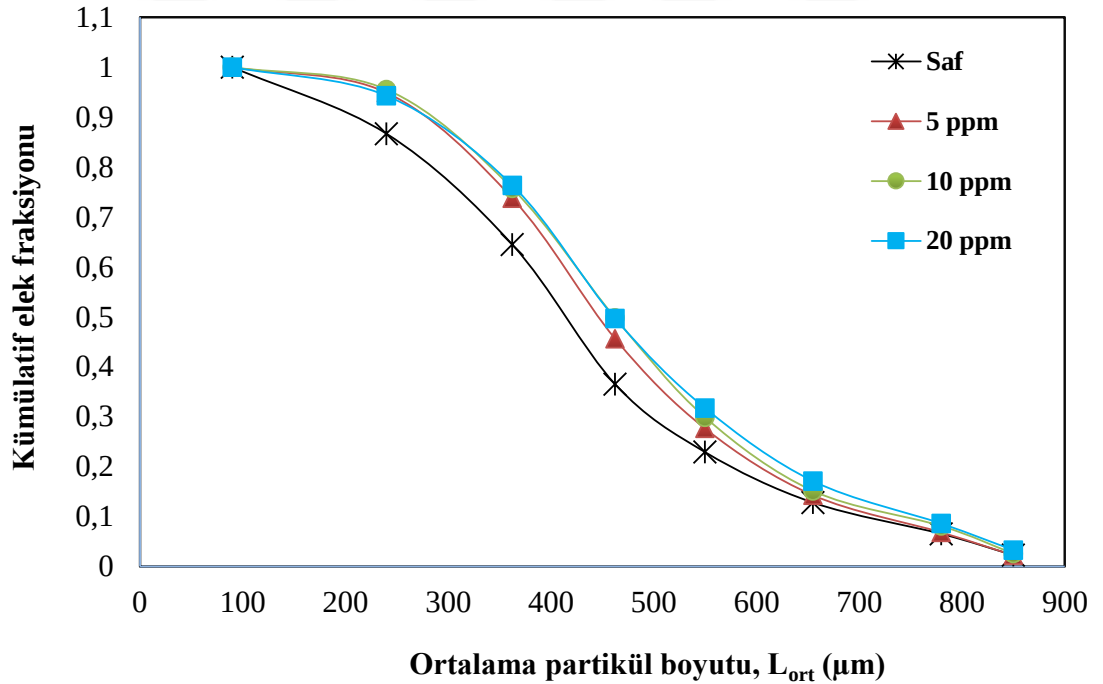
Bir polielektrolit olan NPAM, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde, boraks pentahidrat üretiminde flokülant olarak kullanılmakta olup uygulanan kristalizasyon sisteminde, boraks pentahidrat çözeltisindeki konsantrasyonu yaklaşık olarak 11 ppm'dir.



Şekil 4.77. CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 2.5 ppm **(b)** 5 ppm **(c)** 10 ppm **(d)** 25 ppm **(e)** saf (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

Bu konsantrasyon esas alınarak, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 2.5-25 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda NPAM katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.76'da, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.77'de verilmiştir. Şekil 4.76'da görüldüğü üzere, NPAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, NPAM konsantrasyonun artışıyla birlikte artmıştır. Şekil 4.77'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, NPAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, saf ortamda elde edilen kristallere nazaran kısmen daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmektedir. Ancak NPAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, APAM katkısı varlığında elde edilen kristaller kadar düzgün bir habite sahip olmadığı görülmüştür. NPAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait partikül boyut dağılımının yüksek çıkmasına, çoğunlukla bozuk habite sahip olan kristallerin neden olduğu düşünülmektedir.

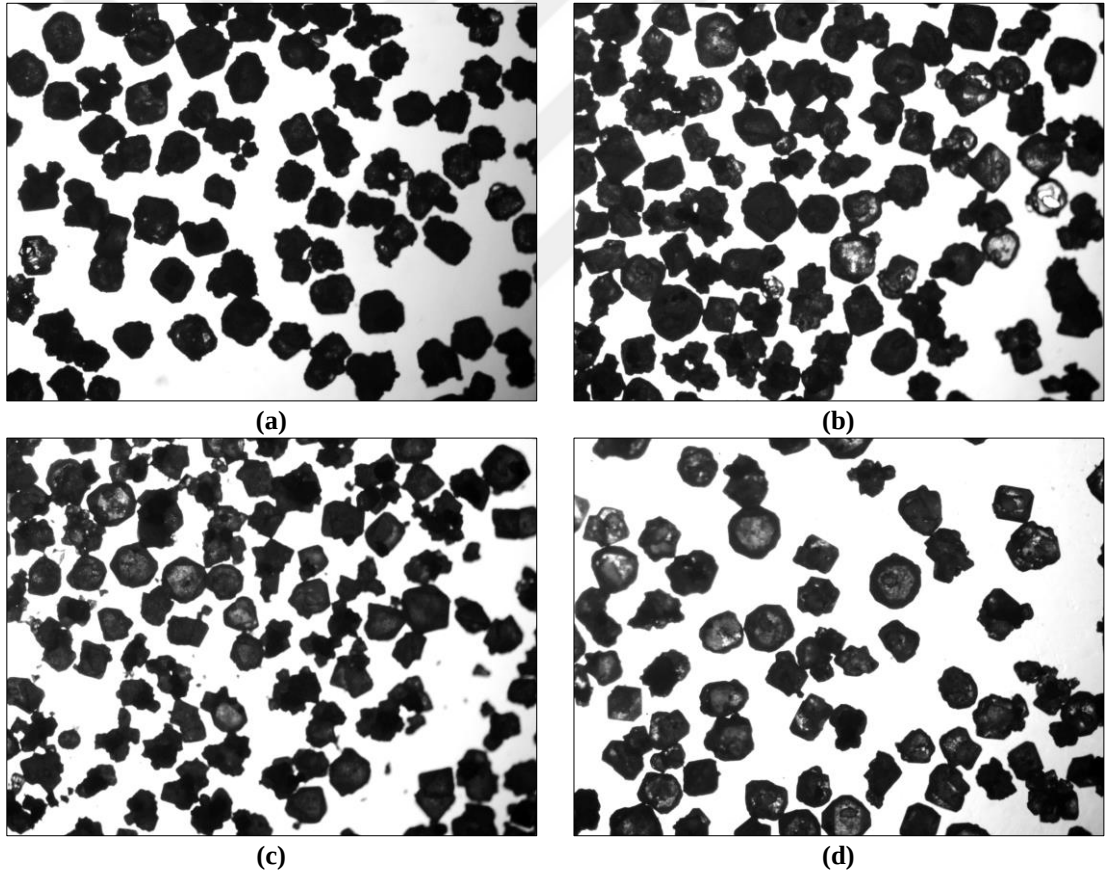
4.2.2.5. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna PEO katkısının etkisi



Şekil 4.78. CMSMPR tipi kristalizörde, PEO katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Bir polielektrolit olan PEO, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde, boraks pentahidrat üretiminde flokülant olarak kullanılmakta olup

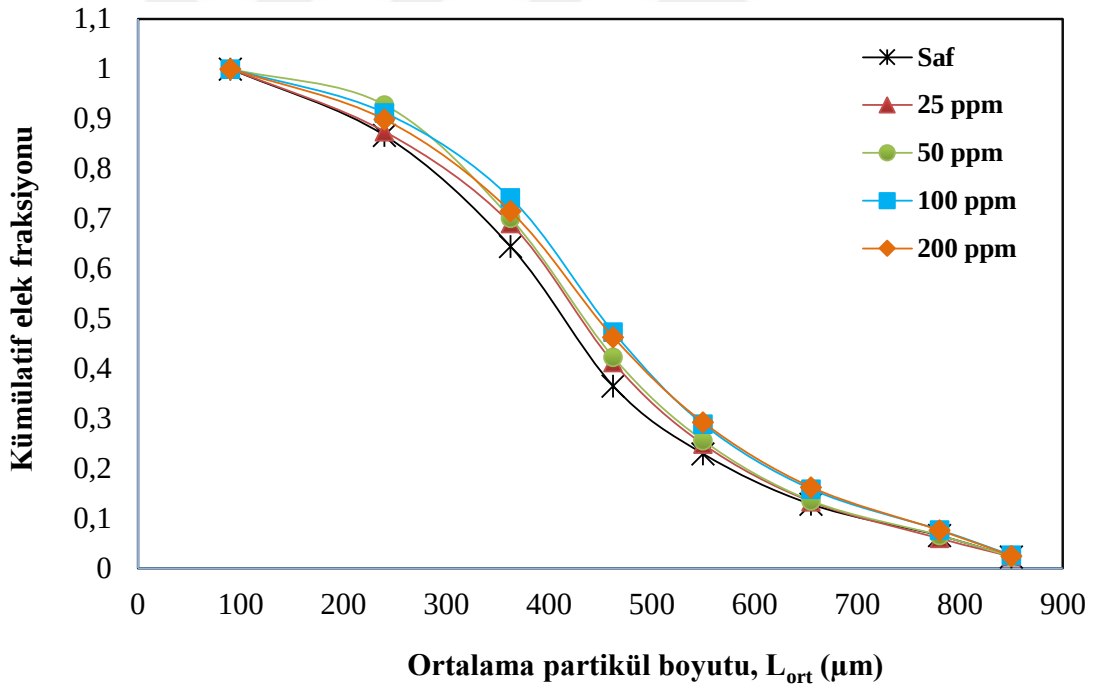
uygulanan kristalizasyon sisteminde, boraks pentahidrat çözeltisindeki konsantrasyonu yaklaşık olarak 10 ppm'dir. Bu konsantrasyon esas alınarak, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 5-20 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda PEO katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.78'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.79'da verilmiştir. Şekil 4.78'da görüldüğü üzere, PEO katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, PEO konsantrasyonun artışıyla birlikte artan bir eğilim göstermiştir. Şekil 4.79'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, PEO katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin genellikle düzgün olmayan bir habite sahip olduğu görülmektedir. Düzgün olmayan bir habite sahip olan boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.79. CMSMPR tipi kristalizörde, PEO katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 5 ppm (b) 10 ppm (c) 20 ppm (d) saf (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

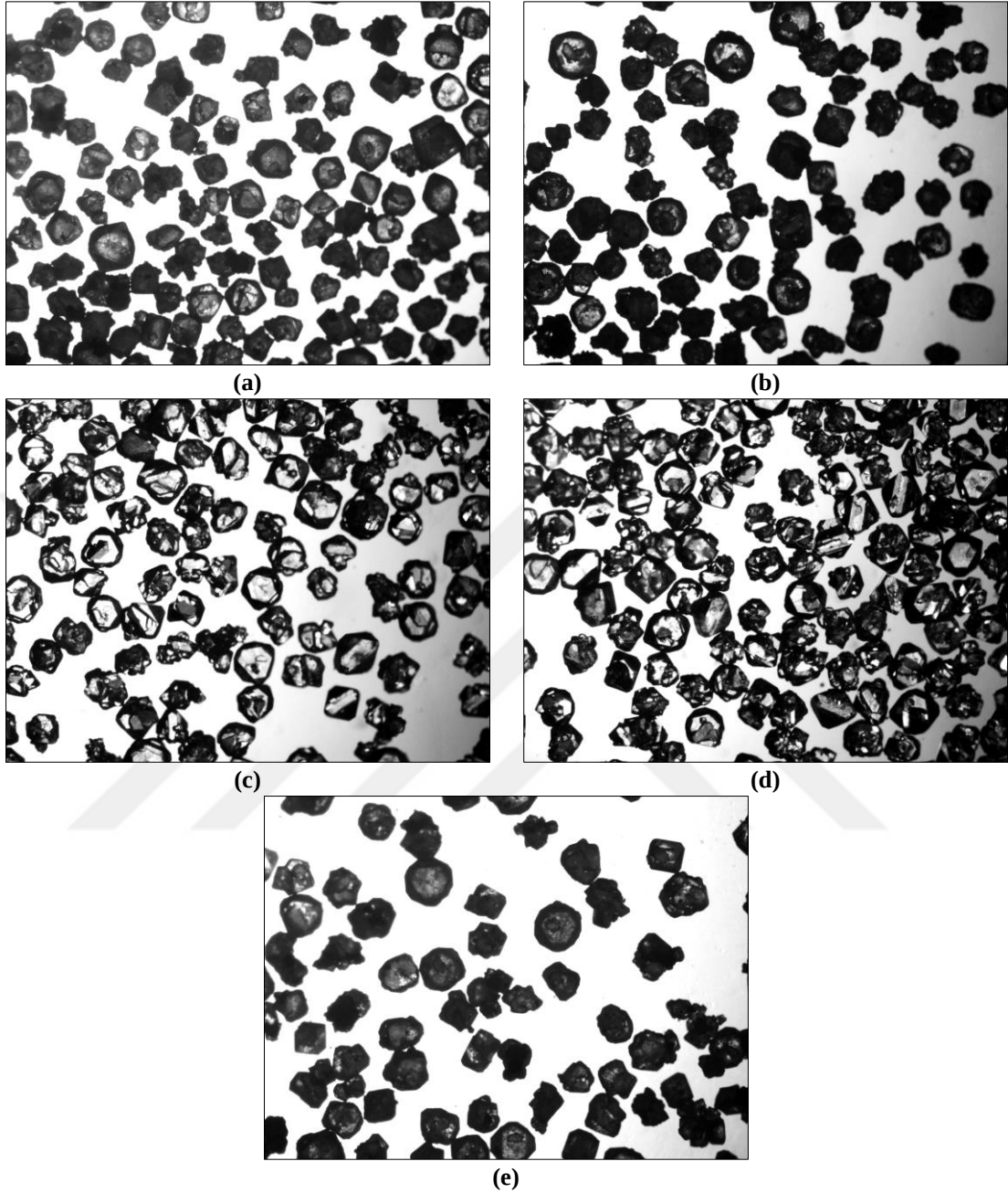
4.2.2.6. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen KM1 katkısı, boraks pentahidratın kristalizasyon mekanizmasını nasıl etkilediğini belirlemek için kullanılmıştır. Bu amaçla boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 25-200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM1 katkısı varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.80'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.81'de verilmiştir. Şekil 4.80'de görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM1 konsantrasyonun artışıyla birlikte artan bir eğilim göstermiştir. Boraks pentahidrat kristallerine ait en yüksek partikül boyut dağılımı ise 100 ppm KM1 konsantrasyonunda elde edilmiştir. Zira, KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %84'ü 300 μm üzerinde iken saf ortamda elde edilen bu kristallerin ancak %76'sı 300 μm üzerindedir.



Şekil 4.80. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.81'de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 100 ve 200 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, saf ortamda ve 25, 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edilen kristallere nazaran daha düzgün bir habite sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.81. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 25 ppm **(b)** 50 ppm **(c)** 100 ppm **(d)** 200 ppm **(e)** saf (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:25X)

Kristalizasyon proseslerinde, ortamda bulunan katkı maddelerinin kristalin belirli kristalografik yüzeylerini etkilemek suretiyle kristal şeklinin değiştirmesi veya kristalin büyüme hızı yavaşlatması sonucu kristalde meydana gelen habit bozukluklarının önüne geçilebilir (Myerson, 1993b; Sangwal, 1996; Kubota, 2001; Mullin, 2001). Bu değerlendirmeye göre, kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen KM1 katkısı

varlığında, boraks pentahidrat kristallerinde meydana gelen habit bozukluklarının önüne geçilebilir.

4.2.3. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın sürekli kristalizasyon prosesi

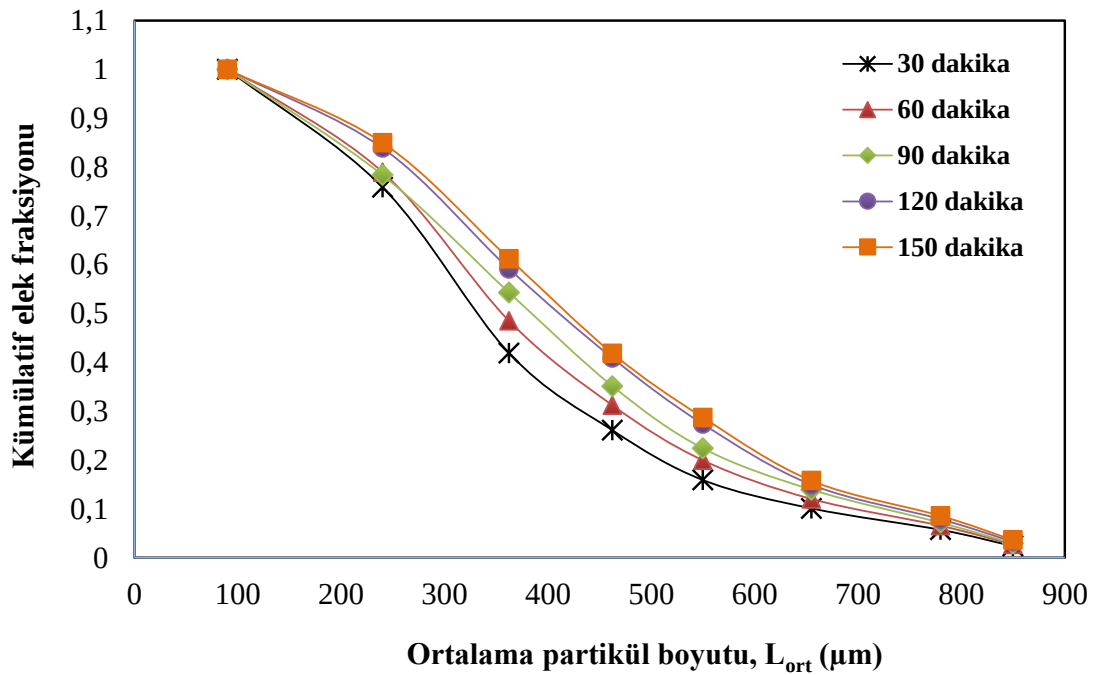
Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen, (-25 mm) partikül boyutundaki tüvenan tinkal cevherinden üretilen ve üretim prosesi bölüm 3.4.2’de açıklanan, boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde kristalizasyon prosesi gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, boraks pentahidrat çalışmalarının ilk bölümünde olduğu gibi saf ortam parametrelerinin, CMSMPR tipi kristalizörde yeniden optimizasyonu sağlanmıştır. Buradaki temel amaç, kristalizasyon prosesleri incelenmek üzere, Eti Maden işletmelerinden temin edilen boraks pentahidrat kristalleri ile tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kristalizasyonuna etki eden parametrelerin sonuçlarının uyum içinde olup olmadığını tespit etmektir. Etkileri incelenen bu parametrelerin çalışma aralığı, boraks pentahidrat çalışmalarının ilk bölümünde olduğu gibi, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinde uygulanan kristalizasyon değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Fabrika koşulları kullanılarak tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat, saf ortamda kristalizasyon prosesine etki eden parametreler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.3.1. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanının etkisi

Fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizör prosesinde yürütülen deneysel çalışmalarının ilk basamağında, boraks pentahidrat çalışmalarının ilk bölümünde olduğu gibi, partikül boyut dağılımının değişmediği kararlı hal şartlarına ulaşılması için gerekli olan kristalizörde kalma zamanı belirlenmiştir. Bu amaçla, 90°C’de doymuş boraks pentahidrat çözeltileri 175 mL/dk besleme debisinde, 350 rpm çözelti karıştırma hızına ayarlanan CMSMPR tipi kristalizöre beslenerek 65°C’de kristallendirilmiştir. Bu durumda çözeltinin kristalizörde ortalama kalma zamanı, 5 L’lik aktif hacim dikkate alınarak 30 dakika olarak hesaplanmıştır. Kararlı hal

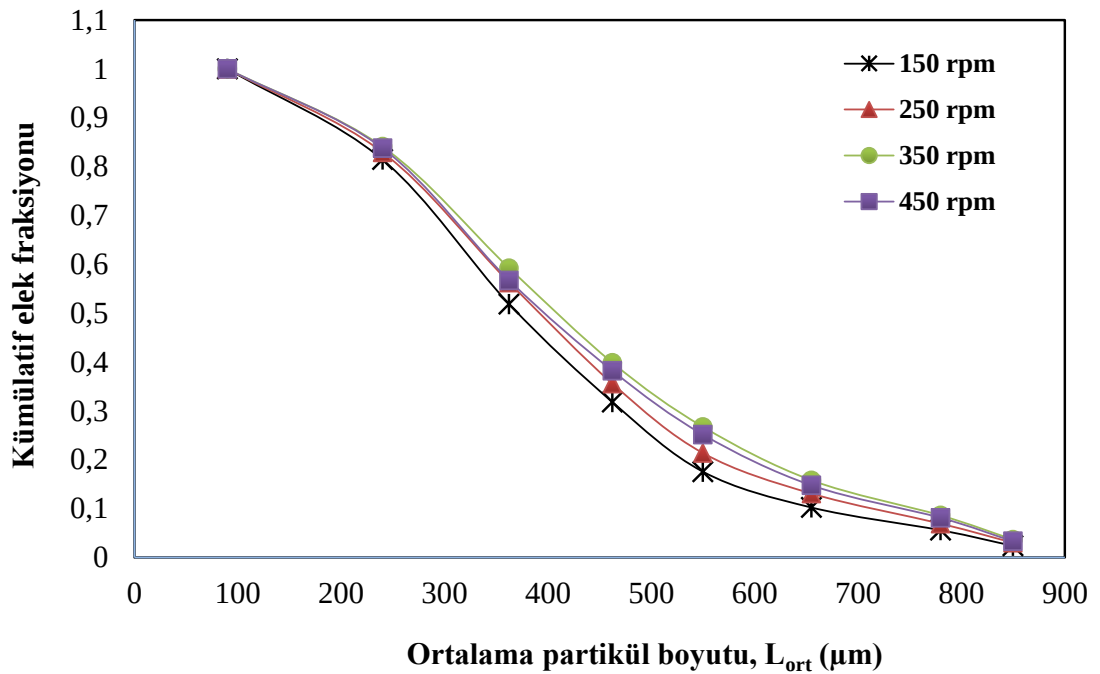
şartlarının sağlandığı koşulu belirlemek üzere 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika kristalizörde kalma zamanlarında, CMSMPR tipi kristalizörden vakumla çekilen boraks pentahidrat kristalleri süzöldükten sonra 60-70°C'ye ayarlanan etüvde kurutulmuştur. Kurutulan boraks pentahidrat kristallerinin, elek analizi sonucunda belirlenen partikül boyut dağılımı Şekil 4.82'de verilmiştir. Şekil 4.82'de görüldüğü üzere, kristalizörde kalma zamanının artmasına bağlı olarak, partikül boyut dağılımı da artmıştır. Bununla birlikte, 120 ve 150 dakika kristalizörde kalma zamanları sonucunda elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımlarının hemen hemen aynı olduğu yani kararlı hal şartlarına ulaşıldığı görülmektedir. Bu sebeple, fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın saf ortamda ve katkıları varlığında yürütülen kristalizasyon çalışmalarında, kristalizörde kalma zamanı 120 dakika olarak seçilmiştir. Ayrıca, kristalizasyon prosesleri incelenmek üzere, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidrat kristalleri ile tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat kristallerinin, CMSMPR tipi kristalizörde kalma zamanı sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmektedir.



Şekil 4.82. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

4.2.3.2. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi

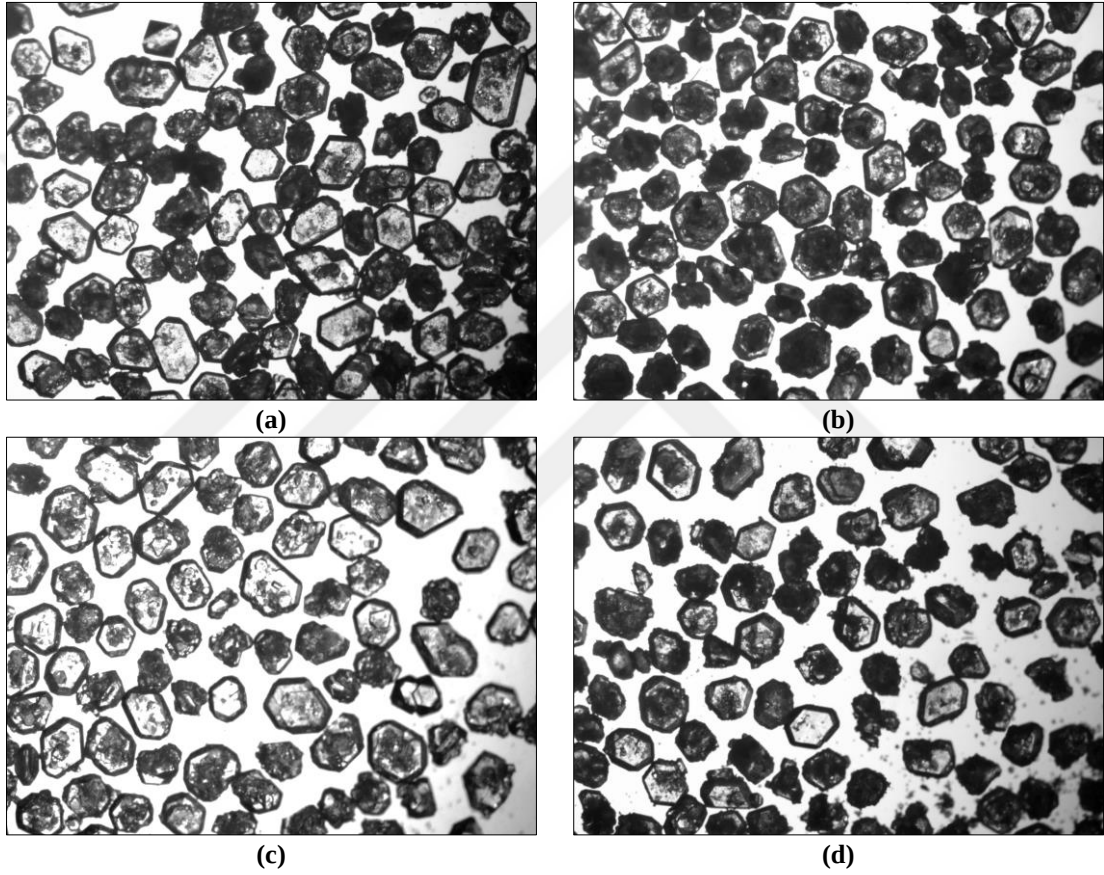
Boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde yürütülen kristalizasyon prosesinde, çözeltiyi karıştırma hızı önemli bir yere sahiptir. Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR tipi kristalizörde, 90-65°C verilen aşırı doymunluk, 175 mL/dakika besleme debisi, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 150-450 rpm karıştırma hızı koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.83'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.84'te verilmiştir.



Şekil 4.83. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.83'te görüldüğü üzere, 150 rpm karıştırma hızında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %68'i 300 µm üzerinde iken 350 rpm karıştırma hızında elde edilen bu kristallerin %74'ü 300 µm üzerindedir. Dolayısıyla, karıştırmanın etkisi ile boraks pentahidratın partikül boyut dağılımında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Şekil 4.84'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 150-450 rpm karıştırma hızlarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habitinde de önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bununla birlikte, yüksek karıştırma hızlarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmektedir. Ancak, 350

rpm karıştırma hızında boraks pentahidrat kristallerinin, diğer karıştırma hızlarında elde edilen kristallere nazaran daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmektedir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum karıştırma hızının 350 rpm olduğuna karar verilmiştir. Bu sonuç, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidrat kristalleri ile tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kristalizasyonuna etki eden karıştırma hızı sonuçlarının uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

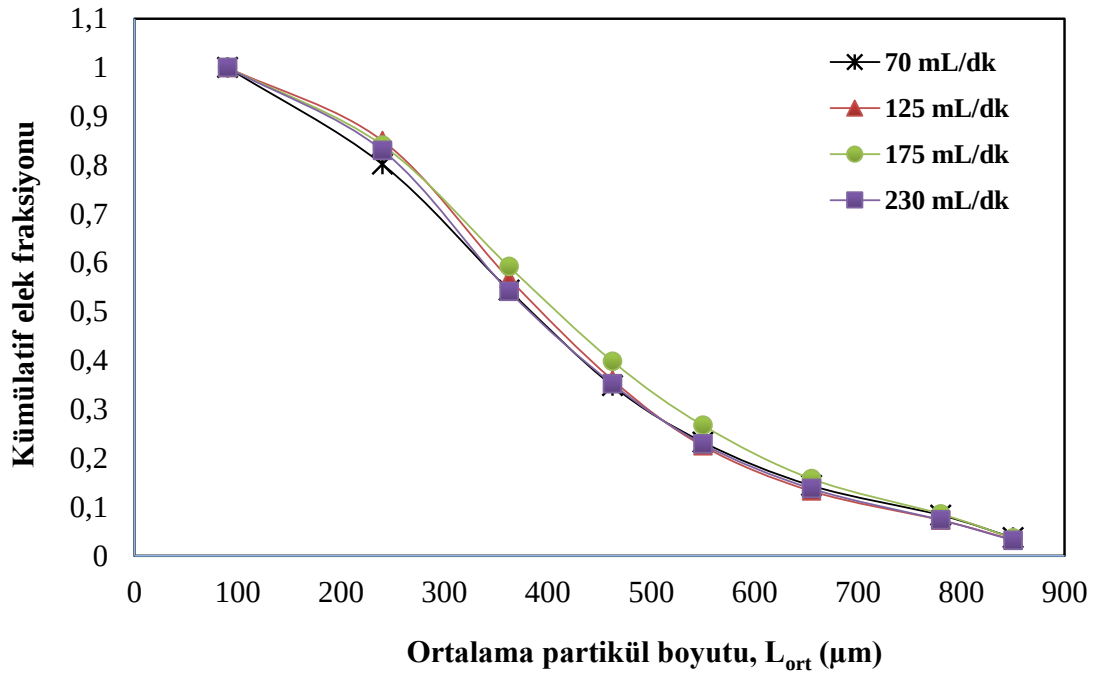


Şekil 4.84. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 150 rpm (b) 250 rpm (c) 350 rpm (d) 450 rpm (T:90-65°C, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:32X)

4.2.3.3. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna besleme debisinin etkisi

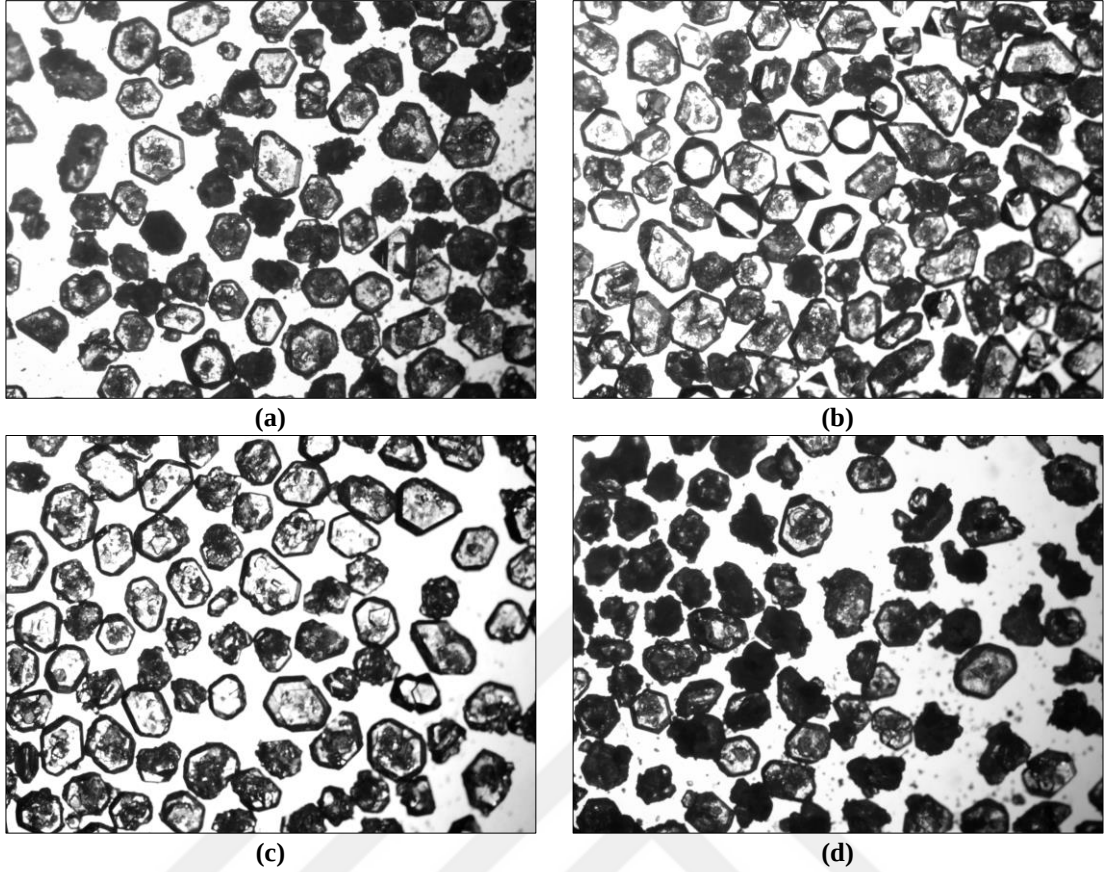
Boraks pentahidrat kristalizasyonuna etki eden bir diğer parametre ise çözelti besleme debisidir. Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR tipi kristalizörde, 350 rpm

karıştırma hızı, 90-65°C verilen aşırı doyunlukta, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 70-230 mL/dk besleme debisi koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.85'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.86'da verilmiştir. Şekil 4.85'te görüldüğü üzere, farklı besleme debilerinde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımında önemli bir değişiklik söz konusu değildir. Normal şartlarda kristallerin büyümesi için kristalizörde yeterli süreye sahip olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla, yüksek besleme debilerinde partikül boyut dağılımında düşüş beklenmektedir. Ancak, boraks pentahidrat kristallerinde söz konusu durum, 175 mL/dk çözelti besleme debisine kadar pek etkili olmadığı görülmüştür. Zira, en düşük partikül boyut dağılımına ve bozuk habite sahip olan boraks pentahidrat kristalleri, 230 mL/dk besleme debisinde elde edilmiştir.



Şekil 4.85. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, V_{CMSMPR} :5L)

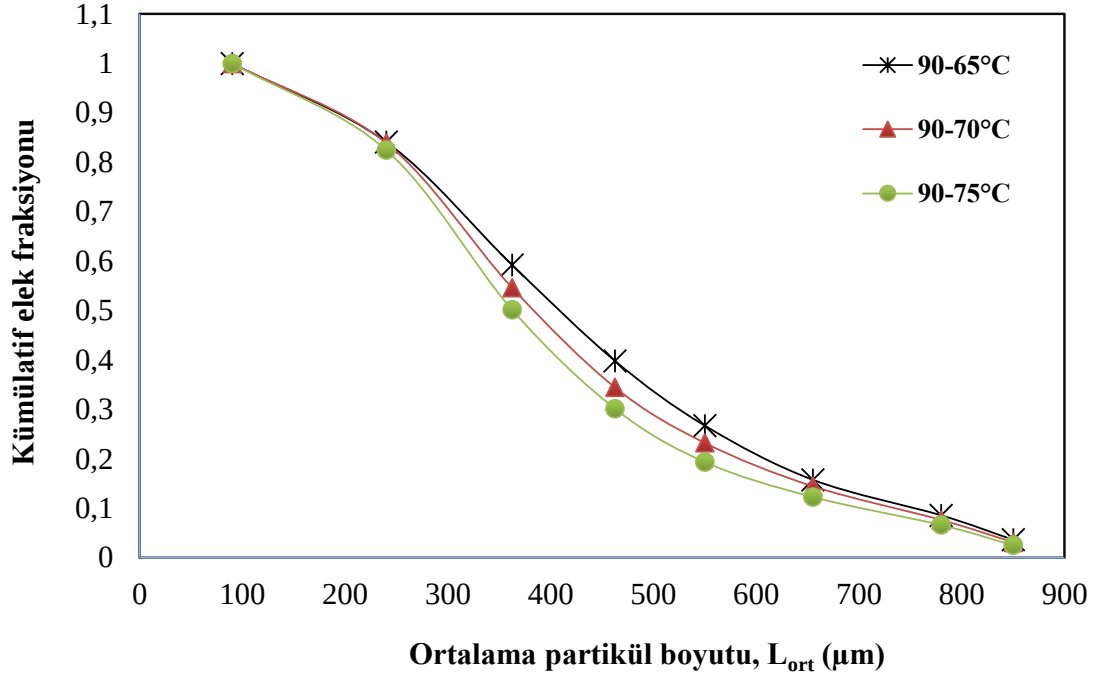
Şekil 4.86'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, düzgün habite sahip kristaller, 125 ve 175 mL/dk besleme debilerinde elde edilmiştir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum besleme debisinin 175 mL/dk olduğuna karar verilmiştir.



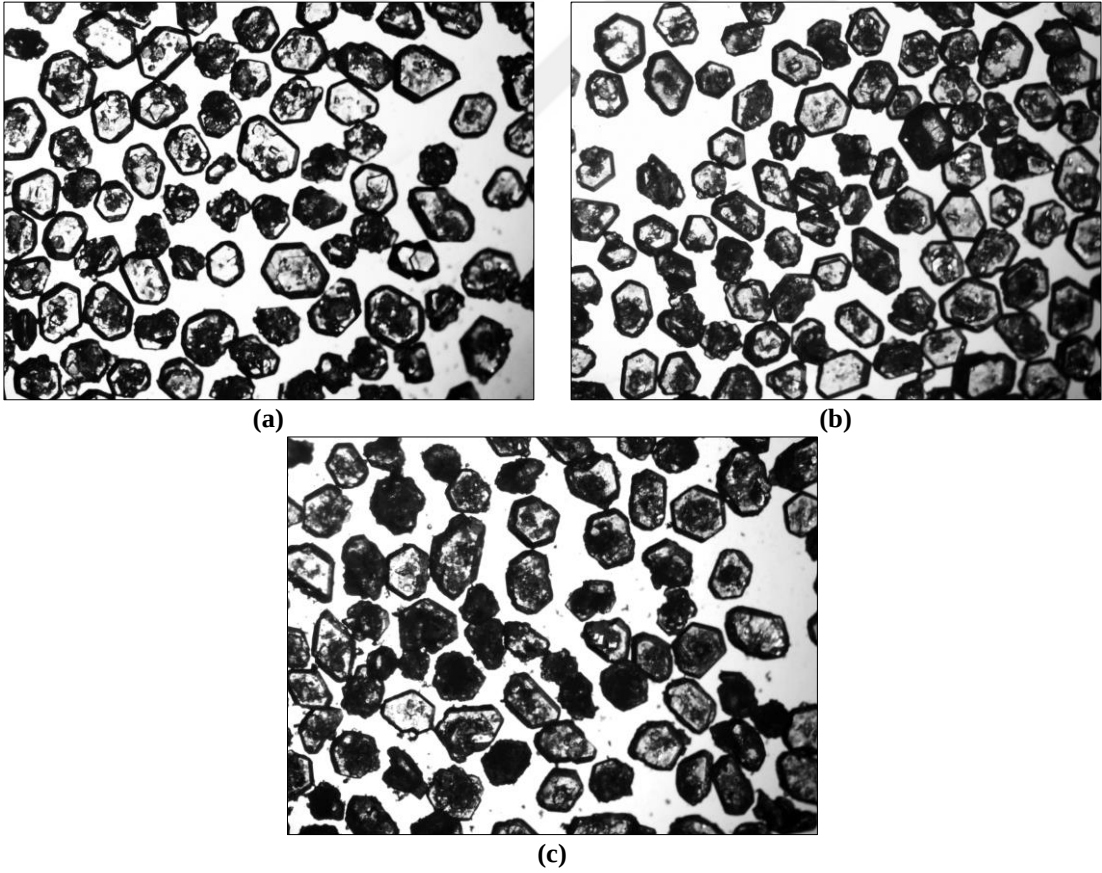
Şekil 4.86. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 70 mL/dk **(b)** 125 mL/dk **(c)** 175 mL/dk **(d)** 230 mL/dk (T:90-65 °C, 350 rpm, 4τ:120 dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:32X)

4.2.3.4. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna aşırı doygunluğun etkisi

Boraks pentahidratın kristalizasyon prosesinde, nükleasyonu ve kristal büyümesini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de çözeltinin sahip olduğu aşırı doygunluktur. Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR tipi kristalizörde, 350 rpm karıştırma hızı, 175 mL/dk çözelti besleme debisi, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 90-65°C, 90-70°C ve 90-75°C verilen aşırı doygunluk koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.87'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.88'de verilmiştir. Şekil 4.87'de görüldüğü üzere, CMSMPR tipi kristalizörde çözeltiye verilen aşırı doygunluk arttıkça boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır.



Şekil 4.87. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymuluklarda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



Şekil 4.88. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymuluklarda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (a) 90-65°C (b) 90-70°C (c) 90-75°C (350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 μm, Büyütme:32X)

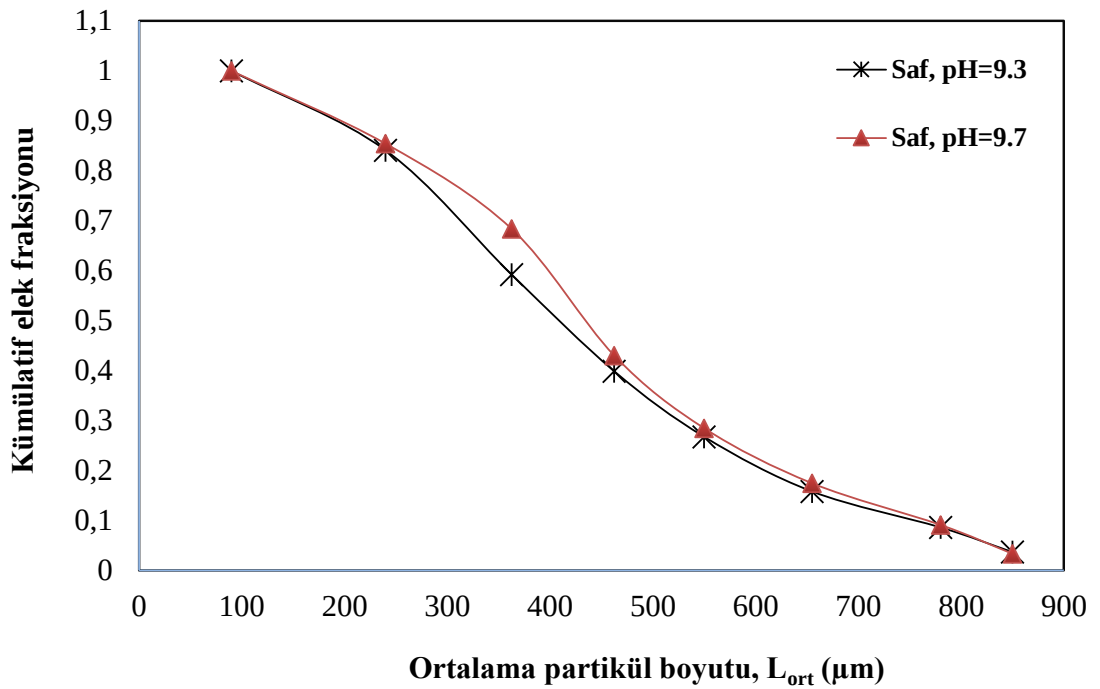
Şekil 4.88’de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, çözeltiye verilen farklı aşırı doymunluklarda elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından bozuk olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, mikroskop görüntülerindeki en ilginç sonuç ise, 90-65°C aşırı doymunlukta elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin nispeten daha düzgün bir habite sahip olmasıdır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum aşırı doymunluğun 90-65°C olduğuna karar verilmiştir. Bu sonuç, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidrat kristalleri ile tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat kristallerinin, kristalizasyonunda etkili olan karıştırma hızı sonuçlarının benzerlik içerisinde olduğunu ifade etmektedir.

4.2.4. Fabrika koşullarında, Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın katkılar varlığında sürekli kristalizasyon prosesi

Fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın kristalizasyon mekanizmasının, katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini belirlemek için, öncelikle saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi zorunludur. Boraks pentahidratın katkılar varlığında yürütülen kristalizasyon çalışmaları, saf ortamdaki kristalizasyonun optimum parametreleri olan 350 rpm karıştırma hızı, 90-65°C verilen aşırı doymunluk, 175 mL/dk besleme debisi ve 120 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın kristalizasyon sisteminden elde edilen sonuçlarda, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , safsızlıkları ve PEO, NPAM katkıları varlığında üretilen boraks pentahidrat kristallerinin hem partikül boyut dağılımının hem de habitinin yeterli özelliklere sahip olmadığı görülmüştür. Bu katkı maddelerinin kristalizasyon prosesinde kullanılması durumunda, partikül boyut dağılımının da optimize edilmesinin mümkün olmayacağı düşünülmektedir. Tüm bu değerlendirmeler esas alınarak, fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sistemindeki kristalizasyon çalışmalarında, boraks pentahidrat kristallerinin hem partikül boyut dağılımını hem de kristal habitini olumlu yönde etkileyebileceği düşünülen pH ve APAM, KM1, KM2 katkı maddeleri incelenmiştir. Deneysel çalışmaların bu bölümünde, CMSMPR sisteminde APAM, KM1 ve KM2 (pH=9.3 ve pH=9.7) katkıları varlığında elde edilen borik asit kristallerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

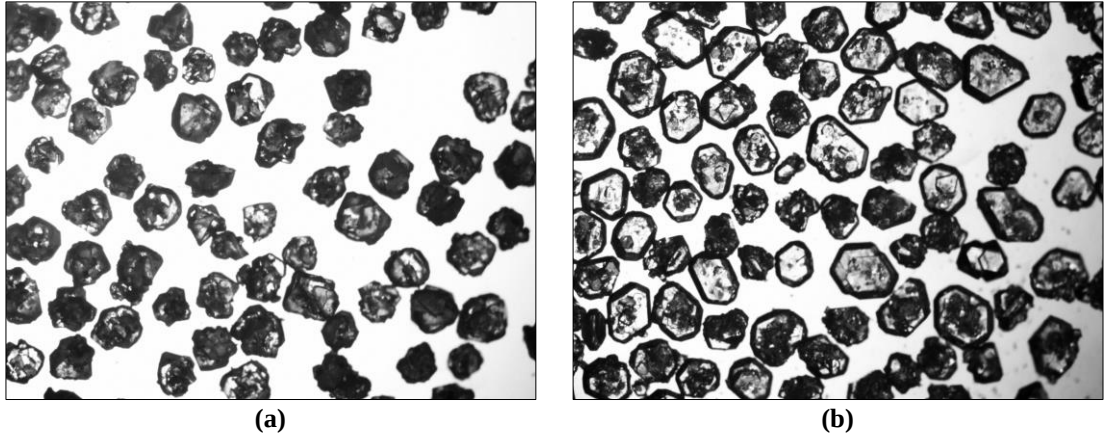
4.2.4.1. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna pH'in etkisi

Boraks pentahidratın kristalizasyon mekanizmasının farklı pH ortamlarında nasıl etkilendiğini belirlemek amacıyla, fabrika koşulları kullanılarak üretilen, boraks pentahidrat çözeltisinin pH=9.3 ve pH=9.7 varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.89'da, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.90'da verilmiştir. Şekil 4.89'da görüldüğü üzere, pH=9.7 varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı genel olarak daha büyüktür.



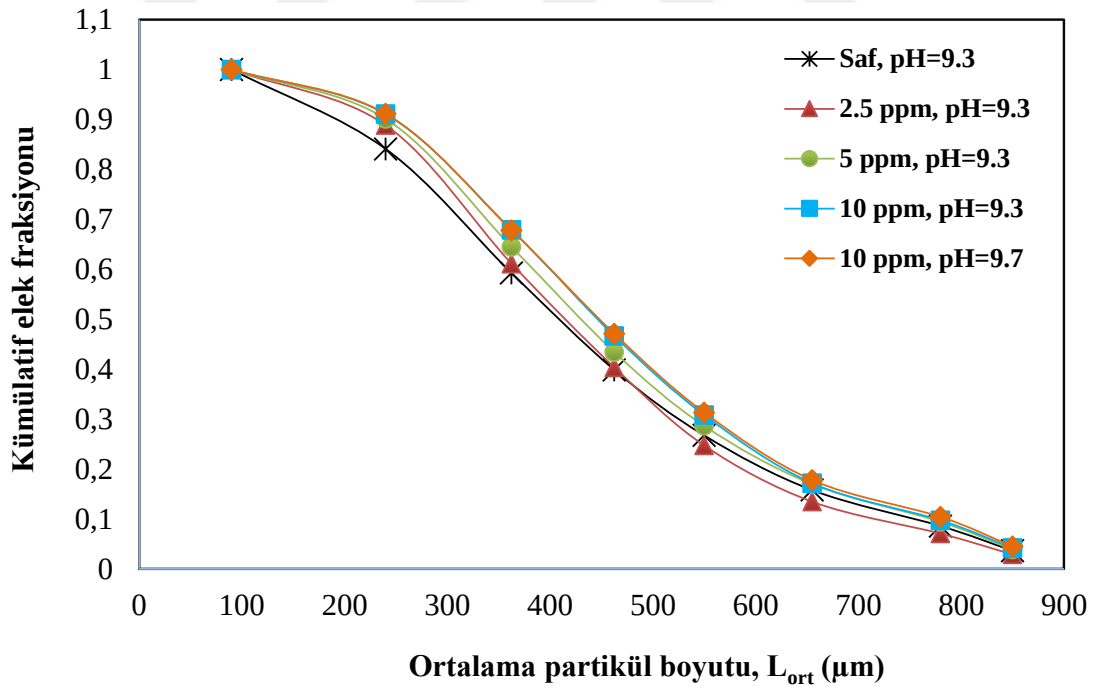
Şekil 4.89. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı pH varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Ancak, Şekil 4.90'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, hem pH=9.3 hem de pH=9.7 varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, bozuk bir habite sahip oldukları görülmektedir. Bununla birlikte, pH=9.7 varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından daha bozuk oldukları da açıktır. Dolayısıyla kristalizasyona tabi tutulacak olan boraks pentahidrat çözeltisinin katkısız ortamda pH değerini 9.3 ve 9.7'ye ayarlamak suretiyle elde edilen kristallerin hem partikül boyut dağılımının hem de habitinin endüstriyel olarak istenen özelliklere sahip olmayacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.90. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı pH varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** saf, pH=9.7 **(b)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:32X)

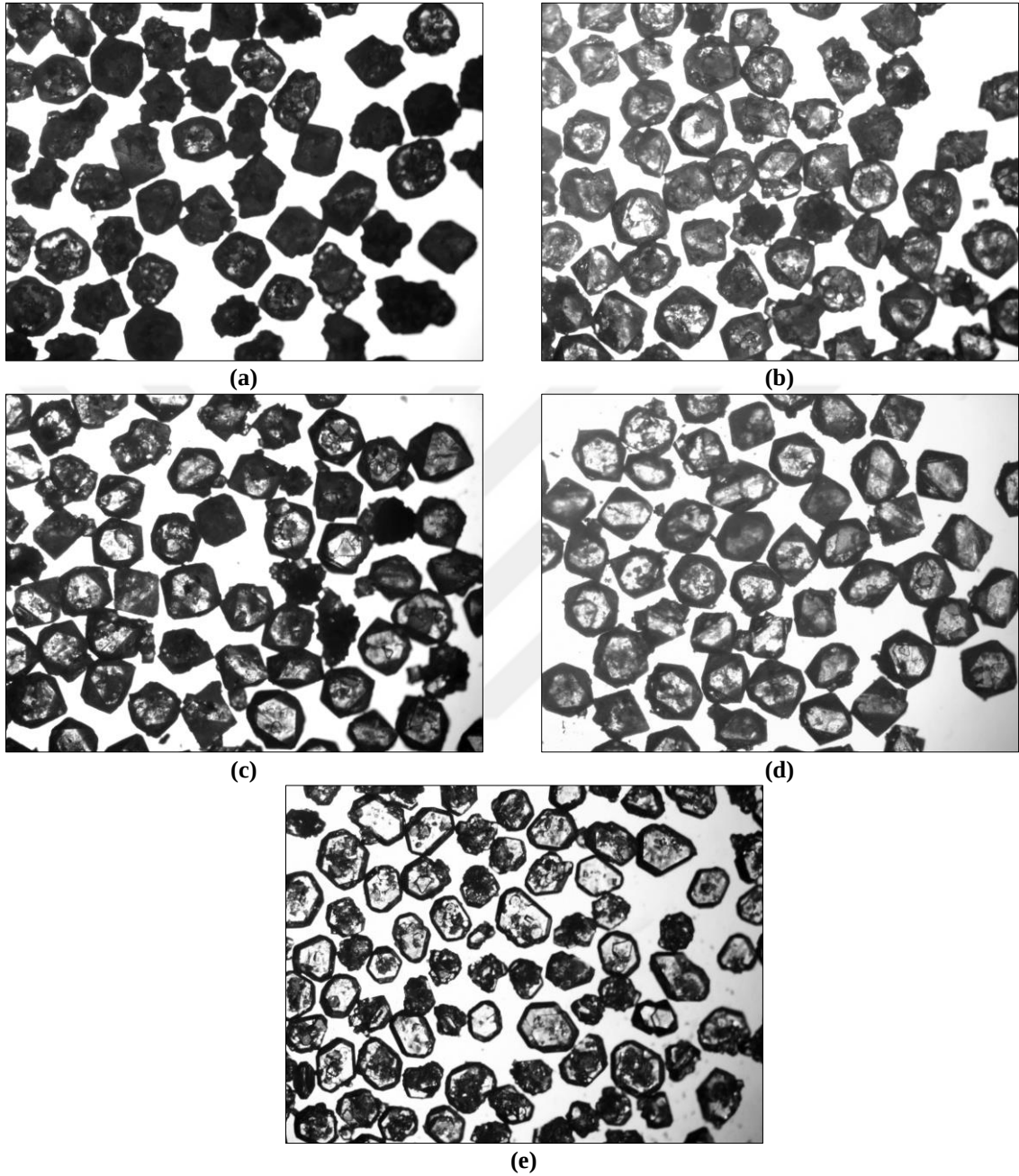
4.2.4.2. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna APAM katkısının etkisi



Şekil 4.91. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Fabrika koşulları kullanılarak üretilen, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 2.5-10 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda APAM katkısı varlığında

CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.91'de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.92'de verilmiştir.

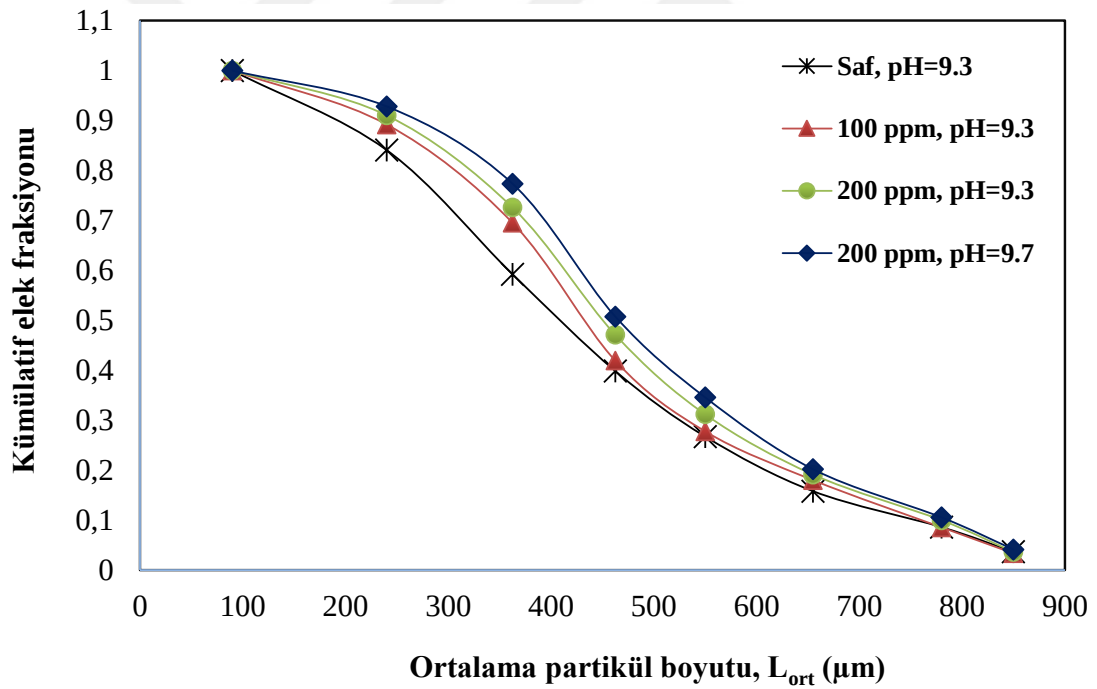


Şekil 4.92. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 2.5 ppm, pH=9.3 **(b)** 5 ppm, pH=9.3 **(c)** 10 ppm, pH=9.3 **(d)** 10 ppm, pH=9.7 **(e)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:32X)

Şekil 4.91'de görüldüğü üzere, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, APAM konsantrasyonunun artışına bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir. Şekil 4.92'de verilen mikroskop görüntülerinin

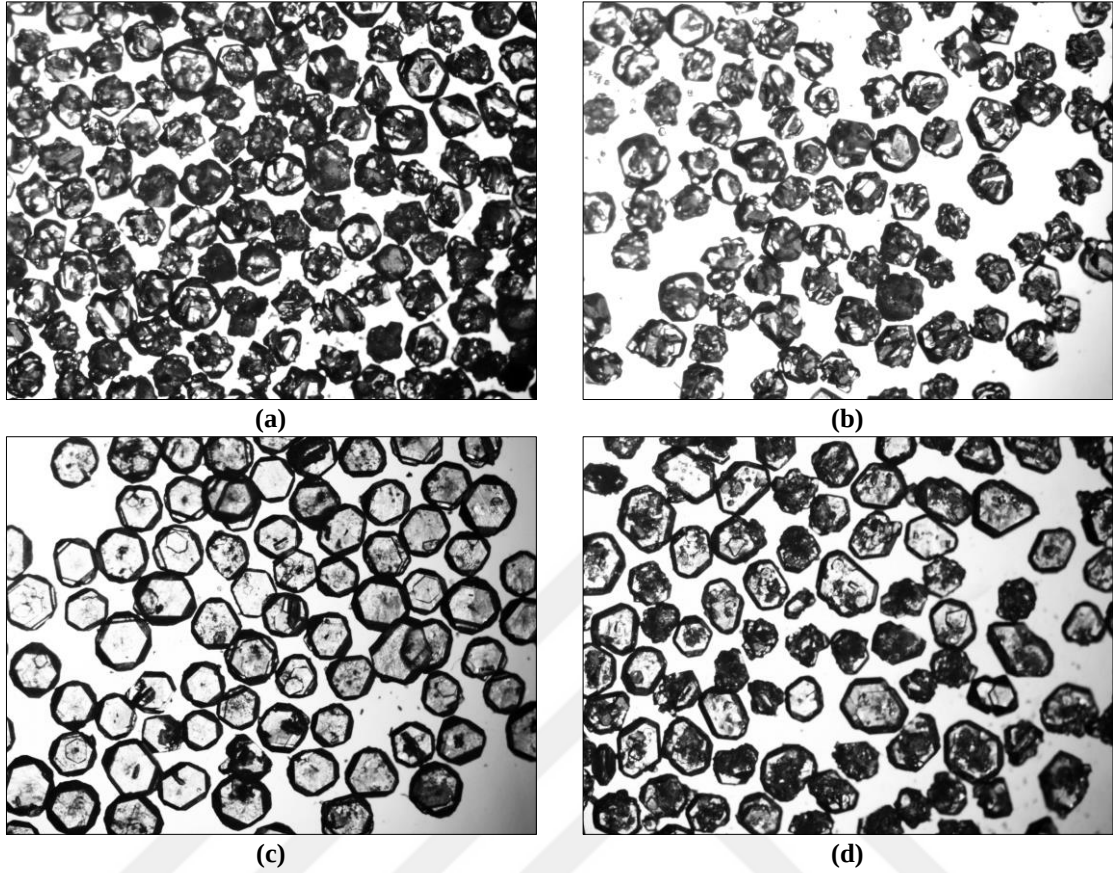
incelenmesinde ise, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımında ve kristal habitinde görülen en iyi sonuç, 10 ppm APAM (pH=9.7) varlığında elde edilmiştir. Ancak 10 ppm APAM (pH=9.7) katkısı varlığında, endüstriyel üretimde istenen habite sahip boraks pentahidrat kristalleri elde etmenin tam olarak mümkün olmadığı görülmektedir. Zira endüstriyel olarak üretilen kristallerin habit bakımından düzgün ve aynı partikül boyutuna sahip söz konusu kristallerin homojen olması gerekmektedir. Bu değerlendirmelerle birlikte, 10 ppm APAM (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habitinde olumlu yönde bir değişim olduğu görülmektedir.

4.2.4.3. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM1 katkısının etkisi



Şekil 4.93. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Fabrika koşulları kullanılarak üretilen, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 25-200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM1 katkısı varlığında CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.93'te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.94'te verilmiştir.



Şekil 4.94. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 100 ppm, pH=9.3 **(b)** 200 ppm, pH=9.3 **(c)** 200 ppm, pH=9.7 **(d)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:32X)

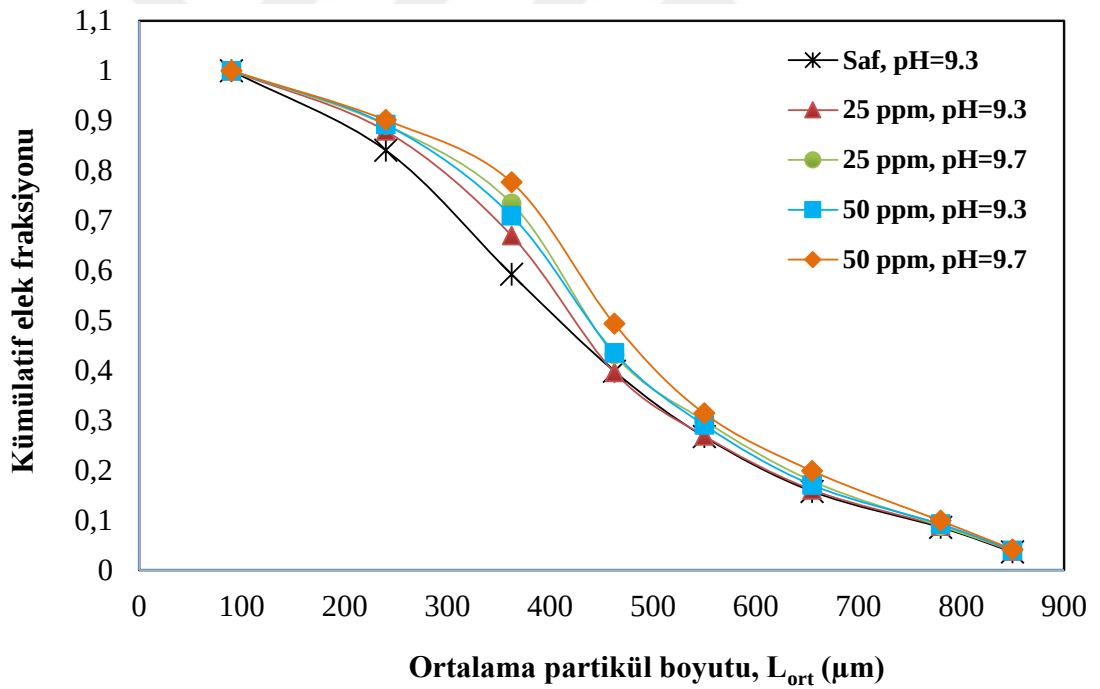
Şekil 4.93'te görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM1 konsantrasyonunun artışıyla birlikte olarak artan bir eğilim göstermiştir. Partikül boyut dağılımındaki en iyi sonuç ise 200 ppm (pH=9.7) KM1 katkısı varlığında elde edilmiştir. Zira, saf ortamda (pH=9.3) elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %78'i 300 µm üzerinde iken 200 ppm (pH=9.7) KM1 varlığında elde edilen bu kristallerin %88'i 300 µm üzerindedir. Şekil 4.94'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 200 ppm (pH=9.7) KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin oldukça düzgün bir habite sahip olduğu görülmüştür.

Özellikle, kristalizasyon prosesinde 200 ppm (pH=9.7) KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait partikül boyut dağılımı ve habitinin, endüstriyel olarak yeterli özelliklere sahip olduğu ve saf ortamda elde edilen sonuca nazaran önemli derecede değişiklik ihtiva ettiği görülmektedir.

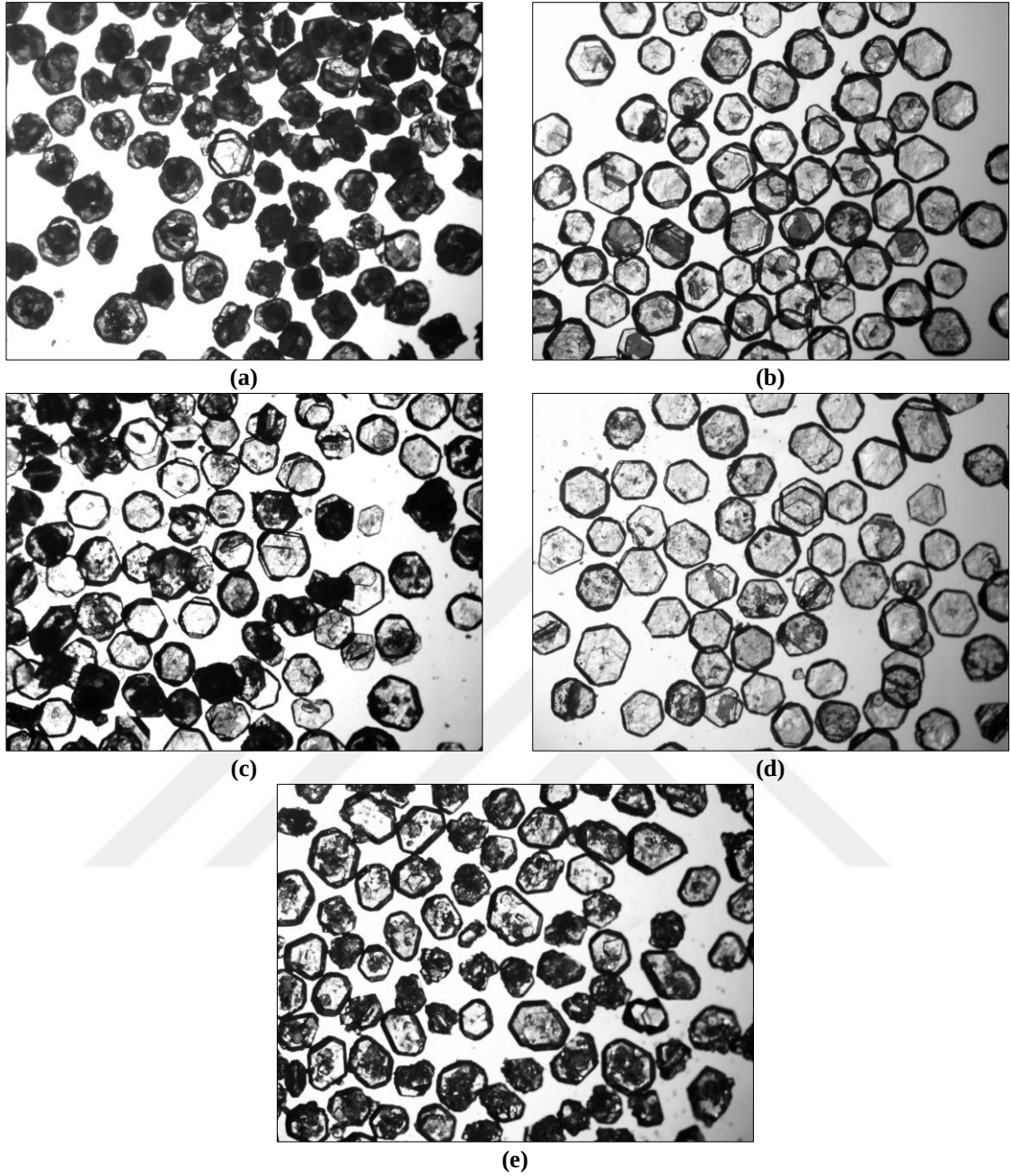
Elde edilen bulgular ışığında, KM1 katkısının tek başına yeterli olmadığı yani boraks pentahidrat kristallerinin hem partikül boyut dağılımında hem de habitinde iyileşme sağlamanın, pH=9.7’de mümkün olabileceği anlaşılmaktadır.

4.2.4.4. Fabrika koşullarında üretilen, boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM2 katkısının etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen KM2 katkısı, boraks pentahidratın kristalizasyon mekanizmasını nasıl etkilediğini belirlemek için kullanılmıştır. Bu amaçla, fabrika koşulları kullanılarak üretilen, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 25-50 ppm (pH=9.3 ve pH=9.7) arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM2 katkısı varlığında, CMSMPR sisteminde elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.95’te, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.96’da verilmiştir.



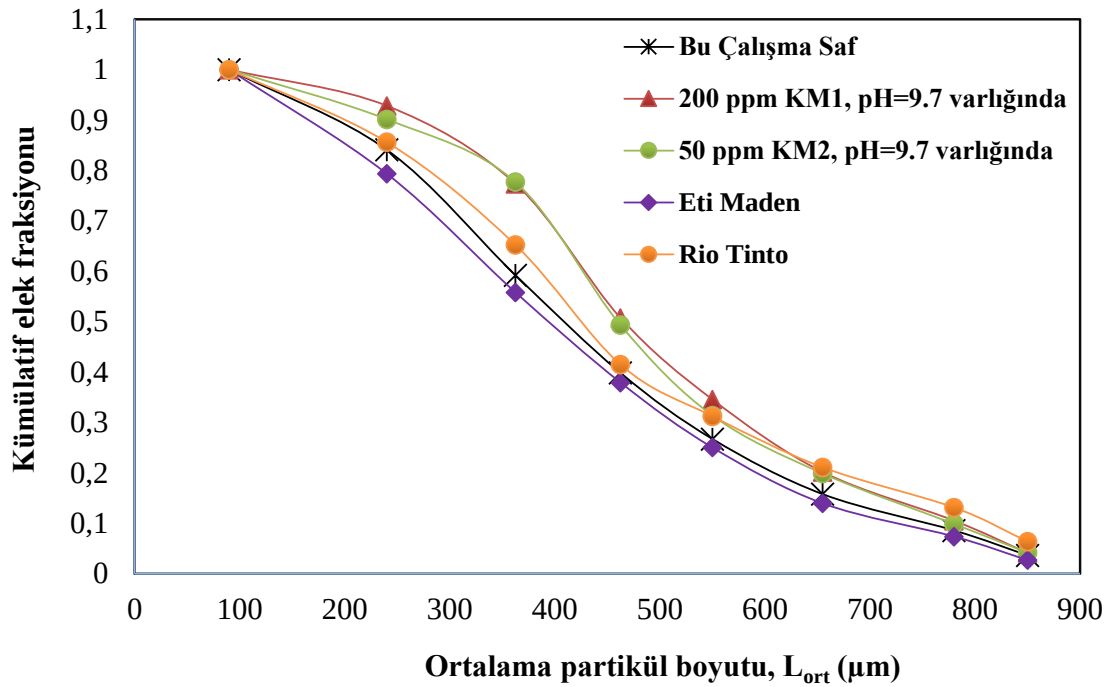
Şekil 4.95. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



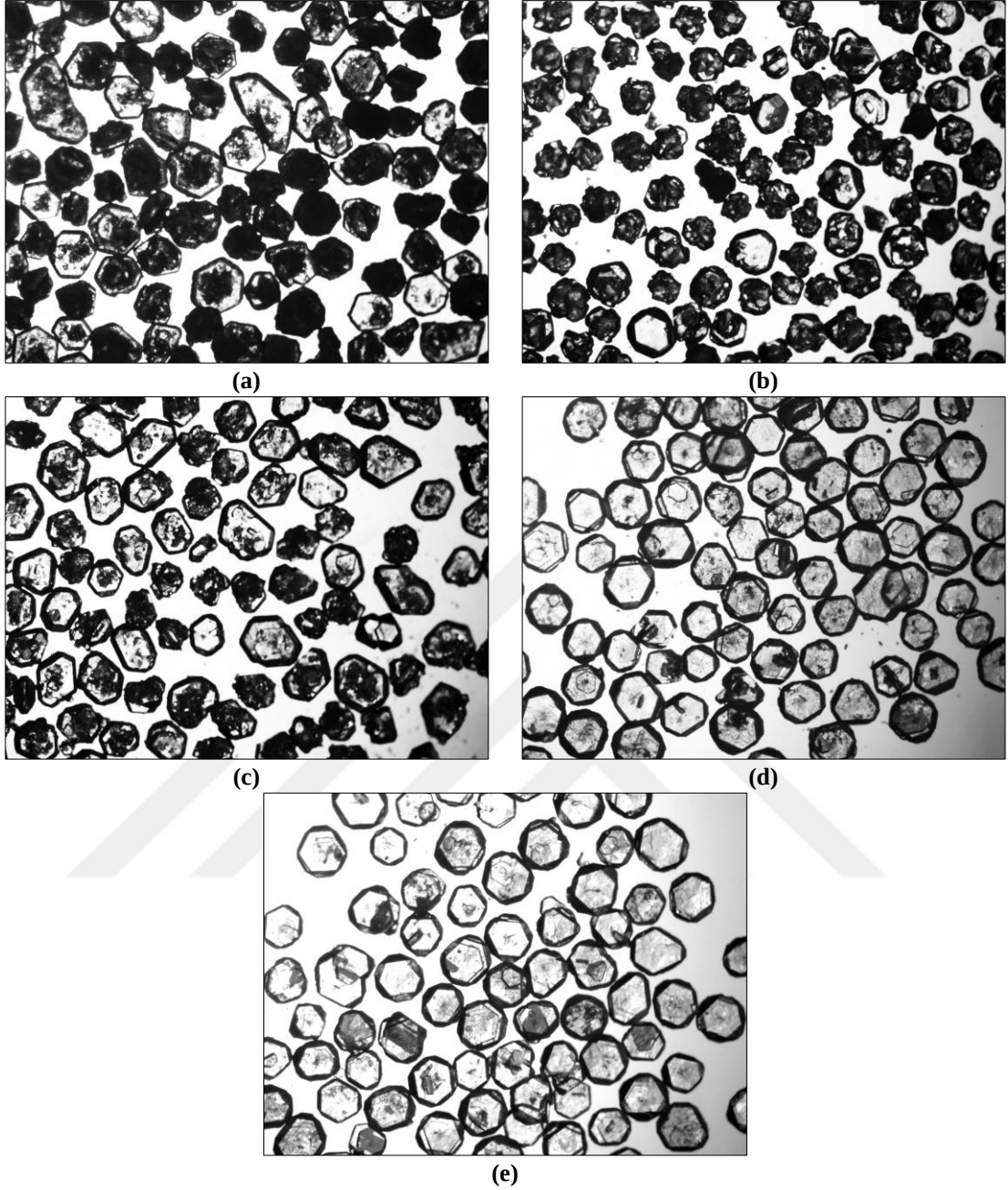
Şekil 4.96. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri **(a)** 25 ppm, pH=9.3 **(b)** 25 ppm, pH=9.7 **(c)** 50 ppm, pH=9.3 **(d)** 50 ppm, pH=9.7 **(e)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm, Büyütme:32X)

Şekil 4.95'te görüldüğü üzere, KM2 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM2 konsantrasyonunun artışıyla bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir. Boraks pentahidrat kristallerine ait en yüksek partikül boyut dağılımı ise 50 ppm (pH=9.7) KM2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. Zira, saf ortamda (pH=9.3) elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %78'i 300 µm üzerinde iken 50 ppm (pH=9.7) KM2 katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %90'ı 300 µm

üzerindedir. Şekil 4.96'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında edilen boraks pentahidrat kristallerinin, saf ortamda ve 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında elde edilen kristallere nazaran daha düzgün bir habite sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç, kristalizasyon prosesinde çözeltinin pH değeri, serbest asitler veya bazlar ile ayarlandığında çözeltideki iyonların yapılarının değiştirilmesi ile mümkündür (Fabian ve Ulrich, 1993). Zira, çözeltinin pH değerinin değişiminin, büyüme hızı ile birlikte kristalin şekli (habit) ve boyutuna da etki ettiği bilinmektedir (Buckley, 1951). Endüstriyel olarak üretim yapan Eti Maden İşletmelerinde, üretim debisinin yükselmesi ile ürün kristallerinin partikül boyutunun düştüğü ve sistemin verdiği partikül boyut dağılımı bakımından kararlı koşulların sağlanamadığı bilinmektedir. Kristal ürünün partikül boyutu düştükçe santifüj kapasitesi düşmekte, santifüjden çıkan ürünün rutubeti ise artmakta bu da satış sırasında özellikle ürünün kekleşmesine neden olmaktadır (Sayan, 1989). Ayrıca, boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyutunun düşmesi, tozuma kayıplarının artmasına neden olmaktadır. Bu kayıplar, hem ekonomik açıdan önem taşımakta hem de çevre sorunlarına neden olmaktadır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, boraks pentahidrat kristallerinde görülen endüstriyel sorunların, kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında giderilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.97. Boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımlarının karşılaştırılması



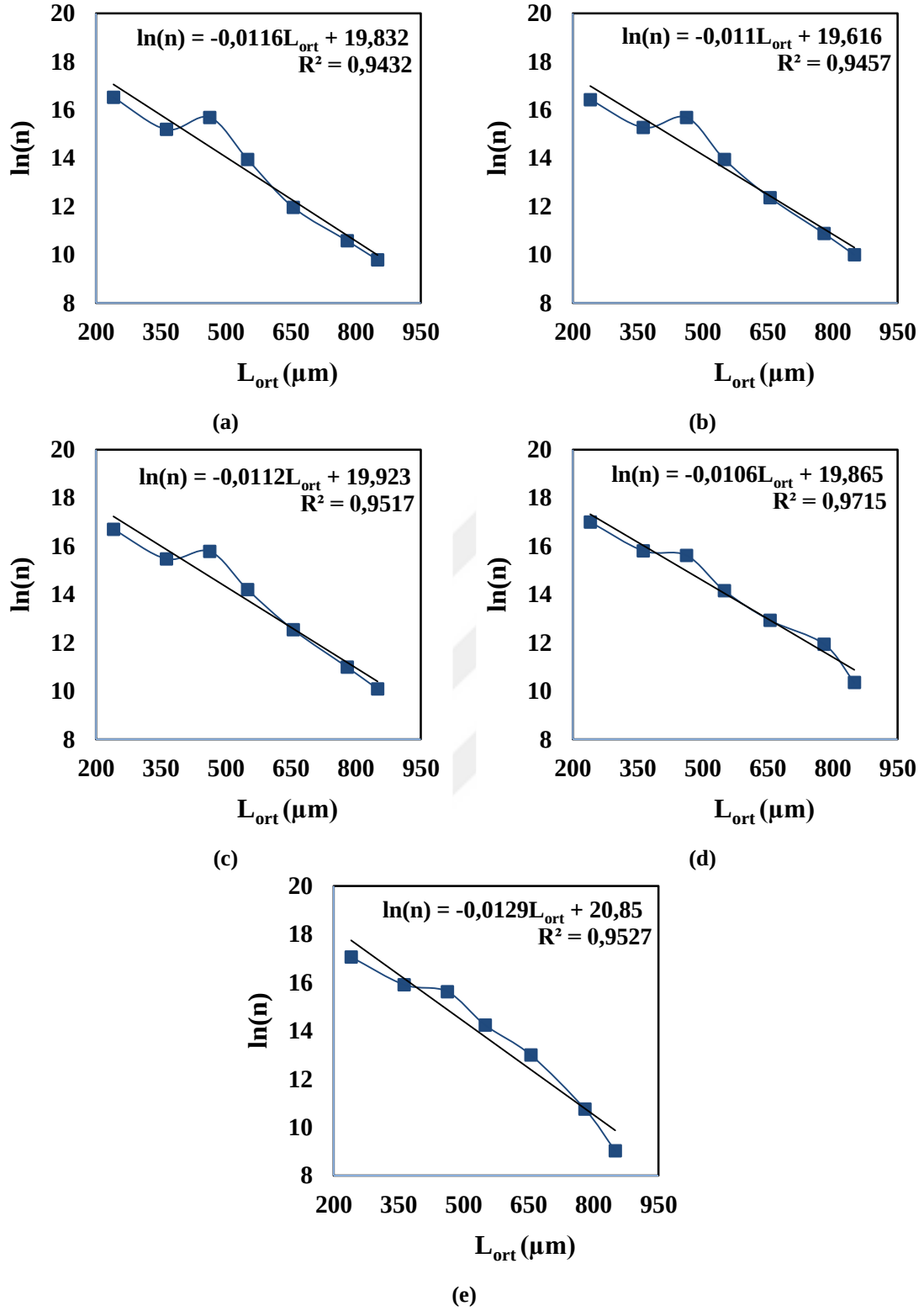
Şekil 4.98. (-425+300) μm partikül boyutuna sahip boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri; **(a)** Eti Maden **(b)** Rio Tinto **(c)** bu çalışma saf, pH=9.3 **(d)** 200 ppm KM1, pH=9.7 katkısı varlığında **(e)** 25 ppm KM2, pH=9.7 katkısı varlığında

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve 200 ppm KM1 (pH=9.7), 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.97’de, mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.98’de verilmiştir. Şekil 4.97’de görüldüğü üzere, partikül boyut dağılımında 300 μm ’den daha büyük borik asit kristallerinin, Rio Tinto tarafından üretilen fraksiyonu %76, Eti Maden tarafından üretilen fraksiyonu %68, bu çalışma kapsamında

saf ortamda elde edilen fraksiyonu %72, 200 ppm (pH=9,7) KM1 katkısı varlığında elde edilen fraksiyonu %88 ve 50 ppm (pH=9,7) KM2 katkısı varlığında elde edilen fraksiyonu ise %95 civarındadır. Bu sonuca göre, en yüksek partikül boyut dağılımına sahip boraks pentahidrat kristallerinin, 200 ppm (pH=9,7) KM1 ve 50 ppm (pH=9,7) KM2 katkıları varlığında elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.98’de verilen verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 200 ppm (pH=9,7) KM1 ve 50 ppm (pH=9,7) KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından daha düzgün olduğu görülmüştür.

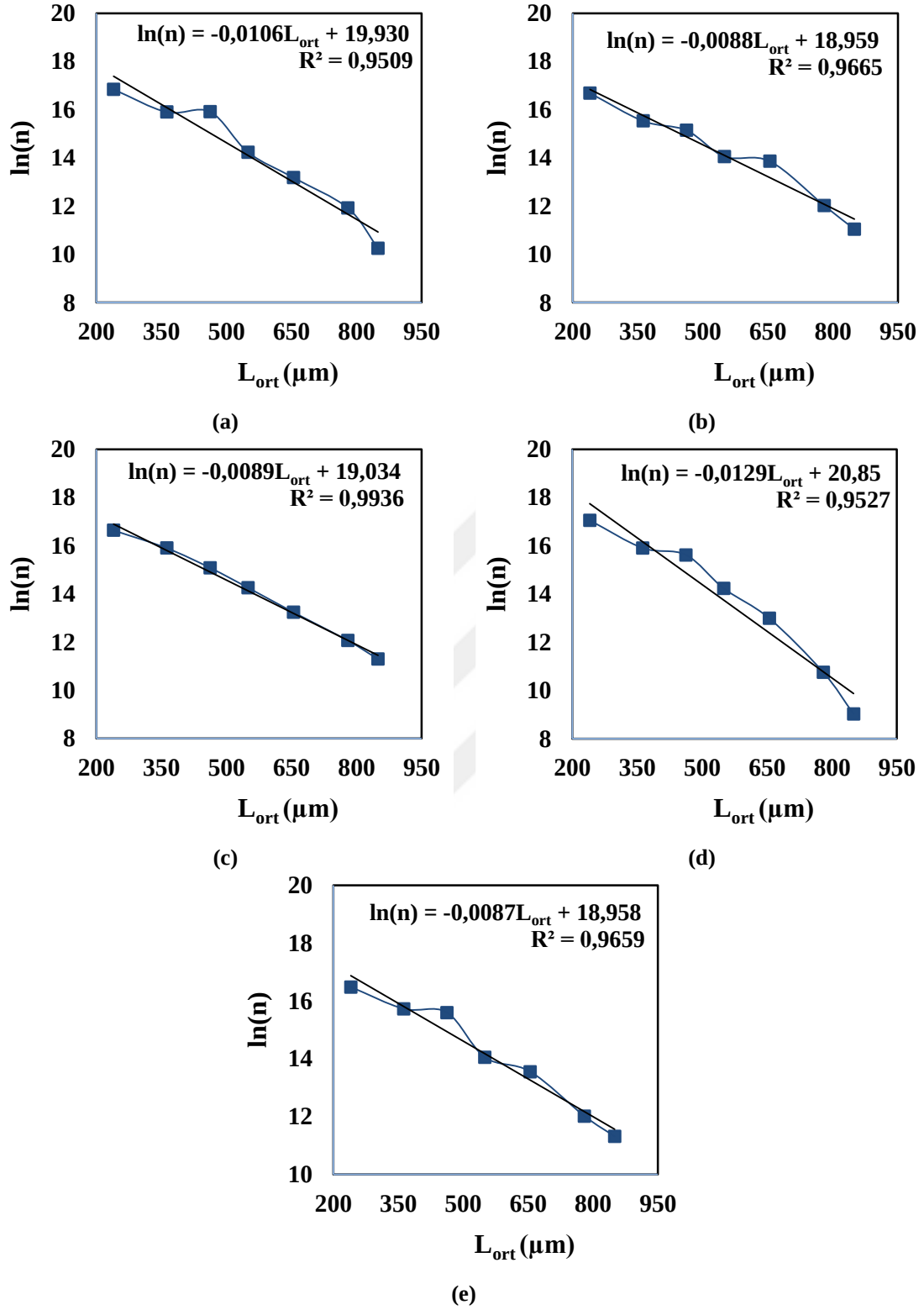
4.2.4.5. Fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirmesi

Boraks pentahidratın kristalizasyon mekanizmasının katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonundan nasıl etkileneceğinin görülebilmesi için, öncelikli olarak saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Bu değerlendirme esas alınarak, öncelikle saf ortam deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.99-101e’de ve Çizelge 4.7’de saf ortamda elde edilen boraks pentahidrat sonuçlarına ait sayı yoğunluğu değerlendirmesi ve kinetik veriler verilmiştir. Şekil 4.99-101e’de verilen deneysel noktaların dağılımından, boraks pentahidrat için ideal sayı yoğunluğu kavramı $425 \mu\text{m}$ ’nin üzerindeki partikül boyutu bölgesinde geçerli olduğu ancak daha düşük boyuta sahip partiküller için sayı yoğunluğu teorisinden sapmaların meydana geldiği görülmüştür. CMSMPR tipi kristalizöre sayı yoğunluğu teorisinin uygulanması sonucunda saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin değerlendirmesi sırasıyla Şekil 4.99, Şekil 4.100 ve Şekil 4.101’de verilmiştir. Söz konusu şekillerde görüldüğü üzere, deneysel olarak elde edilen değerlerden $\ln(n)-L_{\text{ort}}$ grafikleri oluşturulmuş ve eğimi $-1/G\tau$ ve kayımı $\ln(n_0)$ olan doğrular elde edilmiştir. Boraks pentahidrat için hesaplanan kinetik veriler Çizelge 4.7’de toplu olarak verilmiştir. Saf ortamda yapılan deney sonucunda, boraks pentahidratın etkin ortalama partikül boyutu $557 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, büyüme hızının saf ortama nazaran arttığı buna karşın nükleasyon hızının ise düştüğü belirlenmiştir.

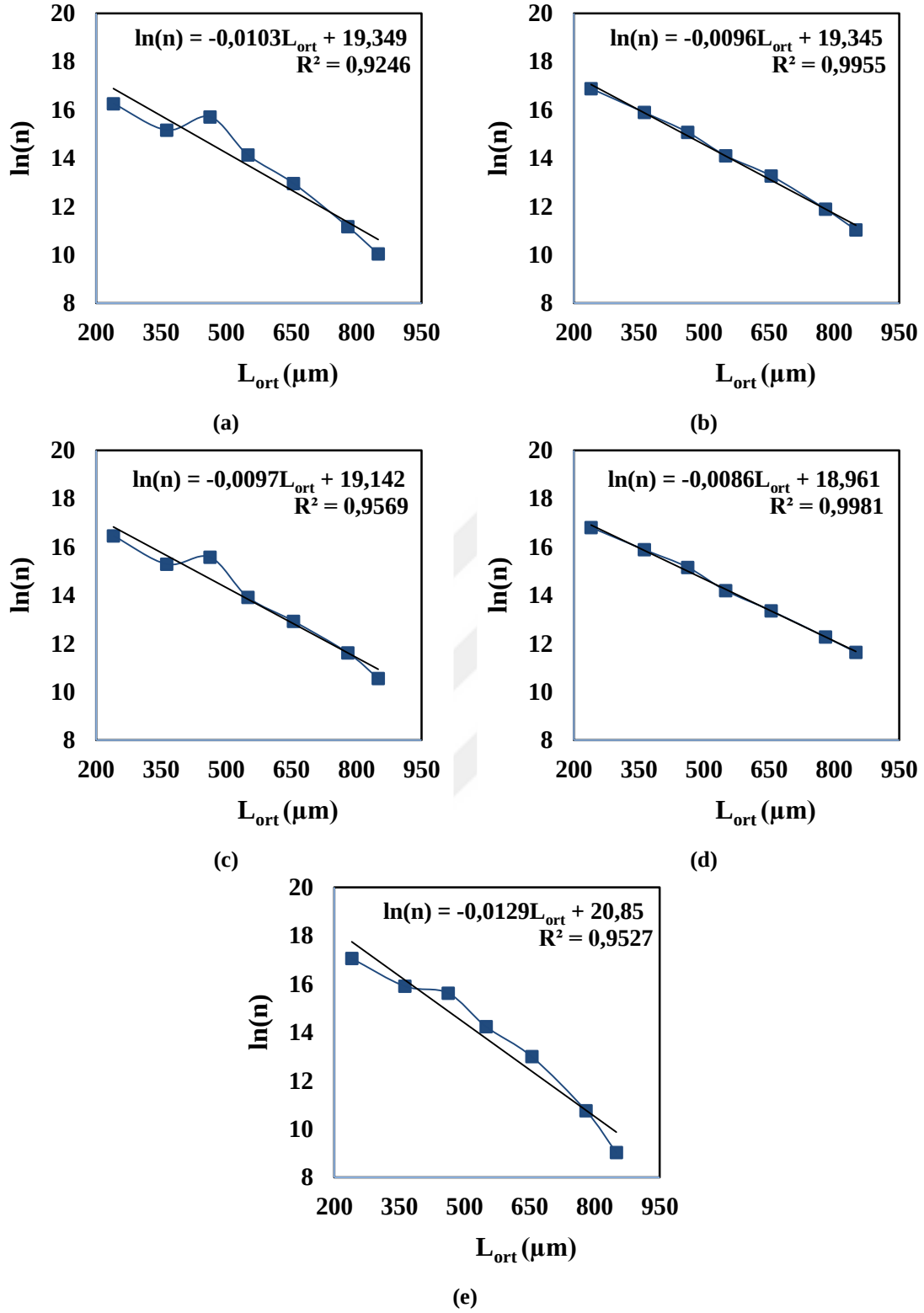


Şekil 4.99. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirilmesi (a) 2.5 ppm, pH=9.3 (b) 5 ppm, pH=9.3 (c) 10 ppm, pH=9.3 (d) 10 ppm, pH=9.7 (e) saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Aynı sonuç, KM1 ve KM2 katkıları varlığında yürütülen deneylerde de görülmüştür. Fakat, maksimum kristal büyüme hızı ve minimum nükleasyon hızı, 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilmiştir. Ayrıca APAM, KM1 ve KM2 katkıları varlığında yapılan çalışmalar sonucunda, boraks pentahidratın etkin ortalama partikül boyutu sırasıyla 507, 529, 550 ve 537 μm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ile birlikte, saf ortamda yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 425 μm partikül boyutu altında, aglomerasyon eğiliminin arttığı ve CMSMPR modelinden sapmaların da olduğu görülmektedir. APAM katkısı varlığında yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 425 μm partikül boyutu altında, APAM konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin arttığı ve CMSMPR modelinden sapmaların da olduğu görülmektedir. Ancak, 10 ppm APAM (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen sayı yoğunluğu grafiği ele alınarak yapılan değerlendirmede ise, boraks pentahidrat kristallerinde görülen aglomerasyon eğiliminin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.99d). 100 ve 200 ppm KM1 (pH=9.3) katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 425 μm partikül boyutu altında, söz konusu konsantrasyonlarda aglomerasyon eğiliminin, saf ortam ile benzer olduğu görülmektedir (Şekil 4.100a-b). Fakat, 200 ppm KM1 (pH=9.7 katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda, sayı yoğunluğu grafiklerinden elde edilen kinetik veriler göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, söz konusu konsantrasyonda boraks pentahidratın saf ortama nazaran kristal büyüme hızının arttığı ve nükleasyon hızının ise düştüğü saptanmıştır (Çizelge 4.7). Ayrıca, söz konusu konsantrasyon varlığında yürütülen sürekli kristalizasyonda, aglomerasyon eğiliminin olmadığı ve ideal CMSMPR modelinin elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.100c). pH=9.7’de yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafiği göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 425 μm partikül boyutu altında, aglomerasyon eğiliminin saf ortama göre daha da arttığı ve CMSMPR modelinden sapmaların olduğu görülmektedir (Şekil 4.100d). 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında yapılan deney sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 425 μm partikül boyutu altında, KM2 konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin arttığı ve CMSMPR modelinden sapmaların da olduğu görülmektedir (Şekil 4.101a-b).



Şekil 4.100. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, KM1 katkısı ve pH=9.7 varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirilmesi (a) 100 ppm, pH=9.3 (b) 200 ppm, pH=9.3 (c) 200 ppm, pH=9.7 (d) saf, pH=9.3 (e) saf, pH=9.7 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil 4.101. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin sayı yoğunluğu değerlendirilmesi (a) 25 ppm, pH=9.3 (b) 25 ppm, pH=9.7 (c) 50 ppm, pH=9.3 (d) 50 ppm, pH=9.7 (e) saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, $V_{CMSMPR}:5L$)

Ancak, 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında yapılan deneyler sonucunda, sayı yoğunluğu grafiklerinden elde edilen kinetik veriler göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, söz konusu konsantrasyonda boraks pentahidratın kristal büyüme hızının arttığı buna karşın nükleasyon hızının ise düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Ayrıca, söz konusu ortamda yürütülen sürekli kristalizasyonda, elde edilen sayı yoğunluğu grafiklerinden görüldüğü üzere, aglomerasyon eğilimine hiç rastlanmamış olup ideal CMSMPR modeli elde edilmiştir (Şekil 4.101c-d).

Çizelge 4.7. CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen boraks pentahidratın kristalizasyon kinetiği verileri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Saf ortamda/ Katkı varlığında	pH	$n_0 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{partikül}}{\mu\text{m m}^3 \text{çözelti}} \right)$	$G \cdot 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$	$B \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{partikül}}{\text{s m}^3 \text{çözelti}} \right)$
Saf	9.3	11.32	6.89	7.80
Saf	9.7	1.70	10.22	1.75
2.5 ppm APAM	9.3	4.09	7.66	3.13
5 ppm APAM	9.3	3.29	8.08	2.66
10 ppm APAM	9.3	4.48	7.94	3.56
10 ppm APAM	9.7	4.23	8.38	3.54
100 ppm KM1	9.3	4.51	8.39	3.78
200 ppm KM1	9.3	1.71	10.01	1.72
200 ppm KM1	9.7	1.84	9.98	1.84
25 ppm KM2	9.3	2.53	8.63	2.18
25 ppm KM2	9.7	2.51	9.25	2.33
50 ppm KM2	9.3	2.05	9.16	1.88
50 ppm KM2	9.7	1.71	10.33	1.77

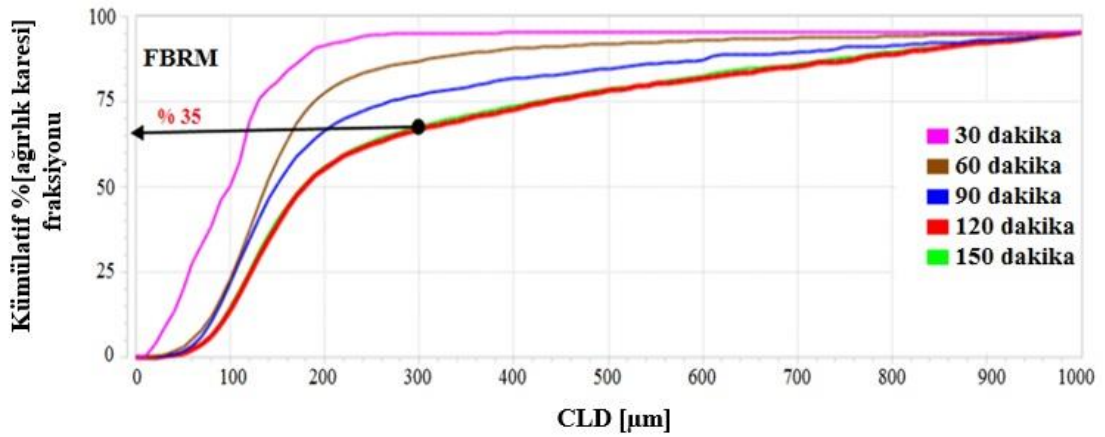
4.2.5. Fabrika koşullarında üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve katkılar varlığında, elde edilen kristallerinin FBRM ve PVM probu analiz çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında, kararlı koşullarda çalışan bir CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak, boraks pentahidrat kristallerine ait elek altı kümülatif ağırlık karesi (%) ile ifade edilen partikül boyut dağılımı üzerinde, kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi ve çözeltiye verilen aşırı doygunluk gibi

saf ortam parametrelerin ve kristalizasyon prosesinde ortama ilave edilen APAM, KM1 ve KM2 katkılarının etkileri belirlenmiştir. CMSMPR sisteminde, FBRM probu ile yapılan analize eş zamanlı olarak PVM probu ile, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit değişimi hakkında fikir veren kristal görüntüleri analiz edilmiştir. Fabrika koşullarında üretilen ve CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, FBRM ve PVM problemleri kullanılarak belirlenen partikül boyut dağılımı ve PVM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

4.2.5.1. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna kristalizörde kalma zamanı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

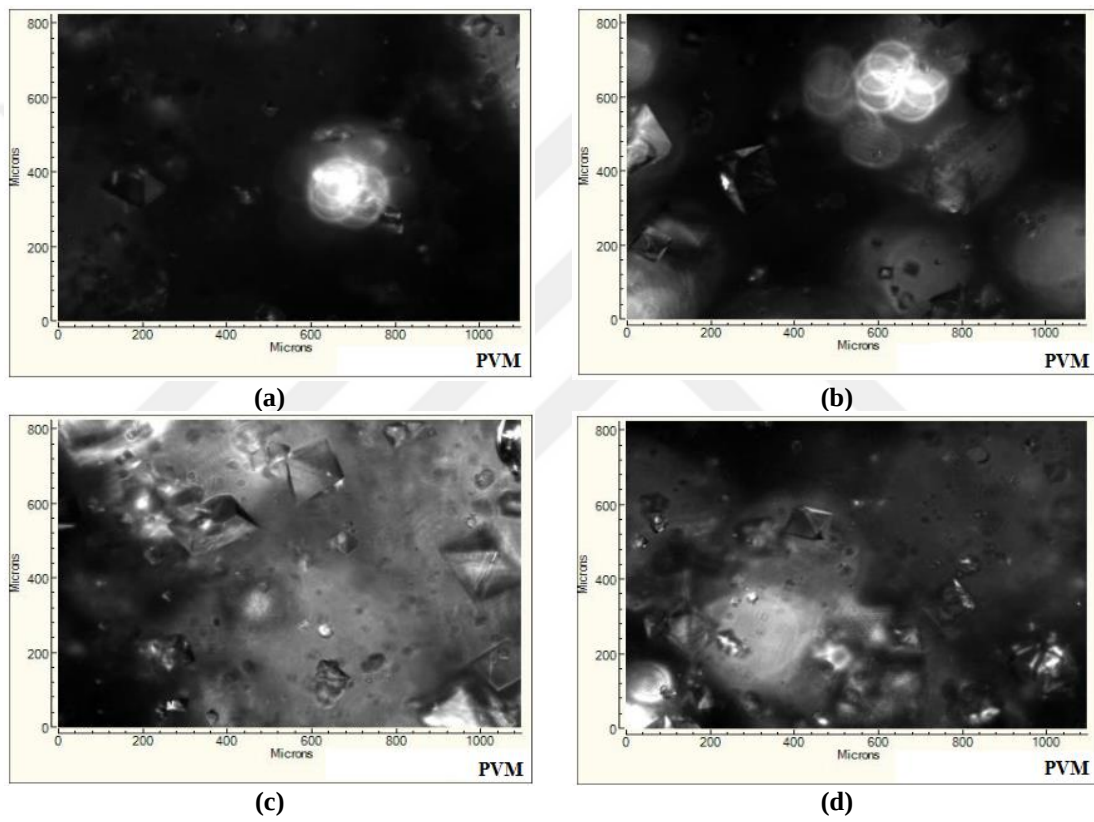
CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 90-65°C verilen aşırı doymunluk, 175 mL/dk besleme debisi, 350 rpm karıştırma hızı ve 30-150 dakika kristalizörde kalma zamanı koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.102'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.103'te verilmiştir.



Şekil 4.102. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Şekil 4.102'de görüldüğü üzere, kristalizörde kalma zamanının artmasına bağlı olarak boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır. Bununla birlikte, 120 ve 150 dakika kristalizörde kalma zamanları sonucunda elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımlarının hemen hemen aynı olduğu yani kararlı

koşulun sağlandığı görülmektedir. Bu sonuç esas alınarak, saf ortamda ve katkılar varlığında FBRM probu ile yürütülen boraks pentahidrat çalışmalarında, kristalizörde kalma zamanı 120 dakika olarak seçilmiştir. Ayrıca kararlı durumda çalışan CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin FBRM probu ve elek analizi ile belirlenen partikül boyut dağılımı sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür. Şekil 4.103'te verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, 120 ve 150 dakika kristalizörde kalma zamanlarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habitinin de benzer olduğu görülmektedir.

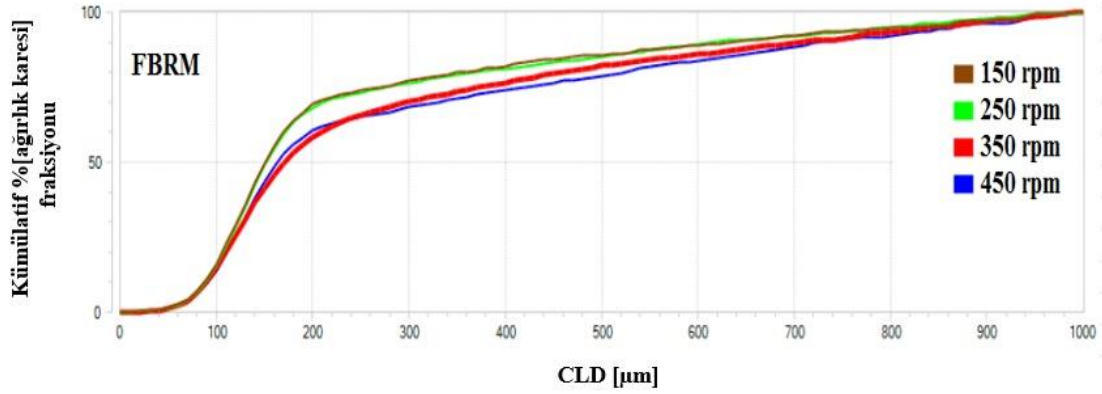


Şekil 4.103. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı kalma zamanlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerin PVM görüntüleri **(a)** 30 dakika **(b)** 90 dakika **(c)** 120 dakika **(d)** 150 dakika (T:90-65°C, 350 rpm, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

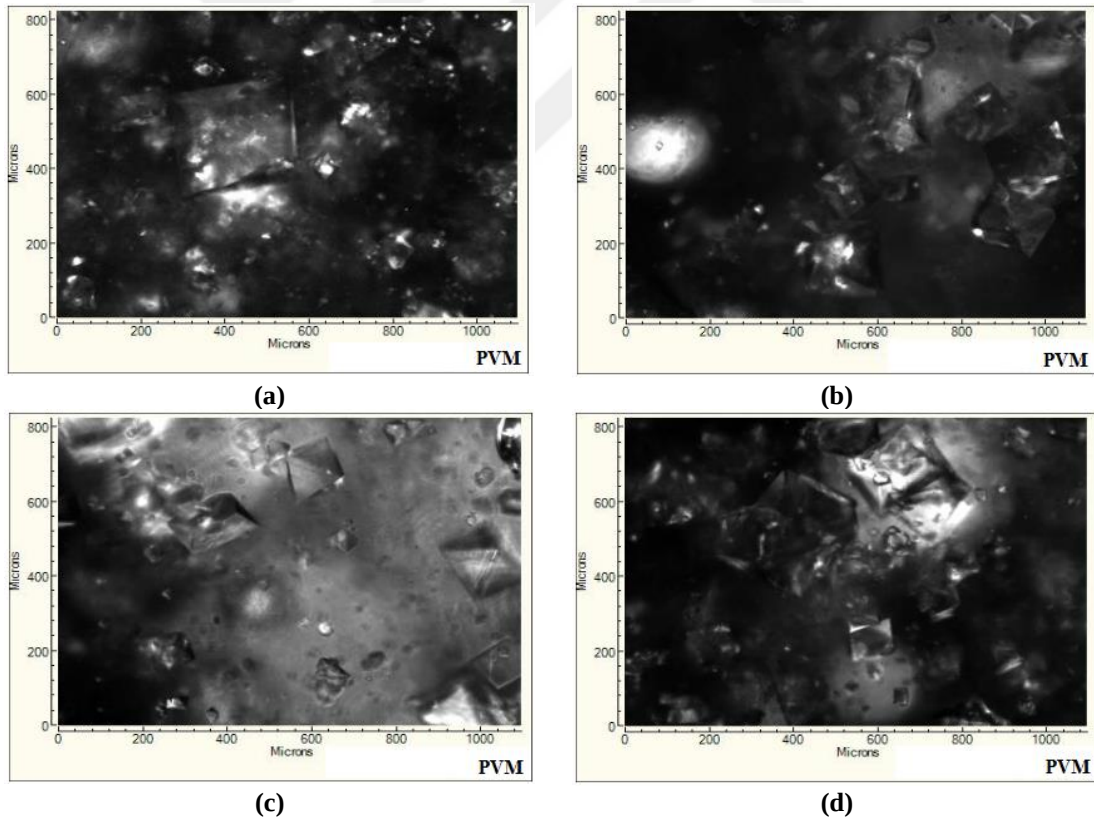
4.2.5.2. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna karıştırma hızı etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM probu kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 90-65°C verilen aşırı doymunluk, 175 mL/dk besleme debisi, 120 dakika

kristalizörde kalma zamanı ve 150-450 rpm karıştırma hızı koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.104'te, PVM görüntüleri ise Şekil 4.105'te verilmiştir.



Şekil 4.104. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

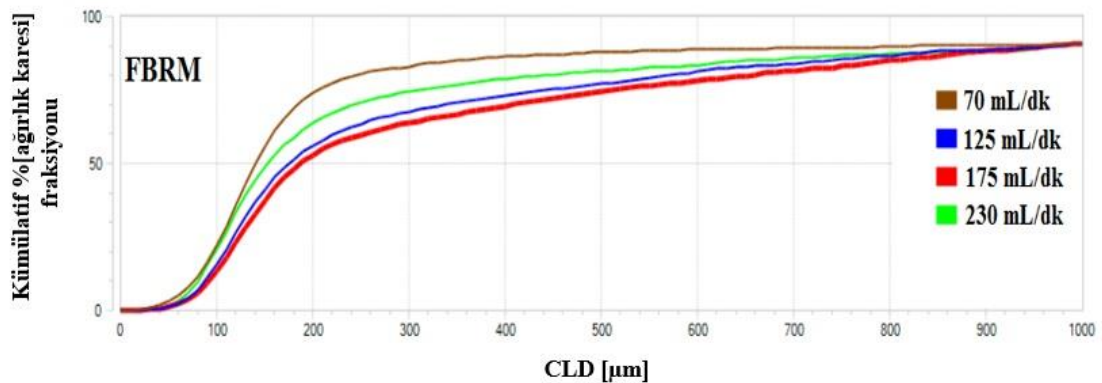


Şekil 4.105. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı karıştırma hızlarında, üretilen boraks pentahidrat kristallerin PVM görüntüleri (a) 150 rpm (b) 250 rpm (c) 350 rpm (d) 450 rpm (T:90-65°C, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Şekil 4.104'te görüldüğü üzere, 350 rpm karıştırma hızında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait partikül boyut dağılımı, diğer karıştırma hızlarında elde edilen dağılımlar ile kıyaslandığında önemli bir fark bulunmamaktadır. Şekil 4.105'te verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, en iyi habite sahip boraks pentahidrat kristallerinin 350 rpm karıştırma hızında elde edildiği görülmektedir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum karıştırma hızının 350 rpm olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, farklı karıştırma hızlarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait hem FBRM probu ve elek analizi sonuçları hem de PVM ve mikroskop görüntülerinin birbirini teyit ettiği görülmektedir.

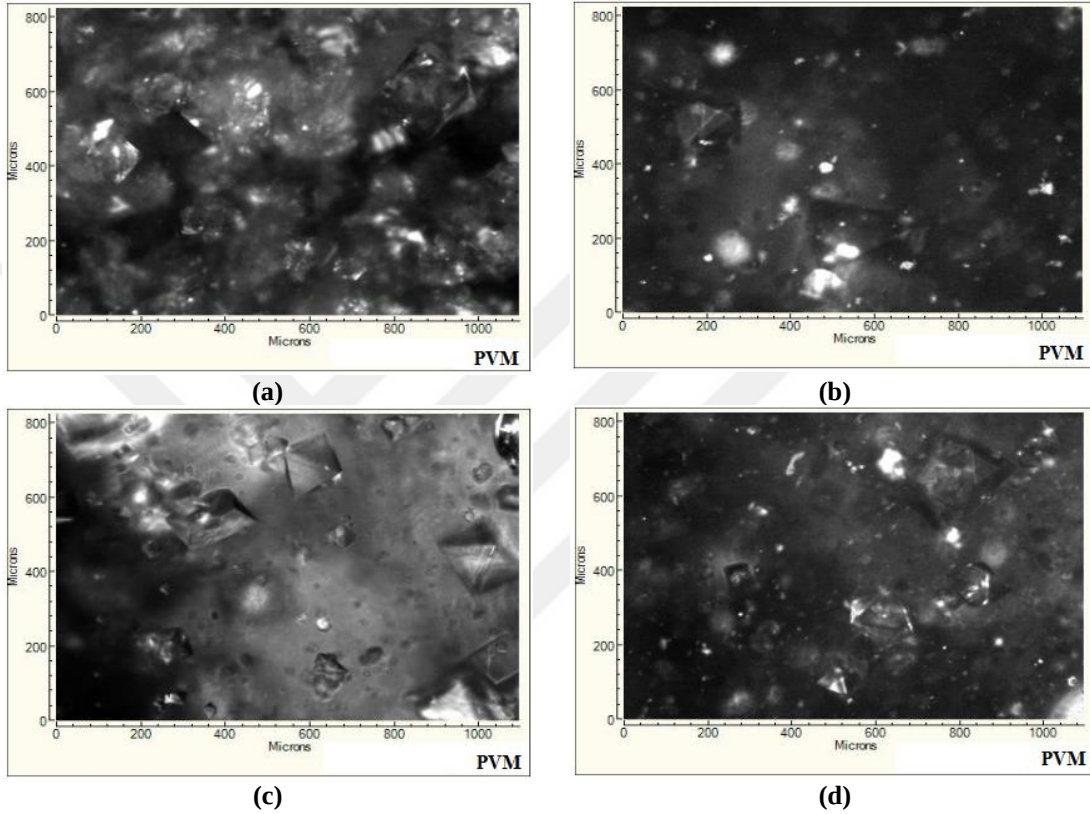
4.2.5.3. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna besleme debisi etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 350 rpm karıştırma hızı, 90-65°C verilen aşırı doymunluk, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 70-230 mL/dk besleme debisi koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.106'da, PVM görüntüleri ise Şekil 4.107'de verilmiştir. Şekil 4.106'da görüldüğü üzere, çözelti besleme debisinin artması veya azalması ile boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımının nasıl bir eğilim içerisinde olduğunu söylemek mümkün değildir. Bununla birlikte, 175 mL/dk besleme debisinde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %50'si 200 μ m üzerinde iken 230 mL/dk besleme debisinde elde edilen bu kristallerin %40'ı ancak 200 μ m üzerindedir.



Şekil 4.106. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen boraks pentahidrat kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, V_{CMSMPR}:5L)

Şekil 4.107'de verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, farklı besleme debilerinde elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit değişiminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Boraks pentahidrat kristallerine ait partikül boyut dağılımında, optimum besleme debisinin 175 mL/dk olduğu açıkça görülmektedir.

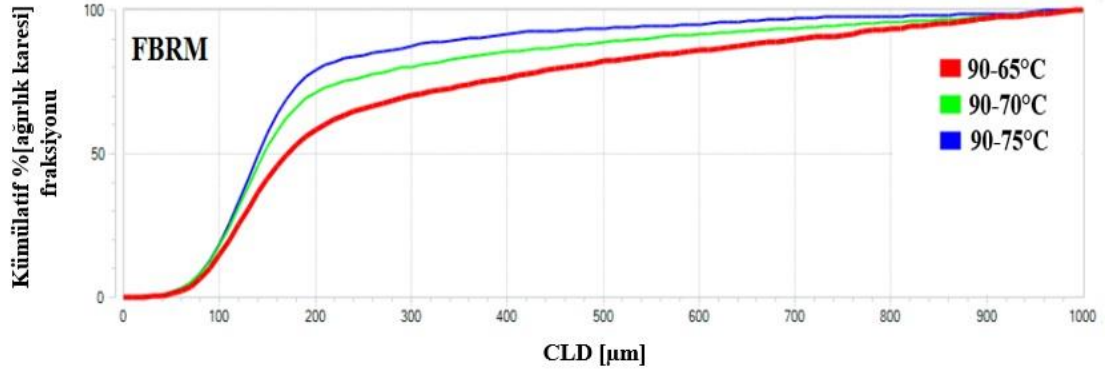


Şekil 4.107. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı besleme debilerinde, üretilen boraks pentahidrat kristallerin PVM görüntüleri **(a)** 70 mL/dk **(b)** 125 mL/dk **(c)** 175 mL/dk **(d)** 230 mL/dk (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, V_{CMSMPR} :5L)

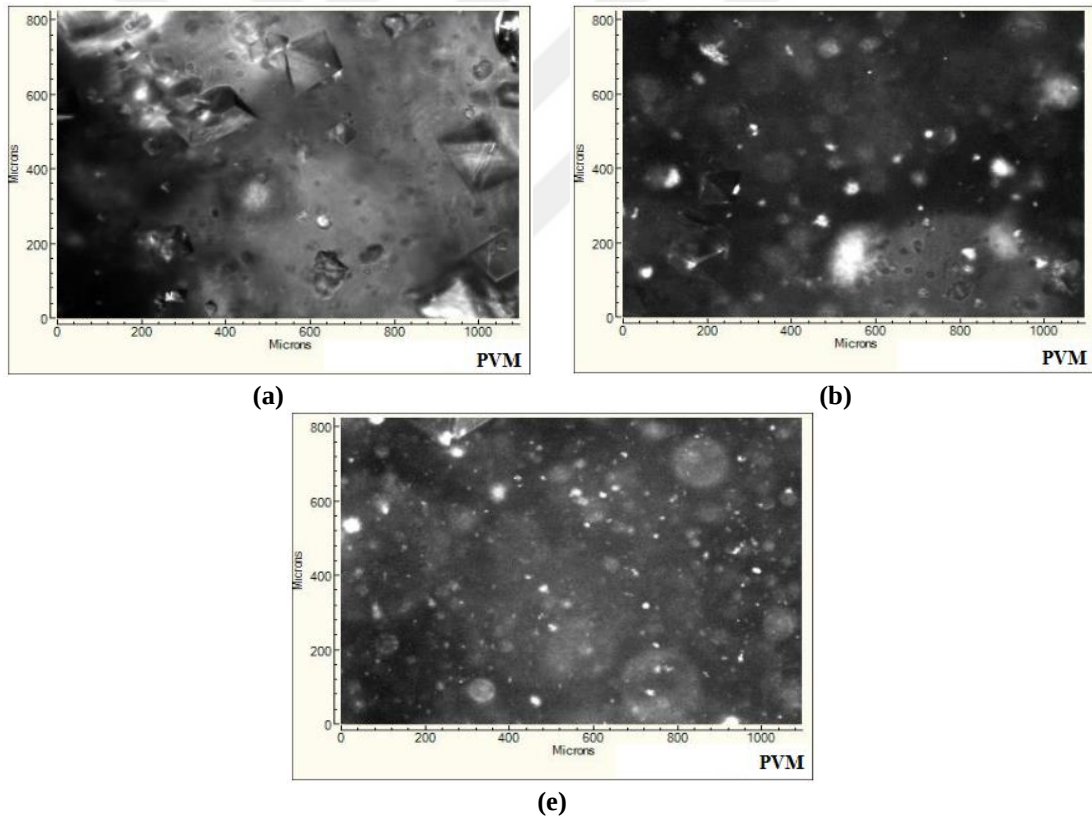
4.2.5.4. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna aşırı doygunluk etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, 175 mL/dk besleme debisi, 350 rpm karıştırma hızı, 120 dakika kristalizörde kalma zamanı ve 90-65°C, 90-70°C ve 90-75°C verilen aşırı doygunluk koşullarında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.108'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.109'da verilmiştir. Şekil 4.108'de görüldüğü üzere,

CMSMPR tipi kristalizörde çözeltiye verilen aşırı doymunluk arttıkça boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı da artmıştır.



Şekil 4.108. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen boraks pentahidrat kristallerin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



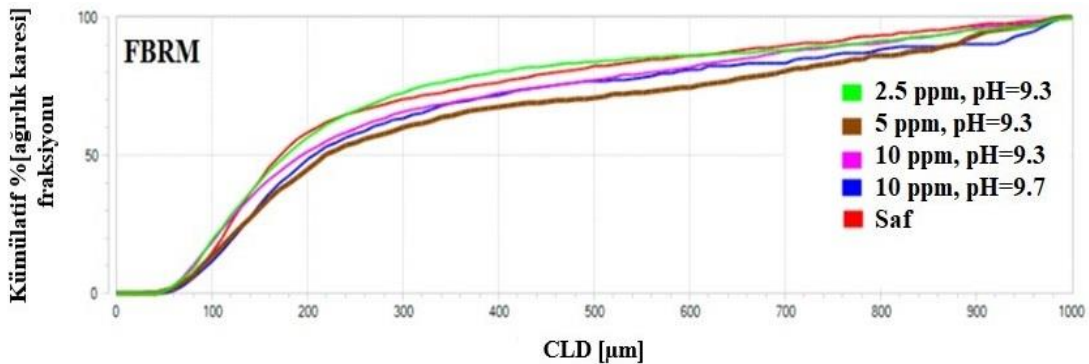
Şekil 4.109. CMSMPR tipi kristalizörde, farklı aşırı doymunluklarda, üretilen boraks pentahidrat kristallerin PVM görüntüleri (a) 90-65°C (b) 90-70°C (e) 90-75°C (350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.109'da verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, çözeltiye verilen farklı aşırı doymunluklarda elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından

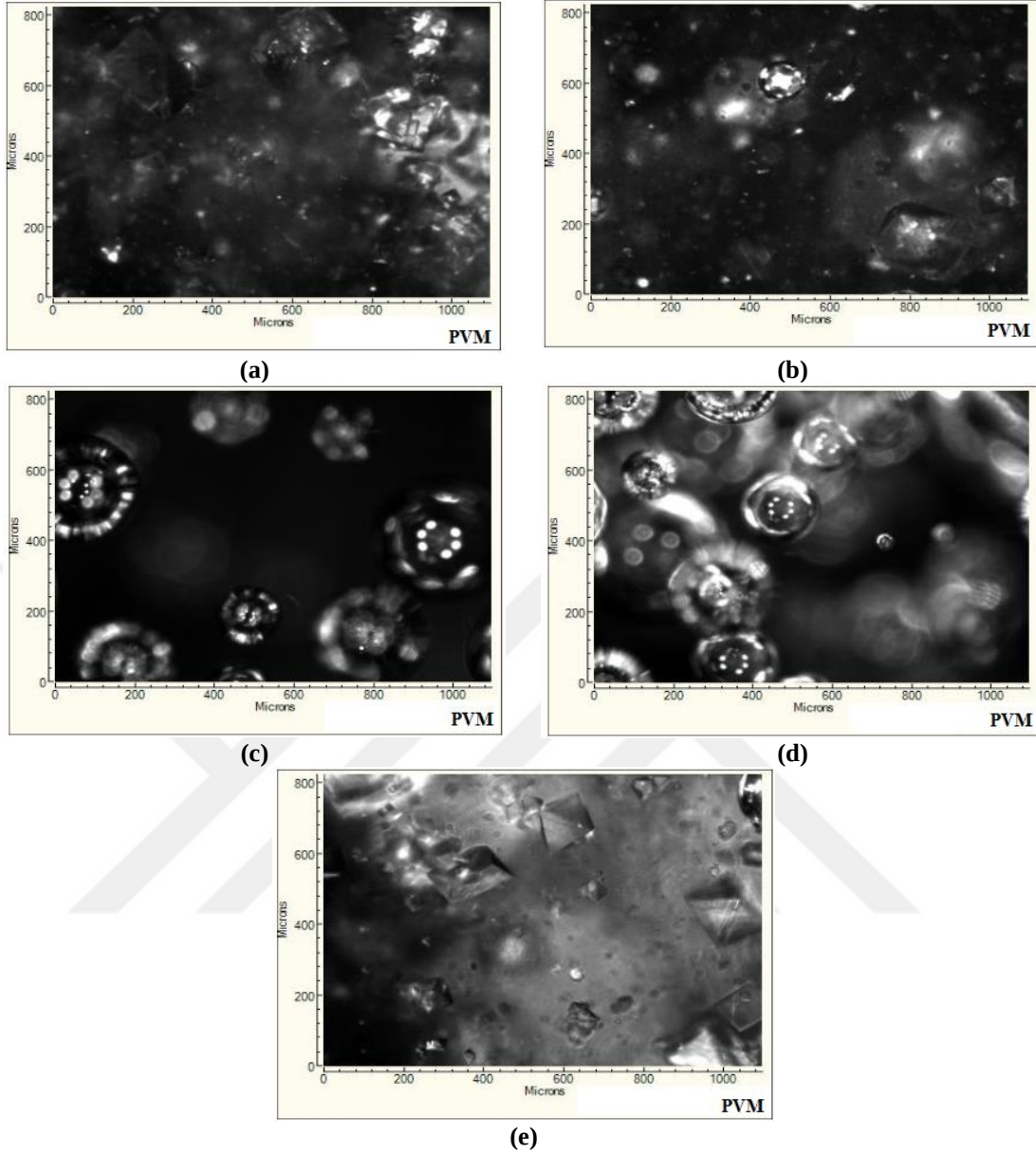
bozuk olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, PVM görüntülerindeki en ilginç sonuç ise 90-65°C aşırı doymunlukta elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin nispeten daha düzgün bir habite sahip olmasıdır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, optimum aşırı doymunluğun 90-65°C olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca, farklı aşırı doymunluklarda elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait hem FBRM probu ve elek analizi sonuçları hem de PVM ve mikroskop görüntülerinin birbirini teyit ettiği görülmektedir.

4.2.5.5. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna APAM etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 2.5-10 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda APAM katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.110'da, PVM görüntüleri ise Şekil 4.111'de verilmiştir. Şekil 4.110'da görüldüğü üzere, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı artmıştır (25 ppm hariç). Şekil 4.111'de verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, 2.5, 5 ve 10 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin dentritik yapıda ve bozuk bir habite sahip oldukları görülmüştür. Bununla birlikte, 10 ppm APAM (pH=9.7) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımında bir artış sağlandığı ve habitinin ise daha düzgün olduğu görülmüştür.



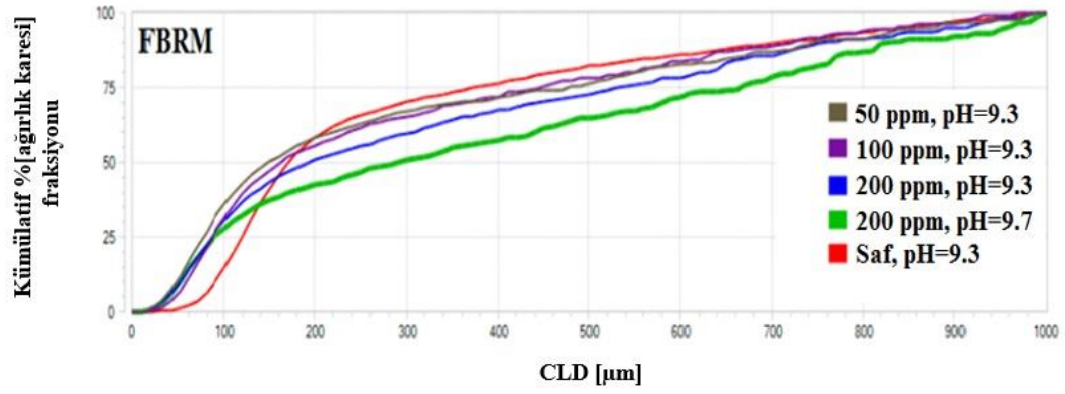
Şekil 4.110. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



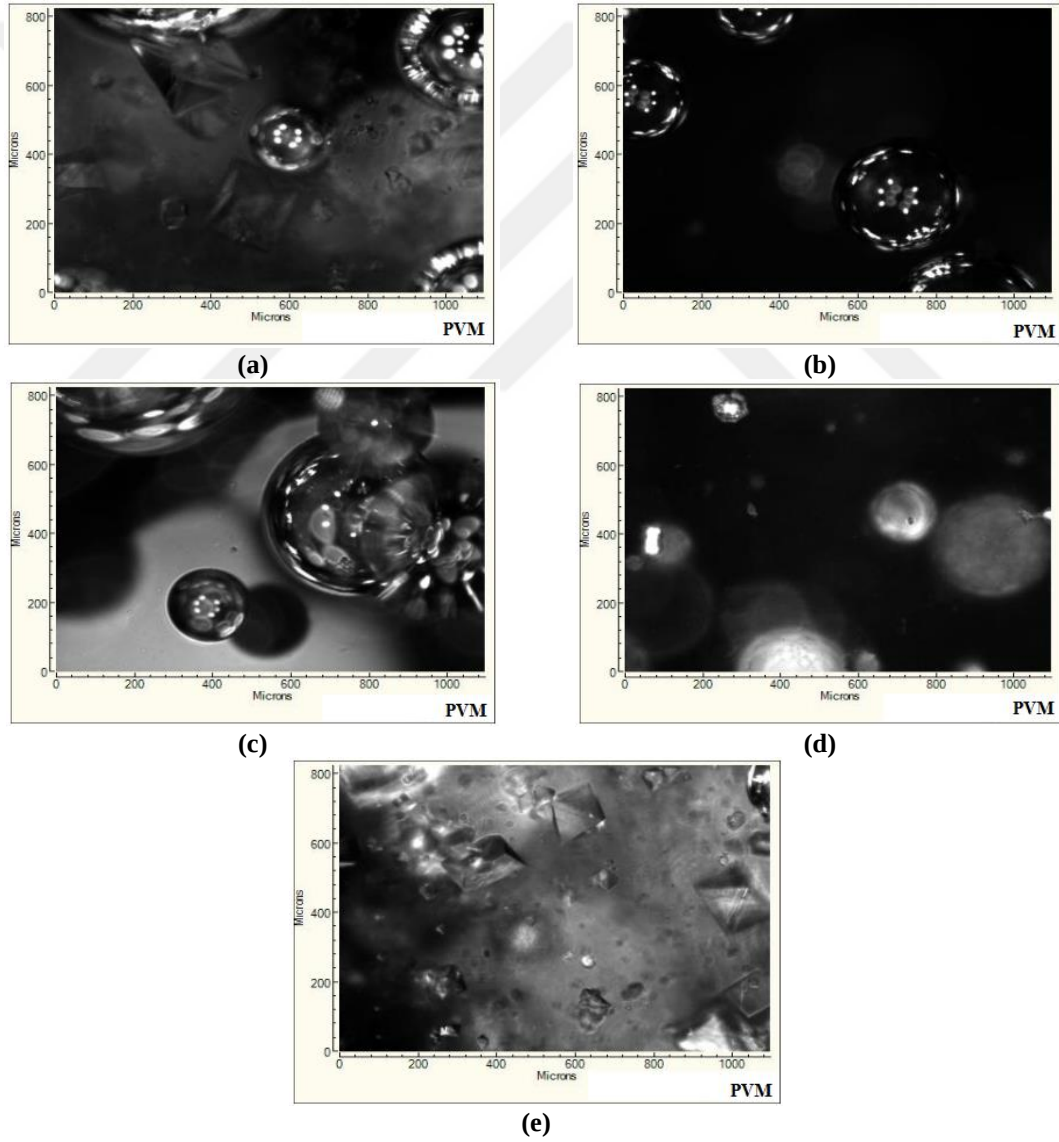
Şekil 4.111. CMSMPR tipi kristalizörde, APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin PVM görüntüleri **(a)** 2.5 ppm, pH=9.3 **(b)** 5 ppm, pH=9.3 **(c)** 10 ppm, pH=9.3 **(d)** 10 ppm, pH=9.7 **(e)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

4.2.5.6. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM1 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 50-200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM1 katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.112'de, PVM görüntüleri ise Şekil 4.113'te verilmiştir.



Şekil 4.112. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

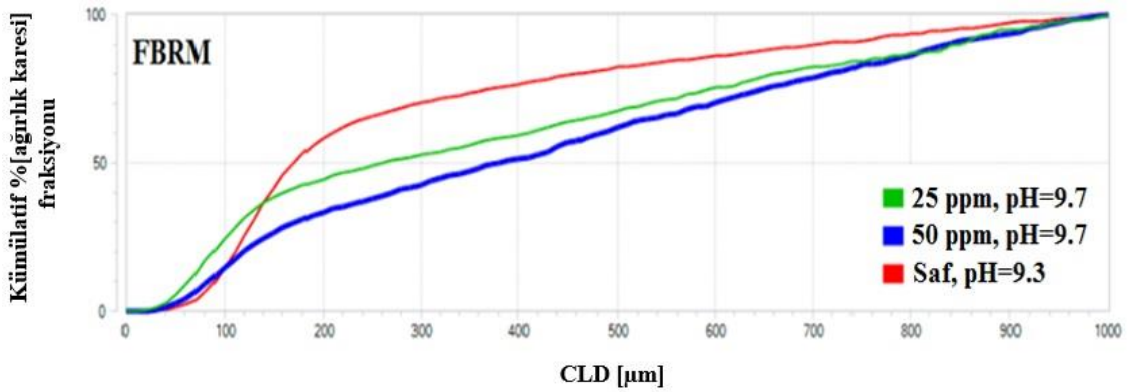


Şekil 4.113. CMSMPR tipi kristalizörde, KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin PVM görüntüleri (a) 50 ppm, pH=9.3 (b) 100 ppm, pH=9.3 (c) 200 ppm, pH=9.3 (d) 200 ppm, pH=9.7 (e) saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)

Şekil 4.112'de görüldüğü üzere, KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM1 konsantrasyonunun artışıyla birlikte olarak artan bir eğilim göstermiştir. Zira, saf ortamda (pH=9.3) elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %40'ı 200 µm üzerinde iken 200 ppm KM1 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen bu kristallerin %55'i 200 µm üzerindedir. Şekil 4.113'te verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, özellikle 200 ppm KM1 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin yüzeyi parlak ve düzgün bir habite sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait hem FBRM probu ve elek analizi sonuçları hem de PVM ve mikroskop görüntülerinin birbirini teyit ettiği görülmektedir.

4.2.5.7. Boraks pentahidrat kristalizasyonuna KM2 etkisinin FBRM ve PVM problemleri ile analizi

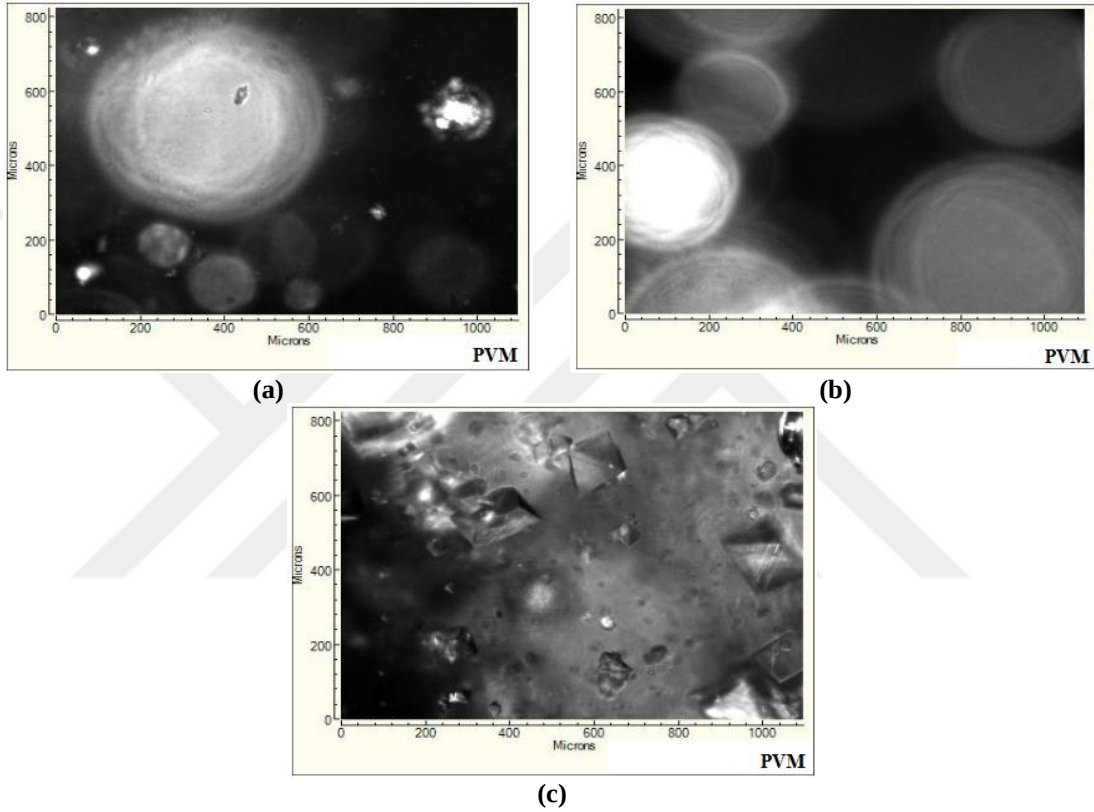
CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yürütülen kristalizasyon prosesinde, boraks pentahidrat çözeltisine ilave edilen 25-50 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda KM2 katkısı varlığında elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.114'te, PVM görüntüleri ise Şekil 4.115'te verilmiştir.



Şekil 4.114. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin FBRM probu ile belirlenen partikül boyut dağılımı (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

Şekil 4.114'te görüldüğü üzere, KM2 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin partikül boyut dağılımı, KM2 konsantrasyonunun artışıyla birlikte olarak artan bir eğilim göstermiştir. Zira, saf ortamda (pH=9.3) elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin %40'ı 200 µm üzerinde iken 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı

varlığında elde edilen bu kristallerin %60'ı 200 μm üzerindedir. Şekil 4.115'te verilen PVM görüntülerinin incelenmesinde, özellikle 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin yüzeyi parlak ve düzgün bir habite sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca, KM2 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait hem FBRM probu ve elek analizi sonuçları hem de PVM ve mikroskop görüntülerinin birbirini teyit ettiği görülmektedir.

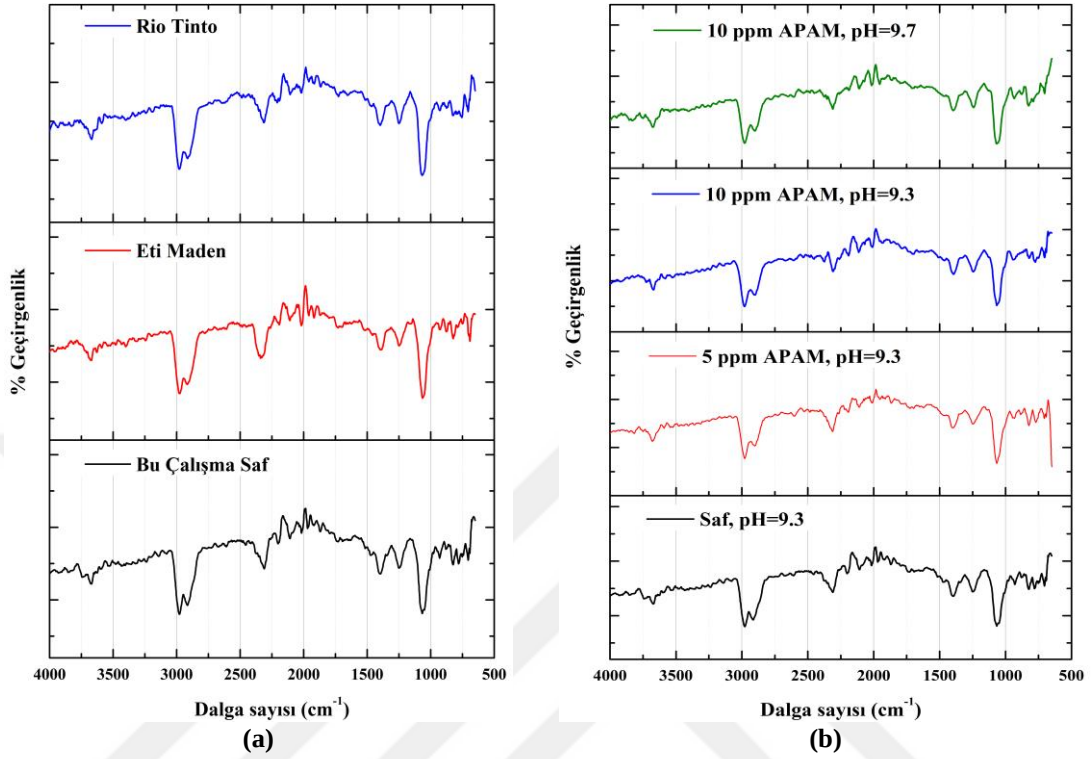


Şekil 4.115. CMSMPR tipi kristalizörde, KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin PVM görüntüleri (a) 25 ppm, pH=9.7 (b) 50 ppm, pH=9.7 (c) saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

4.2.6. Boraks pentahidrat kristallerinin FT-IR analizi

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları, pH=9.7 varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyon FT-IR analizi ile yapılmıştır. Bu amaçla yapılan analiz sonucunda, 4000-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında

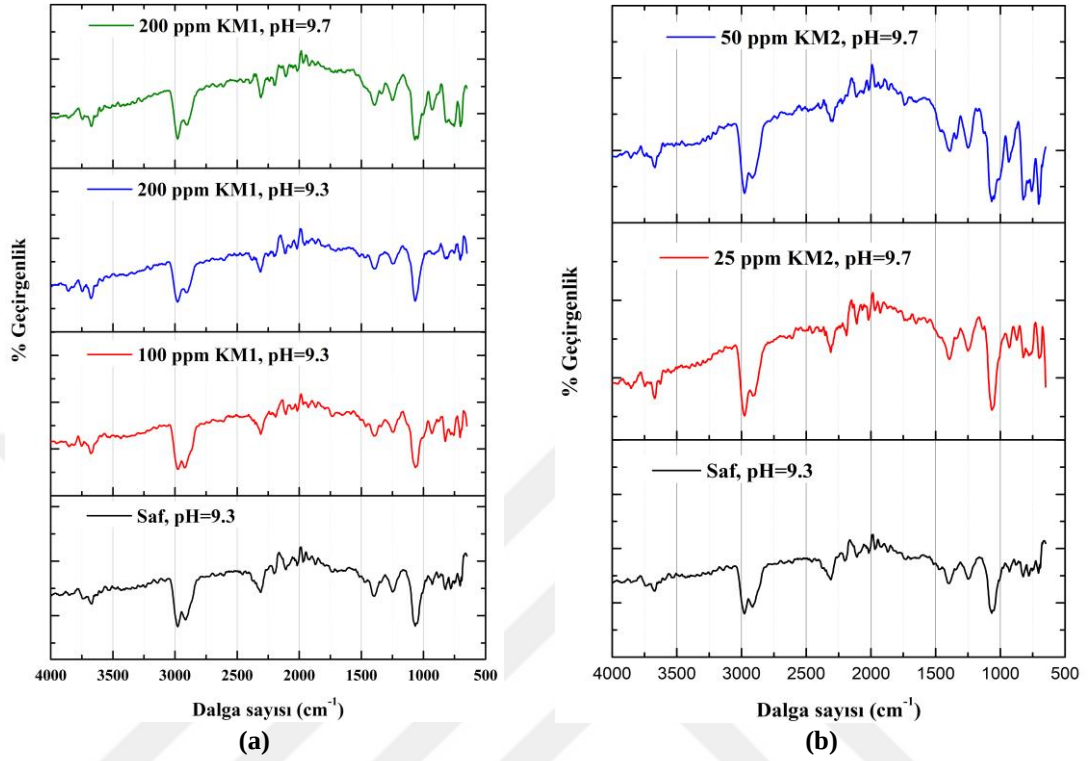
taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.116, Şekil 4.117 ve Şekil 4.118’de verilmiştir.



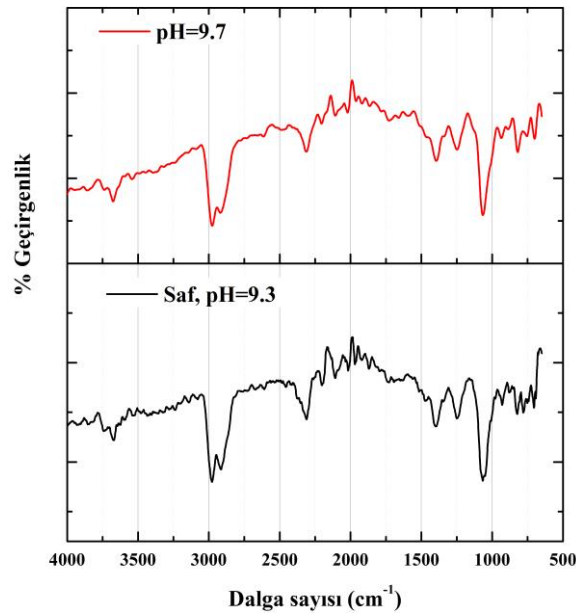
Şekil 4.116. (a) Eti Maden, Rio Tinto tarafından, saf ortamda ve **(b)** APAM katkısı varlığında CMSMPR tipi kristalizörde, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin FT-IR spektrumları (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm)

Şekil 4.116’da görüldüğü üzere, boraks pentahidrat kristallerinin yapısında birden fazla fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 4.116’da görülen FT-IR analiz sonucuna göre, saf ortamda ve APAM katkısı varlığında elde edilen, tüm numuneler birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir. 3750-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, O-H gerilmesini göstermektedir. 2900-2200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, O-H gerilmesine aittir. 1700-1600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, H-O-H (kafes, su kaynaklı) gerilmesini göstermektedir. 1450-1300 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, asimetrik B₃-O gerilmesini göstermektedir. 1300-1150 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, B-O-H’tan kaynaklı bükülmüş düzlem içi pik açıkça görülmektedir. 1150-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B₄-O asimetrik gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 960-890 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B₃-O simetrik gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 890-760 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik, B₄-O simetrik gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 750-620 cm^{-1} dalga sayısı

aralığında, B₃-O'dan kaynaklı bükülmüş düzlem dışı pik açıkça görülmektedir. 590-510 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki pik, B₃-O ve B₄-O gerilmesini göstermektedir.



Şekil 4.117. CMSMPR tipi kristalizörde, (a) KM1 katkısı varlığında (b) KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin FT-IR spektrumları (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm)



Şekil 4.118. CMSMPR tipi kristalizörde, pH=9.3 ve pH=9.7 varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin FT-IR spektrumları (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu: -425+300 µm)

Şekil 4.117 ve Şekil 4.118’de görüldüğü üzere, KM1 ve KM2 katkıları ve pH=9.7 varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin yapısında bazı fonksiyonel gruplar oluşmuş, bazıları yok olmuş veya mevcut gruplar daha belirgin hale gelmiştir. Ancak bu sonuçlar ışığında, bu katkıların yapıya katılmadığı görülmektedir. Dolayısıyla katkıların kristal büyümesini, katı-sıvı arayüzeyinde kalarak değiştirdiği söylenebilir.

4.2.7. Boraks pentahidrat kristallerinin SEM analizi

Eti Maden (a), Rio Tinto (b) tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda (c), üretilen boraks pentahidrat kristallerinin farklı şekilde büyütülerek analiz edilen SEM görüntüleri Şekil 4.119’da verilmiştir. Bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, APAM, KM1 ve KM2 katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.120, Şekil 4.121 ve Şekil 4.122’de verilmiştir.

Şekil 4.119’da görüldüğü üzere, boraks pentahidrat kristallerinin yüzeyinin pürüzlü ve habitinin ise bozuk olduğu açıktır. Ayrıca, boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından birbirleriyle benzerlik içerdiği de görülmektedir.

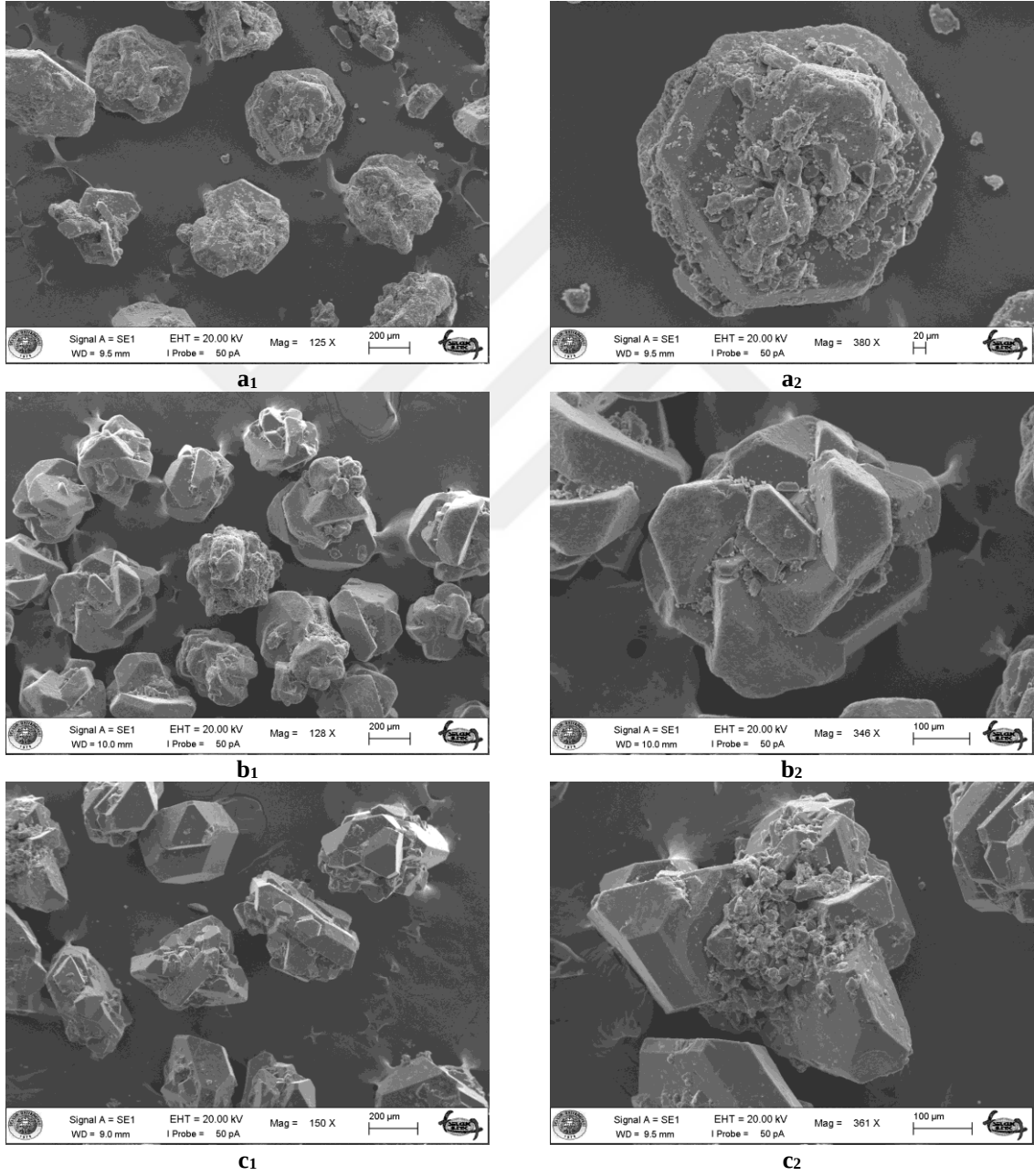
Şekil 4.120’de görüldüğü üzere, 5 ve 10 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, saf ortamda elde edilen kristallere nazaran hem daha bozuk habitli hem de yüzeyi daha fazla pürüzlüdür. Ancak 10 ppm (pH=9.7) APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, yüzeyinin pürüzsüz ve habit bakımından ise düzgün olduğu görülmektedir.

Şekil 4.121’de görüldüğü üzere, 100 ve 200 ppm (pH=9.3) KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin yüzeyi pürüzsüz ancak bu kristaller düzgün olmayan habite sahiptir. Bununla birlikte, 200 ppm (pH=9.7) KM1 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, saf ortamda ve 100, 200 ppm (pH=9.3) KM1 katkısı varlığında elde edilen kristallere nazaran yüzeyinin daha pürüzsüz ve habit bakımından daha düzgün olduğu görülmüştür.

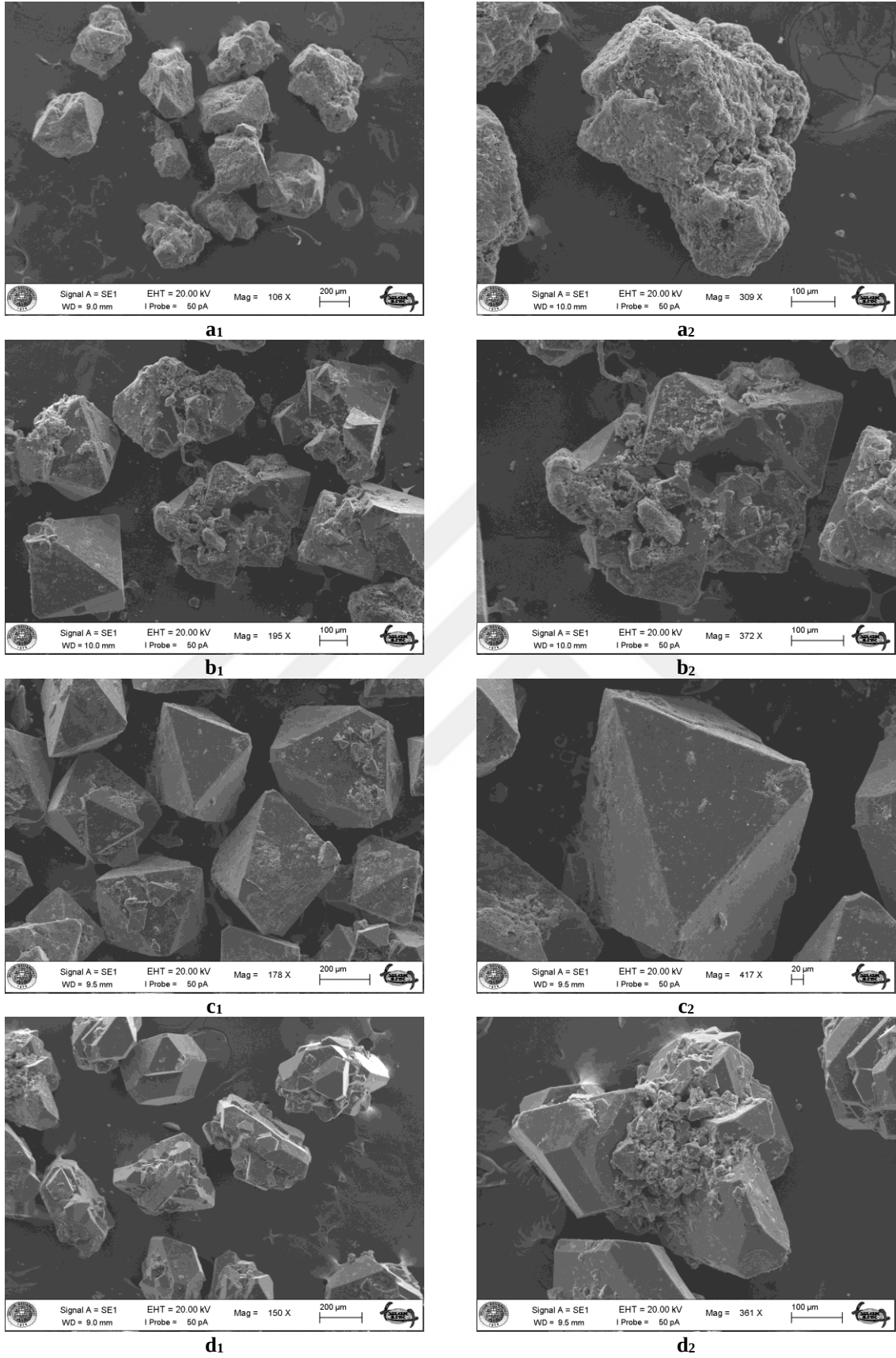
Şekil 4.122’de görüldüğü üzere, KM2 varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin yüzeyi pürüzsüz olup bu katkı varlığında elde edilen kristaller saf ortamda ve APAM, KM1 katkıları varlığında elde edilen kristallere nazaran habit bakımından daha düzgün bir habite sahiptir.

Ayrıca SEM analizi sonucuna göre, KM2 katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin endüstriyel olarak istenen özelliklere sahip kristaller olduğu düşünülmektedir.

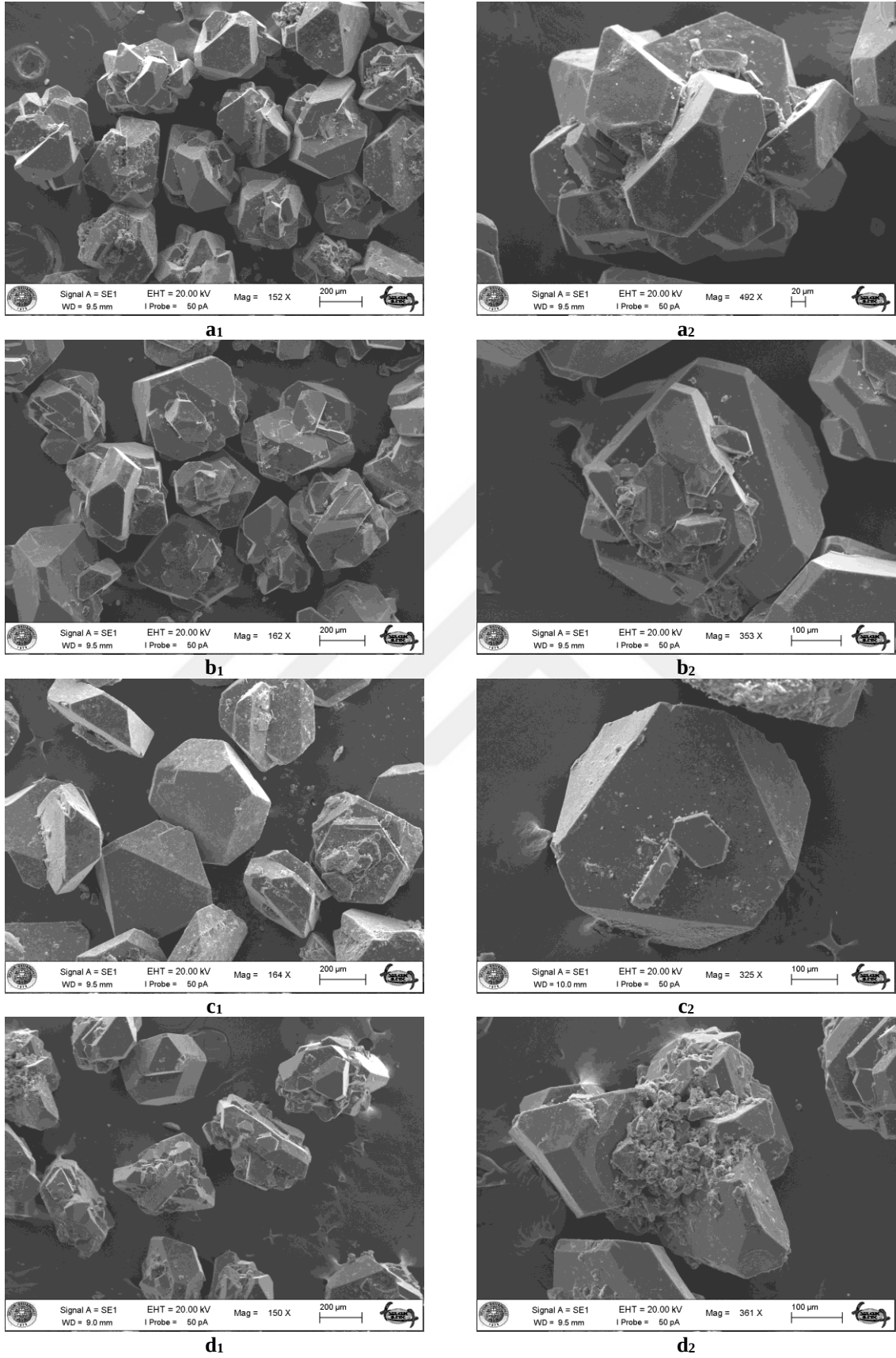
Sonuç olarak, APAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin SEM, mikroskop ve PVM probu sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür.



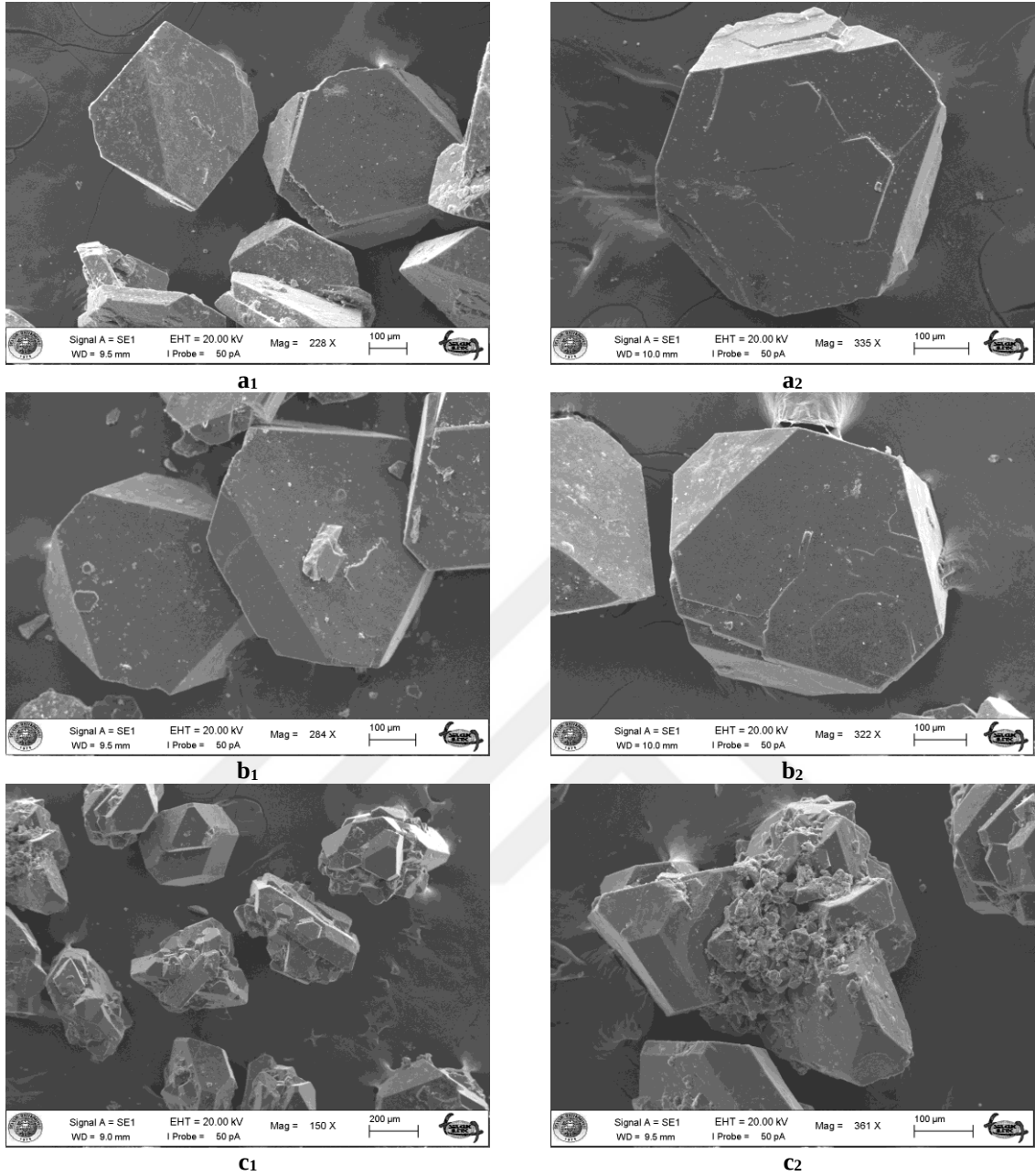
Şekil 4.119. Boraks pentahidrat kristallerinin SEM görüntüleri (a) Eti Maden (b) Rio Tinto (c) Bu çalışma saf



Şekil 4.120. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin SEM görüntüleri (a) 5 ppm, pH=9.3 (b) 10 ppm, pH=9.3 (c) 10 ppm, pH=9.7 (d) saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu:-425+300 μ m)



Şekil 4.121. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin SEM görüntüleri **(a)** 100 ppm, pH=9.3 **(b)** 200 ppm, pH=9.3 **(c)** 200 ppm, pH=9.7 **(d)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu:-425+300 µm)



Şekil 4.122. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve KM2 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin SEM görüntüleri **(a)** 25 ppm, pH=9.7 **(b)** 50 ppm, pH=9.7 **(c)** saf, pH=9.3 (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L, Partikül boyutu:-425+300 µm)

4.2.8. Boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme çalışmaları

Endüstriyel kristalizasyon şartlarında üretilen boraks pentahidrat kristallerinin silo veya polietilen torbalarda depolanması ya da farklı iklim koşullarındaki ülkelere nakliyatı sonrasında, kristallerinin serbest akış özelliklerinin azaldığı ve kekleşmenin meydana geldiği bilinmektedir. Boraks pentahidrat kristallerinde görülen kekleşmenin incelenmesi

amacıyla, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleştirme ve kırma testi çalışmaları, bölüm 3.4.3.6’da açıklanan yöntemler esas alınarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Doktora tezi kapsamında bu bölümde, kekleşme çalışmaları yapılan boraks pentahidrat kristallerinin elde edildiği kristalizasyon koşulları: 120 dakika kristalizörde kalma zamanı, 90-65°C verilen aşırı doygunluk, 350 rpm karıştırma hızı, 175 mL/dk besleme debisidir.

4.2.8.1. Boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi analizleri

Boraks pentahidrat kristallerinin, su alma yeteneği sonuçları Çizelge 4.8’de, kekleşme derecesi sonuçları ise Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği sonuçları

Maddeler	pH	Su alma yeteneği	%
Eti Maden	9.3	Nem çekme özelliği çok	24.15
Rio Tinto	9.3	Nem çekme özelliği çok	20.64
Bu çalışma saf	9.3	Nem çekme özelliği çok	23.45
Bu çalışma saf	9.7	Nem çekme özelliği var	19.53
5 ppm APAM varlığında	9.3	Nem çekme özelliği var	18.13
10 ppm APAM varlığında	9.3	Nem çekme özelliği var	17.32
100 ppm KM1 varlığında	9.3	Nem çekme özelliği var	15.97
200 ppm KM1 varlığında	9.3	Nem çekme özelliği var	15.36
200 ppm KM1 varlığında	9.7	Nem çekme özelliği az	14.89
25 ppm KM2 varlığında	9.3	Nem çekme özelliği az	14.73
25 ppm KM2 varlığında	9.7	Nem çekme özelliği az	10.25
50 ppm KM2 varlığında	9.3	Nem çekme özelliği az	14.95
50 ppm KM2 varlığında	9.7	Nem çekme özelliği yok	9.80

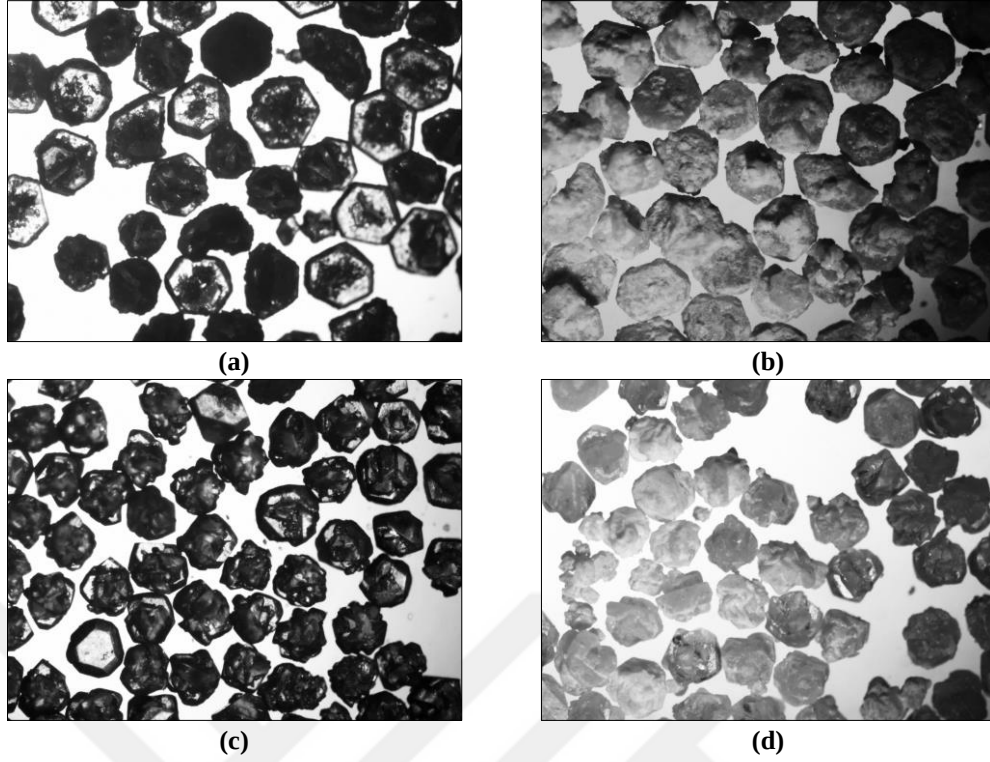
Çizelge 4.8’de ve Çizelge 4.9’da görüldüğü üzere, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin hem su alma yeteneği hem de kekleşme derecesi yüksektir. Bu sonuç, boraks pentahidrat kristallerinin nem çekme özelliği ve kekleşme eğiliminin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, APAM, KM1 ve KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks

pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesinin saf ortama ait sonuçlara nazaran daha düşük olduğu görülmüştür. KM1 ve KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, nem çekme özelliğinin çok düşük olduğu ve kekleşme eğilimlerinin ise hiç olmadığı belirlenmiştir. Özellikle, 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, hem nem çekme özelliği hem de kekleşme eğiliminin ise hiç olmadığı tespit edilmiştir.

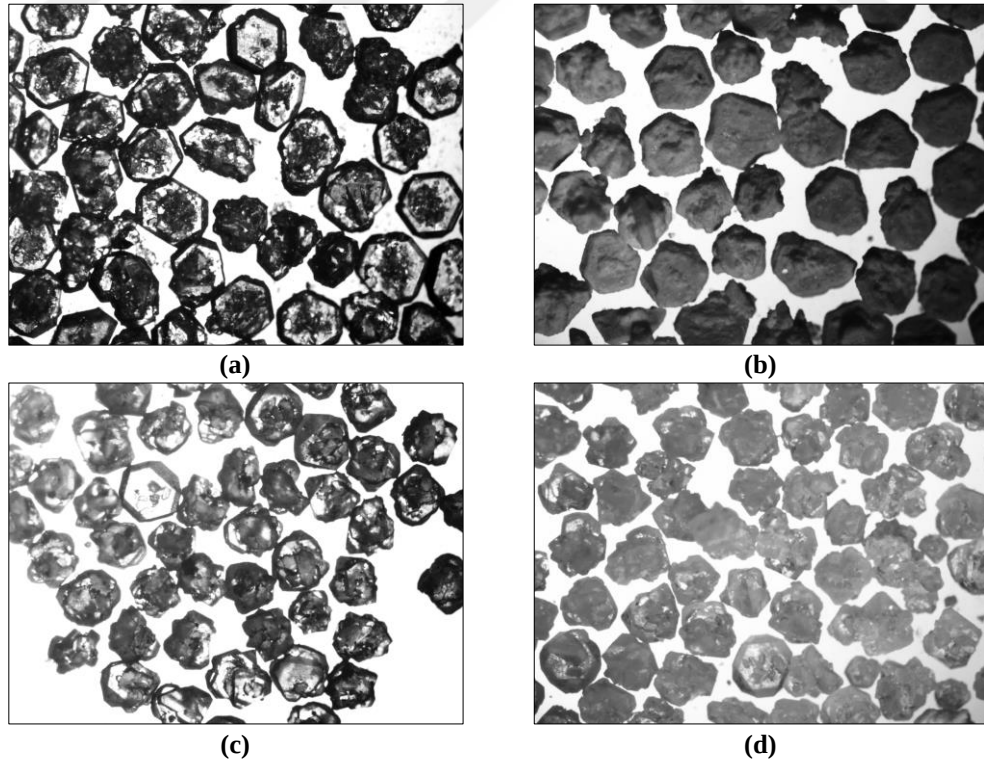
Çizelge 4.9. Boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme derecesi sonuçları

Maddeler	pH	Kekleşme derecesi	%
Eti Maden	9.3	Kekleşen eğilimi çok	30.06
Rio Tinto	9.3	Kekleşen eğilimi çok	22.67
Bu çalışma saf	9.3	Kekleşen eğilimi çok	28.64
Bu çalışma saf	9.7	Kekleşen eğilimi az	18.92
5 ppm APAM varlığında	9.3	Kekleşen eğilimi az	14.53
10 ppm APAM varlığında	9.3	Kekleşen eğilimi az	12.96
100 ppm KM1 varlığında	9.3	Kekleşen eğilimi yok	8.70
200 ppm KM1 varlığında	9.3	Kekleşen eğilimi yok	8.10
200 ppm KM1 varlığında	9.7	Kekleşen eğilimi yok	7.20
25 ppm KM2 varlığında	9.3	Kekleşen eğilimi yok	6.25
25 ppm KM2 varlığında	9.7	Kekleşen eğilimi yok	3.21
50 ppm KM2 varlığında	9.3	Kekleşen eğilimi yok	7.90
50 ppm KM2 varlığında	9.7	Kekleşen eğilimi yok	1.30

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin habitinin nemden nasıl etkilendiğini belirlemek için çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda, su alma yeteneği işlemine tabi tutulan ve kekleşme derecesi tayini için kurutulan (-600+500) μm partikül boyutuna sahip boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop ile belirlenen kekleşme öncesi ve sonrası görüntülerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir. Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda (pH=9.3, pH=9.7), üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri sırasıyla Şekil 4.123'te ve Şekil 4.124'te verilmiştir.



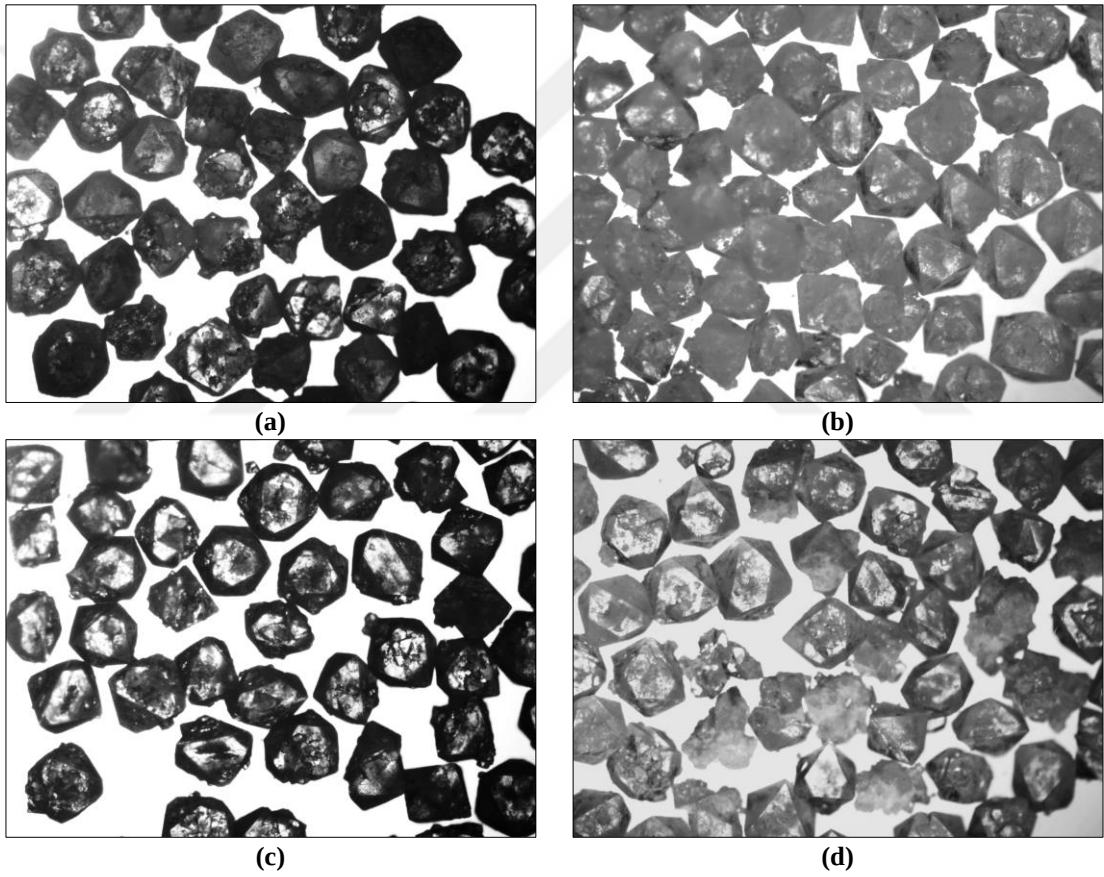
Şekil 4.123. Eti Maden tarafından üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve Rio Tinto tarafından üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri



Şekil 4.124. CMSMPR tipi kristalizörde, pH=9.3 varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve pH=9.7 varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

Şekil 4.123'te ve Şekil 4.124'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, boraks pentahidrat kristallerinin nemden etkilendiği ve habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuç, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin nemli ortamlarda taşınması sırasında kekleşebileceğini göstermektedir.

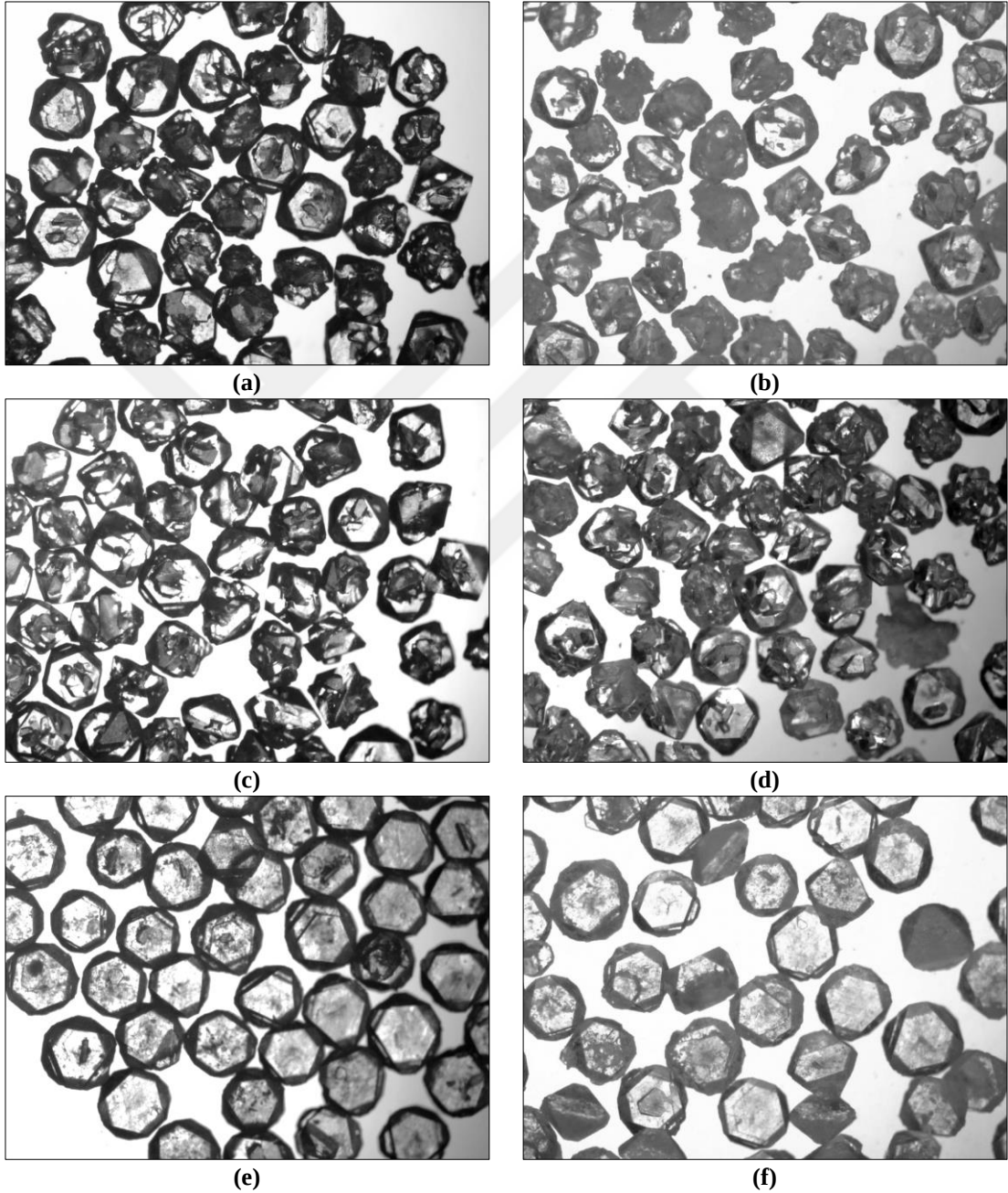
Bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde, APAM, KM1, KM2 (pH=9.3) ve KM2 (pH=9.7) katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri sırasıyla Şekil 4.125, Şekil 4.126, Şekil 4.127 ve Şekil 4.128'de verilmiştir.



Şekil 4.125. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve 10 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

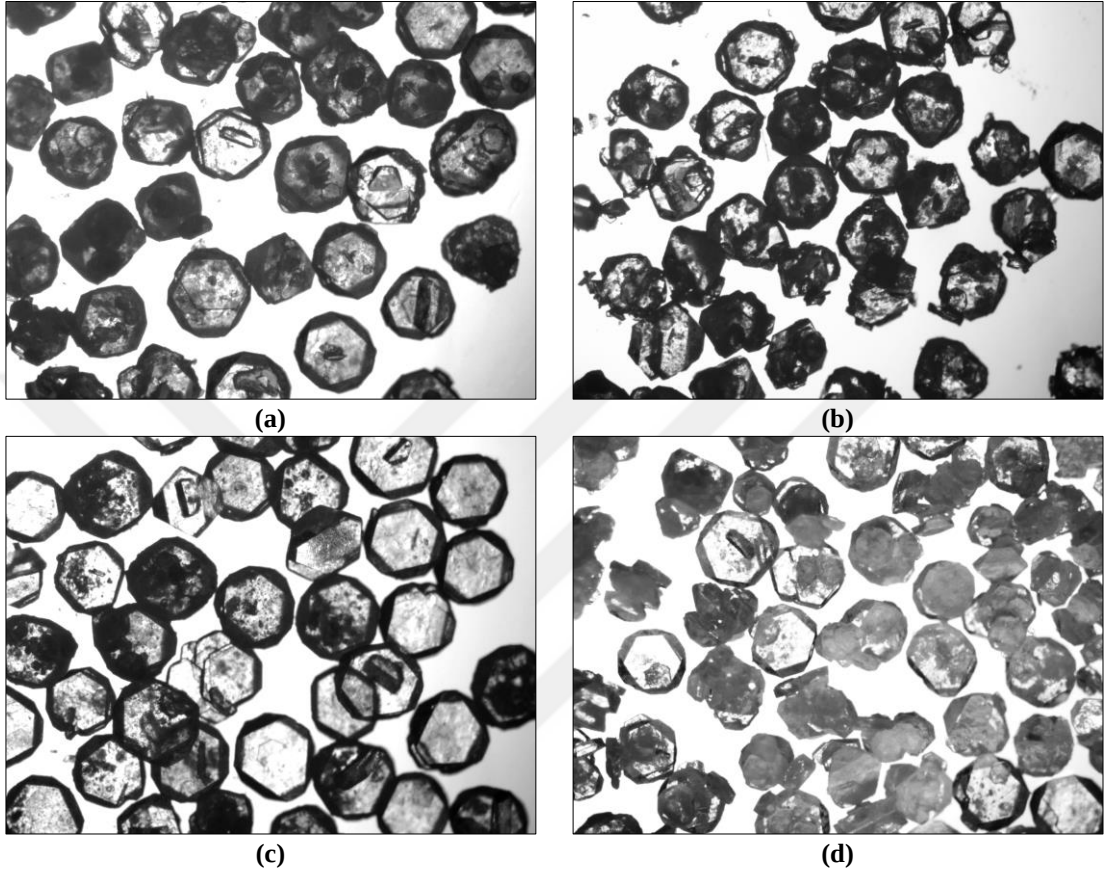
Şekil 4.125'te verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, APAM katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin nemden az da olsa etkilendiği ve habitinde kısmen bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Şekil 4.126'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 100 ve 200 ppm KM1 (pH=9.3) katkısı

varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, nemden neredeyse hiç etkilenmediği ve habitinde çok az bozulmalar meydana geldiği görülmektedir. Özellikle 200 ppm KM1 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, nemden hiç etkilenmediği ve dolayısıyla düzgün olan habitinin bozulmadığı görülmektedir.



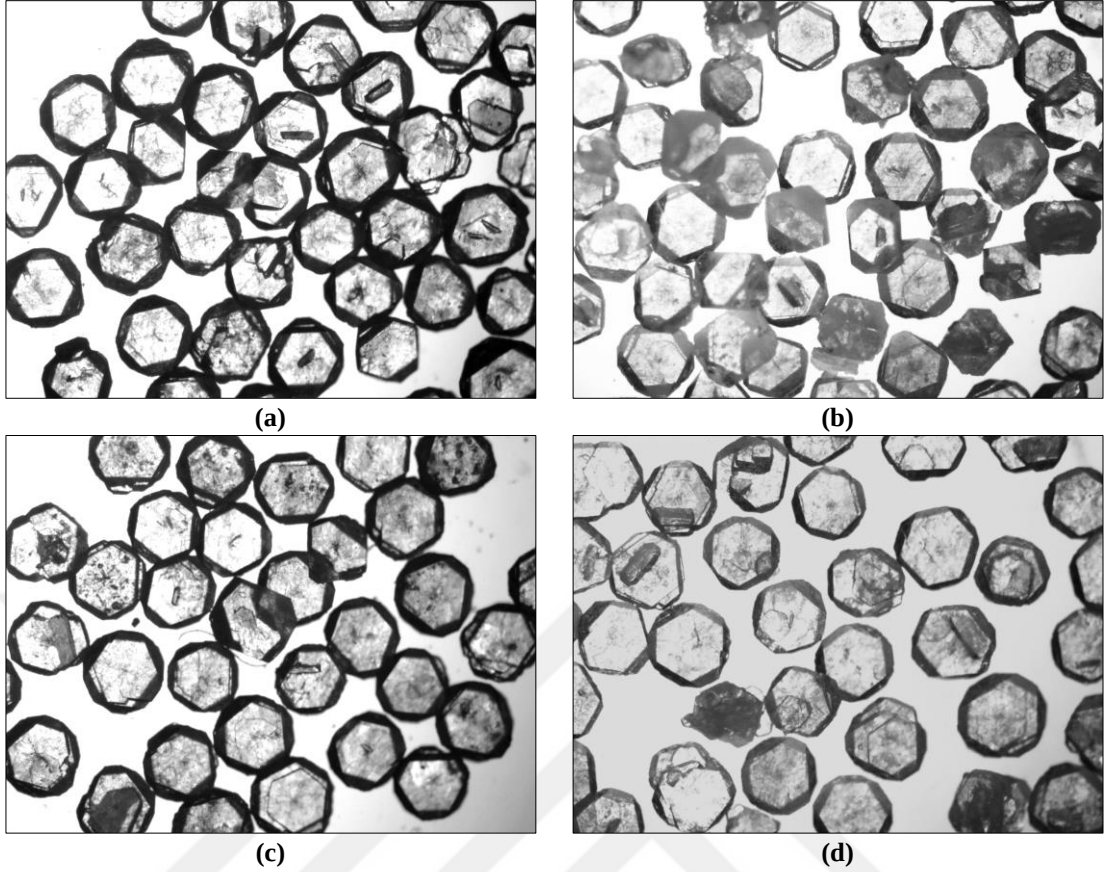
Şekil 4.126. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM1 (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası, 200 ppm KM1 (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası ve 200 ppm KM1 (pH=9.7) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (e) öncesi, (f) sonrası ve mikroskop görüntüleri

Şekil 4.127’de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, nemden etkilendiği ve habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 4.127. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve 50 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

Ancak Şekil 4.128’de verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde ise, 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, nemden hiç etkilenmediği ve dolayısıyla düzgün olan habitinin bozulmadığı görülmektedir.



Şekil 4.128. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

4.2.8.2. Boraks pentahidrat kristallerinin mekanik dayanım testi

Çalışmanın bu aşamasında, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda (pH=9.3, pH=9.7) ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin aşınma derecelerini belirlemek için çalışmalar yürütülmüş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda (pH=9.3, pH=9.7) üretilen boraks pentahidrat kristallerinin aşınma derecelerinin, APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında elde edilen sonuçlara nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, KM1 ve KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinde önemli sayılabilecek bir aşınma olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.10. Boraks pentahidrat kristallerinin aşınma derecesi sonuçları

Maddeler	pH	Aşınma derecesi (%)
Eti Maden	9.3	0.833
Rio Tinto	9.3	0.408
Bu çalışma saf	9.3	0.786
Bu çalışma saf	9.7	0.234
5 ppm APAM varlığında	9.3	0.198
10 ppm APAM varlığında	9.3	0.153
100 ppm KM1 varlığında	9.3	0.135
200 ppm KM1 varlığında	9.3	0.114
200 ppm KM1 varlığında	9.7	0.099
25 ppm KM2 varlığında	9.3	0.833
25 ppm KM2 varlığında	9.7	0.092
50 ppm KM2 varlığında	9.3	0.106
50 ppm KM2 varlığında	9.7	0.001

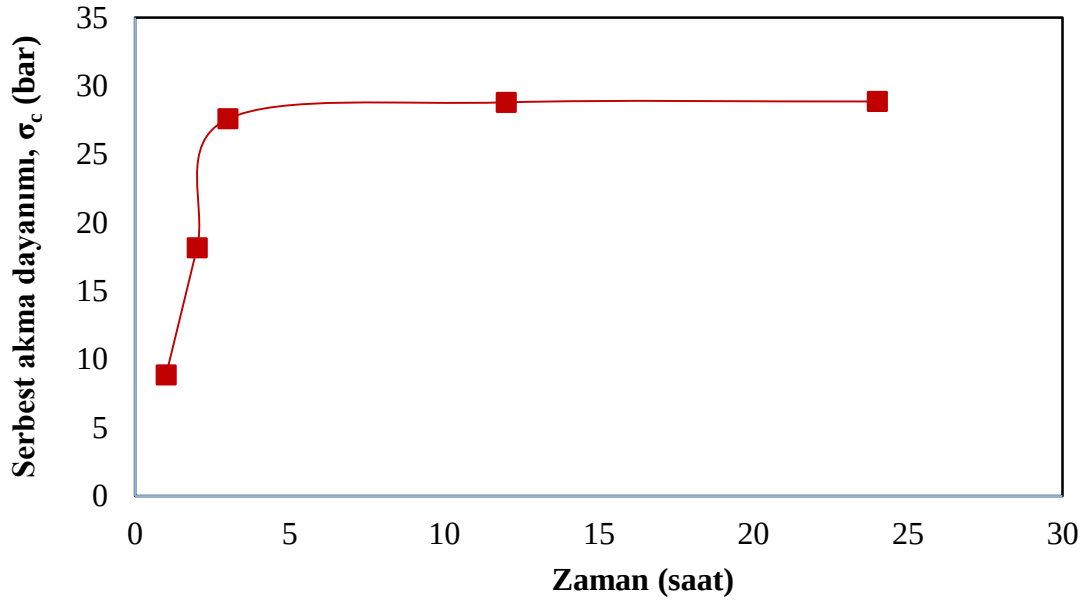
4.2.8.3. Boraks pentahidrat kristallerinin kekleşme ve kırma testleri

CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen saf boraks pentahidrat kristallerinin serbest akma dayanımına, zamanın etkisini belirlemek için farklı zamanlarda (1, 2, 3, 12, 24 saat) 50 bar sabit sıkıştırma basıncı (σ_1) uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.129'da verilmiştir. Şekil 4.129'da görüldüğü üzere, 50 bar sabit sıkıştırma basıncı uygulamasında, 3 saatten sonra serbest akma dayanımı fazla değişmemiştir. Sonuç olarak, 3, 12 ve 24 saat 50 bar sıkıştırma basıncında elde edilen serbest akma dayanımı sonuçlarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuç esas alınarak, çalışmanın bundan sonraki kısımlarında sıkıştırma süresi 3 saat olarak alınmıştır. Akışkanlığı sayısal olarak karakterize etmek için kullanılan, spesifik bir yığın kristalin sıkıştırma basıncının (σ_1) serbest akma dayanımına (σ_c) oranı ile ifade edilen ff_c , sıkıştırma basıncı ile değişir. Sabit sıkıştırma süresinde (3 saat), sıkıştırma basıncının ff_c 'ye etkisini incelemek için 30, 40, 50, 60 ve 70 bar basınçta çalışmalar yapılmış olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir. CMSMPR sisteminde üretilen saf boraks pentahidrat kristallerinin ff_c karakterizasyonu sonuçları ise ($1 < ff_c < 2$) Şekil 4.130'da verilmiştir. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.130'da verilen sonuçlar incelendiğinde, saf ortamda üretilen boraks pentahidrat kristallerinin ff_c aralığının sıkıştırma basıncı ile fazla değişmediği ve söz konusu kristallerin çok kohezif (yapışan) yapıya sahip olduğu

anlaşılmaktadır. Bu yüzden çalışmanın bundan sonraki kısımlarında sıkıştırma basıncı 50 bar olarak alınmıştır.

Çizelge 4.11. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristalleri için sıkıştırma basıncının serbest akma basıncına oranı olan sabit akıcılık doğrusu, ff_c sonuçları

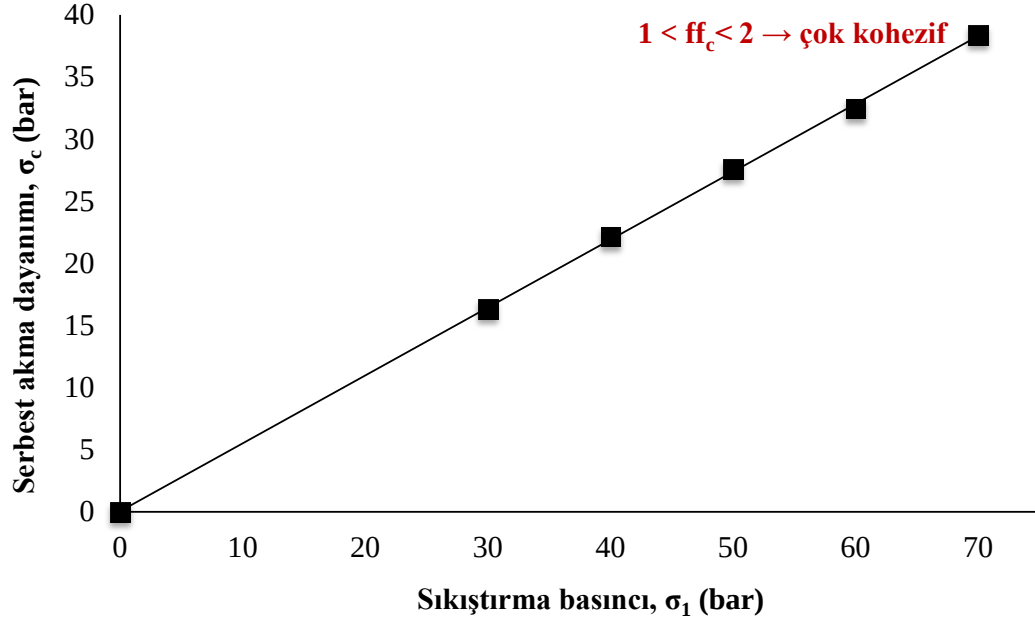
Sıkıştırma basıncı, σ_1 (bar)	Serbest akma dayanımı, σ_c (bar)	ff_c (σ_1 / σ_c)
0	0	0
30	16.321	1.838
40	22.156	1.805
50	27.589	1.812
60	32.475	1.847
70	38.365	1.825



Şekil 4.129. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristallerine 50 bar sıkıştırma basıncı uygulamasında serbest akma dayanımının zamanla değişimi

Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin akışkanlığının ff_c ile sayısal olarak karakterizasyonu Çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin kohezif (yapışan) ancak APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin ise kohezif olmayan ve serbestçe akan yapıda olduğu tespit edilmiştir. Özellikle, bu çalışma kapsamında KM1 ve KM2 katkıları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin ff_c sonuçları incelendiğinde, akıcılık durumlarının çok iyi

seviyede olduğu görülmektedir. Bu sonuç, boraks pentahidrat kristallerinde görülen kekleşme sorununun çözümü için büyük önem arz etmektedir. Çünkü söz konusu kristallerde görülen serbest akış özelliğinin azalması sonucu kekleşme sorununun meydana geldiği bilinmektedir.



Şekil 4.130. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristalleri için sabit akıcılık doğrusu, ff_c

Çizelge 4.12. Boraks pentahidrat kristallerinin ff_c sonuçları

Maddeler (sıkıştırma basıncı, $\sigma_1=50$ bar için)	pH	Akışkanlık durumu	$ff_c (\sigma_1/ \sigma_c)$
Eti Maden	9.3	Çok kohezif	1.242
Rio Tinto	9.3	Kohezif	2.306
Bu çalışma saf	9.3	Çok kohezif	1.812
Bu çalışma saf	9.7	Kohezif	3.587
5 ppm APAM varlığında	9.3	Kohezif	3.436
10 ppm APAM varlığında	9.3	Kohezif	3.995
100 ppm KM1 varlığında	9.3	Kolay akan	4.934
200 ppm KM1 varlığında	9.3	Kolay akan	5.664
200 ppm KM1 varlığında	9.7	Kolay akan	7.709
25 ppm KM2 varlığında	9.3	Kolay akan	6.25
25 ppm KM2 varlığında	9.7	Serbestçe akan	12.229
50 ppm KM2 varlığında	9.3	Kolay akan	6.759
50 ppm KM2 varlığında	9.7	Serbestçe akan	14.805

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu doktora tez çalışmasında, Eti Maden İşletme koşulları kullanılarak öğütülmüş kolemanit cevherinden üretilen borik asit ve tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat bileşiklerinin kristalizasyon proseslerini etkileyen parametrelerin, CMSMPR tipi kristalizörde optimizasyonu sağlanmıştır. Kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi, verilen aşırı doygunluk gibi saf ortam parametrelerinin ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkılarının, fabrika koşulları kullanılarak üretilen borik asit ve boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri gösterilmiştir. Bu etkiler, hem elek ve optik mikroskop analizleri ile hem de CMSMPR sisteminde sürekli ölçüm yapan FBRM ve PVM problemleri kullanılarak yapılan analizler ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin elek analizi sonucu belirlenen partikül boyut dağılımına sayı yoğunluğu teorisi uygulanarak tüm partiküllere ait ortalama büyüme hızı, nüklei sayısı, nükleasyon hızı gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin karakterizasyonu ise SEM ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kekleşme çalışmalarında, CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, NPAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testleri yapılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiş ve öneriler yapılmıştır:

- Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin sürekli kristalizasyon prosesinde kararlı hal şartlarının sağlandığı CMSMPR tipi kristalizörde kalma zamanının 180 dakika olduğu tespit edilmiştir. CMSMPR tipi kristalizörde, karıştırma hızı, besleme debisi ve aşırı doygunluk gibi saf ortam parametrelerinin borik asit kristallerinin hem partikül boyut dağılımı hem de habitü üzerinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Saf

ortamda elde edilen sonuçlar esas alındığında, borik asit için CMSMPR tipi kristalizörde optimum karıştırma hızının 250 rpm, besleme debisinin 80 mL/dk ve çözeltiye verilen aşırı doygunluğun ise 90-60°C olduğu görülmüştür.

- Borik asitin saf ortamda yürütülen çalışmalarında, borik asit kristallerinin nüklei kademesinden sonra, tamamen dentritik ve gelişi güzel büyüdüğü ve oluşan kristallerin şekilsiz ve ikincil nükleasyona imkan verebilecek bir yapıda olduğu saptanmıştır.
- CMSMPR tipi kristalizörde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin dentritik olarak büyüdüğü ve bu kristallerin ikincil nükleasyona imkan verebilecek bir yapıda olduğu görülmüştür. Ancak KM1 katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerine ait hem partikül boyut dağılımında hem de habitinde önemli sonuçlar elde edilmiştir. Zira, CMSMPR tipi kristalizörde katkılar varlığında yürütülen deneylerden elde edilen bilgiler ışığında, endüstriyel olarak istenen düzgün habitli, dentritik olarak büyümeyen ve büyük partikül boyut dağılımına sahip olan borik asit kristallerinin, 50 ppm KM1 katkısı varlığında elde edildiği görülmüştür.
- Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden üretilen borik asitin CMSMPR tipi kristalizörde, NPAM katkısı varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin habit bakımından bozuk olduğu ve dentritik olarak büyüdüğü görülmüştür. Ancak, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1), 100, 250 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin partikül boyut dağılımında önemli derecede artış sağlandığı ve düzgün ve küresel bir habite sahip bu kristallerde dentritik büyümenin olmadığı görülmüştür.
- Fabrika koşulları kullanılarak üretilen borik asitin CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin hem FBRM probu ve elek analizi hem de PVM probu, mikroskop ve SEM analizi sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür.
- CMSMPR tipi kristalizöre sayı yoğunluğu teorisinin uygulanması sonucunda yapılan değerlendirmeye göre, fabrika koşulları kullanılarak üretilen borik asitin CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, elde edilen kristalleri için ideal sayı yoğunluğu kavramının 450 μm 'nin üzerindeki partikül boyutu bölgesinde tamamen geçerli olduğu

görülmüştür. Bununla birlikte, NPAM, KM2 ve KM1 katkıları varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık 450 µm partikül boyutu altında, NPAM konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin arttığı ve dolayısıyla CMSMPR modelinden sapma olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) ve 100, 250 ppm KM2 katkıları varlığında ise borik asit kristallerinde görülen aglomerasyon eğiliminin çok azaldığı ve ideale yakın CMSMPR modelinin elde edildiği görülmüştür. Ancak, 50 ppm KM1 katkısı varlığında ise aglomerasyon eğilimine hiç rastlanmamış olup ideal CMSMPR modeli elde edilmiştir.

- Kekleşme çalışmaları kapsamında; Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin yüksek olduğu ve bu kristallerin nemden etkilendiği dolayısıyla habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Bununla birlikte CMSMPR sisteminde, özellikle 100 ppm KM2 ve 50 ppm KM1 katkıları varlığında, elde edilen borik asit kristallerinin ise su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin düşük olduğu ve bu kristallerin nemden neredeyse hiç etkilenmediği dolayısıyla habit yapılarında bozulmalar meydana gelmediği görülmüştür. Kekleşme ve kırma testleri sonucunda belirlenen akışkanlık durumları değerlendirildiğinde ise, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin kohezif (yapışan) buna karşın 100 ppm KM2, 50 ppm KM1 katkıları varlığında üretilen borik asit kristallerinin ise serbestçe akan kristaller olduğu tespit edilmiştir.
- Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın sürekli kristalizasyon prosesinde kararlı hal şartlarının sağlandığı CMSMPR tipi kristalizörde kalma zamanının 120 dakika olduğu tespit edilmiştir. CMSMPR tipi kristalizörde, karıştırma hızı, besleme debisi ve aşırı doygunluk gibi saf ortam parametrelerinin boraks pentahidrat kristallerinin hem partikül boyut dağılımı hem de habiti üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Saf ortamda elde edilen sonuçlar esas alındığında, boraks pentahidrat için CMSMPR tipi kristalizörde optimum karıştırma hızının 350 rpm, besleme debisinin 175 mL/dk ve çözeltiye verilen aşırı doygunluğun ise 90-65°C olduğu saptanmıştır.

- Boraks pentahidratın saf ortamda yürütülen çalışmalarında, boraks pentahidrat kristallerinin hegzagonal ve bozuk bir habite sahip olduğu görülmüştür.
- CMSMPR tipi kristalizörde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından bozuk olduğu görülmüştür. Bununla birlikte saf ortama nazaran, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları varlığında elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait partikül boyut dağılımının daha düşük, buna karşın APAM, NPAM, PEO katkıları varlığında, elde edilen bu kristallere ait partikül boyut dağılımının ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak KM1 katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerine ait hem partikül boyut dağılımında hem de habitinde önemli sonuçlar elde edimiştir. Özellikle 100 ve 200 ppm KM1 katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, diğer katkıları varlığında elde edilen kristallere nazaran, habit bakımından daha düzgün ve partikül boyut dağılımının ise daha yüksek olduğu görülmüştür. CMSMPR tipi kristalizörde katkıları varlığında yürütülen deneylerden elde edilen bilgiler ışığında, endüstriyel olarak istenen düzgün habite ve büyük partikül boyut dağılımına sahip olan boraks pentahidrat kristallerinin, 100 ppm KM1 katkısı varlığında elde edildiği görülmüştür.
- Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda (pH=9.3 ve pH=9.7) ve 2.5-10 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin, çoğunlukla düzgün olmayan habite sahip olduğu ve bu ortamda endüstriyel üretimde istenen habite sahip kristaller elde etmenin mümkün olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, 10 ppm APAM (pH=9.7) katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin hem partikül boyut dağılımında hem de habitinde olumlu yönde bir değişim olduğu görülmüştür. Ancak, 200 ppm KM1 (pH=9.7), 25 ve 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin habit bakımından düzgün ve hegzagonal bir yapıya sahip olduğu ve bu kristallere ait partikül boyut dağılımında ise önemli derecede artış sağlandığı görülmüştür.
- Fabrika koşulları kullanılarak üretilen boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen

kristallerinin hem FBRM probu ve elek analizi hem de PVM probu, mikroskop ve SEM analizi sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür.

- CMSMPR tipi kristalizöre sayı yoğunluğu teorisinin uygulanması sonucunda yapılan değerlendirmeye göre, fabrika koşulları kullanılarak üretilen boraks pentahidratın CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve APAM, KM1 ve KM2 katkıları varlığında, elde edilen kristalleri için ideal sayı yoğunluğu kavramının $425 \mu\text{m}$ 'nin üzerindeki partikül boyutu bölgesinde tamamen geçerli olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, APAM, KM1 ve KM2 katkıları varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sayı yoğunluğu grafikleri göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmede, yaklaşık $425 \mu\text{m}$ partikül boyutu altında, APAM konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin arttığı ve dolayısıyla CMSMPR modelinden sapma olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 10 ppm APAM ($\text{pH}=9.7$) elde edilen boraks pentahidrat kristallerinde görülen aglomerasyon eğiliminin çok azaldığı ve neredeyse hiç olmadığı görülmüştür. $\text{pH}=9.7$ 'de, aglomerasyon eğiliminin saf ortama ($\text{pH}=9.3$) nazaran daha da arttığı ve CMSMPR modelinden sapmalar olduğu görülmüştür. 100 ve 200 ppm KM1 ($\text{pH}=9.3$) varlığında, aglomerasyon eğiliminin saf ortam ile benzer olduğu görülmüştür. Ancak, 200 ppm KM1 ($\text{pH}=9.7$) ve 25 ve 50 ppm KM2 ($\text{pH}=9.7$) katkıları varlığında ise aglomerasyon eğilimine hiç rastlanmamış olup ideal CMSMPR modeli elde edilmiştir.
- Kekleşme çalışmaları kapsamında; Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda ($\text{pH}=9.3$ ve $\text{pH}=9.7$), üretilen boraks pentahidrat kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin yüksek olduğu ve bu kristallerin nemden oldukça etkilendiği dolayısıyla habit yapılarında bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Bununla birlikte, 200 ppm ($\text{pH}=9.7$) KM1 ve 25 ve 50 ppm ($\text{pH}=9.3$) KM2 katkıları varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin ise su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin düşük olduğu ve bu kristallerin nemden neredeyse hiç etkilenmediği dolayısıyla habit yapılarında bozulmalar meydana gelmediği görülmüştür. Ancak CMSMPR sisteminde, özellikle 25 ve 50 ppm ($\text{pH}=9.7$) KM2 katkısı varlığında, elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin ise su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin oldukça düşük olduğu ve nem çekme özelliği olmayan bu kristallerin kekleşme eğilimi dolayısıyla habit yapılarında bozulmalar olmadığı

görülmüştür. Kekleşme ve kırma testleri sonucunda belirlenen akışkanlık durumları değerlendirildiğinde ise, Eti Maden, Rio Tinto tarafından ve bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin çok kohezif buna karşın 5-10 ppm APAM katkısı varlığında üretilen kristallerin ise kohezif olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 100-200 ppm KM1 (pH=9.3 ve pH=9.7) ve 25-50 ppm KM2 (pH=9.3) katkıları varlığında üretilen boraks pentahidrat kristalleri kolay akan, 25-50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında üretilen boraks pentahidrat kristallerinin ise serbestçe akan kristaller olduğu tespit edilmiştir.

- Bu çalışmada elde edilen tüm bulgular ışığında, borik asit ve boraks pentahidrat kristalleri için en uygun üretim parametreleri belirlenmiştir. Söz konusu kristal ürünlerin endüstriyel sorunlarına yönelik çok önemli sonuçlar elde edilmiştir. Zira çalışmada elde edilen sonuçlarda, KM1 ve KM2 katkılarının, borik asit ve boraks pentahidrat bileşiklerinin kristalizasyon mekanizmasını önemli derecede etkilediği ve aglomerasyon, düşük partikül boyut dağılımı ve kekleşme gibi endüstriyel sorunlarına çözüm sağladığı gösterilmiştir. Ayrıca, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından desteklenen araştırma projesi (400.02[TGD.2014/3]) kapsamında bu çalışmada kullanılan ve CMSMPR tipi kristalizörde sürekli ölçüm yapan FBRM ve PVM problemleri, diğer bor bileşiklerinin de kristalizasyon proseslerinde uygulanabilir.

5.2. Öneriler

- Bu tez çalışmasında, borik asit ve boraks pentahidratın nükleasyonun oluşması için aşırı doygunluk soğutma ile verilmiştir oysa Eti Maden İşletmelerinin hali hazırda üretim yaptığı kristalizörlerde aşırı doygunluk sadece soğutma ile değil aynı zamanda buharlaştırma ile verilmektedir. Bu iki yöntemin birlikte kullanımı ile gerçekleştirilen nükleasyon sonucu farklı partikül boyut dağılımı ve habite sahip kristaller elde edilebilir. Bu durumun endüstriyel bir sistemde ayrıca uygulanarak araştırılması yerinde olur. Öte yandan, elde edilecek borik asit ve boraks pentahidratın satıldığı sektöre göre de partikül boyut dağılımları farklı olacağı için kullanılacak katkıların konsantrasyonlarının da ona göre ayarlanarak üretimin yapılması yerinde olur.

- Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında, istenen partikül boyutuna ve habite sahip kristal üretiminin gerçekleştirilmesi için bu çalışma sonuçlarının iyi değerlendirilmesi, uygulamada dikkatli olunması ve endüstriyel kristalizasyonun fabrika koşullarında uygulanması gerekir. Ayrıca borik asit kristallerinde görülen kekleşmeye sebep olan inklüzyonun oluşmaması için önlem alınmalıdır.
- Yapılan analizler sonucunda, Eti Maden İşletmelerinin ürettiği boraks pentahidrattaki temel sorunun üretilen kristallerin yığılma ile oluştuğu, kırılma, çözelti tutmaya yatkın olduğu bunun sonucu olarak kolay kırıldıkları ve kekleşme derecelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda, bu tip sorunların pH ve çeşitli katkıları varlığında önlenilebileceği gösterilmiştir. Bu bilgiler ışığında, $pH > 9.3$ olması gerektiği, KM2 ve KM1 katkılarının konsantrasyonlarının da elde edilen kristallerin habiti üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir. Yapılacak endüstriyel üretimlerde bu konsantrasyonların etkilerinin iyi değerlendirilmesi ve uygulamada dikkat edilmesi gerekmektedir.
- Diğer taraftan boraks pentahidrat kristallerinin üretiminde kristal yüzeylerinde tutulan su miktarının fazla olması nedeniyle bu suyun azaltılması yönünde kurutmanın dikkatli ve özenle yapılması yerinde olur.

KAYNAKLAR

- Aamir, E., 2010, Population balance model-based optimal control of batch crystallisation processes for systematic crystal size distribution design, P.hD. Thesis, *Loughborough University*, UK.
- Acevedo, D. ve Nagy, Z. K., 2014, Systematic classification of unseeded batch crystallization systems for achievable shape and size analysis, *Journal of Crystal Growth*, 394, 97-105.
- Alkan, M. ve Doğan, M., 2004, Dissolution Kinetics of Colemanite in Oxalic Acid Solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 867-872.
- Barrett, P. ve Glennon, B., 2002, Characterizing the Metastable Zone Width and Solubility Curve Using Lasentec FBRM and PVM, *Chemical Engineering Research and Design*, 80 (7), 799-805.
- Bay, K., 2002, Kolemanitten zayıf asitlerle borik asit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Bilal, C., 2003, Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4-5.
- Boren, 2017, Bor ürünleri şematik gösterimi [online], Boren-Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-urunleri>: [Ziyaret Tarihi: 3 Temmuz 2017].
- Borsos, Á. ve Lakatos, B. G., 2014, Investigation and simulation of crystallization of high aspect ratio crystals with fragmentation, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (6), 1133-1141.
- Botsaris, G. D., Denk, E. G. ve Chua, J., 1972, Nucleation in an impurity concentration gradient-a new mechanism of secondary nucleation, *AIChE Symposium Series*, 21-30.
- Bourne, J. R. ve Zabelka, M., 1980, The Influence of gradual classification on continuous crystallization, *Chemical Engineering Sci.*, 35, 533-542.
- Buckley, H. E., 1951, *Crystal Growth*, Wiley, New York, p. 339-388.
- Buckley, H. E., 1952, *Crystal Growth*, Chapman and Hall, London, p.
- Ceyhan, A. A., 2006, Kristal Büyümesi ve Çözünmesi Üzerine Ortak İyon etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25.
- Ceyhan, A. A. ve Bulutcu, A. N., 2006, Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Borik Asit Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ceyhan, A. A., Sahin, Ö. ve Bulutcu, A. N., 2007, Crystallization kinetics of the borax decahydrate, *Journal of Crystal Growth*, 300 (2), 440-447.
- Chernov, A. A., 1980, *Modern crystallography*, Springer-Verlag, Berlin, p. 23-63.
- Chernov, A. A., 1989, Formation of crystals in solution, *Contemporary Physics*, 30, 251-276.

- Chew, J. W., 2006, Experimental investigation on the applicability of FBRM in the control of batch cooling crystallization, Thesis of Master, *NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE* İstanbul.
- Choi, B. S. ve Ring, T. A., 2005, Evolution of crystal size distributions in a CMSMPR—the effect of temperature, flow rate, and mixing speed with time, *Fluid Phase Equilibria*, 228, 99-107.
- Christ, C. L. ve Garrels, R. M., 1959, Relations among sodium borate hydrates at the kramer deposit, *American Journal of Science*, 257, 516-528.
- Cleaver, J. A. S., Karatzas, G., Louis, S. ve Hayati, I., 2004, Moisture-induced caking of boric acid powder, *Powder Technology*, 146 (1), 93-101.
- Czapla, F., Kail, N., Öncül, A., Lorenz, H., Briesen, H. ve Seidel-Morgenstern, A., 2010, Application of a recent FBRM-probe model to quantify preferential crystallization of dl-threonine, *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (11), 1494-1504.
- Çelikoyan, B. K., 2008, Kolemanitten propiyonik asit varlığında borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Delineshev, S. P., 1998, Growth of Crystals in Presence of Impurities. A Hypothesis based on a Kinetic Approach, *Crystal Research and Technology*, 33 (6), 891-897.
- Doonn, D. J. ve Lower, L. D., 1978, Boron compounds in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, p.
- DPT, 2000, Sekizinci beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu raporu: Bor bileşikleri, *Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara.
- Elwell, D. ve Scheel, H. J., 1975, Crystal growth from high-temperature solutions, *Academic Press*, New York, p.
- Ertekin, Ö., 2005, Kolemanitten propionik asitle borik asit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Etimaden, 2016, Bor sektör raporu, *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*, Ankara, 5-16.
- Etimaden, 2017, Borik Bileşikleri, Eti Maden İşletmeleri Genel müdürlüğü, Ankara, <http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/pazarlama-kataloglar-bor-kimyasallari>: [Ziyaret Tarihi: 5 Temmuz 2017].
- Fabian, J. ve Ulrich, J., 1993, Dissolution; a two step process-presentation of experimental evidence, *12th Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland.
- Fitzpatrick, J. J., Hodnett, M., Twomey, M., Cerqueira, P. S. M., O'Flynn, J. ve Roos, Y. H., 2007, Glass transition and the flowability and caking of powders containing amorphous lactose, *Powder Technology*, 178 (2), 119-128.
- Garret, D. E. ve Rosenbaum, G. P., 1958, Crystallization of borax, *Industrial & Engineering Chemistry*, 50 (11), 1681-1684.
- Garrett, D. ve Rosenbaum, G., 1958, Crystallization of Borax, *Industrial & Engineering Chemistry*, 50 (11), 1681-1684.

- Garside, J., Mersmann, A. ve Nyvlt, J., 1990, Measurement of crystal growth rates, *European Federation of Chemical Engineering Working Party on Crystallization*, 26.
- Gasca, C., Mullin, J. W. ve Garside, J., 1967, Crystallization of aluminium potassium sulphate a single crystals, *Transactions of Institution of Chemical Engineers*, USA, p. 11-18.
- GEA, 2016a, Analytical Methods Dry Milk Products. GEA Niro Analytical Methods, Method A 15 a - Degree of Caking, Soeborg, http://www.gea.com/en/binaries/A%2015%20a%20-%20Degree%20of%20Caking_tcm11-30923.pdf: [Ziyaret Tarihi: 14 Temmuz 2016].
- GEA, 2016b, Analytical Methods Dry Milk Products. GEA Niro Analytical Methods, Method A 14 a - Hygroscopicity, Soeborg, http://www.gea.com/en/binaries/A%2014%20a%20-%20Hygroscopicity_tcm11-30922.pdf: [Ziyaret Tarihi: 14 Temmuz 2016].
- GEA, 2016c, Analytical Methods Dry Milk Products. GEA Niro Analytical Methods, Method A 1 c - Free Moisture, Soeborg, http://www.gea.com/en/binaries/A%201%20c%20-%20Free%20Moisture_tcm11-30902.pdf: [Ziyaret Tarihi: 14 Temmuz 2016].
- Göcen, Ü., 2010, Boraks dekahidratın kristalizasyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Gülçek, A. H. ve Meriç, A., 2002, Boraks Pentahidrat Prosesinde Yapılan İyileştirme Çalışmalar, *1.Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya/Türkiye, 70-83.
- Gür, A., 2007, Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (4), 588-591.
- Gürbüz, H. ve Özdemir, B., 2003, Experimental determination of the metastable zone width of borax decahydrate by ultrasonic velocity measurement, *Journal of Crystal Growth*, 252 (1), 343-349.
- He, M., Su, C., Liu, X. ve Qi, X., 2014, Isobaric heat capacity of boric acid solution, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (12), 4200-4204.
- Jancic, S. J. ve Grootsholten, P. A. M., 1984, Industrial crystallization, *Delft University Press*, p. 43.
- Jansen, L. H., 1999, Boron compounds in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, p. 337.
- Johanson, J. R., 1996, Eliminating caking problems, *Chemical Processing*, 75.
- Johanson, J. R. ve Paul, B. O., 1996, Eliminating caking problems, *Chem. Process.*, 59 (8), 71-75.
- Karakaya, C., 1990, Borik asitin kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 40-85.
- Kempkes, M., Eggers, J. ve Mazzotti, M., 2008, Measurement of particle size and shape by FBRM and in situ microscopy, *Chemical Engineering Science*, 63 (19), 4656-4675.

- Kirk-Othmer, 1984, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Inter science, p. 612-617.
- Kirk-Othmer, 1992a, Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wily and Sons, Inc.*, p. 365-413.
- Kirk-Othmer, 1992b, Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wily and Sons, Inc.*, p. 617-630.
- Kubota, N., Ito, K. ve Shimizu, K., 1986, Chromium ion effect on contact nucleation of ammonium sulphate, *Journal of Crystal Growth*, 76, 272-278.
- Kubota, N., 2001, Effect of Impurities on the Growth Kinetics of Crystals, *Crystal Research and Technology*, 36 (8-10), 749-769.
- Leba, H., Cameirao, A., Herri, J.-M., Darbouret, M., Peytavy, J.-L. ve Glénat, P., 2010, Chord length distributions measurements during crystallization and agglomeration of gas hydrate in a water-in-oil emulsion: Simulation and experimentation, *Chemical Engineering Science*, 65 (3), 1185-1200.
- Lewis, B., 1980, Nucleation and growth theory, chapter in crystal growth, *Pergamon Press*, Oxford, p. 23-63.
- Linke, W. F. ve Seidell, A., 1965, Solubilities of inorganic and metal organic compounds, *Washington*, American Chemical Society, p. 261.
- Lovera, J., 2006, Equilibrio sólido-líquido del sistema LiCl - NaCl - H₂O a 15, 25 y 40°C, Tesis de Licenciatura, *Universidad Técnica de Oruro*.
- Mason, R. E. A. ve Strickland-Constable, R. F., 1966, Breeding of crystal nuclei, *Transactions of the Faraday Society*, p.
- Matusевич, L. N., 1968, Crystallization from solution, (*in Russian*), *Moscow*, (in Russian), Moscow, p.
- Medina, W. A., 2015, Effect of Lithium and Sodium Sulfates on the crystallization of boric acid from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic effects, P.hD. Thesis, *University of Antofagasta*, Chile.
- Meng, Q. F., Dong, Y. P., Kong, F. Z., Feng, H. T. ve Li, W., 2010, Study on the metastable zone property of boric acid in different concentrations of MgCl₂ and NaCl solutions, *Acta Chimica Sinica*, 68 (17), 1699-1706.
- Merck, 2017, Sulfuric acid, Eti Maden İşletmeleri Genel müdürlüğü, Ankara, http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Sulfuric-acid-95-97%25,MDA_CHEM-100731?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.tr%2F#overview: [Ziyaret Tarihi: 8 Temmuz 2017].
- Mergen, A., Demirhan, H., Bilen, M., Cebi, H. ve Gündüz, M., 2001, Tinkalden borik asit üretimi, *Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi-TUMAKS*, Ankara/Türkiye.
- Mersmann, A., 2001, Crystallization technology handbook, *Marcel Dekker, Inc.*, New York, p.
- Mersmann, A., Heyer, C. ve Eble, A., 2001, Crystallization technology handbook, *Technische Universität München*, Garching, Germany, p.

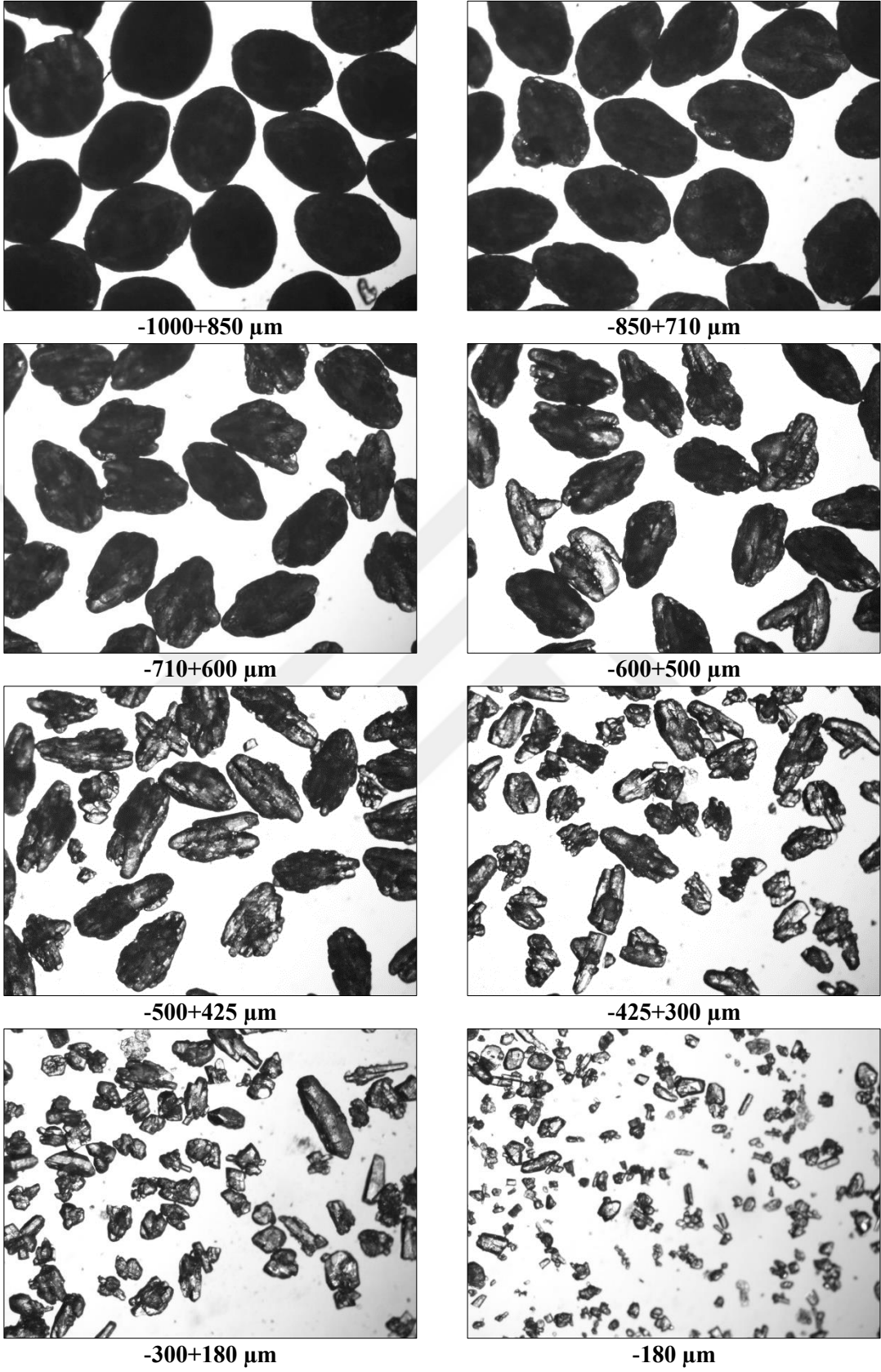
- Mettler-Toledo, 2017a, ParticleTrack G600, monitor particle size and count in piloting and production, Mettler-Toledo International Inc., http://www.mt.com/es/en/home/products/L1_AutochemProducts/FBRM-PVM-Particle-System-Characterization/FBRM/FBRM-G600.html?smartRedirectEvent=true: [Ziyaret Tarihi: 14 Temmuz 2017].
- Mettler-Toledo, 2017b, PVM V819 Technology, Particle Vision and Measurement for Process., Mettler-Toledo International Inc., http://www.mt.com/au/en/home/products/L1_AutochemProducts/FBRM-PVM-Particle-System-Characterization/PVM/Lasentec_PVM_V819.html: [Ziyaret Tarihi: 14 Temmuz 2017].
- Moreno, A. ve Mendoza, M. E., 2015, 31-Crystallization in gels., *Boston, Elsevier*, p. 1277-1315.
- Mullin, J. W., Chakraborty, M. ve Mehta, K., 1970, Nucleation and growth of ammonium sulphate crystals, *Journal of Applied Chemistry*, 20, 367-371.
- Mullin, J. W., 1971, Crystallization, *The Butterworth Group*, London, p.
- Mullin, J. W., 1972a, Crystallization, *Butterworths*, London, p. 185-190.
- Mullin, J. W., 1972b, Crystallization, *Butterworths*, London, p. 190-193.
- Mullin, J. W., 1993, Crystallization, *Butterworth-Heinemann*, London, p. 81-124.
- Mullin, J. W., 2001, Crystallization, *Butterworth-Heinemann Press*, Oxford, p.
- Myerson, A. S., 1981, Determination of degree of attrition of sodium perborates, In: Handbook of industrial crystallization, Eds, *British Standards Institution*, p. 5688.
- Myerson, A. S., 1993a, Handbook of industrial crystallization, *Butterworth-Heinemann*, London, p.
- Myerson, A. S., 1993b, Handbook of industrial crystallization, *Butterworth-Heinemann*, New York, p. 117.
- Myerson, A. S., 1993c, Handbook of industrial crystallization, *Butterworth-Heinemann*, New York, p. 43-47.
- Myerson, A. S., 2002, Handbook of industrial crystallization, *John Wiley&Sons*, New York, p.
- Ney, P., 1973, Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, *Springer-Verlag*, New York, p. 71.
- Nyvt, J., Sohnle, O., Matuchova, M. ve Broul, M., 1985, The kinetics of industrial crystallization, *Elsevier Science Publishing Company, Inc.*, New York, p. 47.
- Nyvt, J. ve Ulrich, J., 1995, Admixtures in crystallization, *VCH Publisher*, New York, p.
- Peng, J., Dong, Y., Nie, Z., Kong, F., Meng, Q. ve Li, W., 2012, Solubility and Metastable Zone Width Measurement of Borax Decahydrate in Potassium Chloride Solution, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57 (3), 890-895.
- Randolph, A. D. ve Larson, M. A., 1962, Transient and steady state size distribution in continuous mixed suspension crystallizers, *AIChE Journal*, 8, 639-645.

- Randolph, A. D. ve Larson, M. A., 1988, Theory of particulate processes: Analysis and techniques of continuous crystallization, *Academic Press*, New York, p.
- Sahin, O., Ozdemir, M., Kendirci, H. ve Bulutcu, A. N., 2000, Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program, *Journal of Crystal Growth*, 219 (1-2), 75-82.
- Sahin, O., 2002a, Effect of electrical field and temperature on the crystal growth rates of boric acid, *Crystal Research and Technology*, 37 (2-3), 183-192.
- Sahin, O., 2002b, Effect of borax on the crystallization kinetics of boric acid, *Journal of Crystal Growth*, 236 (1-3), 393-399.
- Sahin, O. ve Bulutcu, A. N., 2003a, The effect of surface potential on the growth and dissolution rate dispersion of boric acid, *Crystal Research and Technology*, 38 (1), 56-62.
- Sahin, O. ve Bulutcu, A. N., 2003b, Effect of electrical field on dendritic growth of boric acid, *Crystal Research and Technology*, 38 (1), 47-55.
- Sahin, O. ve Aslan, F., 2004, Growth of boric acid in aqueous solution by using the rotating disc technique, *Journal of Crystal Growth*, 268 (1-2), 249-257.
- Sahin, O., Aslan, F., Ozdemir, M. ve Durgun, M., 2004, Determination of kinetic parameters of crystal growth rate of borax in aqueous solution by using the rotating disc technique, *Journal of Crystal Growth*, 270 (3-4), 604-614.
- Sangwal, K., 1996, Effects of impurities on crystal growth processes, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 32 (1-3), 3-43.
- Sarig, S. ve Mullin, J. W., 1980, The size reduction of crystals in slurries by the use of habit modifiers, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 19, 490-494.
- Sayan, P., 1989, Boraks pentahidratın kristalizasyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Sayan, P., 1995, Polielektrolitlerin borik asit kristalizasyonuna etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 16.
- Sayan, P. ve Ulrich, J., 2001, Effect of Various Impurities on the Metastable Zone Width of Boric Acid, *Crystal Research and Technology*, 36 (4-5), 411-417.
- Schmitt, L. C., 1963, Production of Non-Caking Borax. US 3109705 A. USA.
- Schulze, D., 2014, Flow properties of powders and bulk solids and silo design for flow, Schwedes + Schulze Schüttguttechnik GmbH, <http://www.dietmar-schulze.de/powtve.pdf>: [Ziyaret Tarihi: 10 Temmuz 2014].
- Smith, D., 2001, Investigating the growth of struvite crystals, M.Sc. Thesis, *James Cook University School of Engineering*, UK.
- Smith, R. A. ve McBroom, R. B., 1992, Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, p.
- Strickland-Constable, R. F., 1968, Kinetics and mechanism of crystallization, *Academic Press*, London, p.

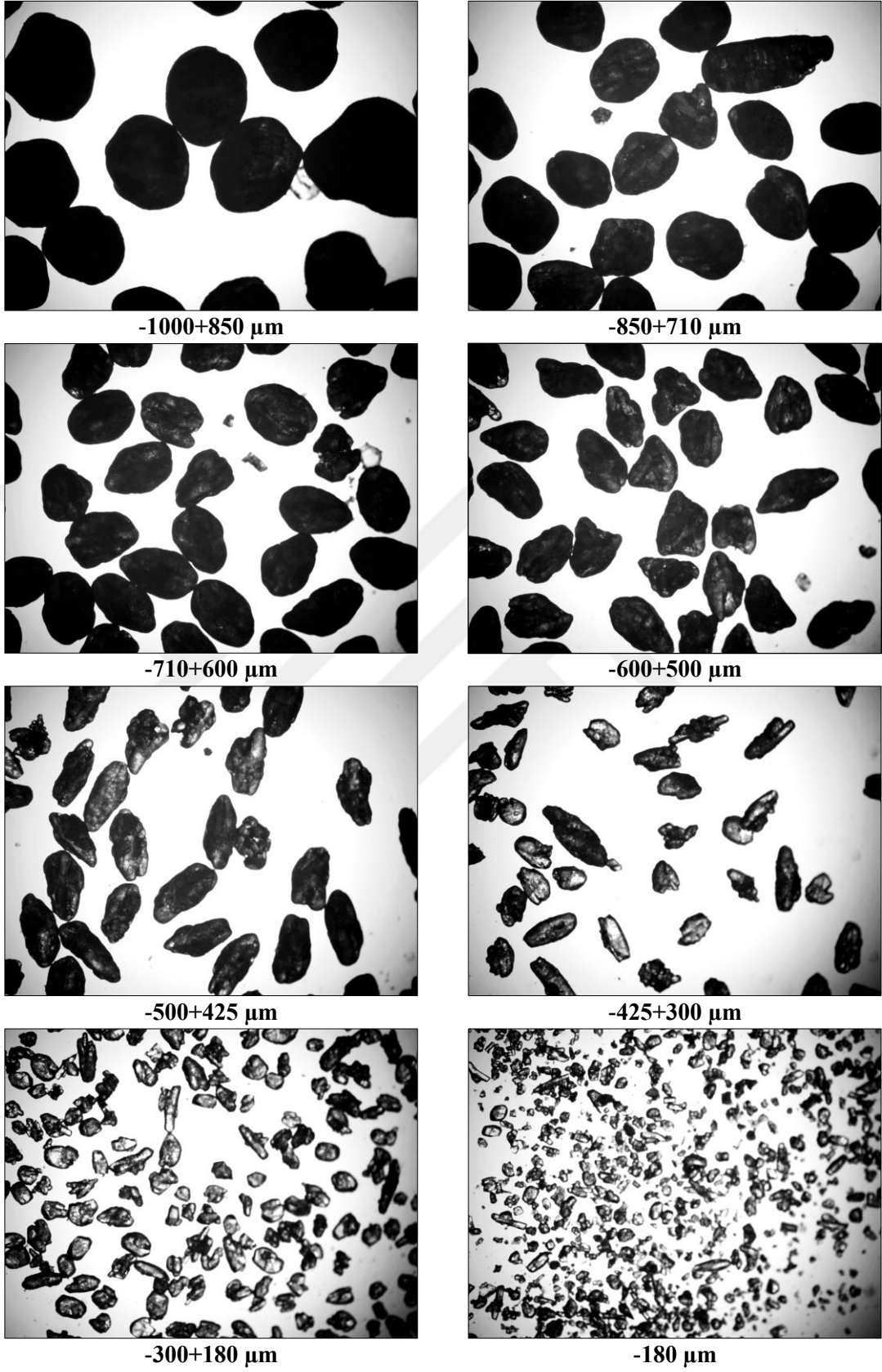
- Sullivan, B. O., Smith, B. ve Redman, T., 2010, Optimization of particulate and droplet processes using FBRM® and PVM® technologies, *Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem.*, 49 (4), 76-77.
- Taboada, M. E. ve Graber, T. A., 2007, Kinetics of crystallization of boric acid in the presence of sodium sulfate, *11th International conference on properties and phase equilibria for product and process design*, Hersonissos, Crete, Greece.
- Tavare, S. N., 1995, Industrial crystallization: Process simulation analysis and design, *Plenum Pres*, New York, p.
- Taylan, N., Gürbüz, H., Bilal, C. ve Bulutcu, A. N., 2004, Sulu Ortamda Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Temur, H., Yartası, A., Çopur, M. ve Kocakerim, M. M., 2000, The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H₃PO₄ Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 114-4119.
- Titiz, S., 1995, Sodyum perborat kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M. M. ve Yartası, A., 2001, The Dissolution Kinetic of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions, *Journal of Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 15 (4), 175-180.
- Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö. ve Aluz, M., 2007, Dissolution of colemanite in (NH₄)₂SO₄ solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (1), 55-59.
- Wang, R. ve Zeng, Y., 2014, Metastable Phase Equilibrium of the Quinary Aqueous System Li⁺ + K⁺ + Cl⁻ + CO₃²⁻ + B₄O₇²⁻ + H₂O at 273.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (3), 903-911.
- Wells, A. F., 1946, Crystal growth in annual reports on the progress of chemistry, *The Chemical Society, London*, 62-87.
- Wood-Kaczmar, M. W., 2002, The Use of FBRM in Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR) Continuous Crystallization for the On-line Measurement of Growth Kinetics, *Proc. of Lasentec Users Forum, Charleston, SC*, 2002.
- Yılmaz, O., 2014, Tüvenan tinkalden kalsine tinkal üretimi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (2), 401-406.
- Zachariasen, W. H., 1954, The precise structure of orthoboric acid, *Acta Crystallographica*, 7, 305-310.
- ZareNezhad, B., 2004, Direct production of crystalline boric acid through heterogeneous reaction of solid borax with propionic acid: Operation and simulation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21, 956-962.
- Zhou, G., Moment, A., Cuff, J., Schafer, W., Orella, C., Sirota, E., Gong, X. ve Welch, C., 2015, Process Development and Control with Recent New FBRM, PVM, and IR, *Organic Process Research & Development*, 19 (1), 227-235.

EKLER

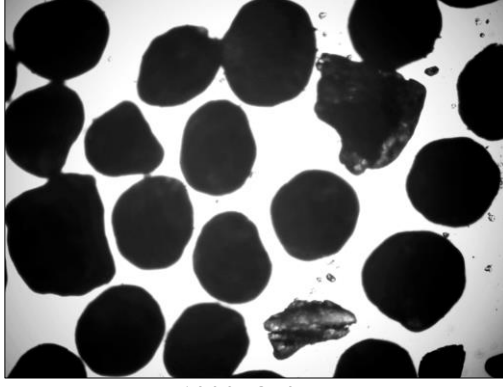
EK-1 Eti Maden bünyesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen borik asitin CMSMPR sisteminde yürütülen kristalizasyon prosesi sonucu, saf ortamda ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları ve APAM, NPAM, PEO, KM1 katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin mikroskop görüntüleri



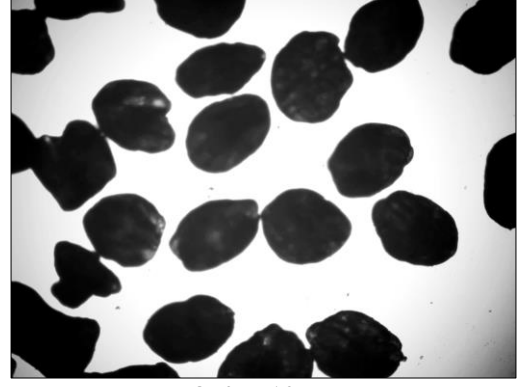
Şekil EK-1.1. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



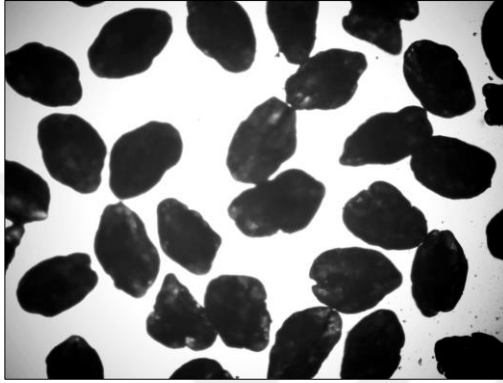
Şekil EK-1.2. CMSMPR tipi kristalizörde, 500 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



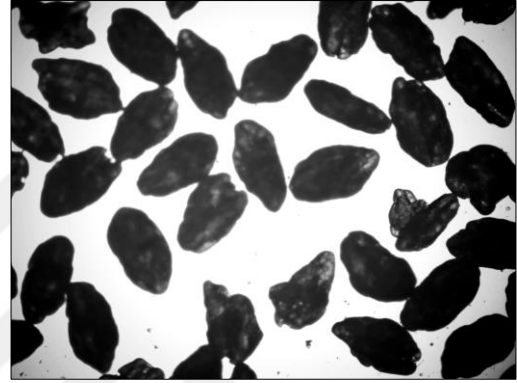
-1000+850 µm



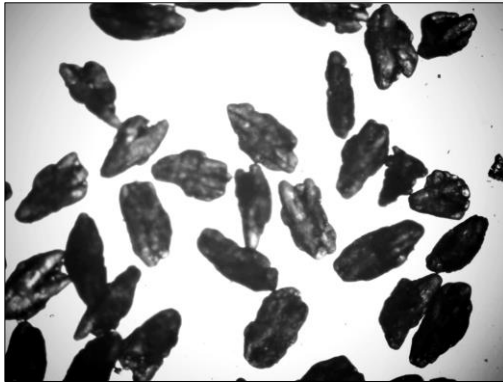
-850+710 µm



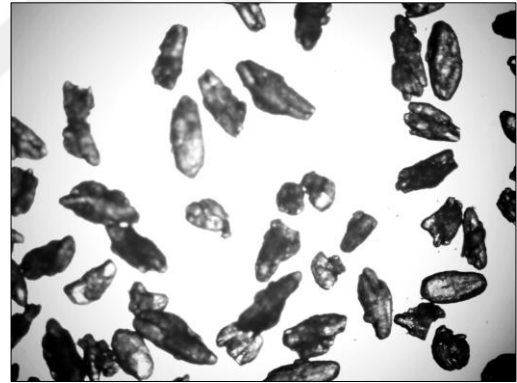
-710+600 µm



-600+500 µm



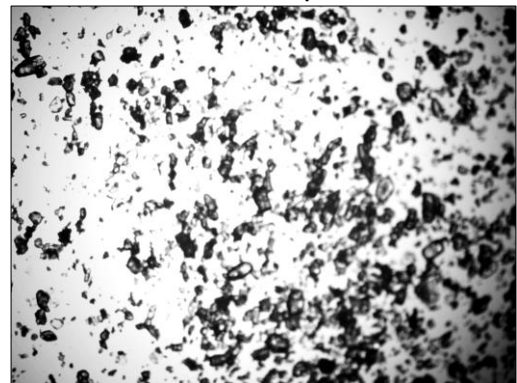
-500+425 µm



-425+300 µm

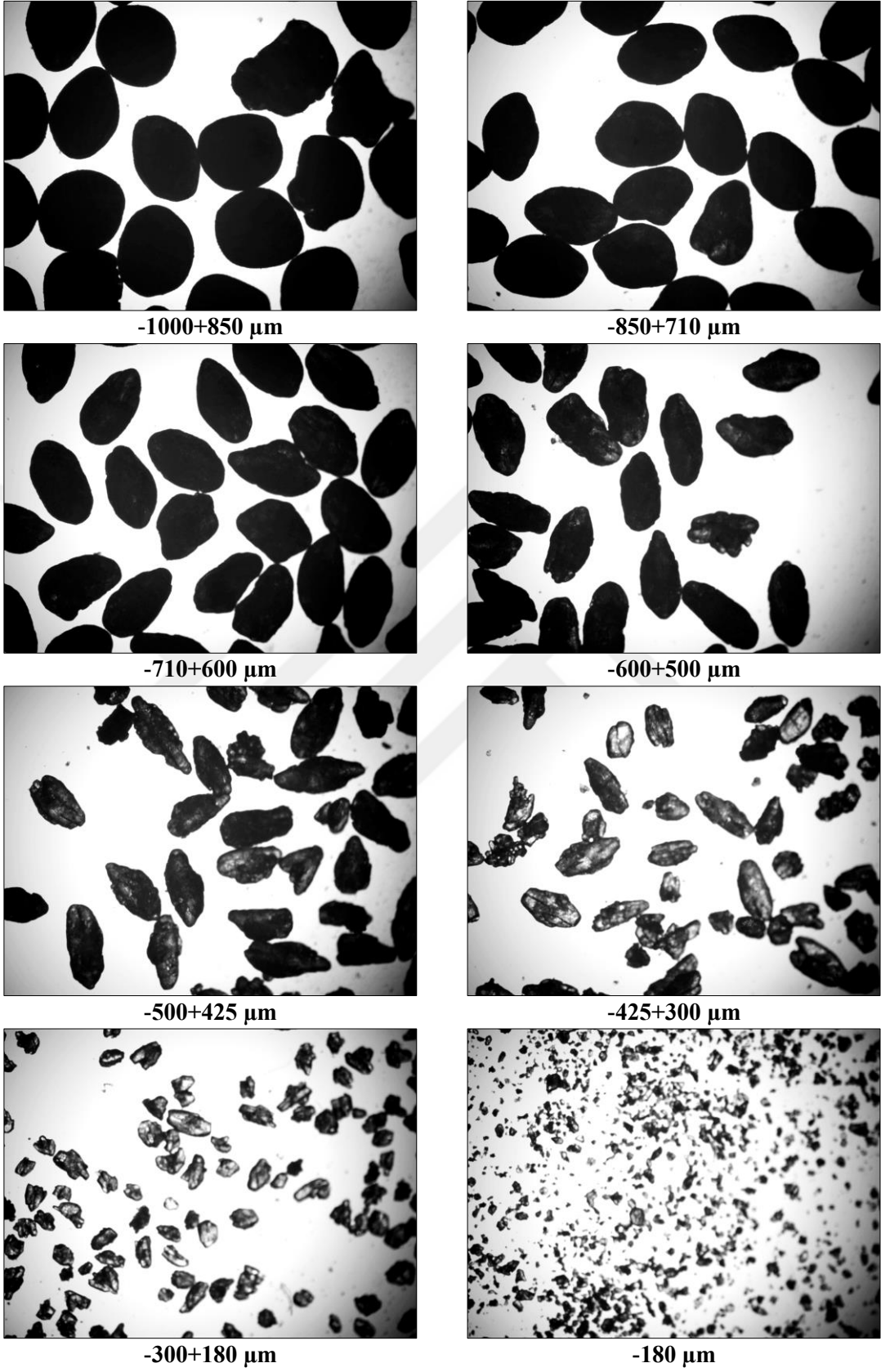


-300+180 µm

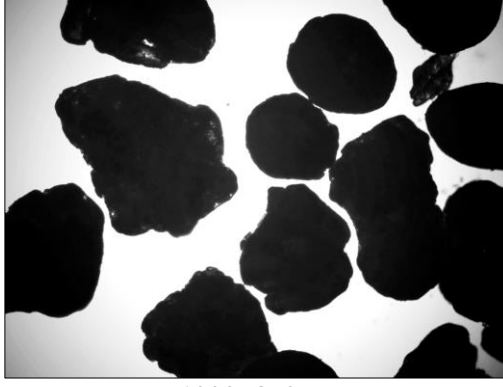


-180 µm

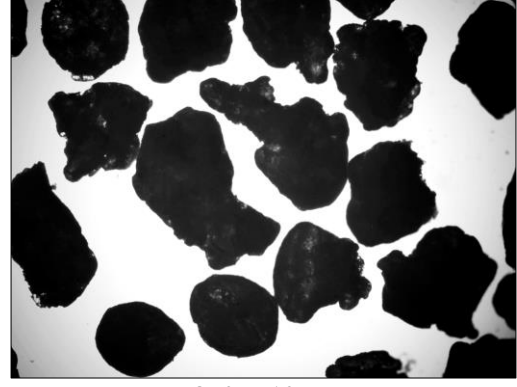
Şekil EK-1.3. CMSMPR tipi kristalizörde, 1000 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



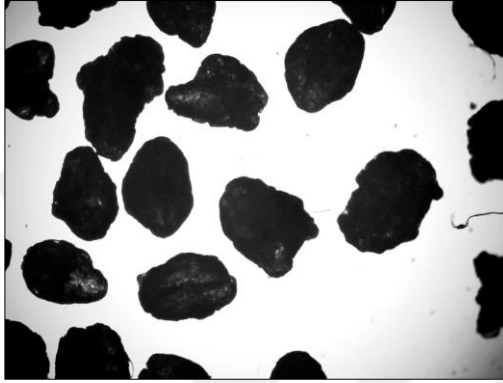
Şekil EK-1.4. CMSMPR tipi kristalizörde, 2000 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



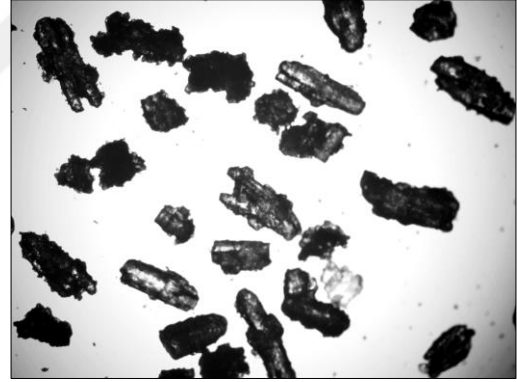
-710+600 µm



-600+500 µm



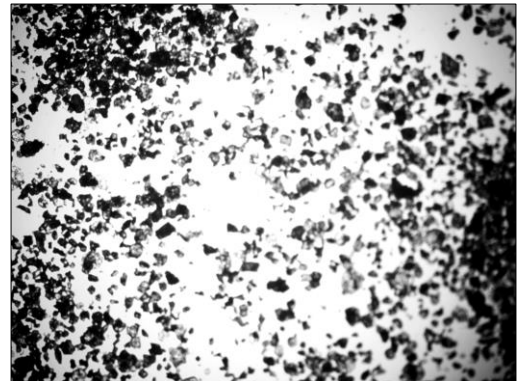
-500+425 µm



-425+300 µm

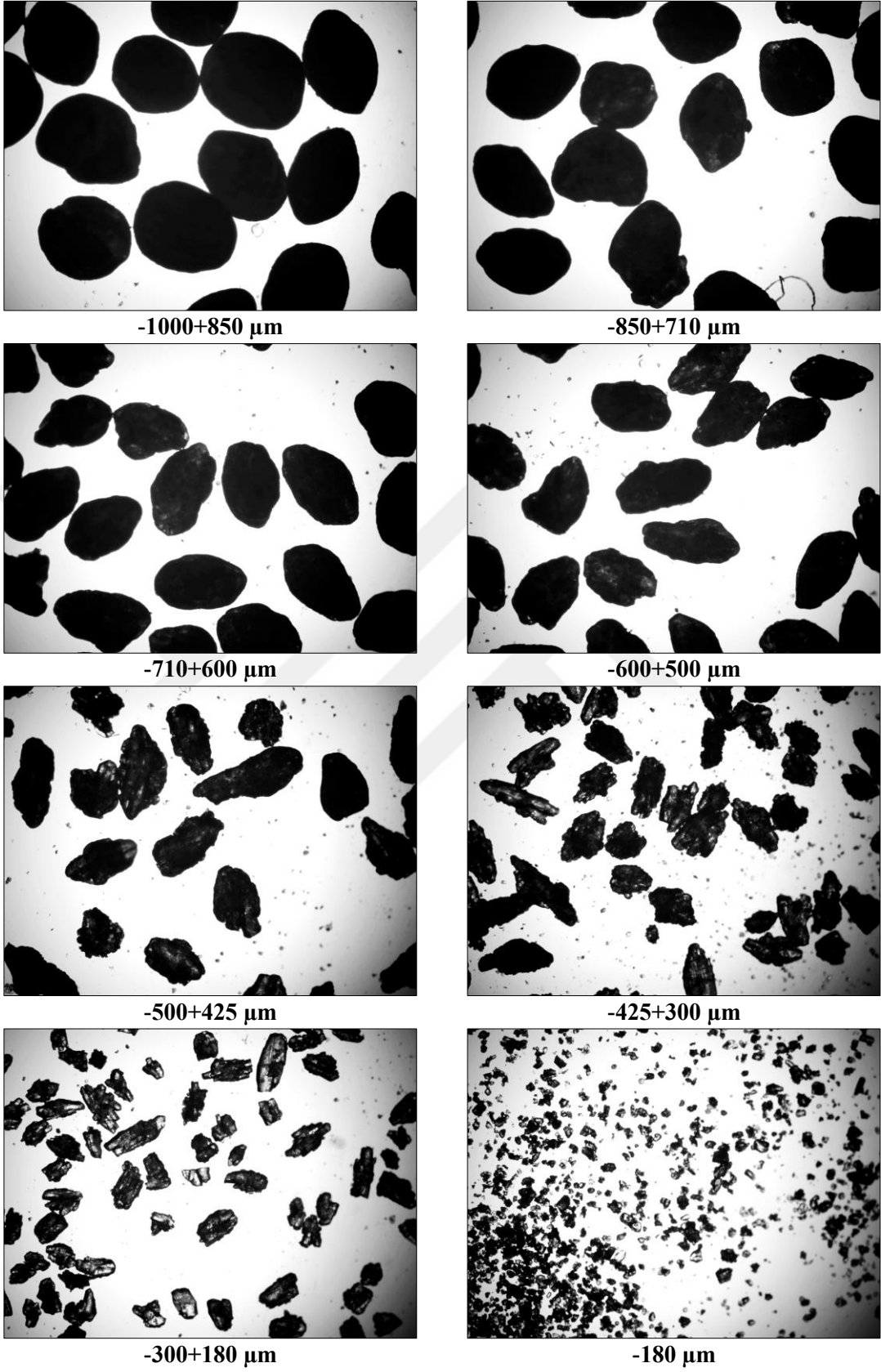


-300+180 µm

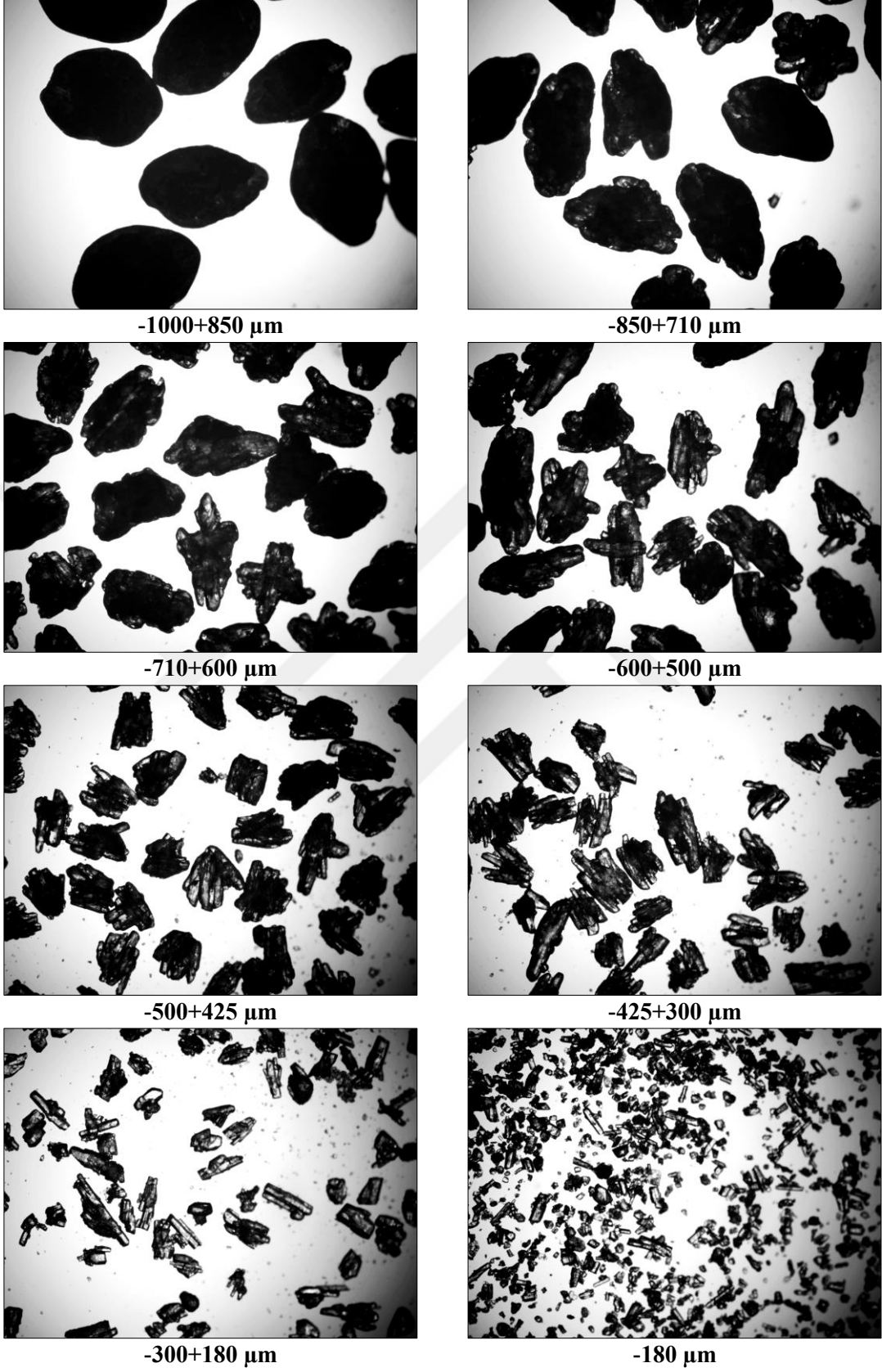


-180 µm

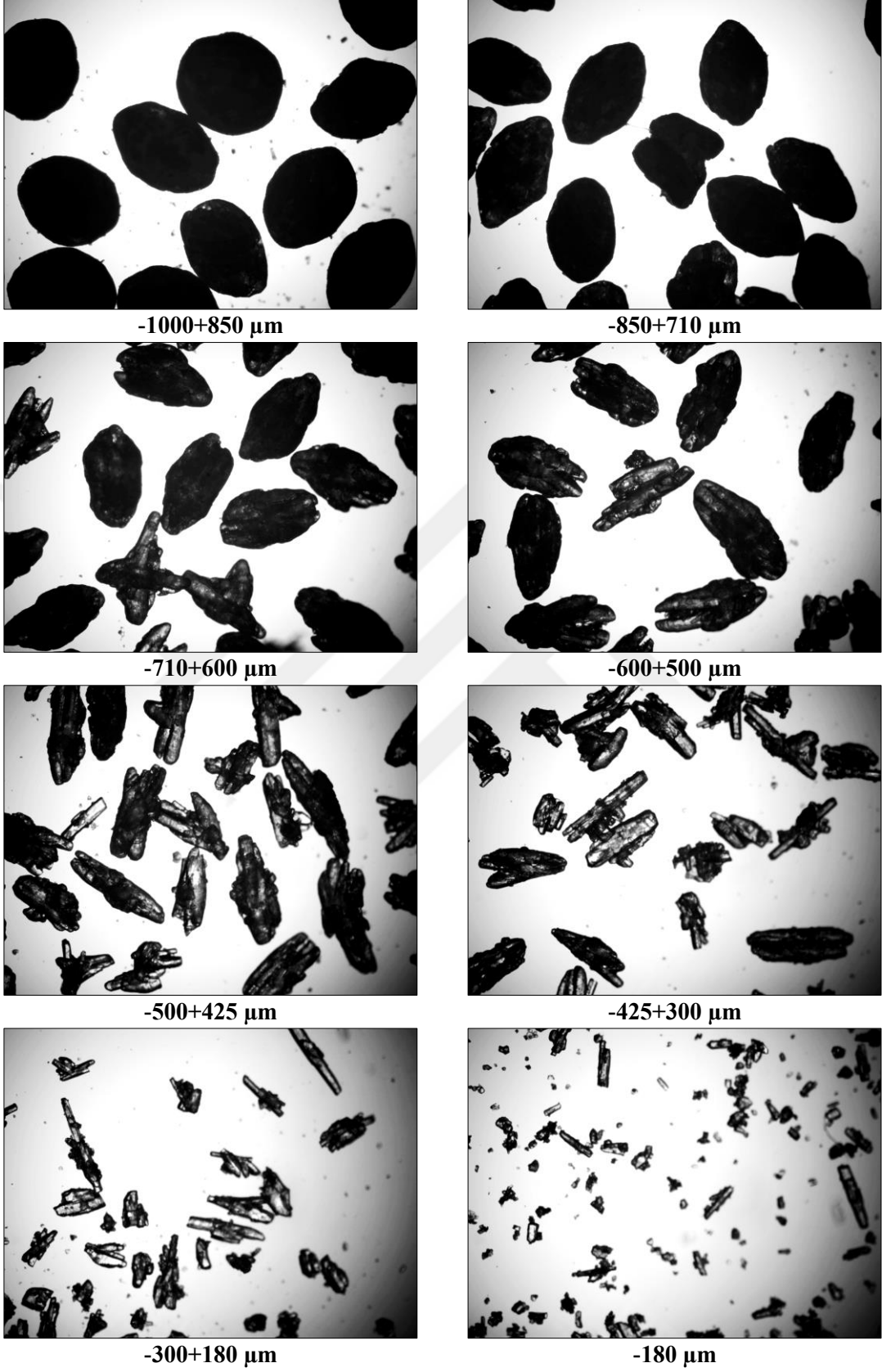
Şekil EK-1.5. CMSMPR tipi kristalizörde, 3000 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



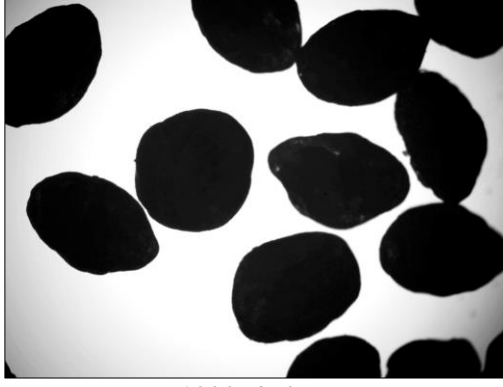
Şekil EK-1.6. CMSMPR tipi kristalizörde, 1000 ppm $MgSO_4$ safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-1.7. CMSMPR tipi kristalizörde, 5000 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-1.8. CMSMPR tipi kristalizörde, 15000 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



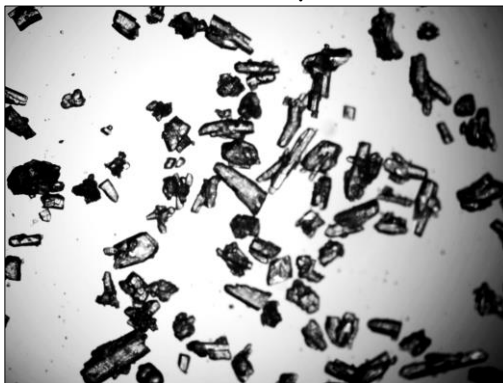
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+300 µm



-300+180 µm



-180 µm

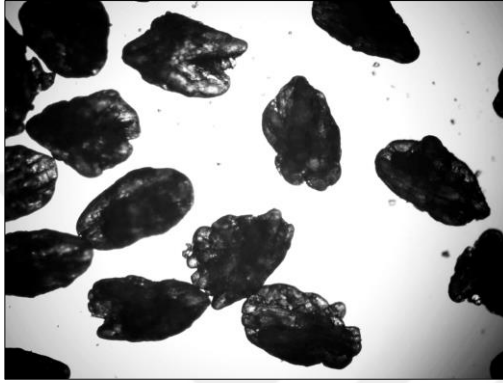
Şekil EK-1.9. CMSMPR tipi kristalizörde, 20000 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



-600+500 µm



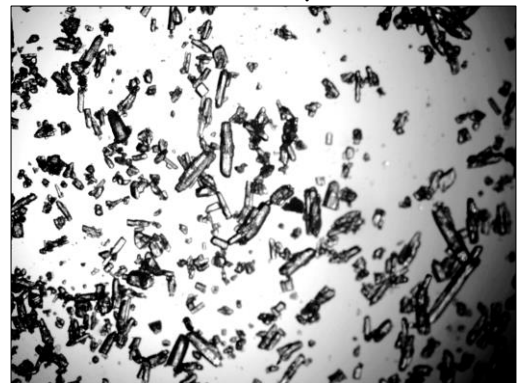
-500+425 µm



-425+300 µm

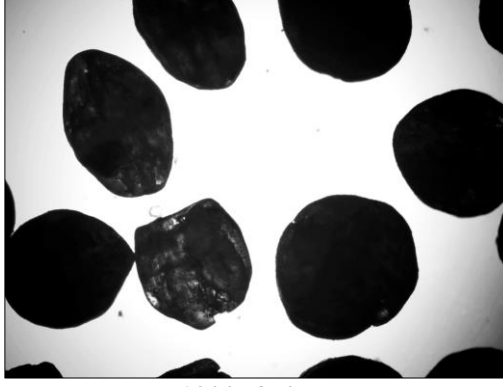


-300+180 µm



-180 µm

Şekil EK-1.10. CMSMPR tipi kristalizörde, 2,5 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 μm



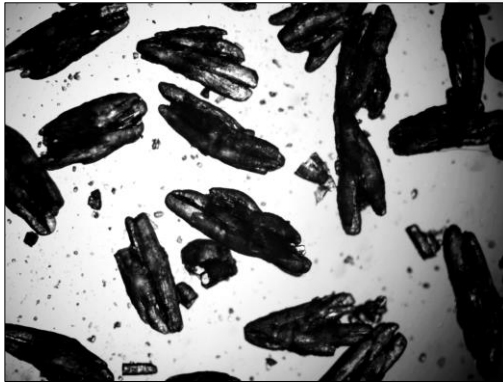
-850+710 μm



-710+600 μm



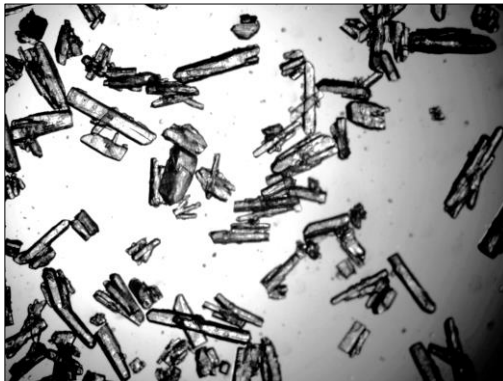
-600+500 μm



-500+425 μm



-425+300 μm

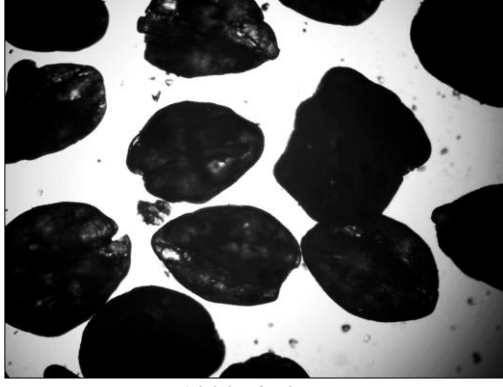


-300+180 μm



-180 μm

Şekil EK-1.11. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+300 µm

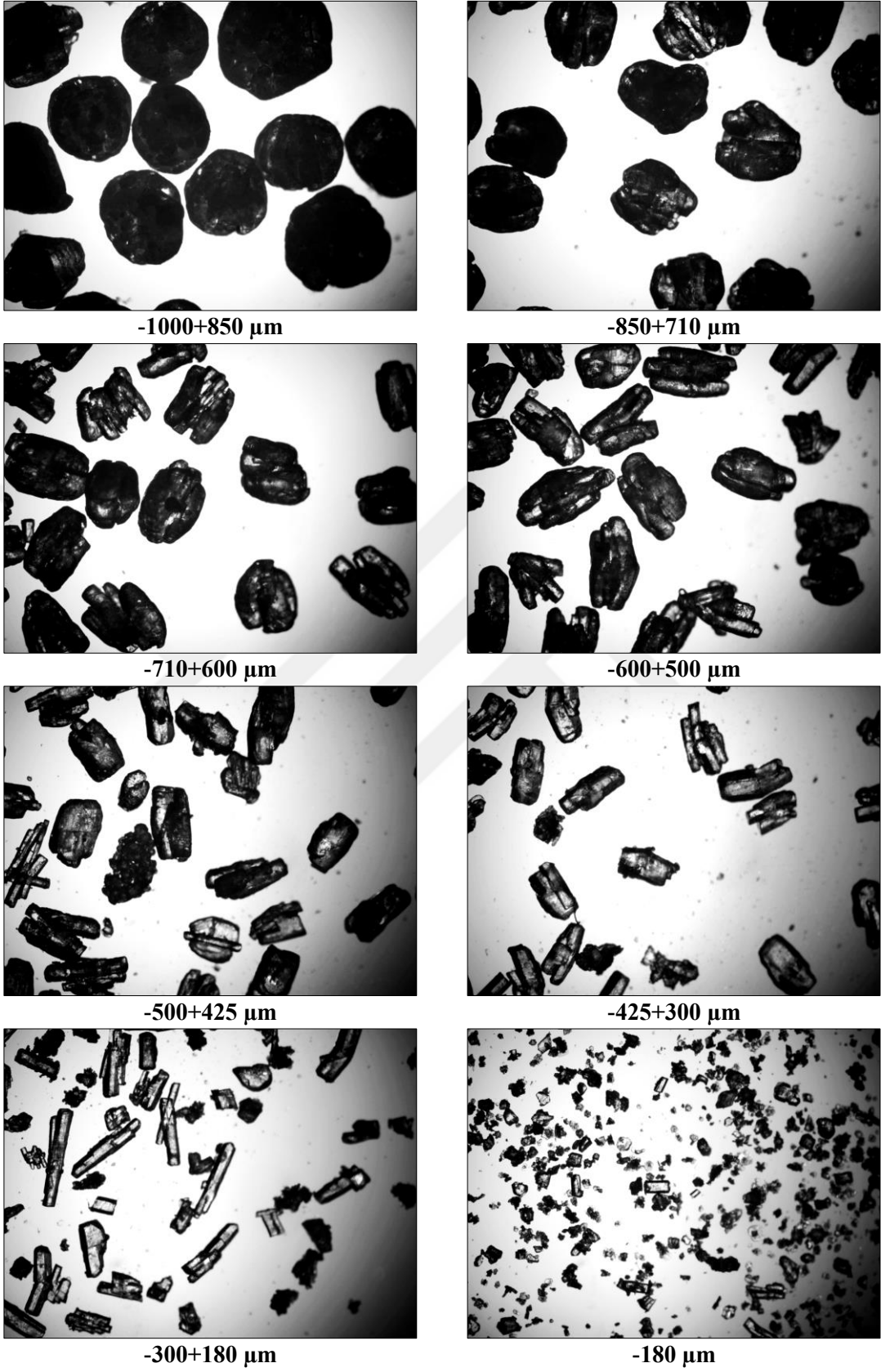


-300+180 µm

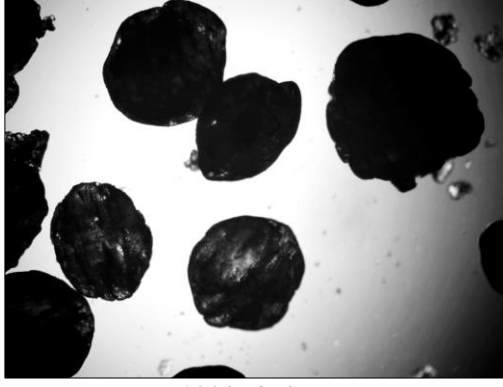


-180 µm

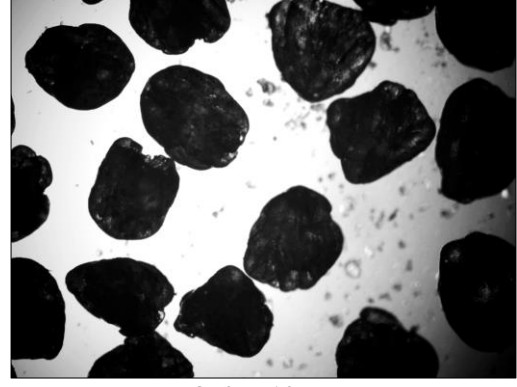
Şekil EK-1.12. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



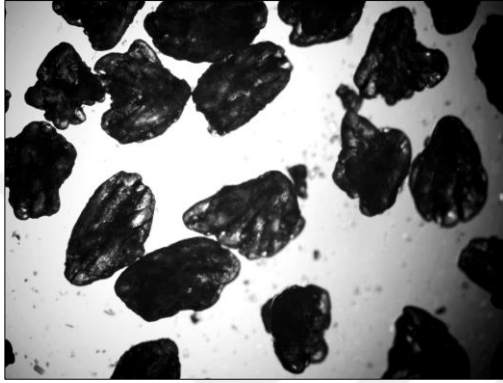
Şekil EK-1.13. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



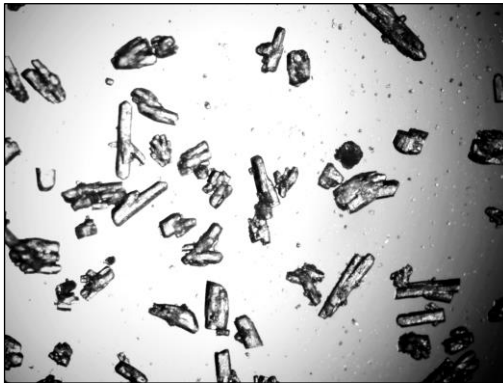
-600+500 µm



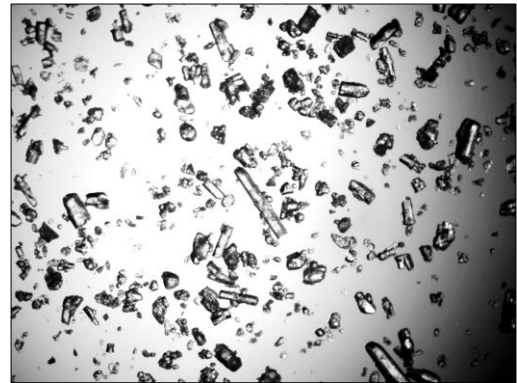
-500+425 µm



-425+300 µm



-300+180 µm



-180 µm

Şekil EK-1.14. CMSMPR tipi kristalizörde, 2.5 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



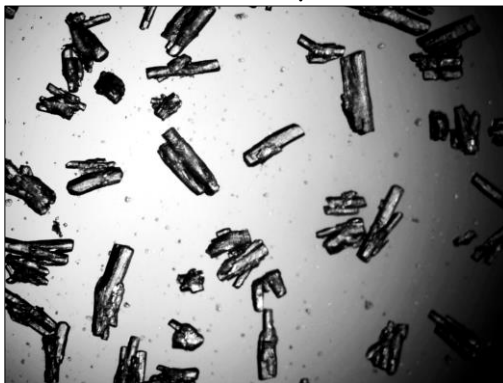
-600+500 µm



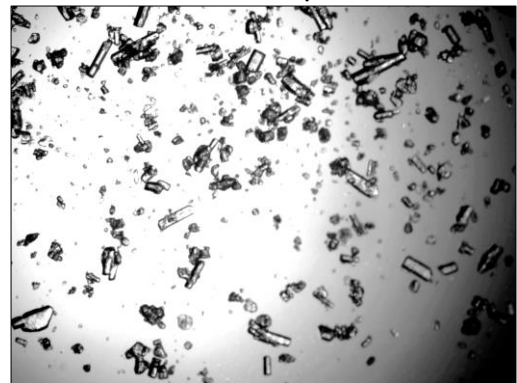
-500+425 µm



-425+300 µm



-300+180 µm

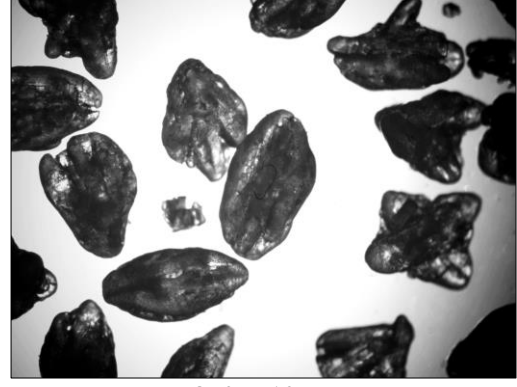


-180 µm

Şekil EK-1.15. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



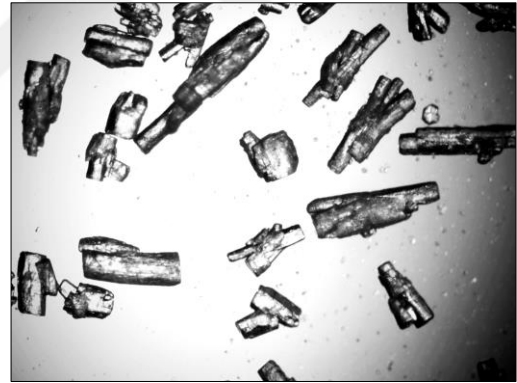
-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+300 µm

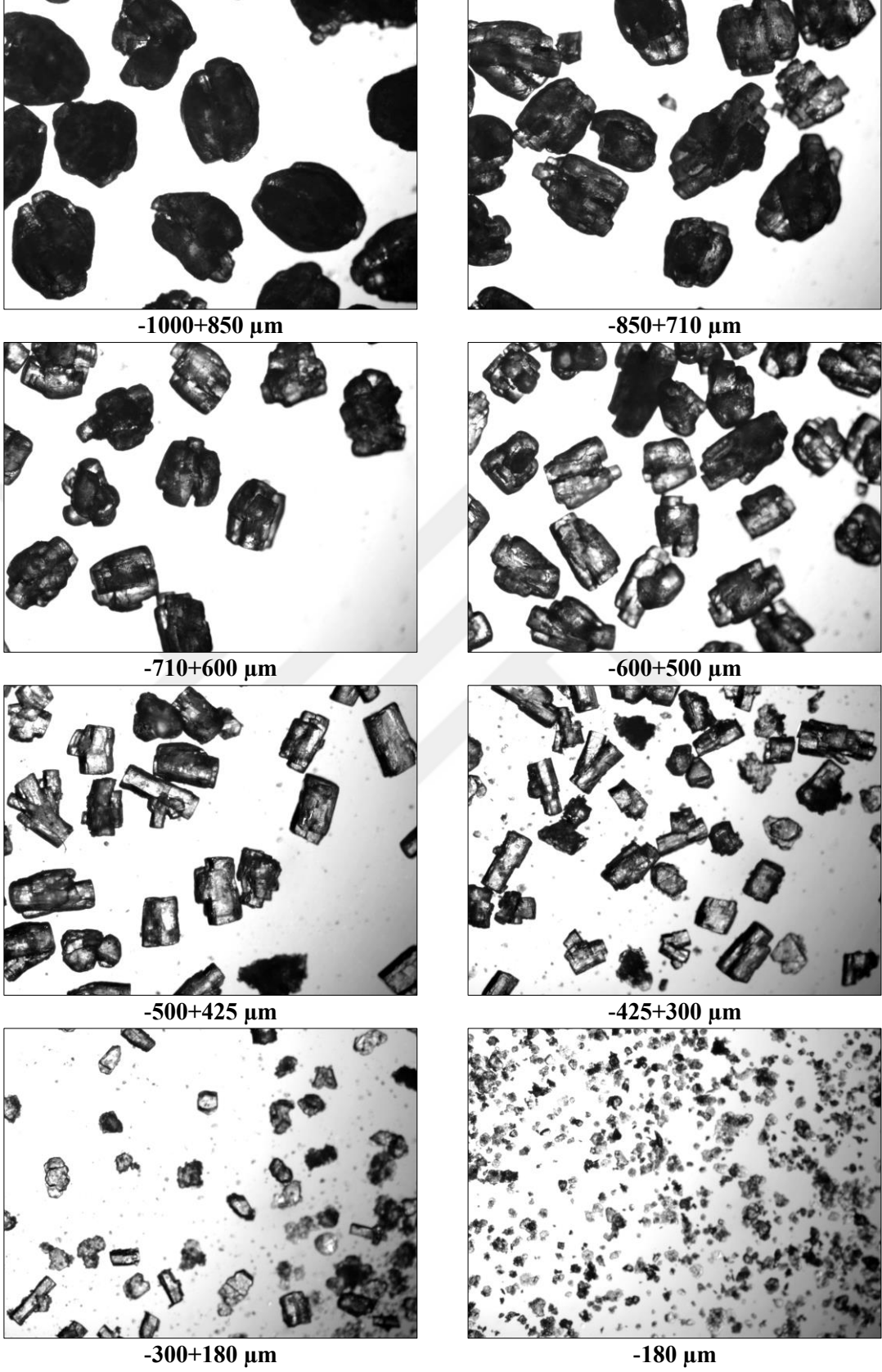


-300+180 µm

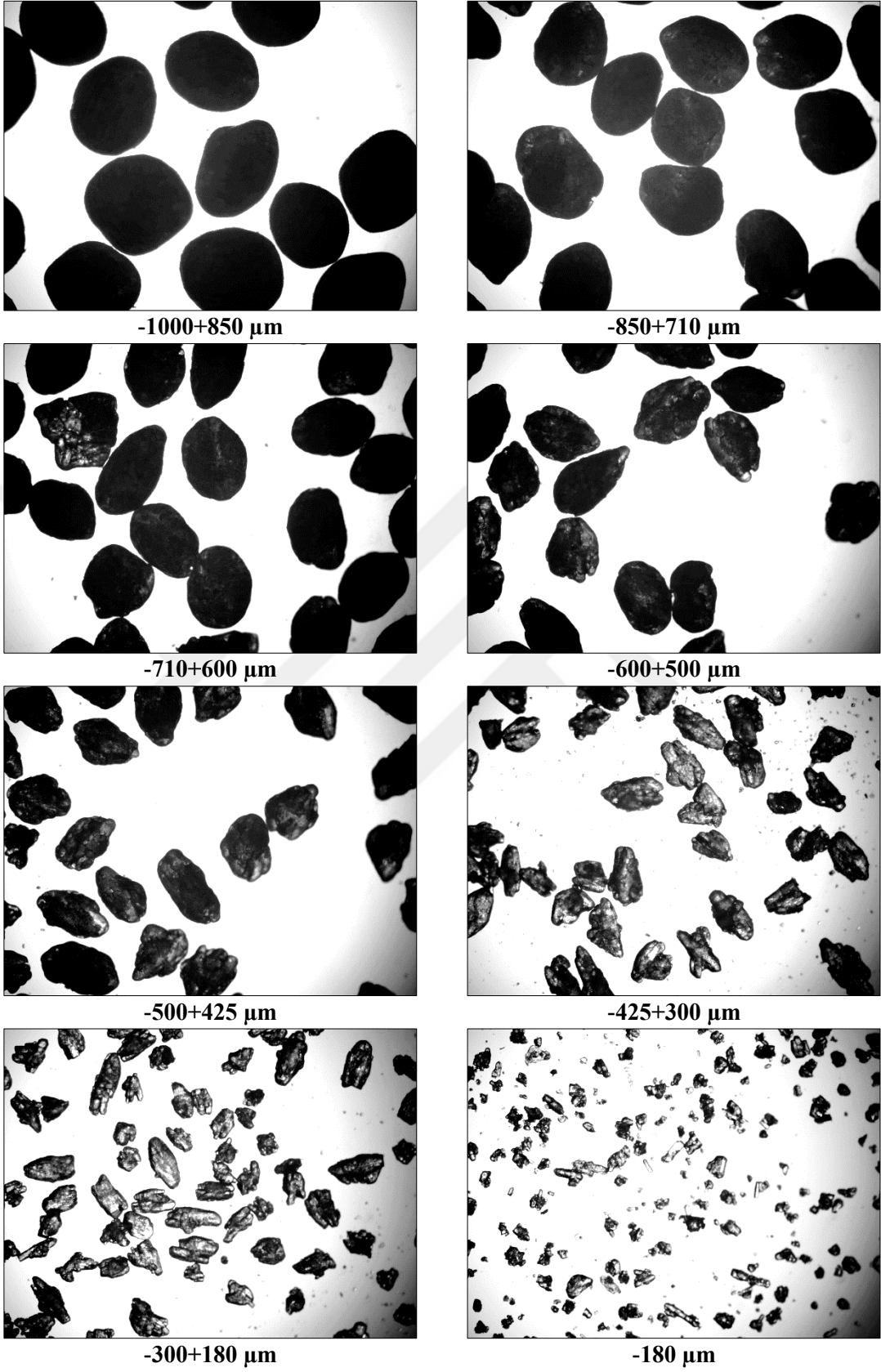


-180 µm

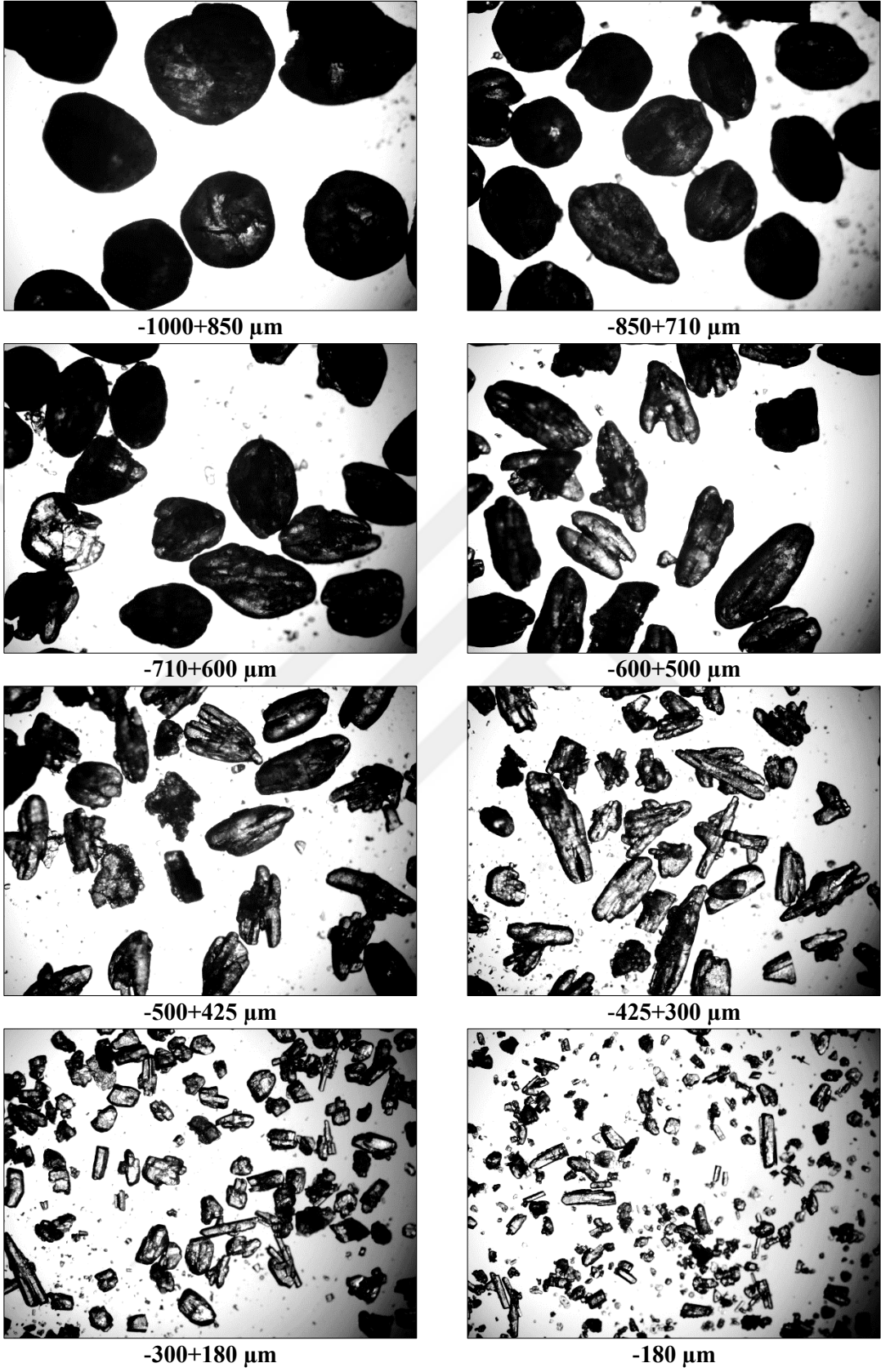
Şekil EK-1.16. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



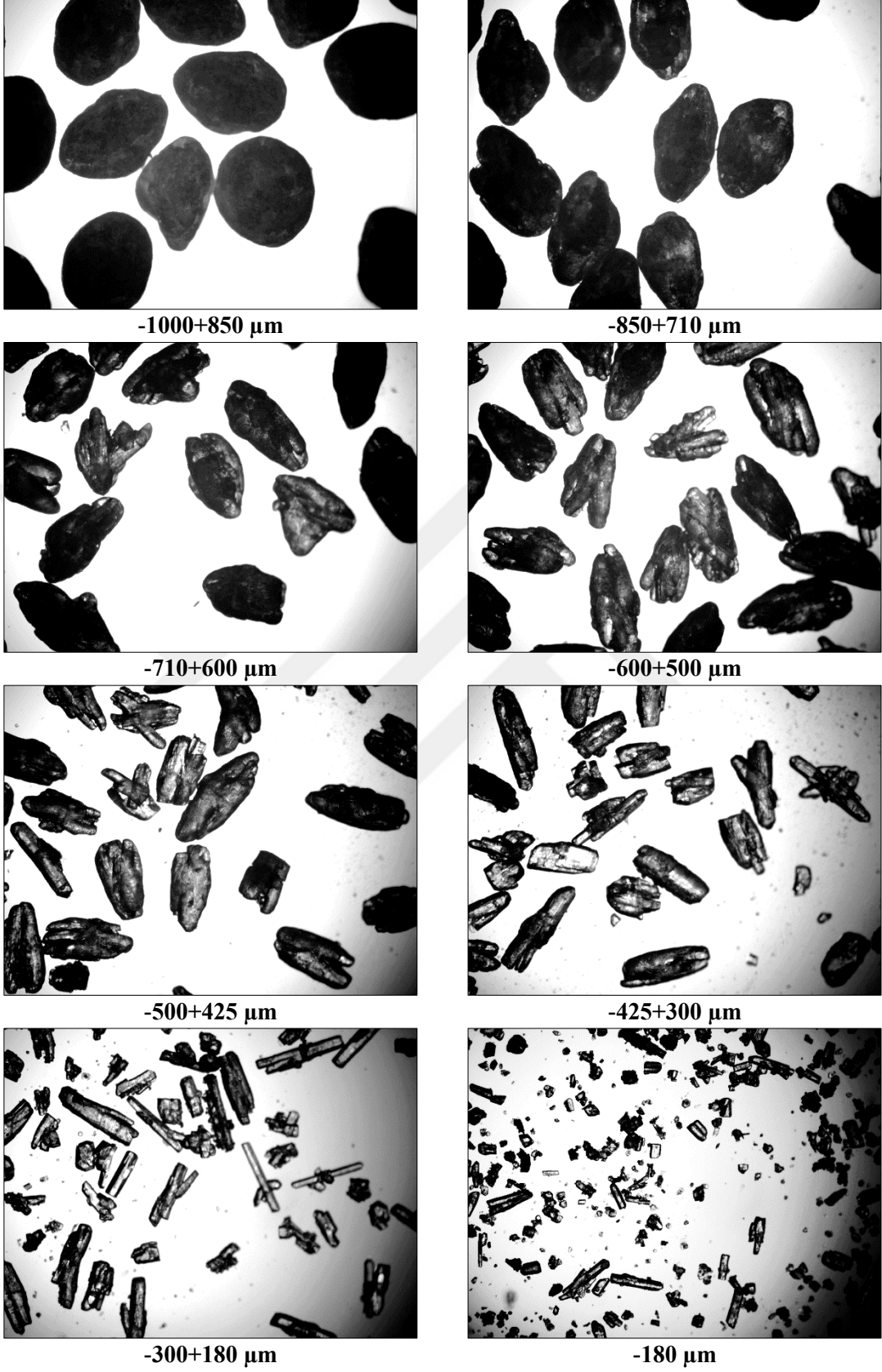
Şekil EK-1.17. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



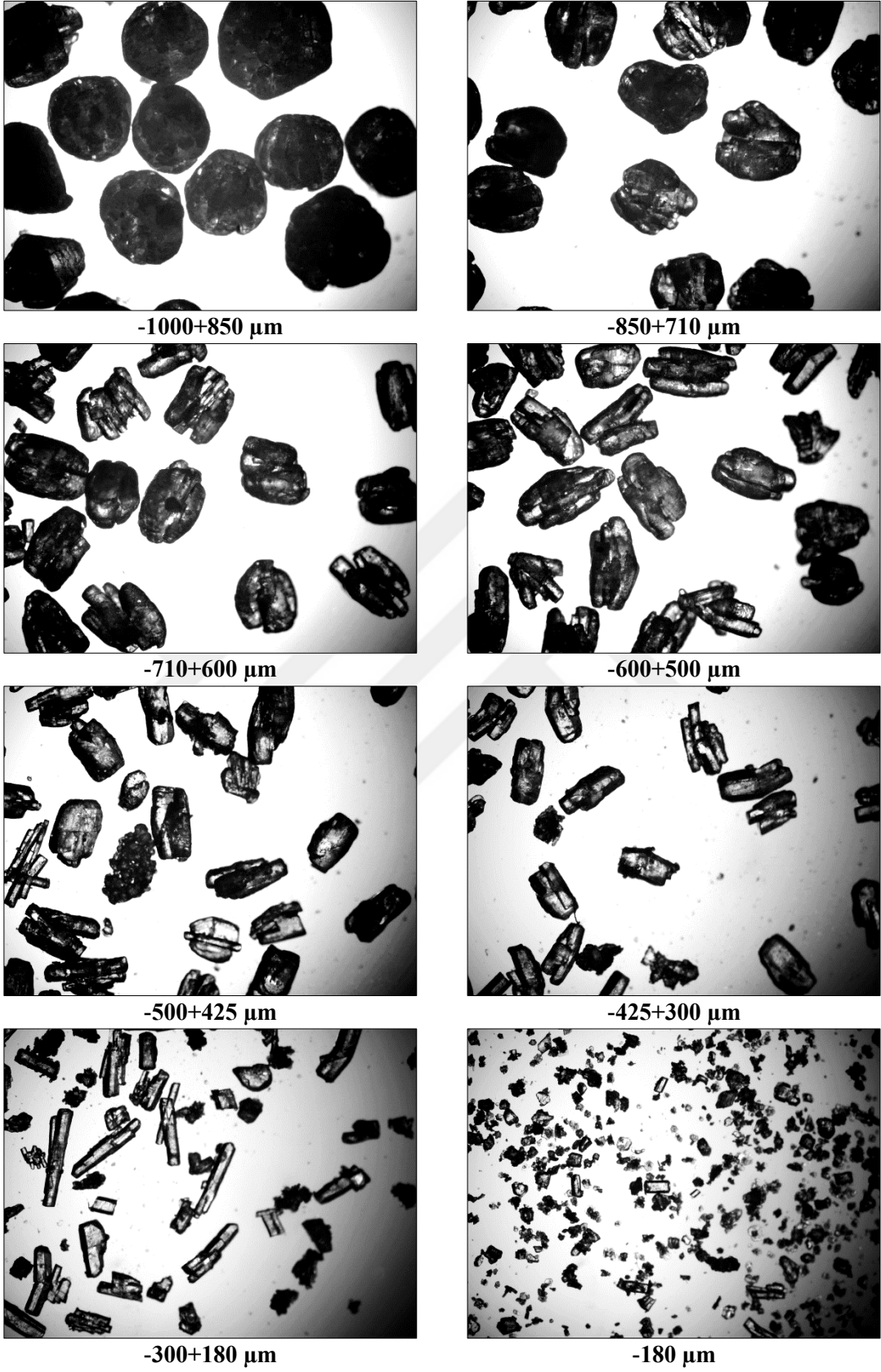
Şekil EK-1.18. CMSMPR tipi kristalizörde, 2.5 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



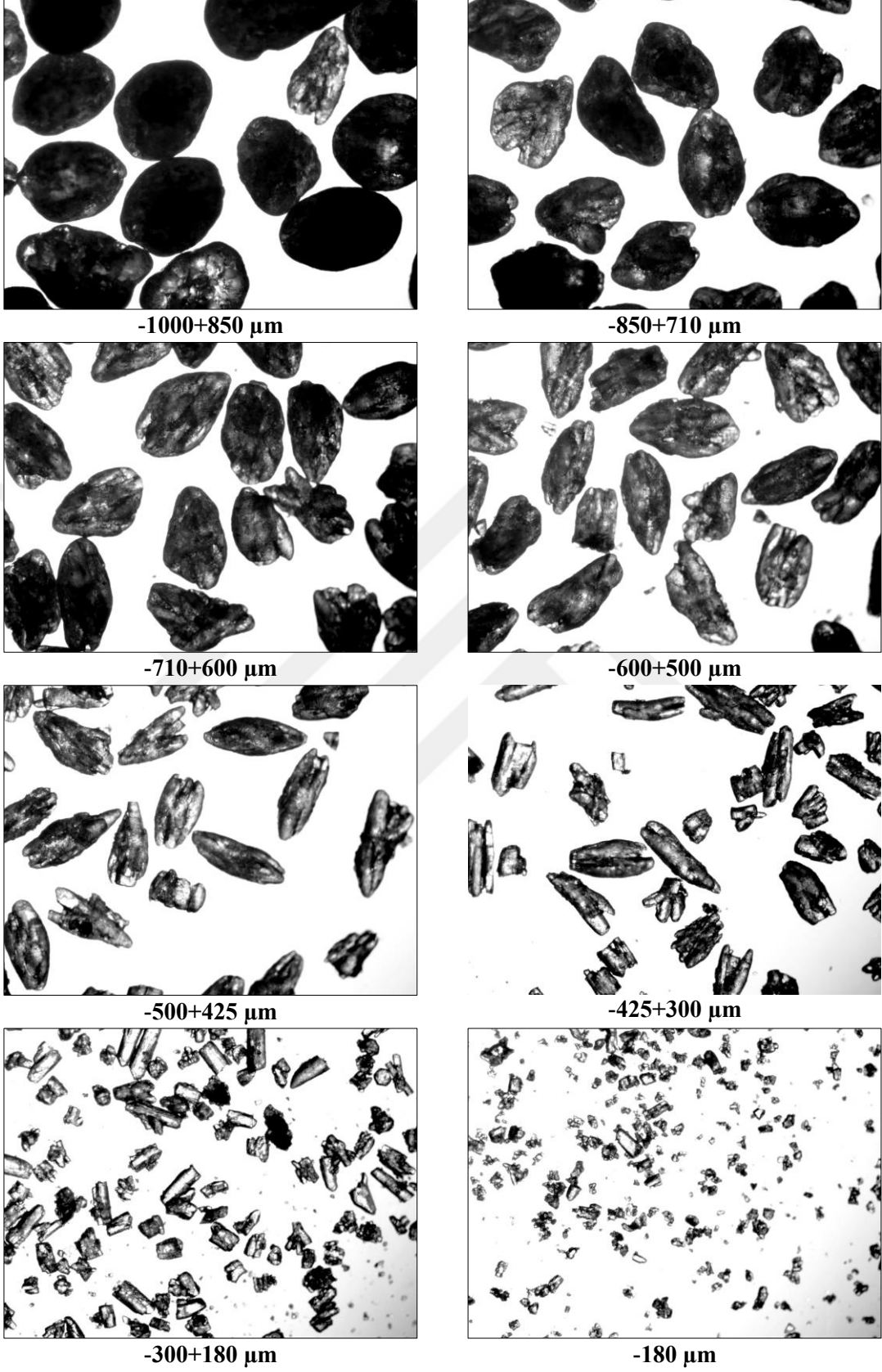
Şekil EK-1.19. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



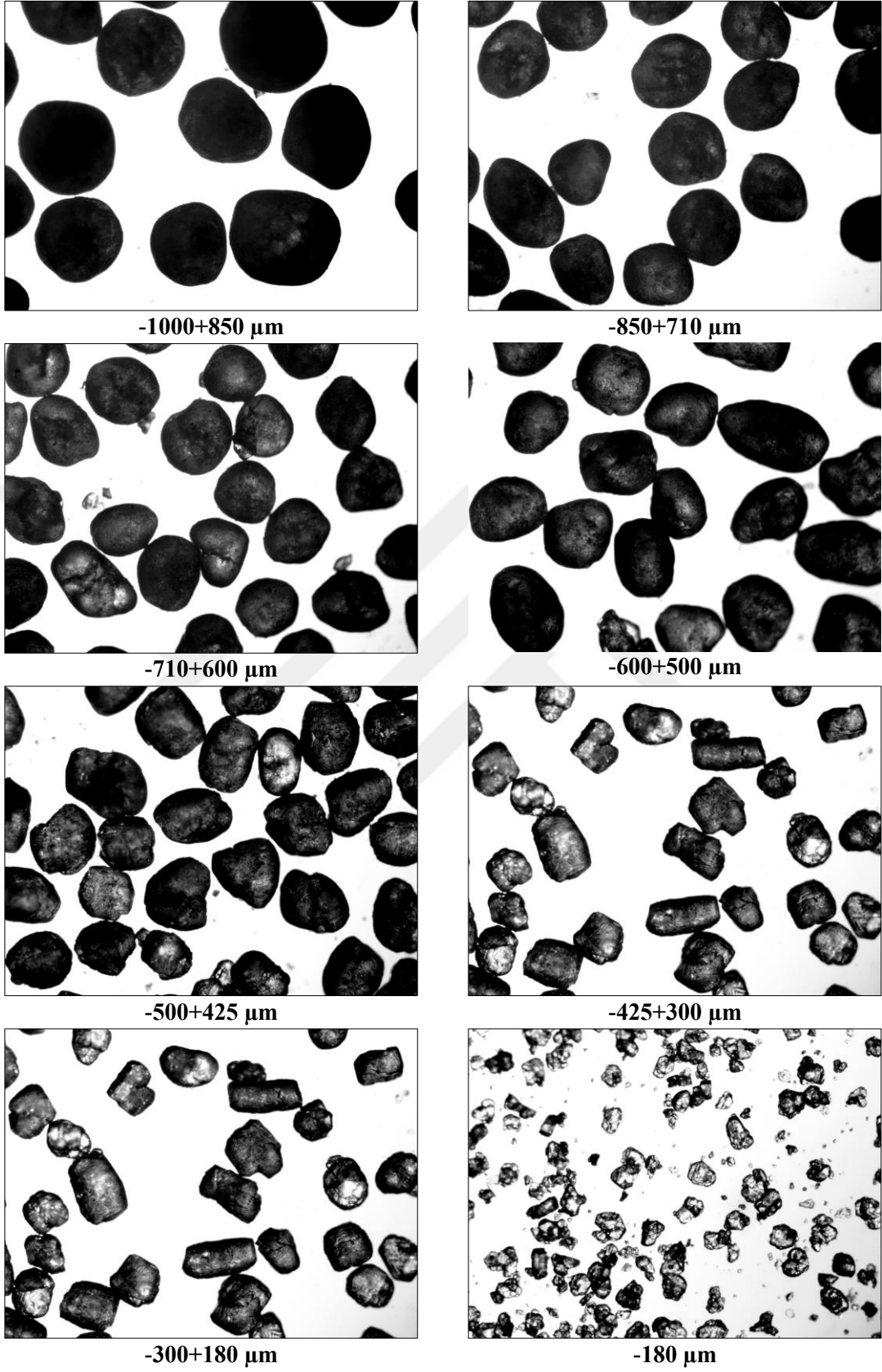
Şekil EK-1.20. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



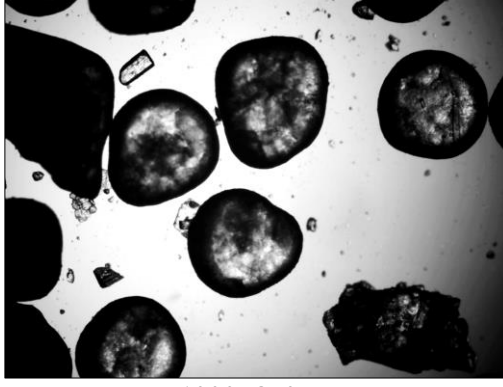
Şekil EK-1.21. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



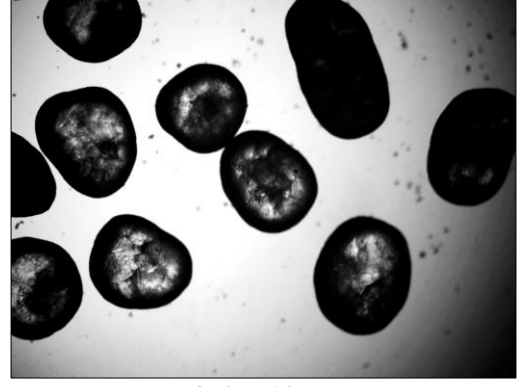
Şekil EK-1.22. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



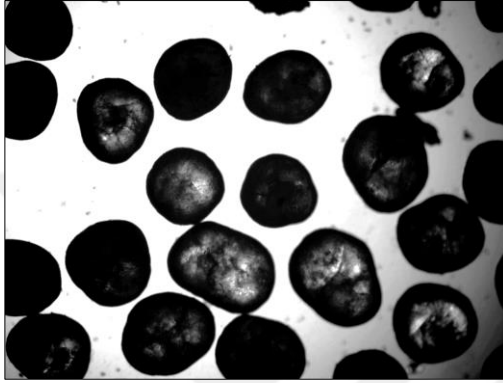
Şekil EK-1.23. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



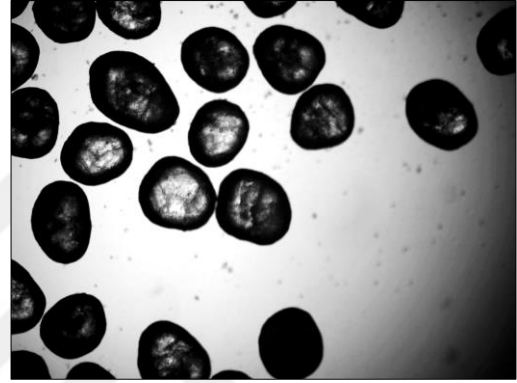
-1000+850 µm



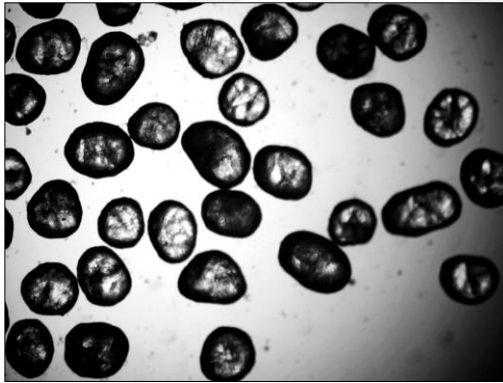
-850+710 µm



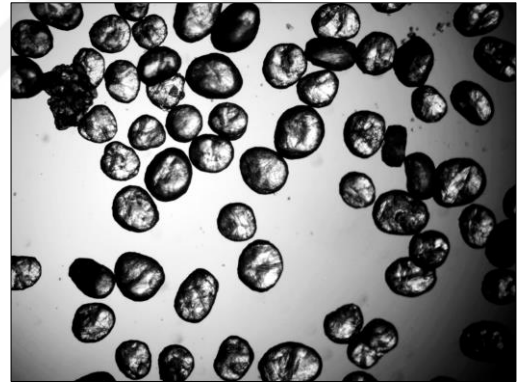
-710+600 µm



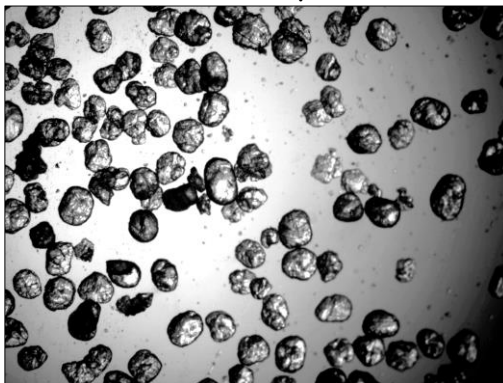
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+300 µm

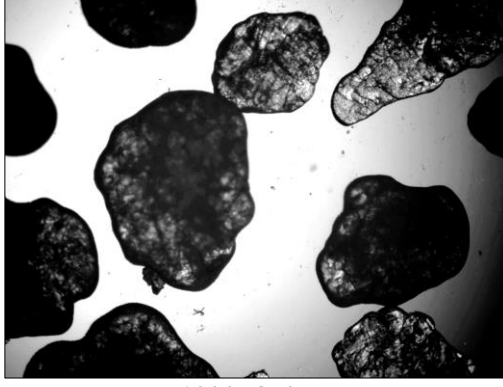


-300+180 µm

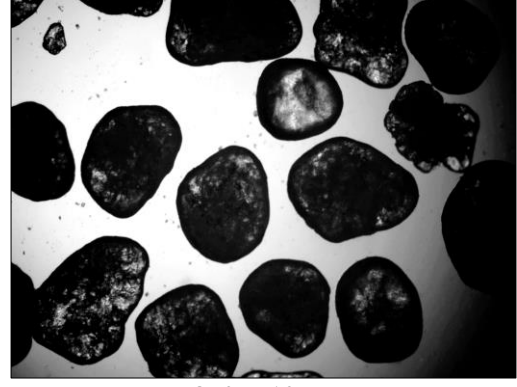


-180 µm

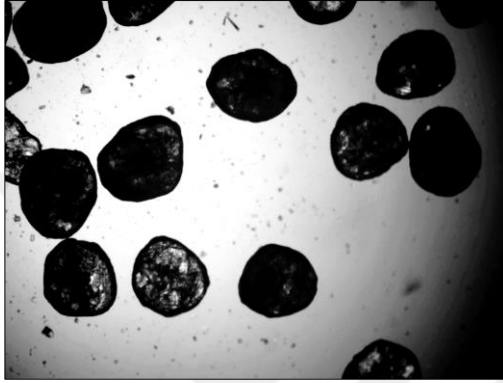
Şekil EK-1.24. CMSMPR tipi kristalizörde, 50 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



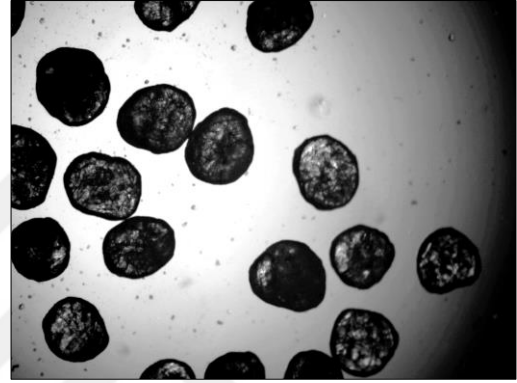
-1000+850 µm



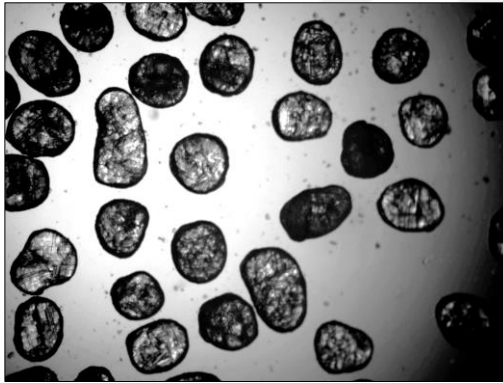
-850+710 µm



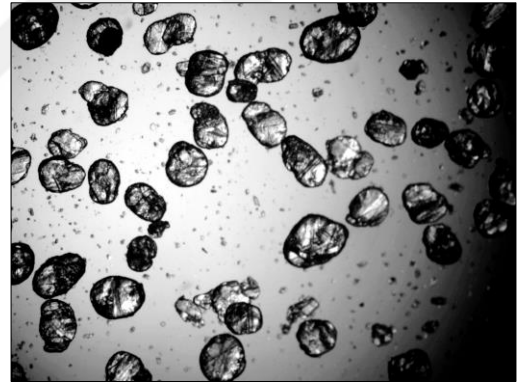
-710+600 µm



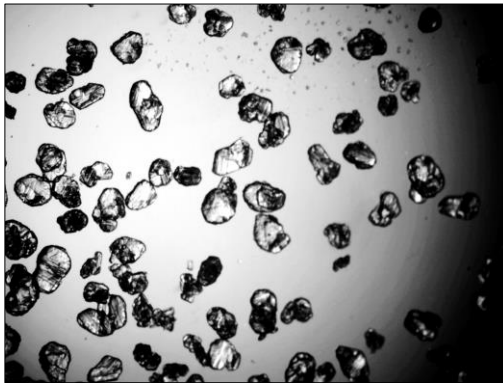
-600+500 µm



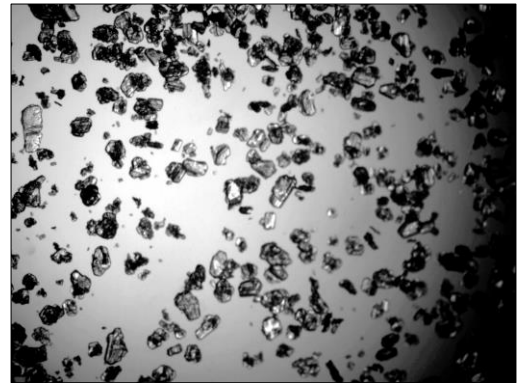
-500+425 µm



-425+300 µm

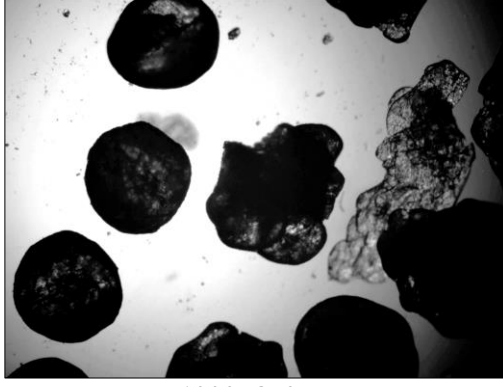


-300+180 µm

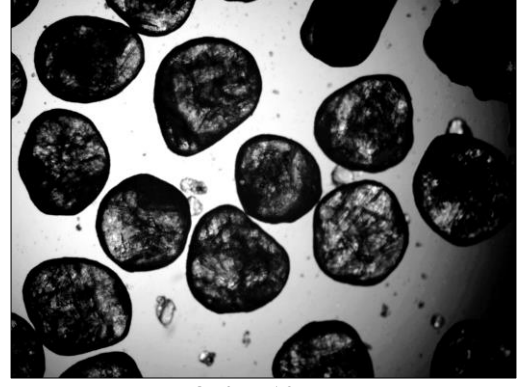


-180 µm

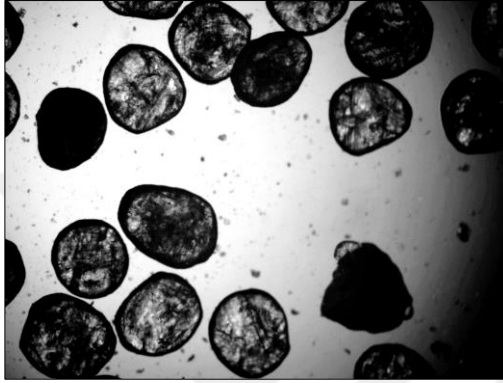
Şekil EK-1.25. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



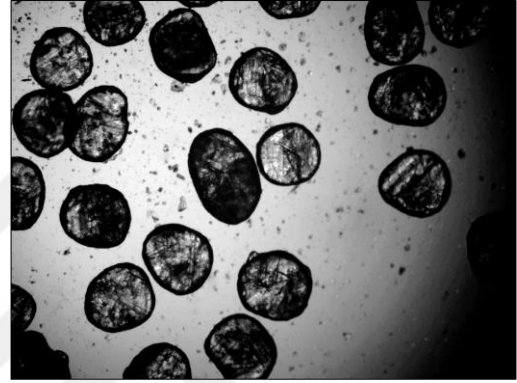
-1000+850 µm



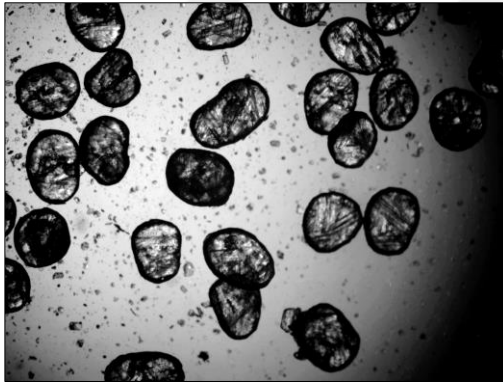
-850+710 µm



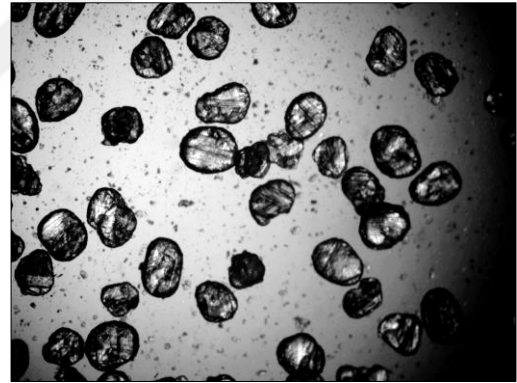
-710+600 µm



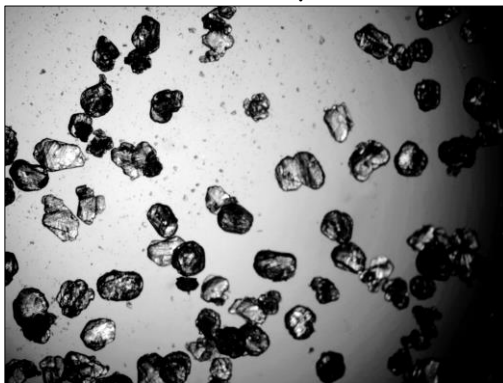
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+300 µm



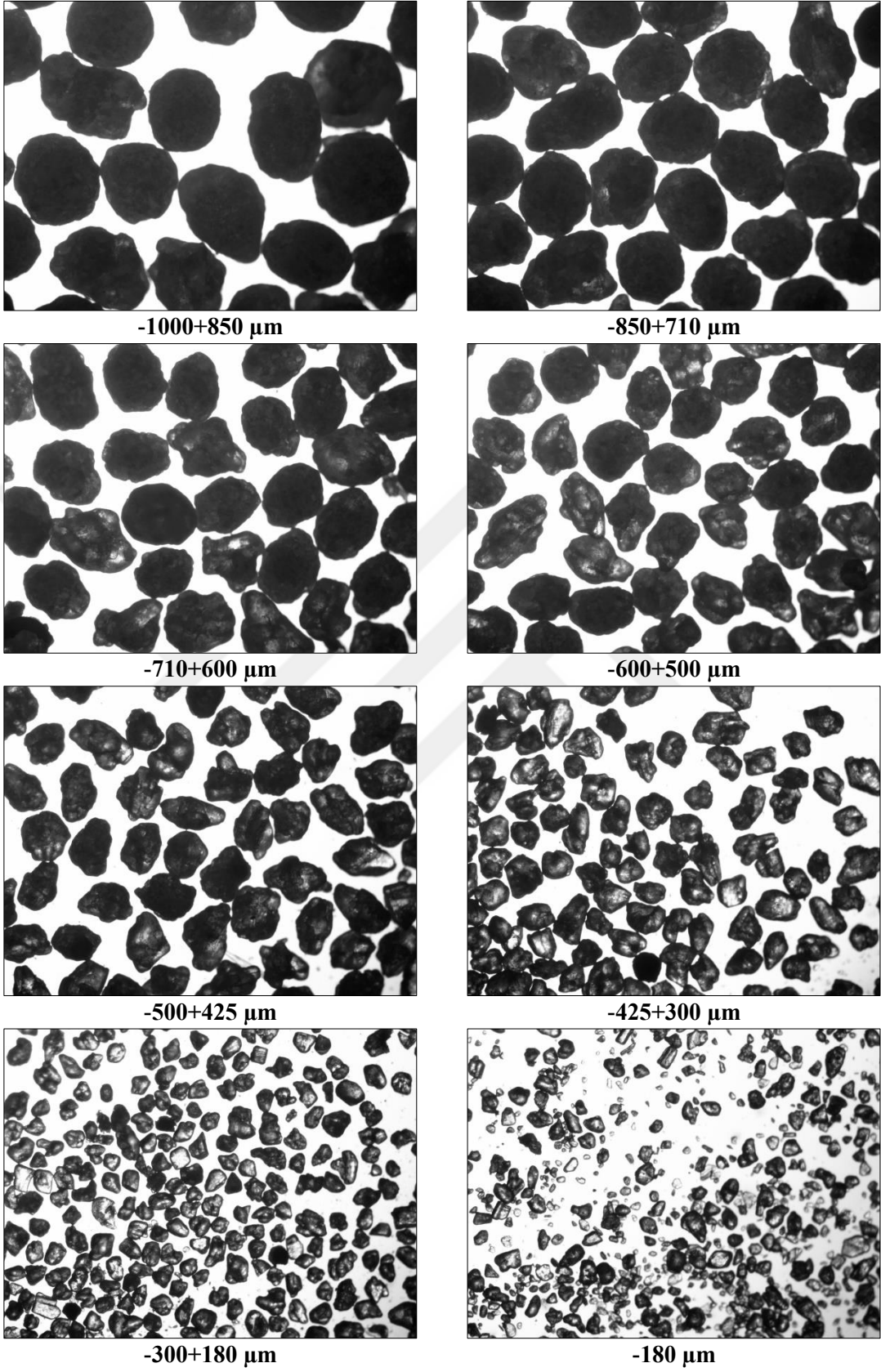
-300+180 µm



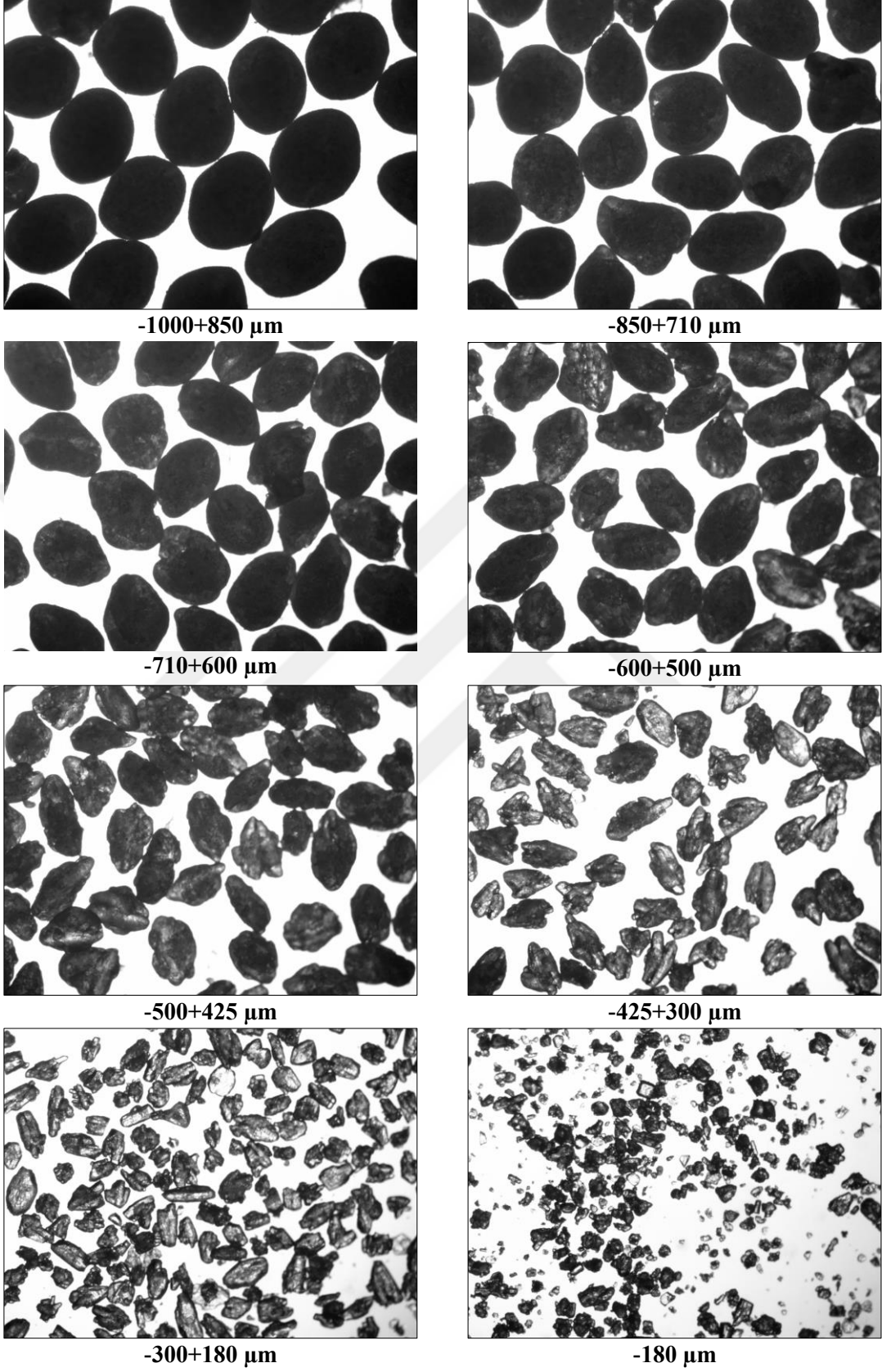
-180 µm

Şekil EK-1.26. CMSMPR tipi kristalizörde, 200 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

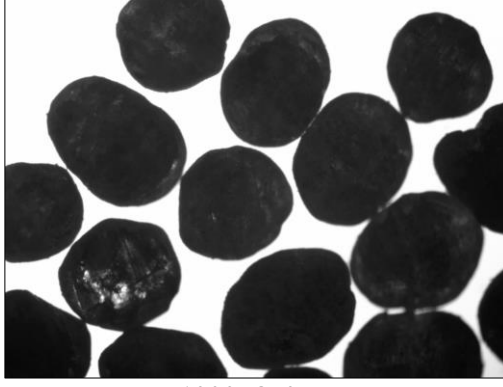
EK-2 Eti Maden bünyesinde bulunan Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen öğütülmüş kolemanit cevherinden sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda fabrika koşulları kullanılarak üretilen borik asitin CMSMPR sisteminde yürütülen kristalizasyon prosesi sonucu, saf ortamda ve NPAM, KM2, KM1 katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin mikroskop görüntüleri



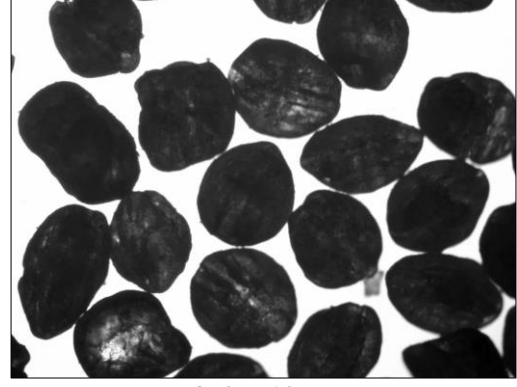
Şekil EK-2.1. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-2.2. CMSMPR tipi kristalizörde, 2.5 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



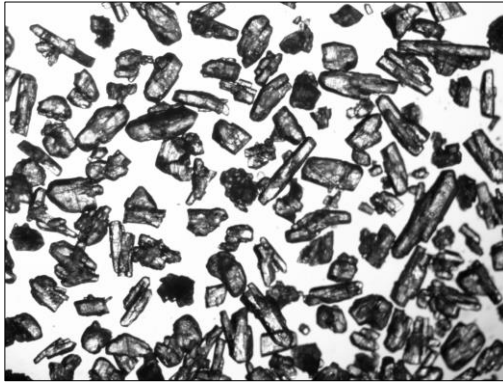
-600+500 µm



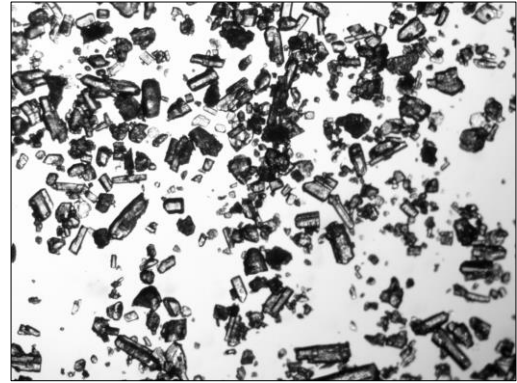
-500+425 µm



-425+300 µm

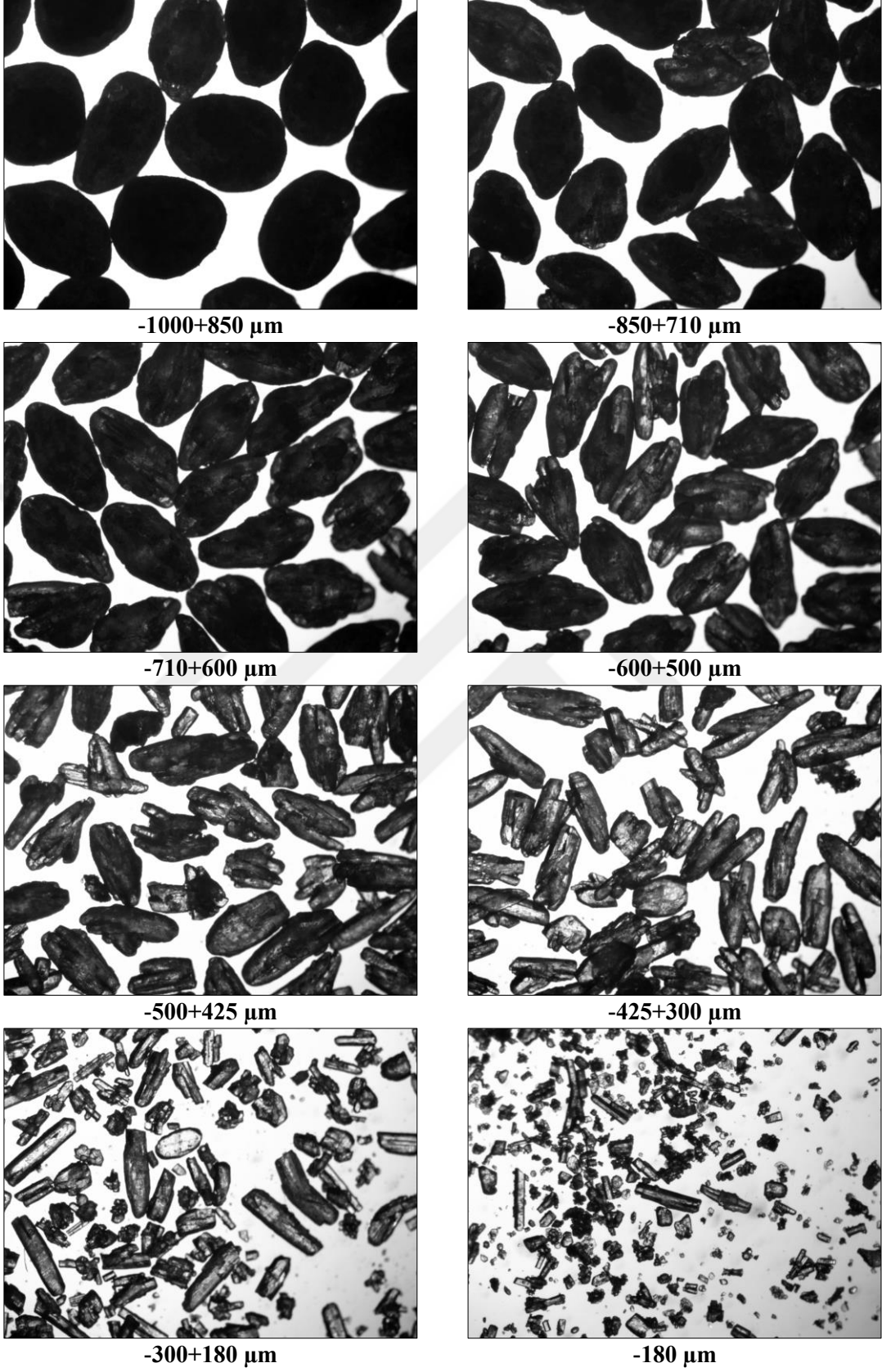


-300+180 µm

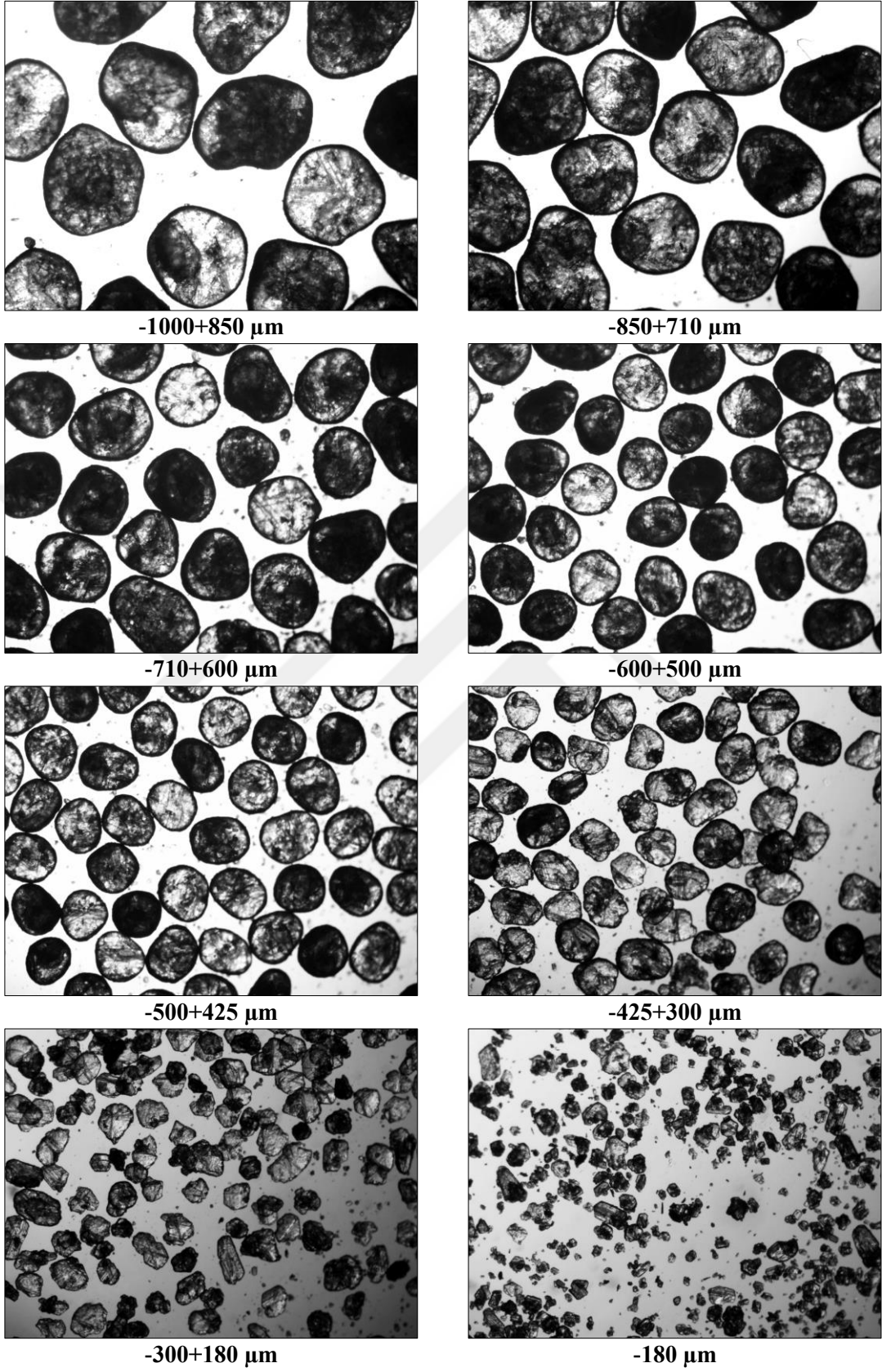


-180 µm

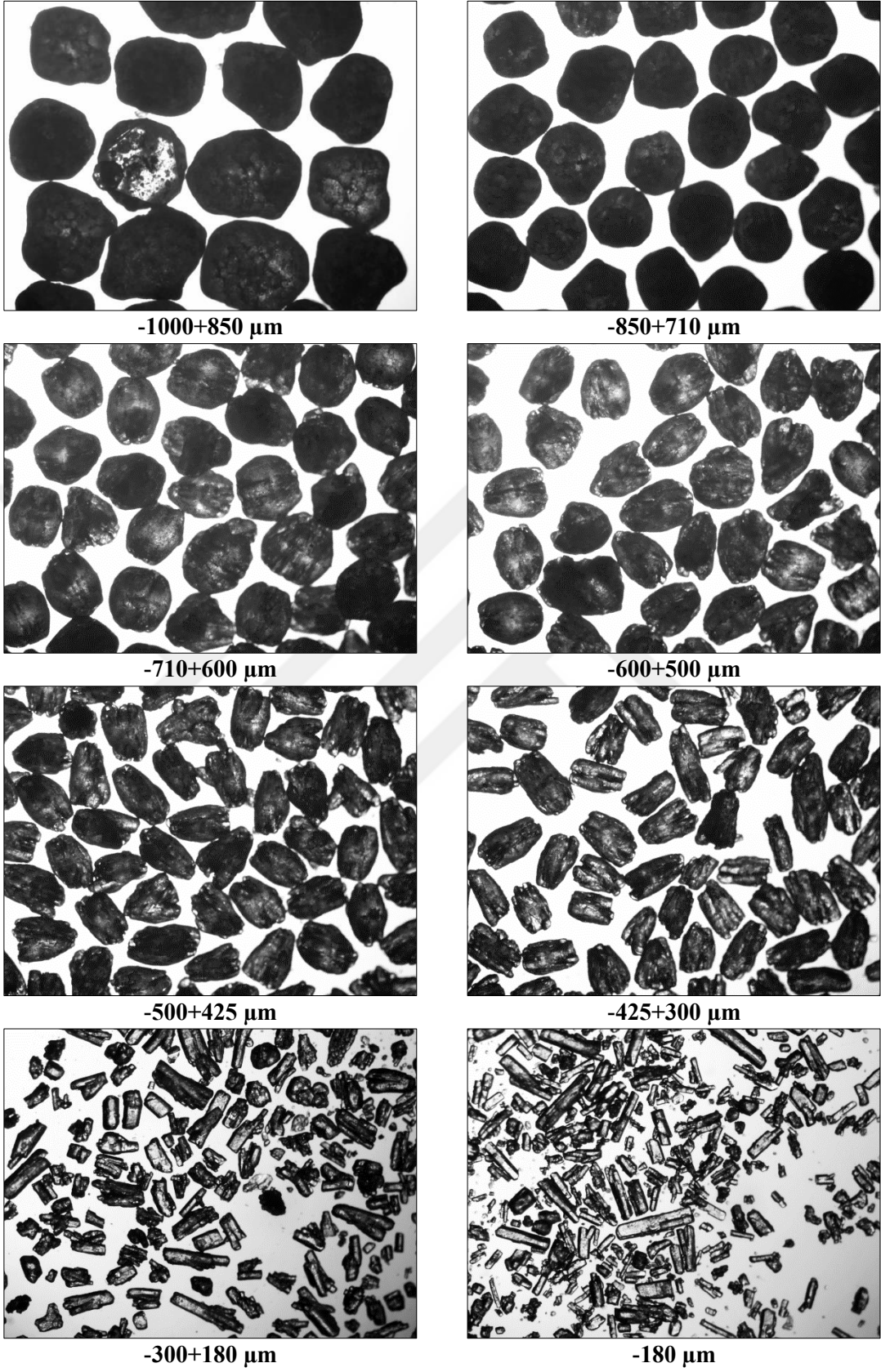
Şekil EK-2.3. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



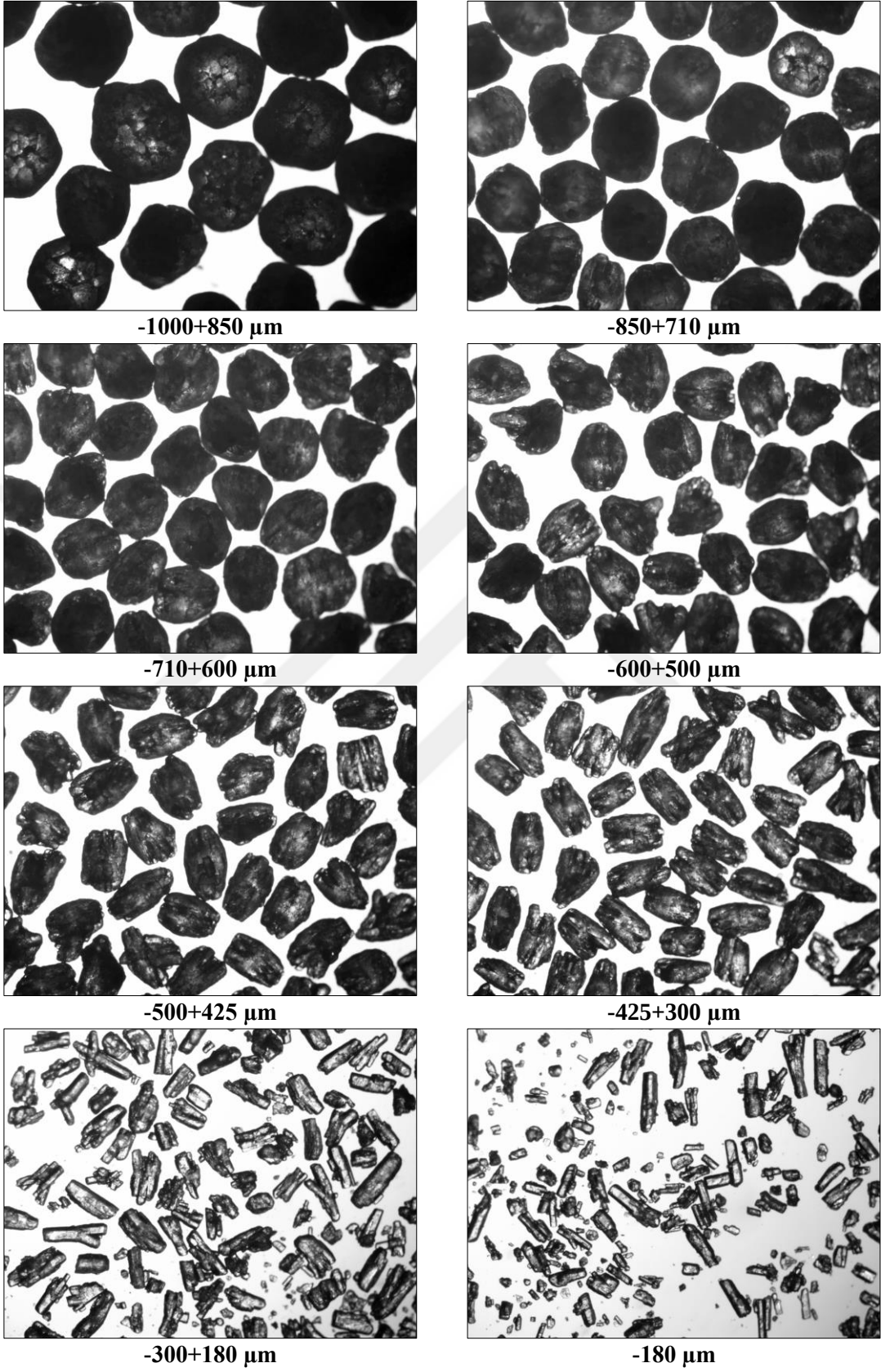
Şekil EK-2.4. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



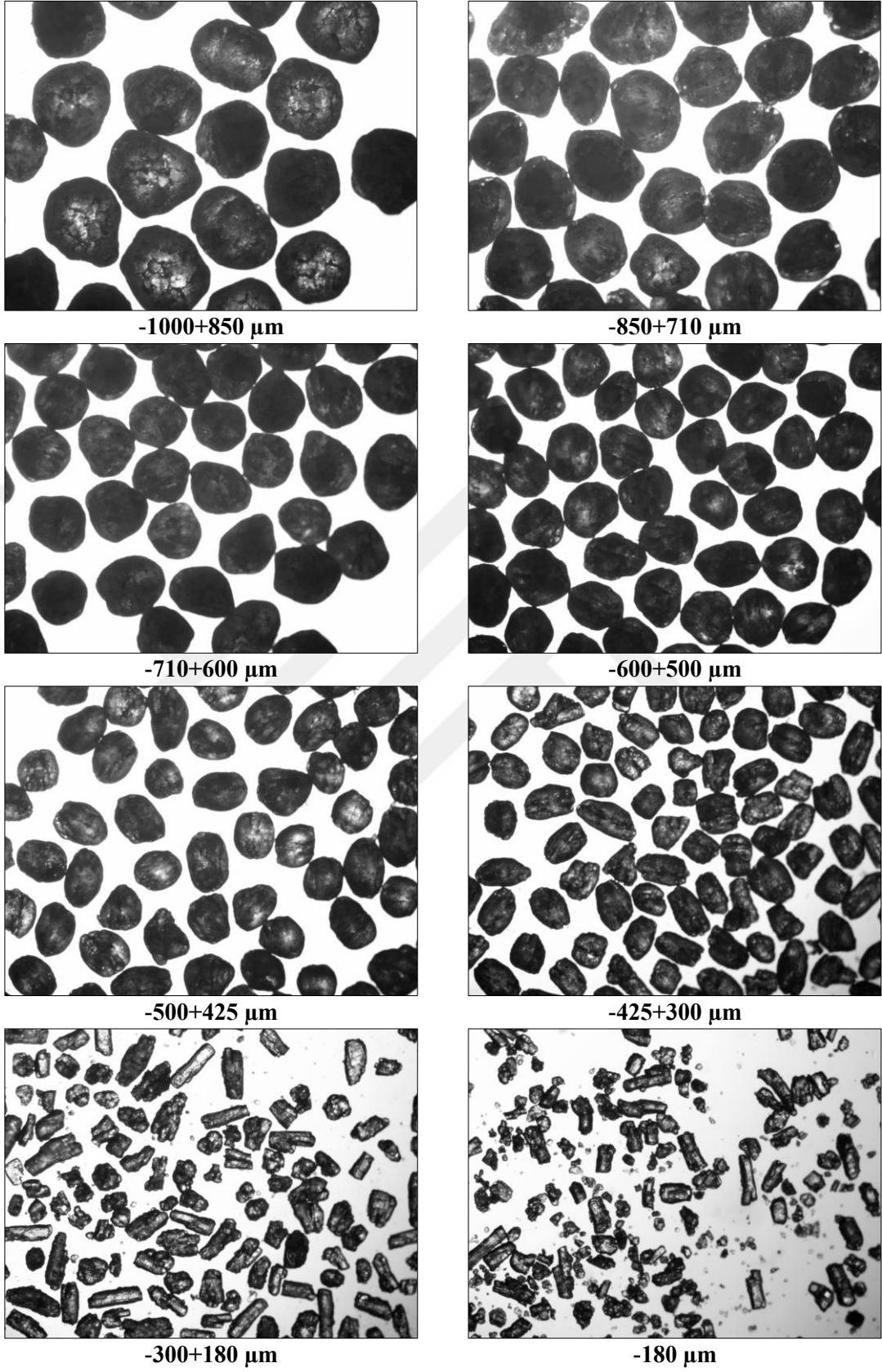
Şekil EK-2.5. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm NPAM (+50 ppm KM1) katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



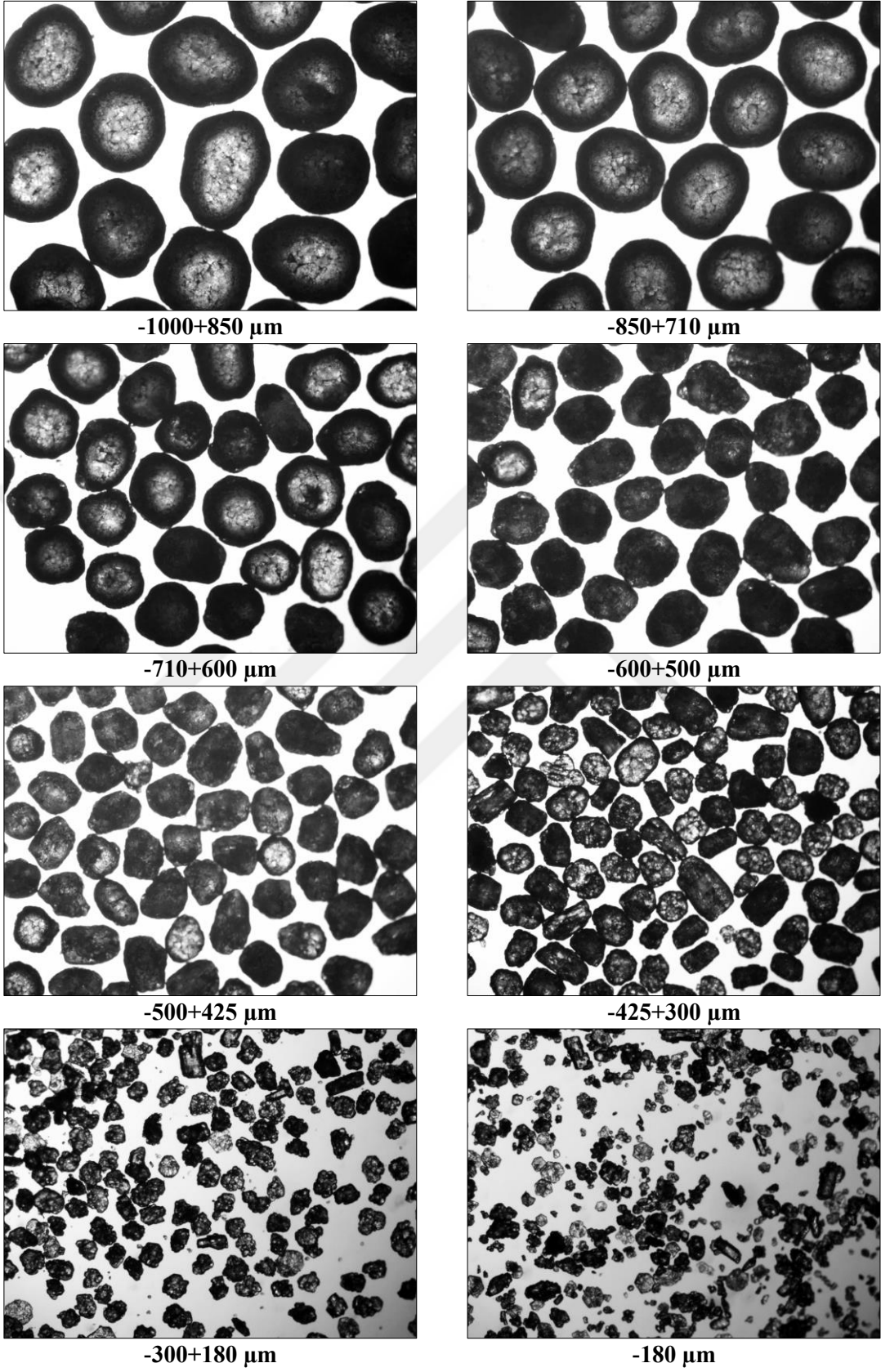
Şekil EK-2.6. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



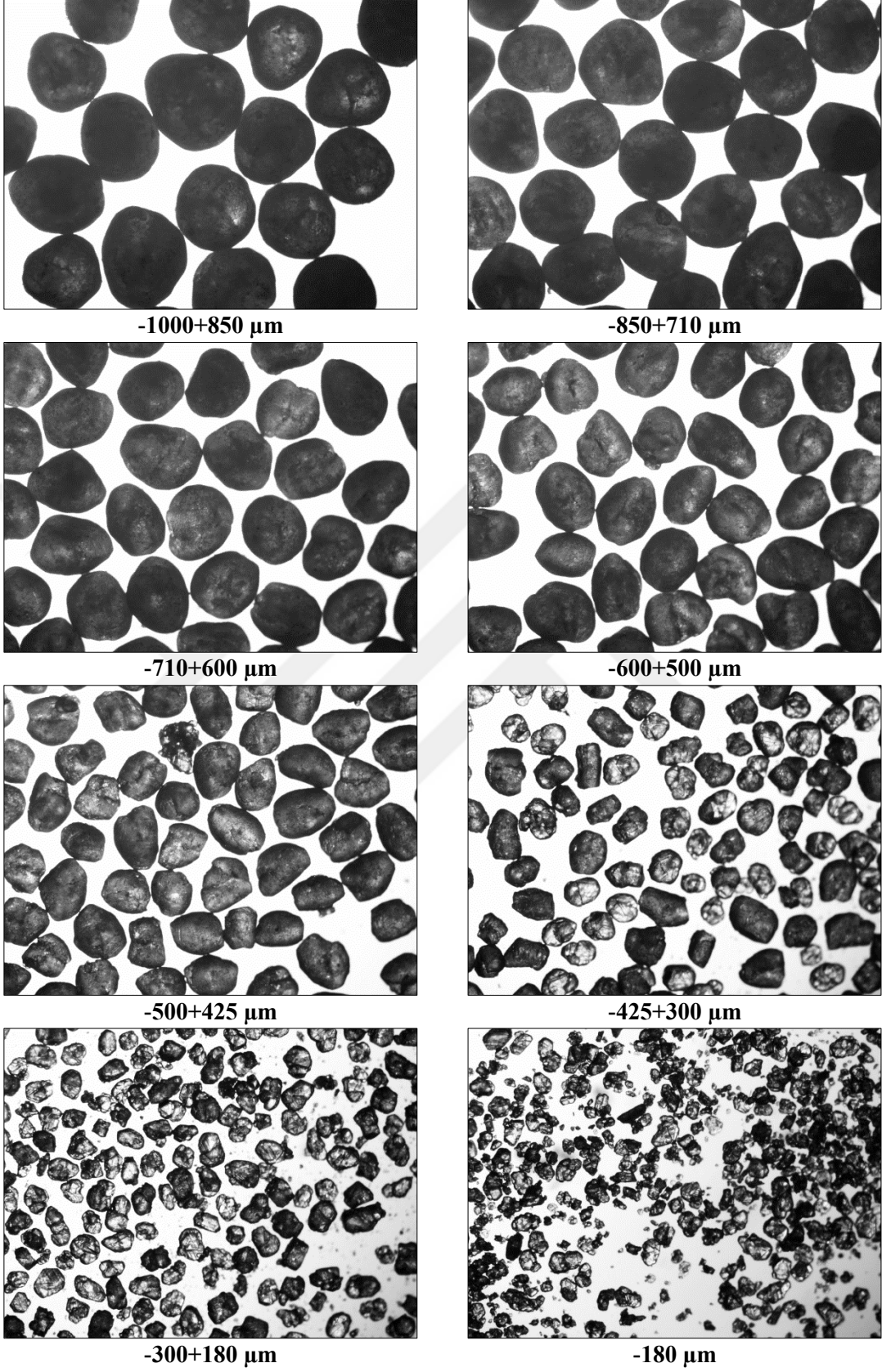
Şekil EK-2.7. CMSMPR tipi kristalizörde, 50 ppm KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



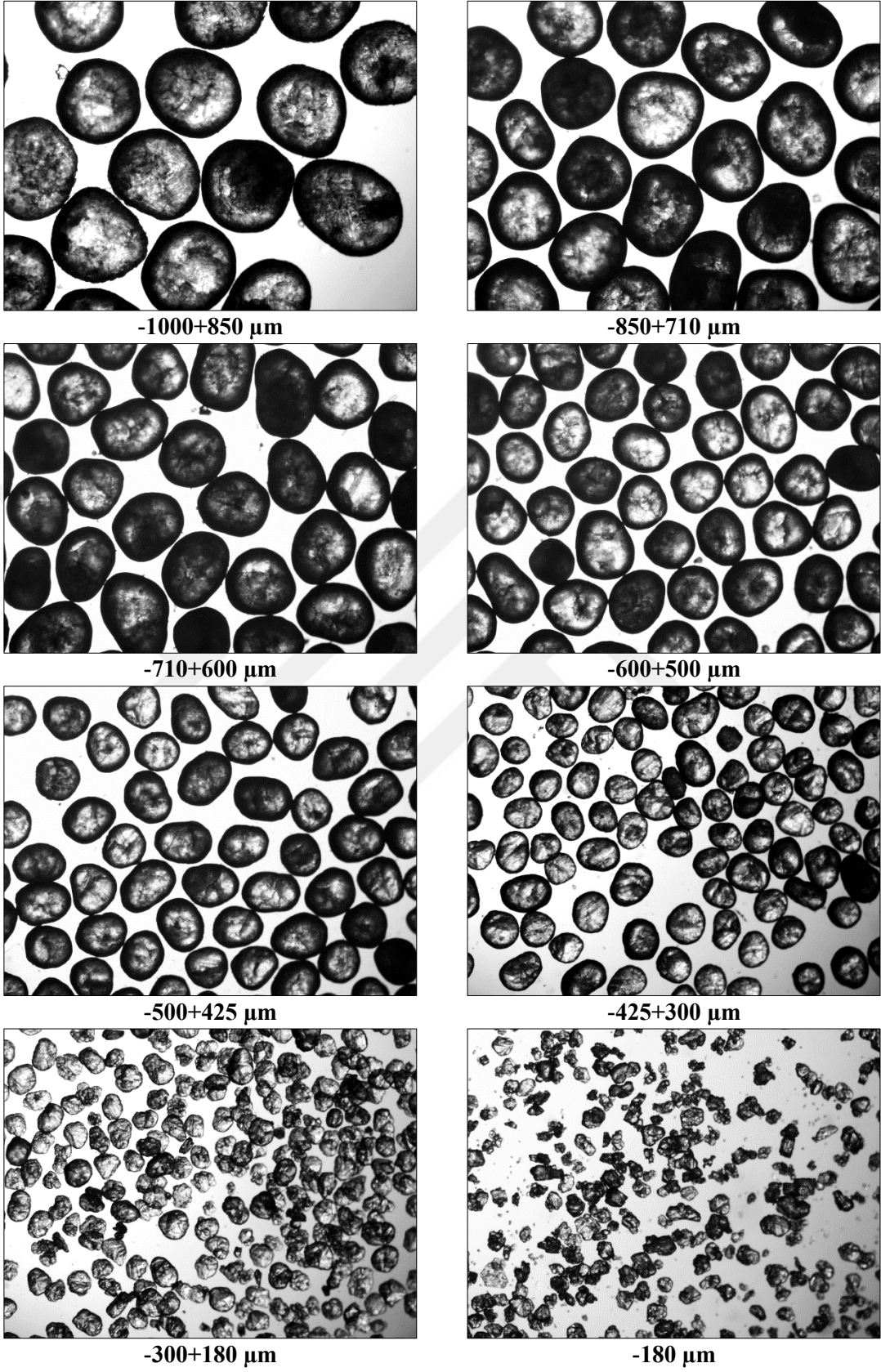
Şekil EK-2.8. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



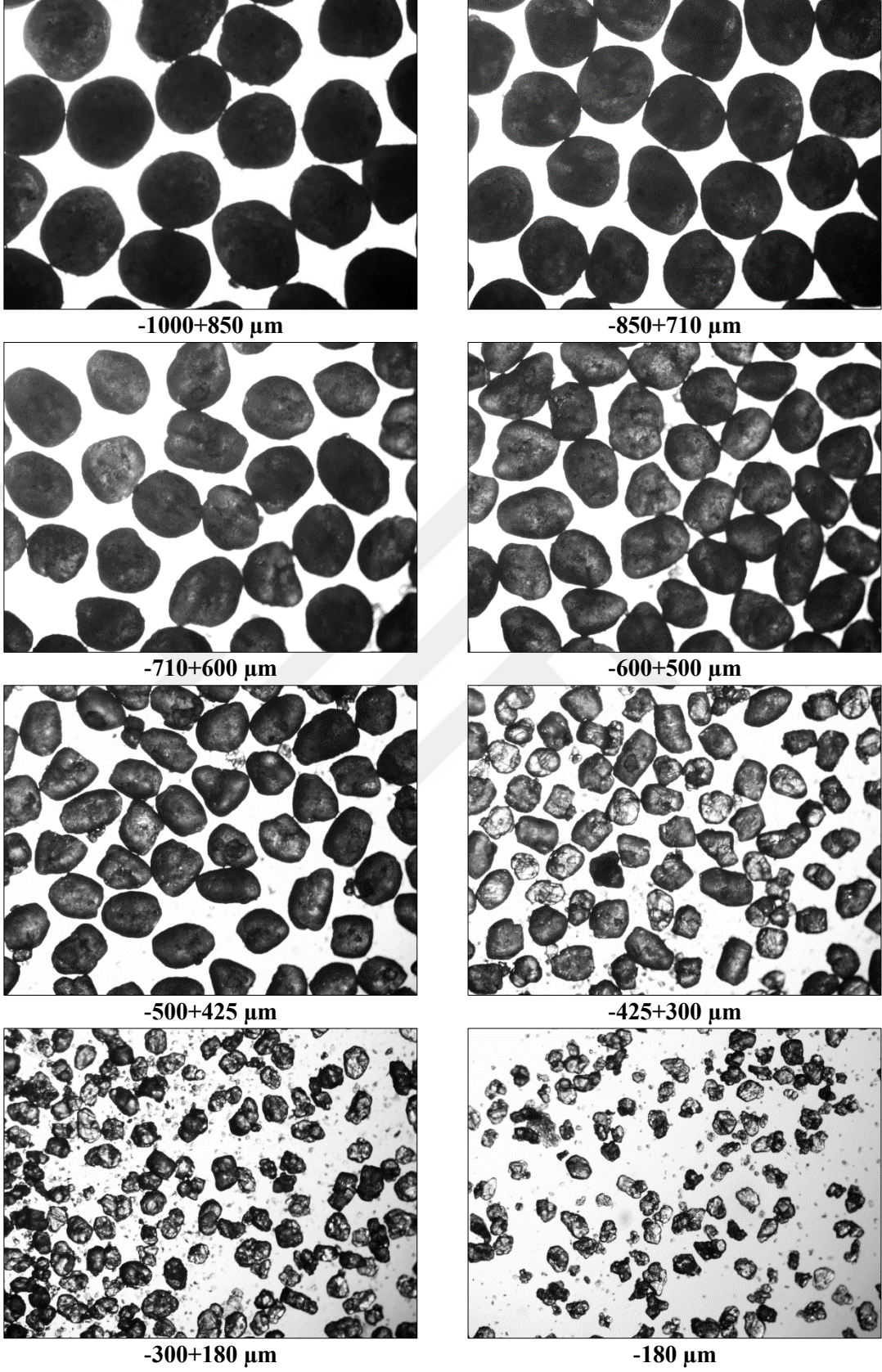
Şekil EK-2.9. CMSMPR tipi kristalizörde, 250 ppm KM2 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



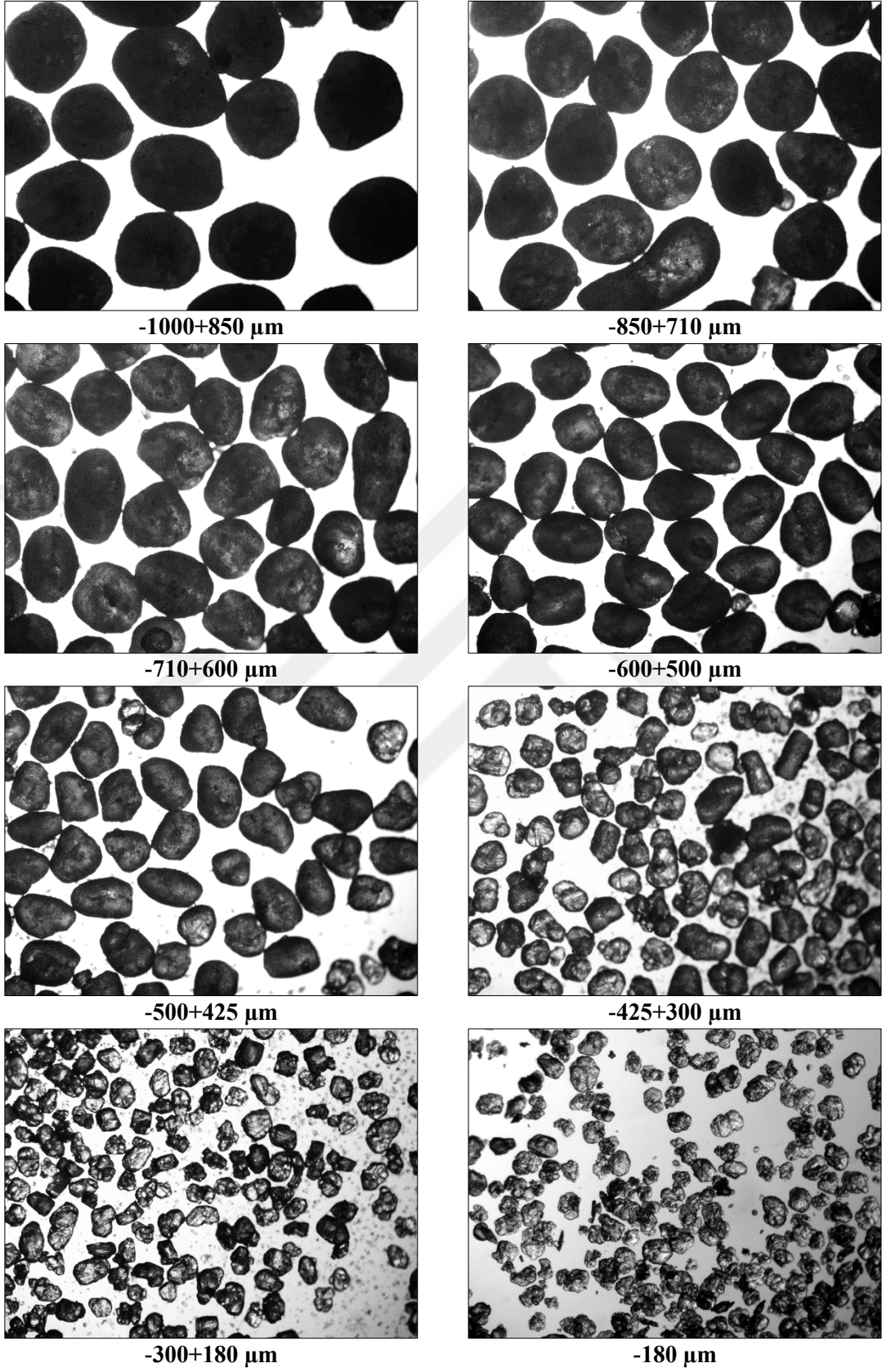
Şekil EK-2.10. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-2.11. CMSMPR tipi kristalizörde, 50 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3τ:180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

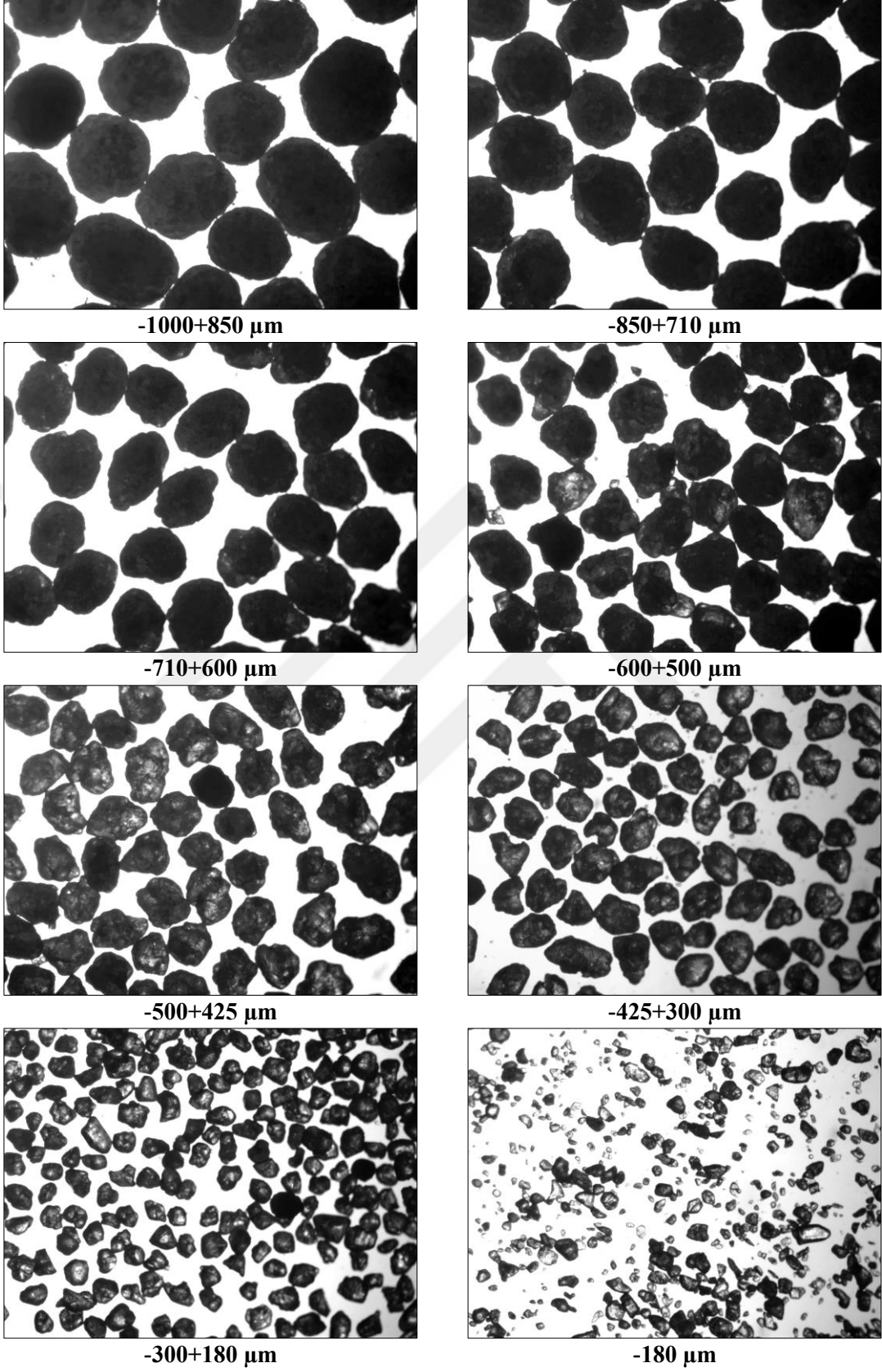


Şekil EK-2.12. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

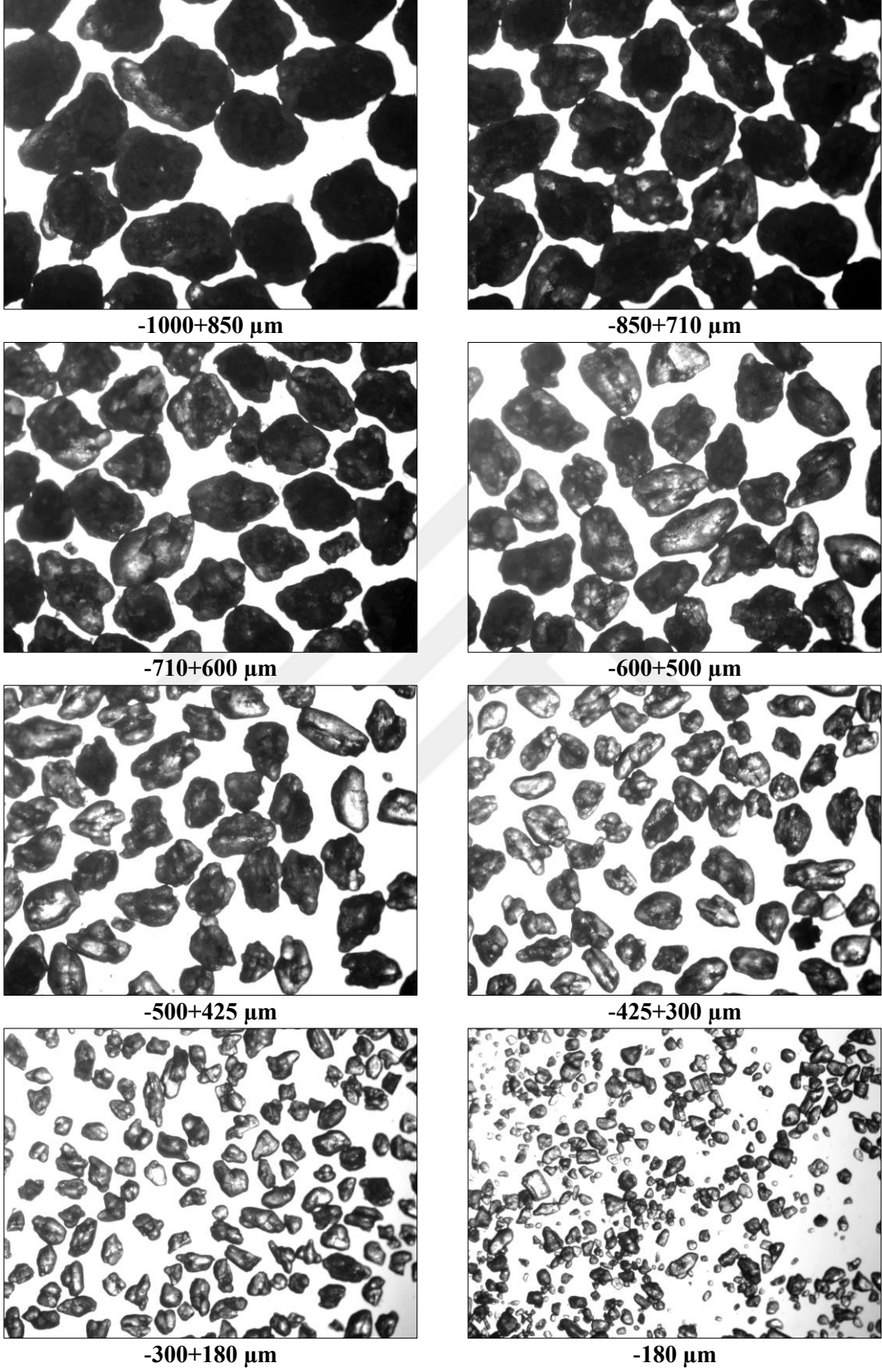


Şekil EK-2.13. CMSMPR tipi kristalizörde, 200 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-60°C, 250 rpm, 3 τ :180 dk, Q:80 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

EK-3 Eti Maden ve Rio Tinto tarafından üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri

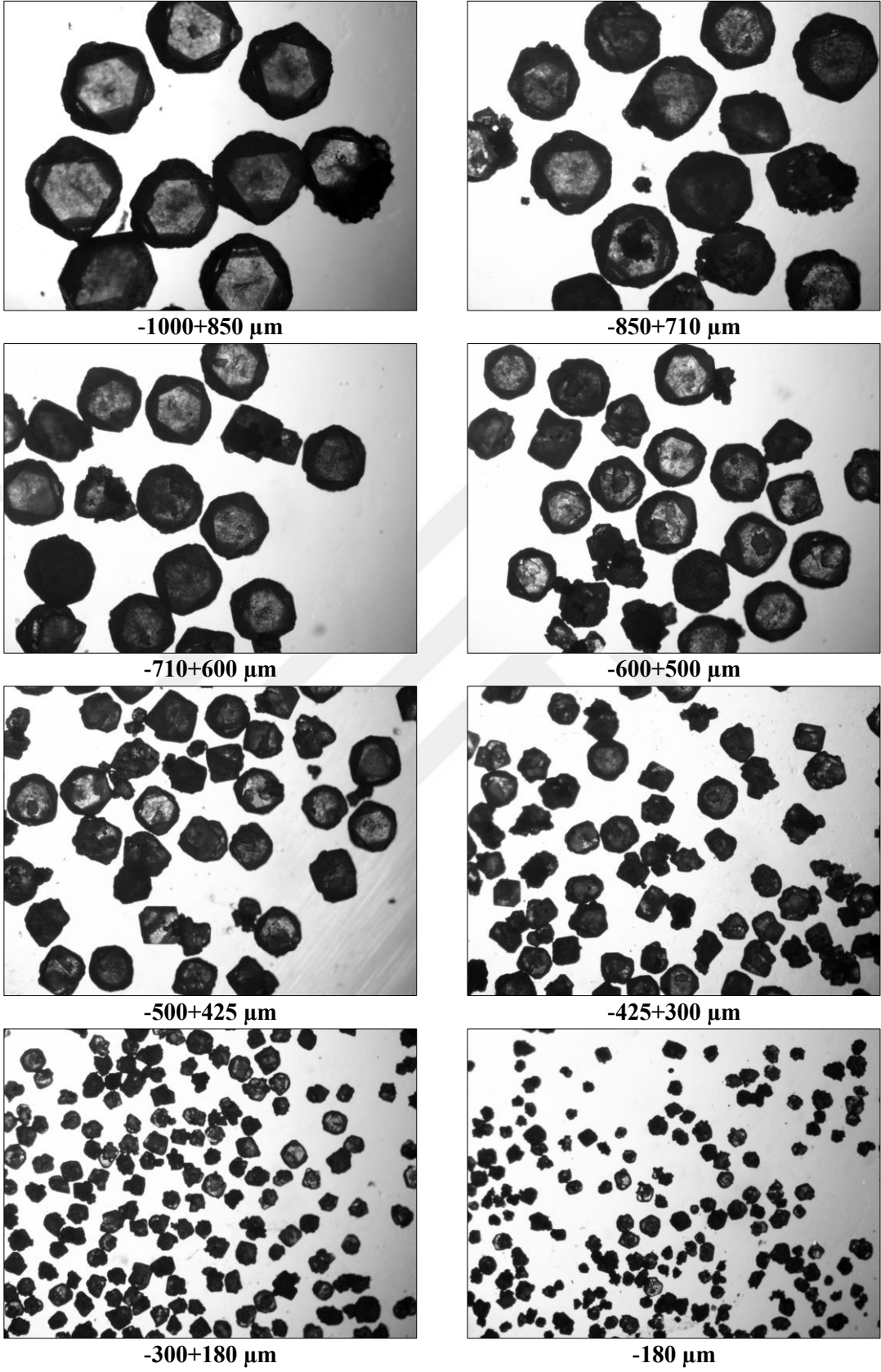


Şekil EK-3.1. Eti Maden tarafından üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri

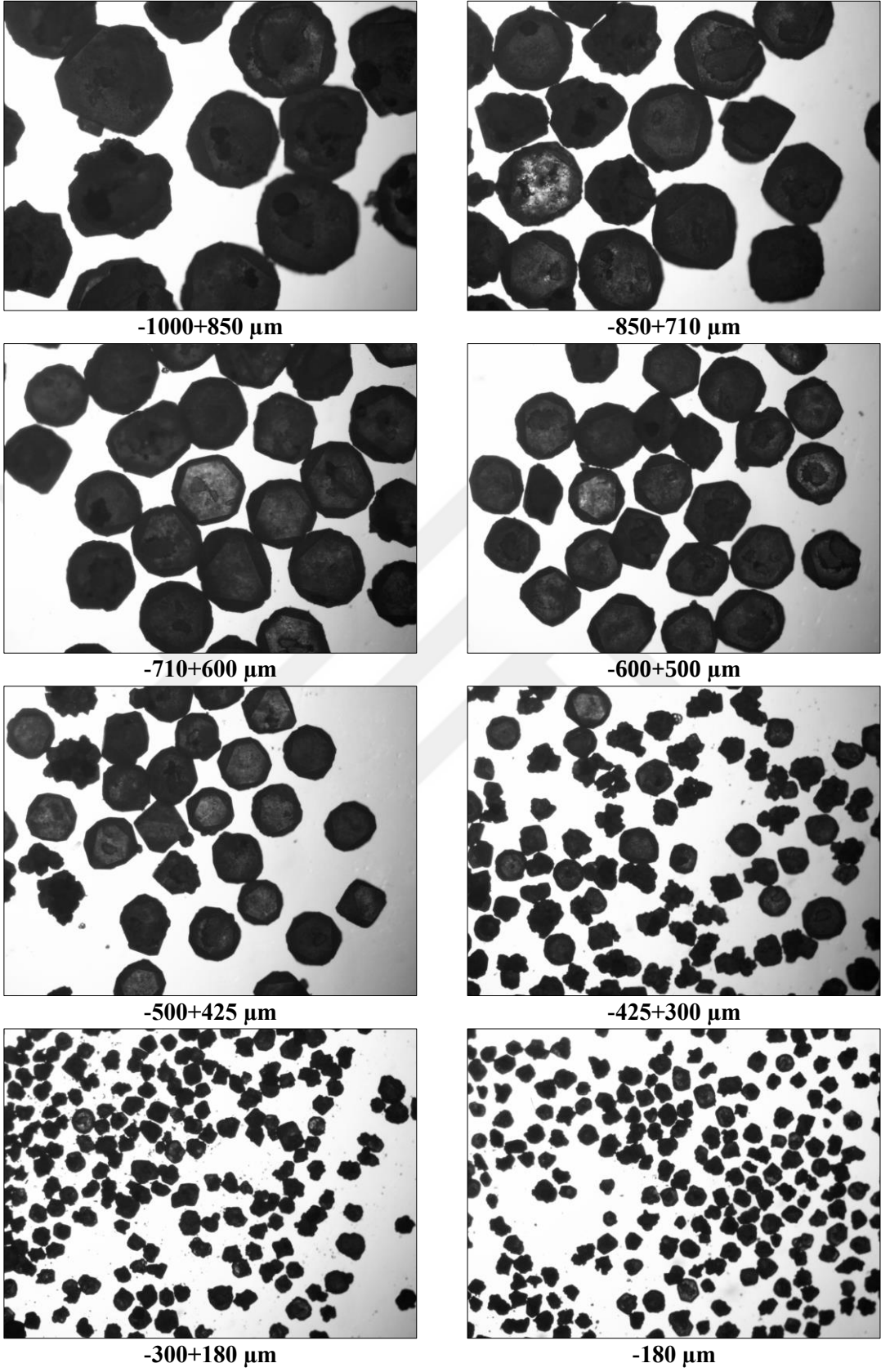


Şekil EK-3.2. Rio Tinto tarafından üretilen borik asit kristallerinin mikroskop görüntüleri

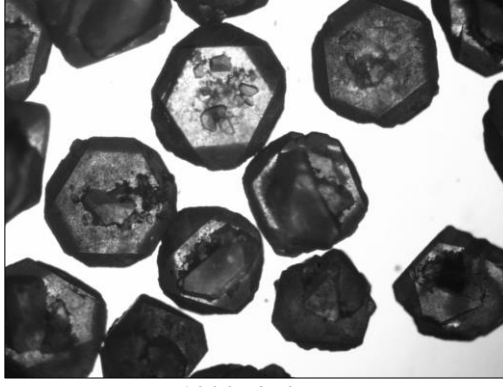
EK-4 Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde yürütülen kristalizasyon prosesi sonucu, saf ortamda ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 safsızlıkları, APAM, NPAM, PEO, KM1 katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin mikroskop görüntüleri



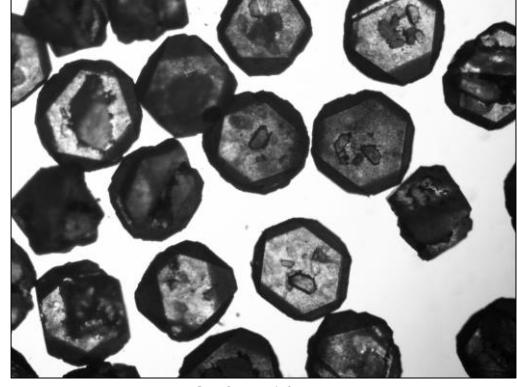
Şekil EK-4.1. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



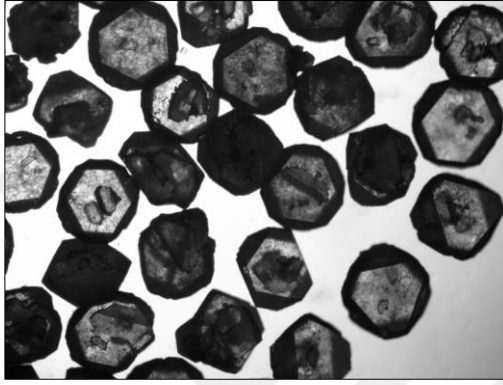
Şekil EK-4.2. CMSMPR tipi kristalizörde, 250 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



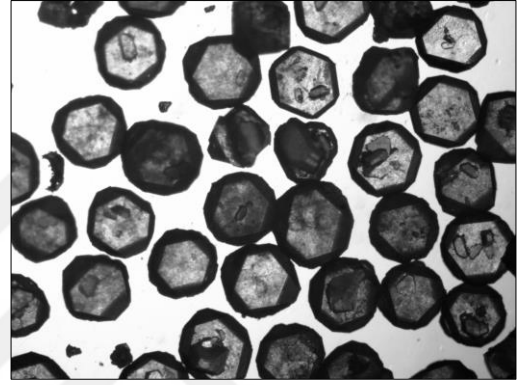
-1000+850 µm



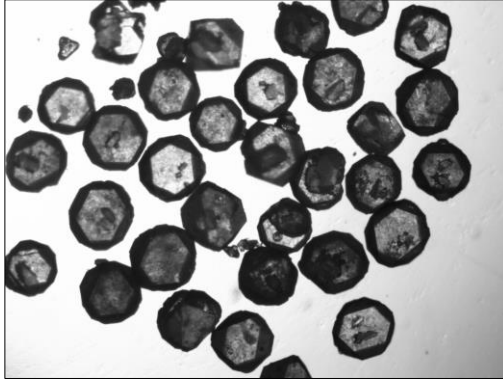
-850+710 µm



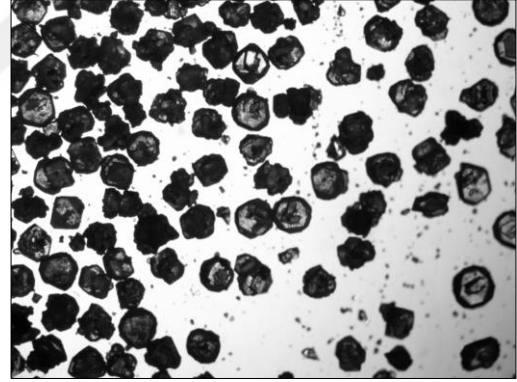
-710+600 µm



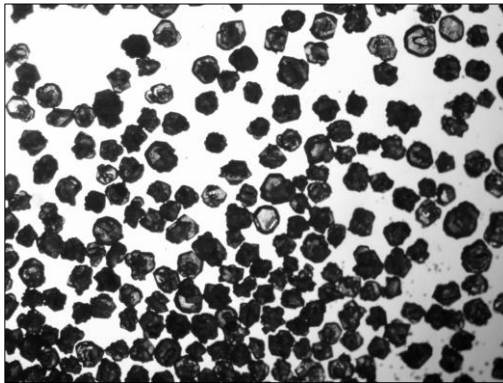
-600+500 µm



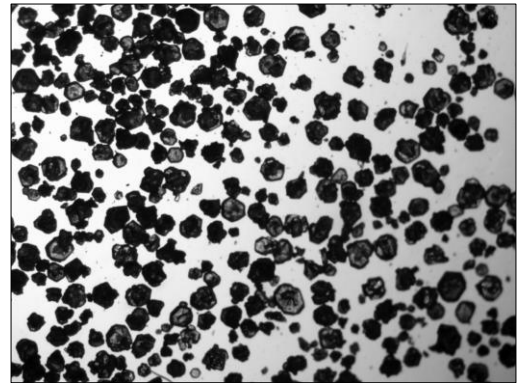
-500+425 µm



-425+300 µm

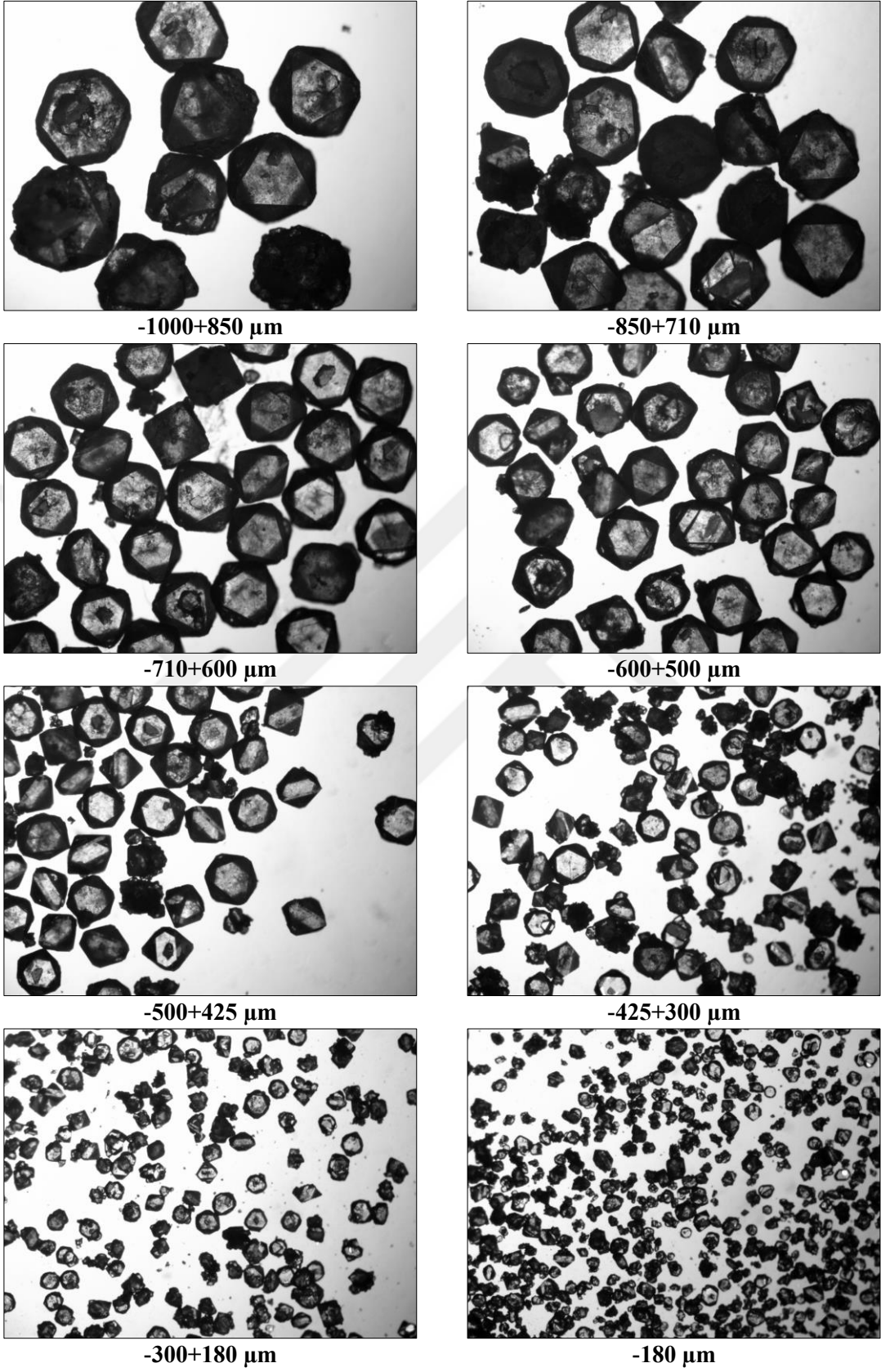


-300+180 µm

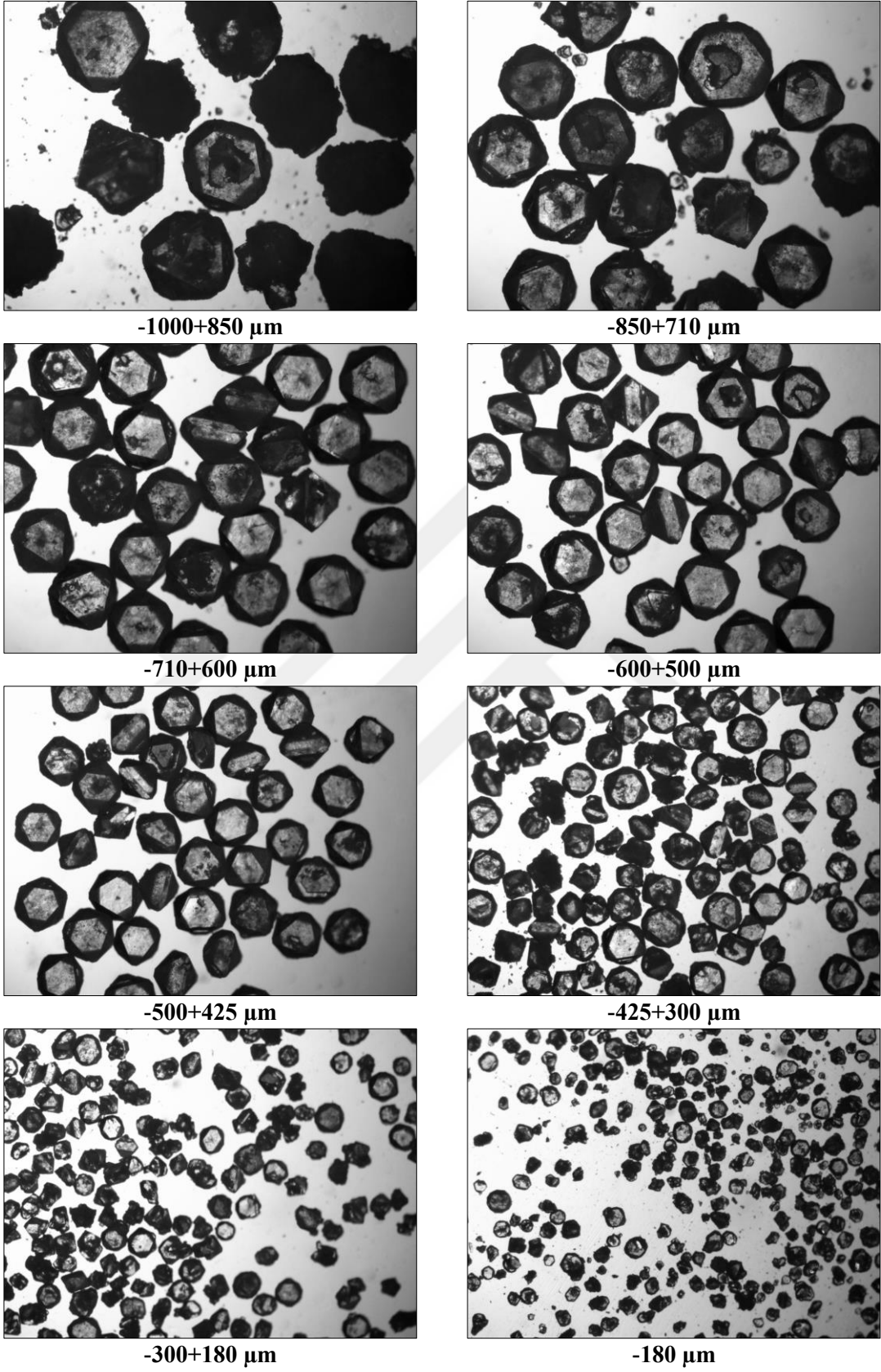


-180 µm

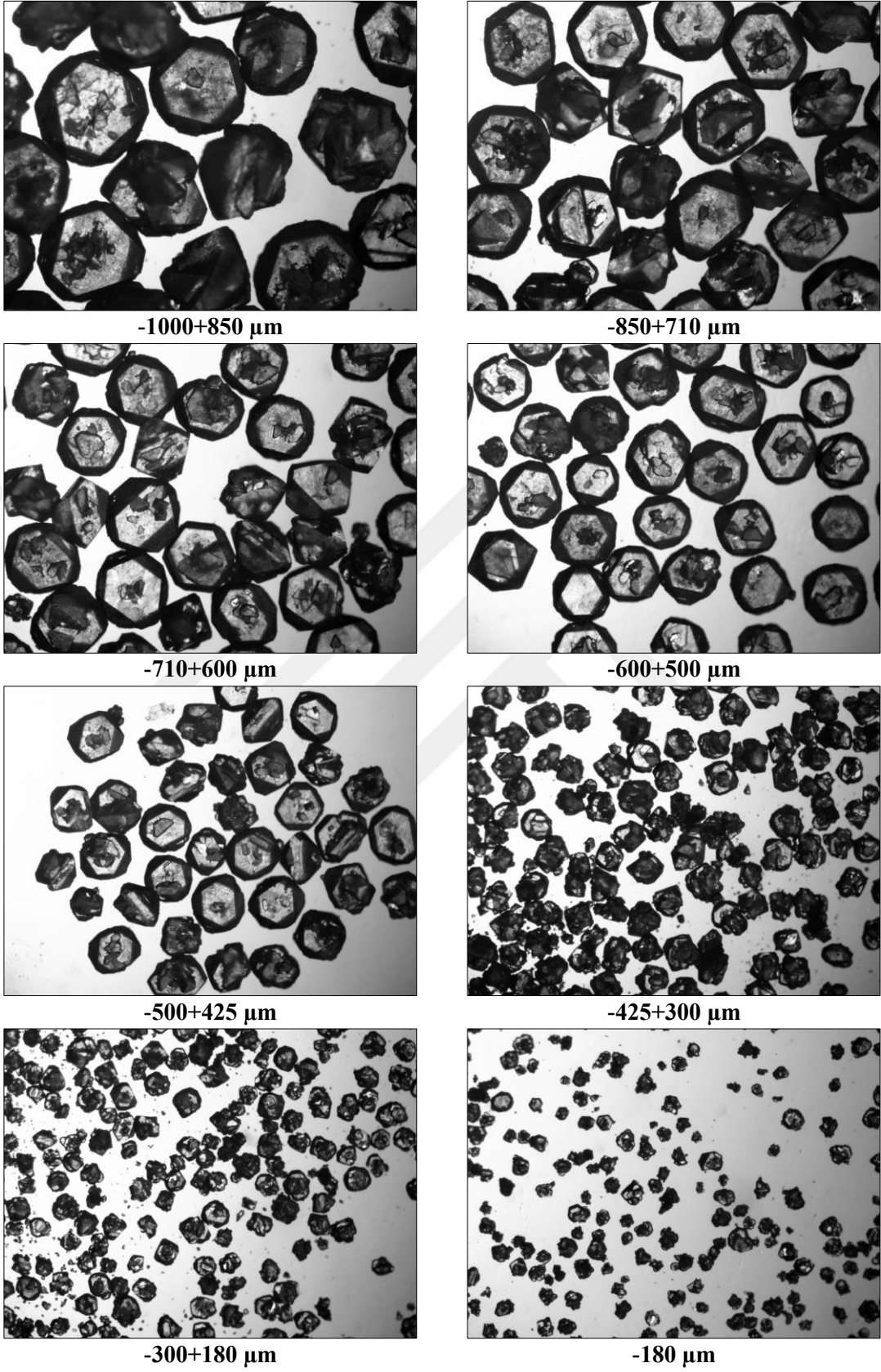
Şekil EK-4.3. CMSMPR tipi kristalizörde, 500 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



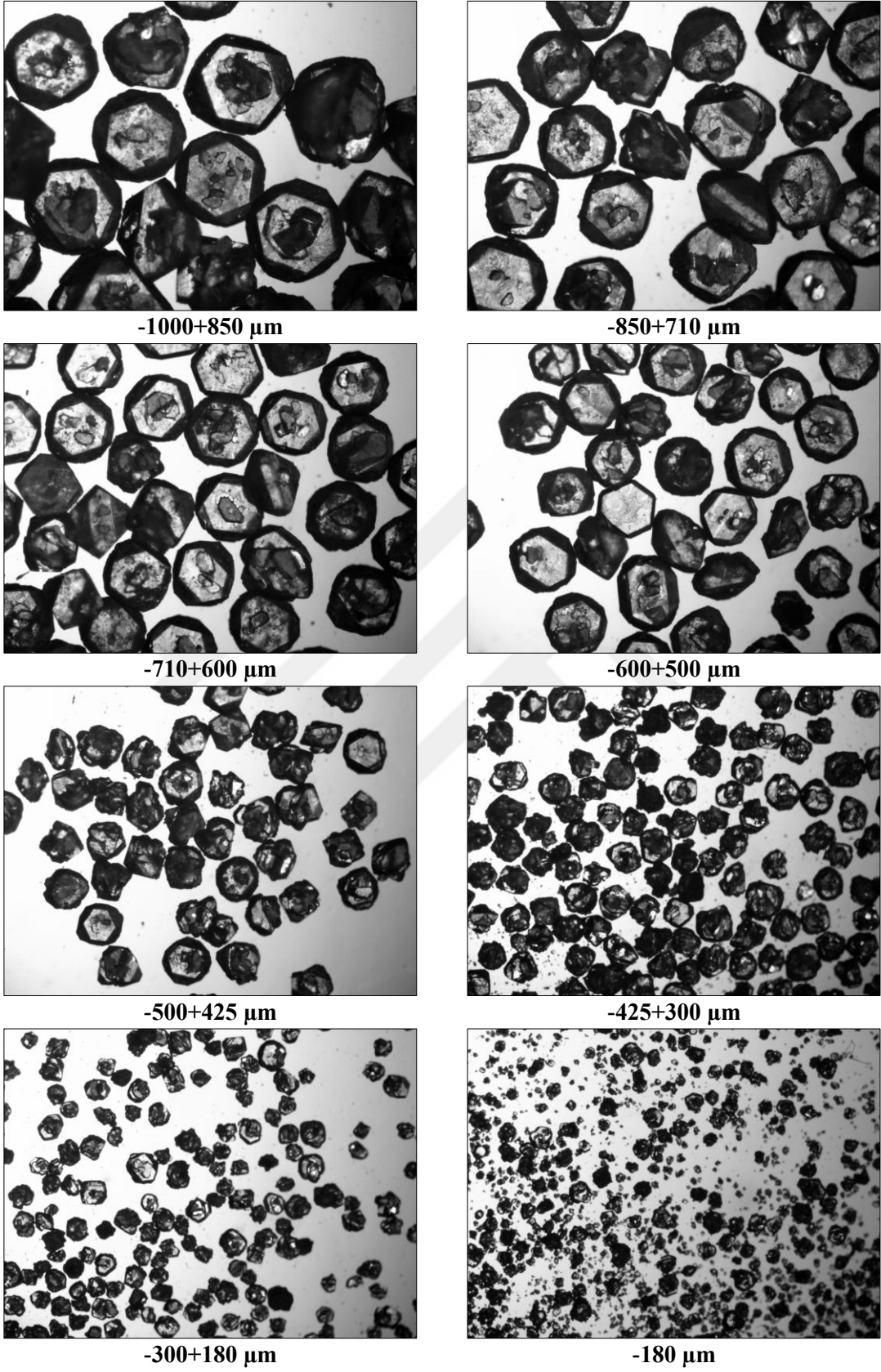
Şekil EK-4.4. CMSMPR tipi kristalizörde, 1000 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



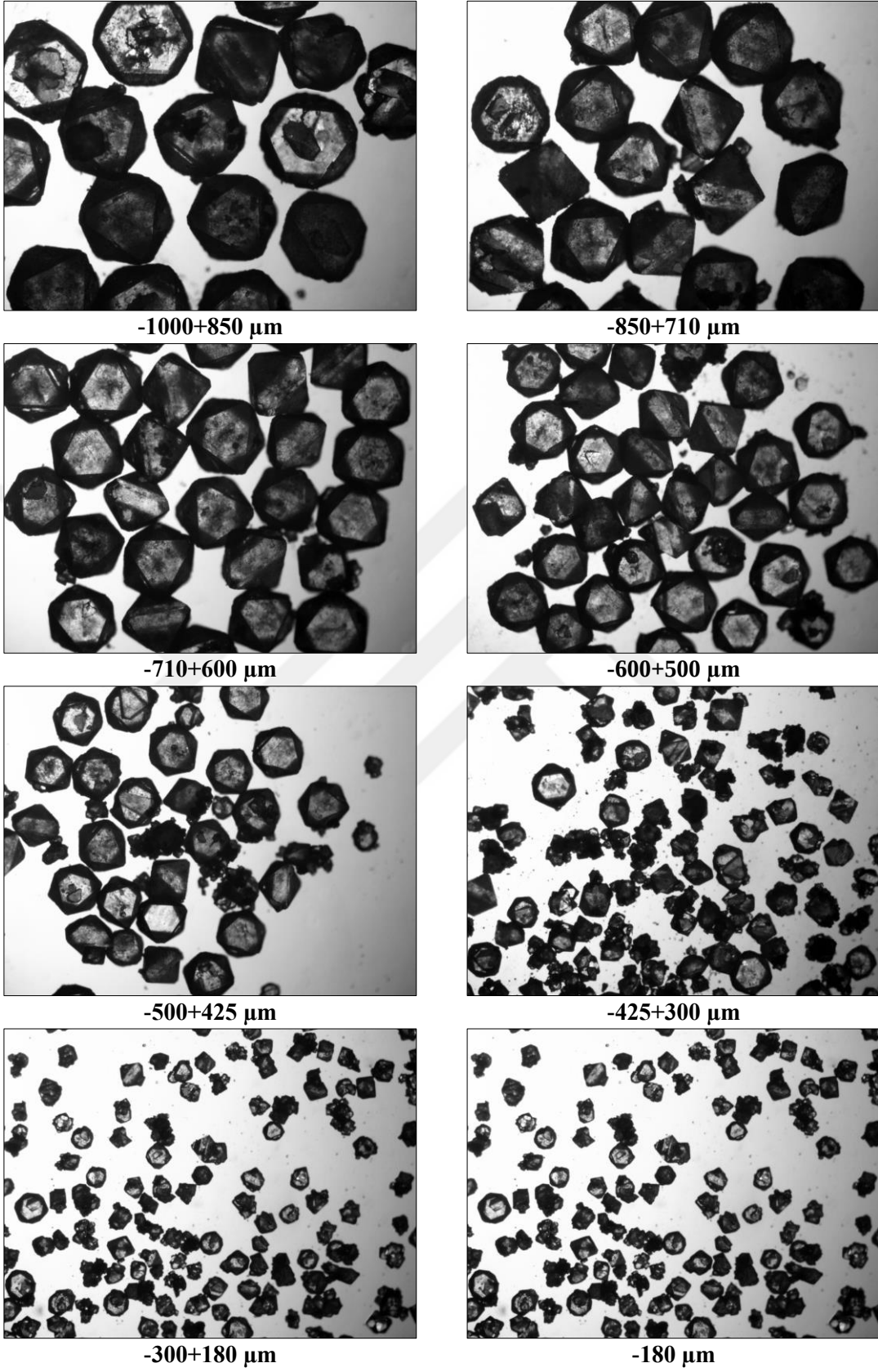
Şekil EK-4.5. CMSMPR tipi kristalizörde, 1500 ppm $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



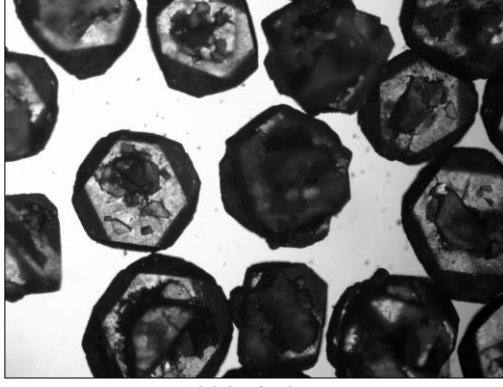
Şekil EK-4.6. CMSMPR tipi kristalizörde, 150 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



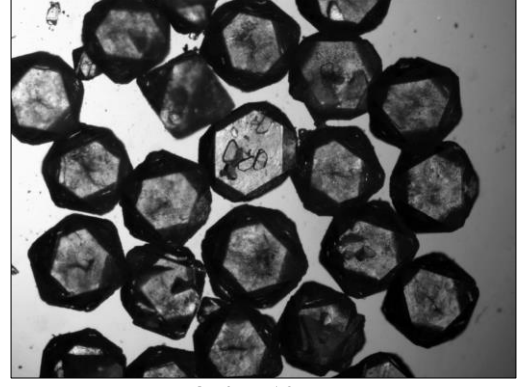
Şekil EK-4.7. CMSMPR tipi kristalizörde, 300 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



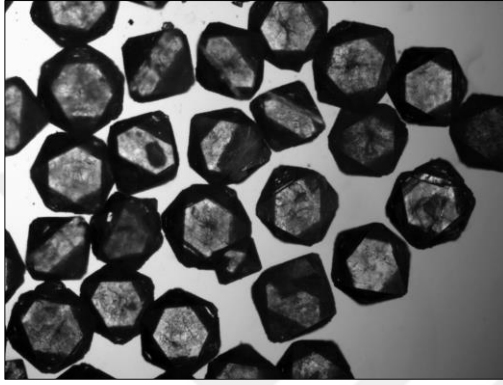
Şekil EK-4.8. CMSMPR tipi kristalizörde, 500 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



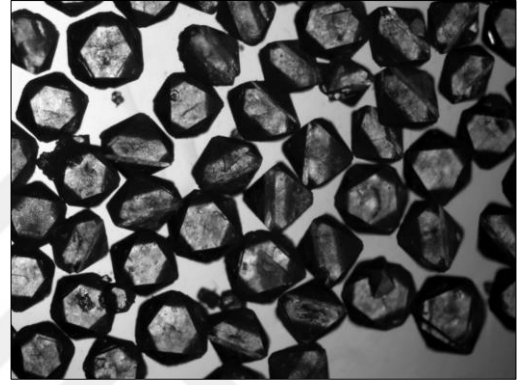
-1000+850 µm



-850+710 µm



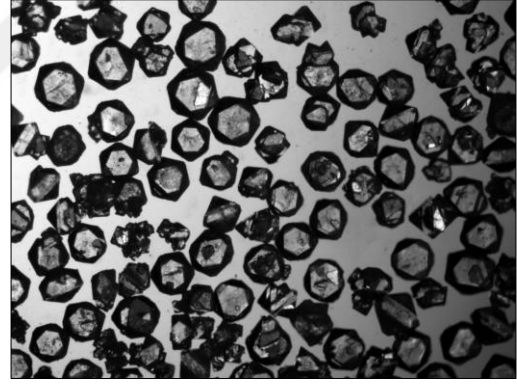
-710+600 µm



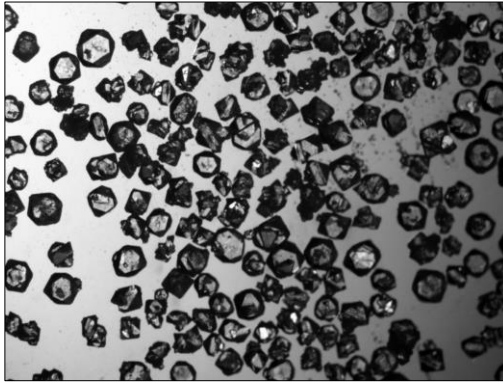
-600+500 µm



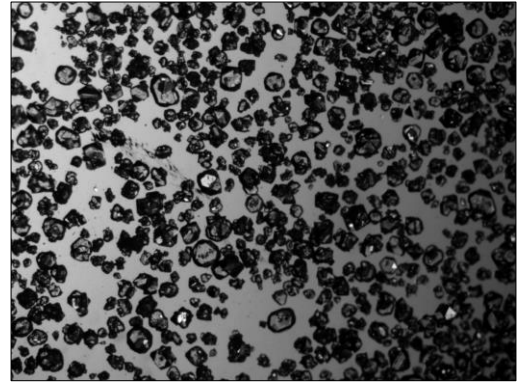
-500+425 µm



-425+300 µm



-300+180 µm

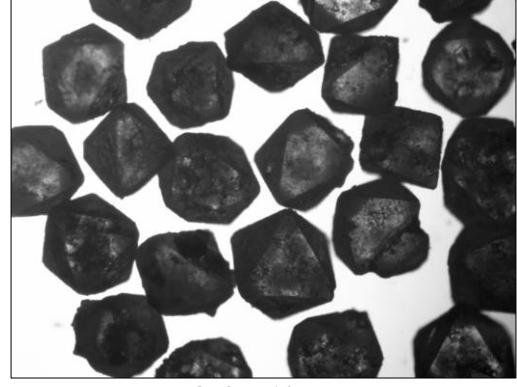


-180 µm

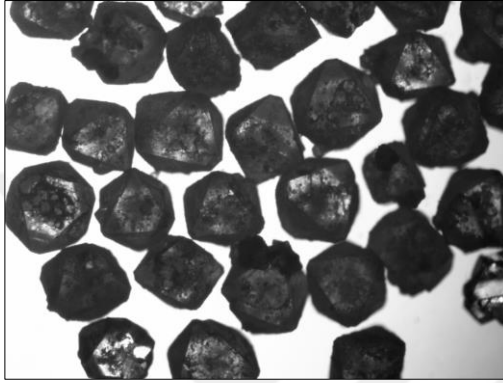
Şekil EK-4.9. CMSMPR tipi kristalizörde, 1000 ppm MgSO_4 safsızlığı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



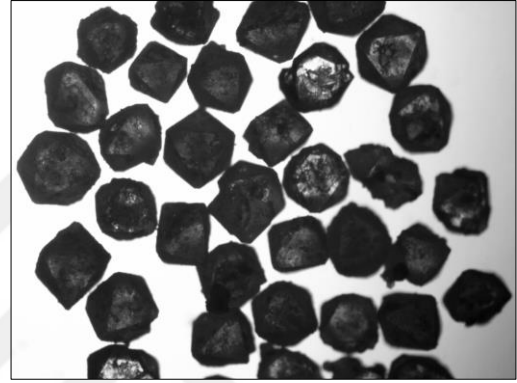
-1000+850 µm



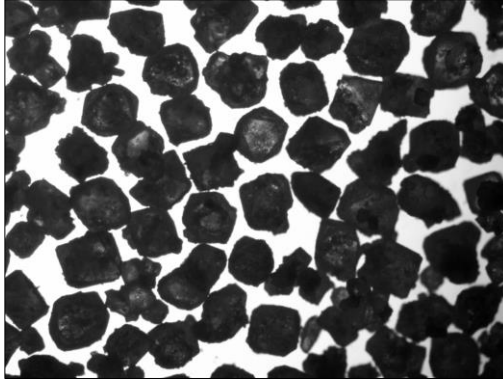
-850+710 µm



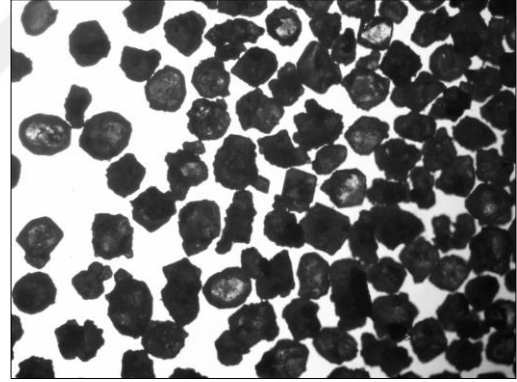
-710+600 µm



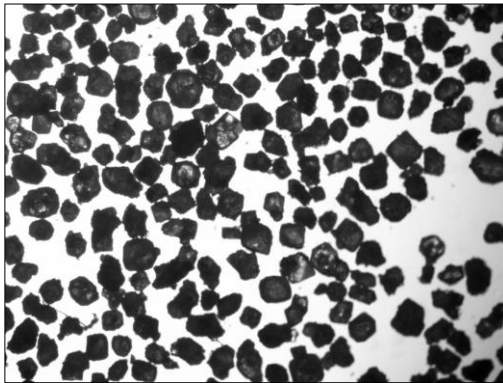
-600+500 µm



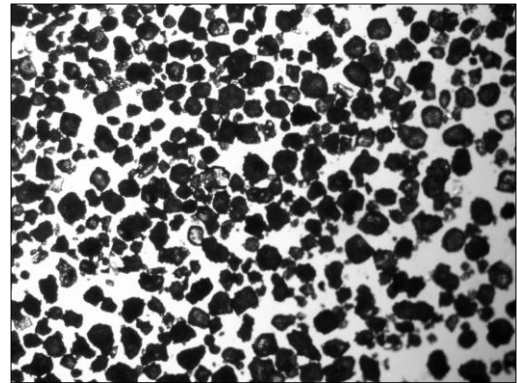
-500+425 µm



-425+300 µm

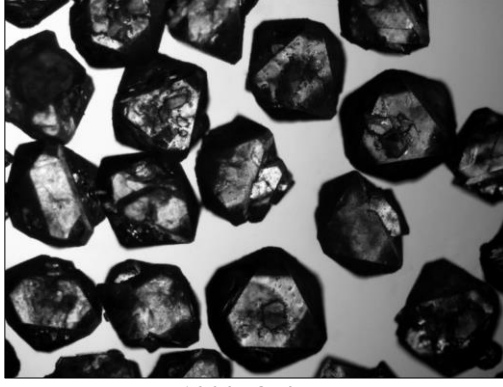


-300+180 µm



-180 µm

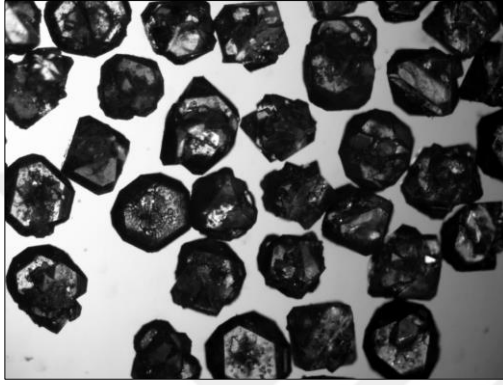
Şekil EK-4.10. CMSMPR tipi kristalizörde, 2.5 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



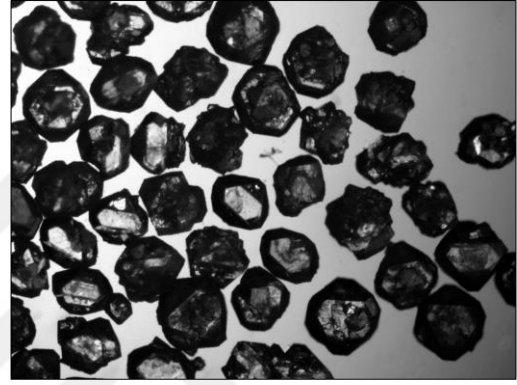
-1000+850 µm



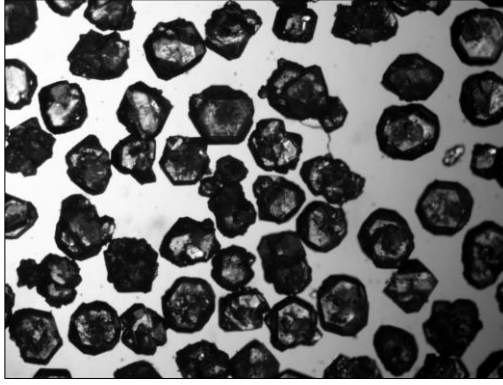
-850+710 µm



-710+600 µm



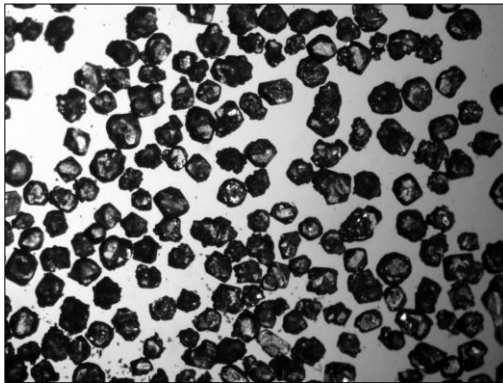
-600+500 µm



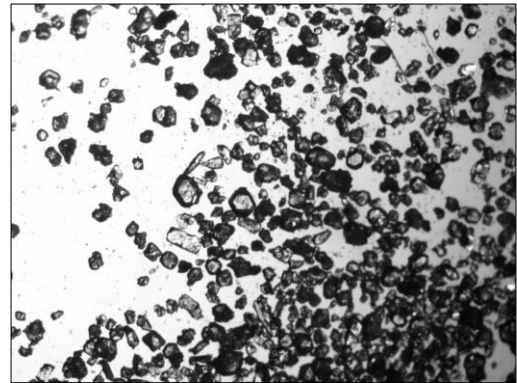
-500+425 µm



-425+300 µm

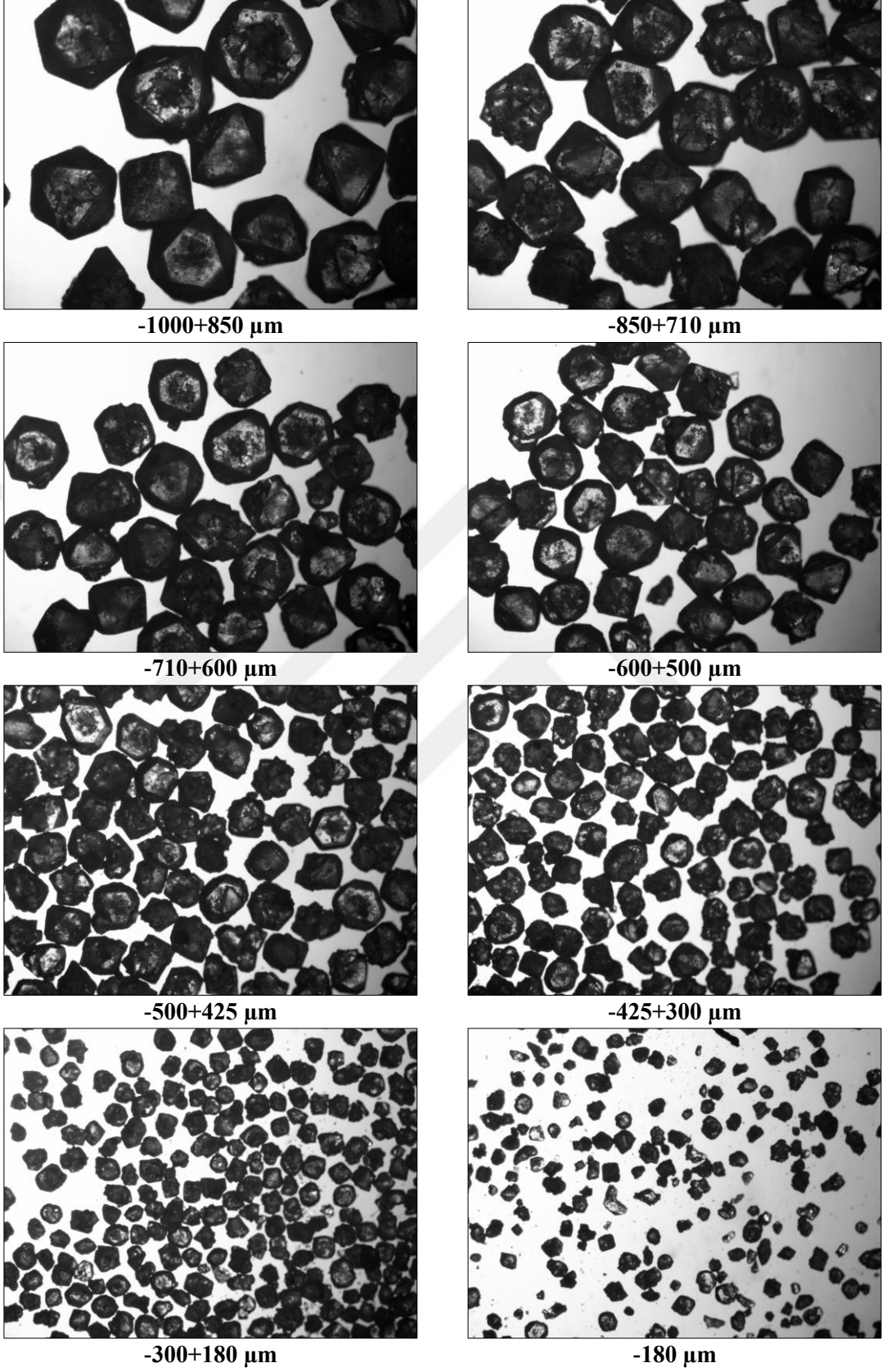


-300+180 µm

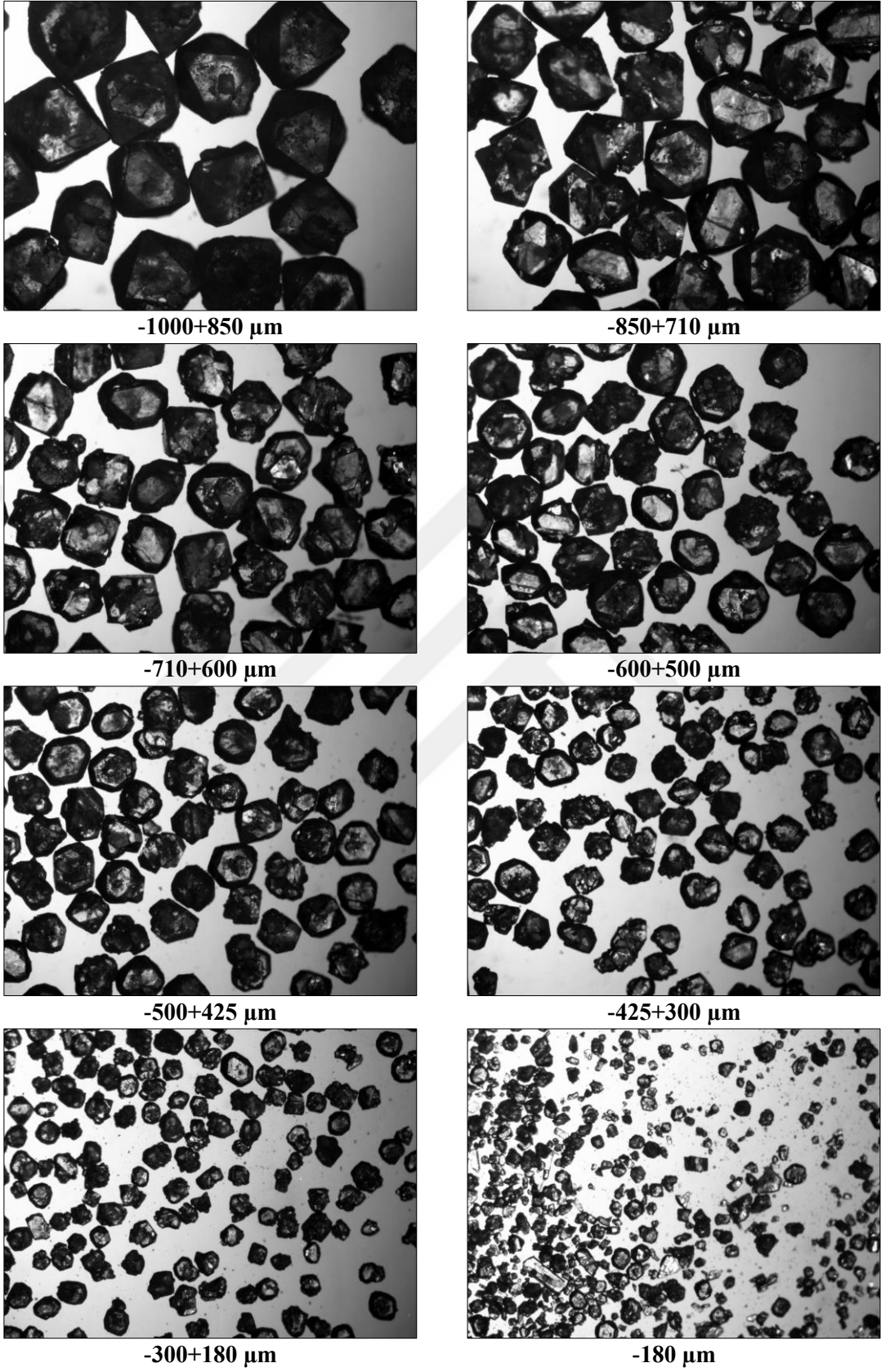


-180 µm

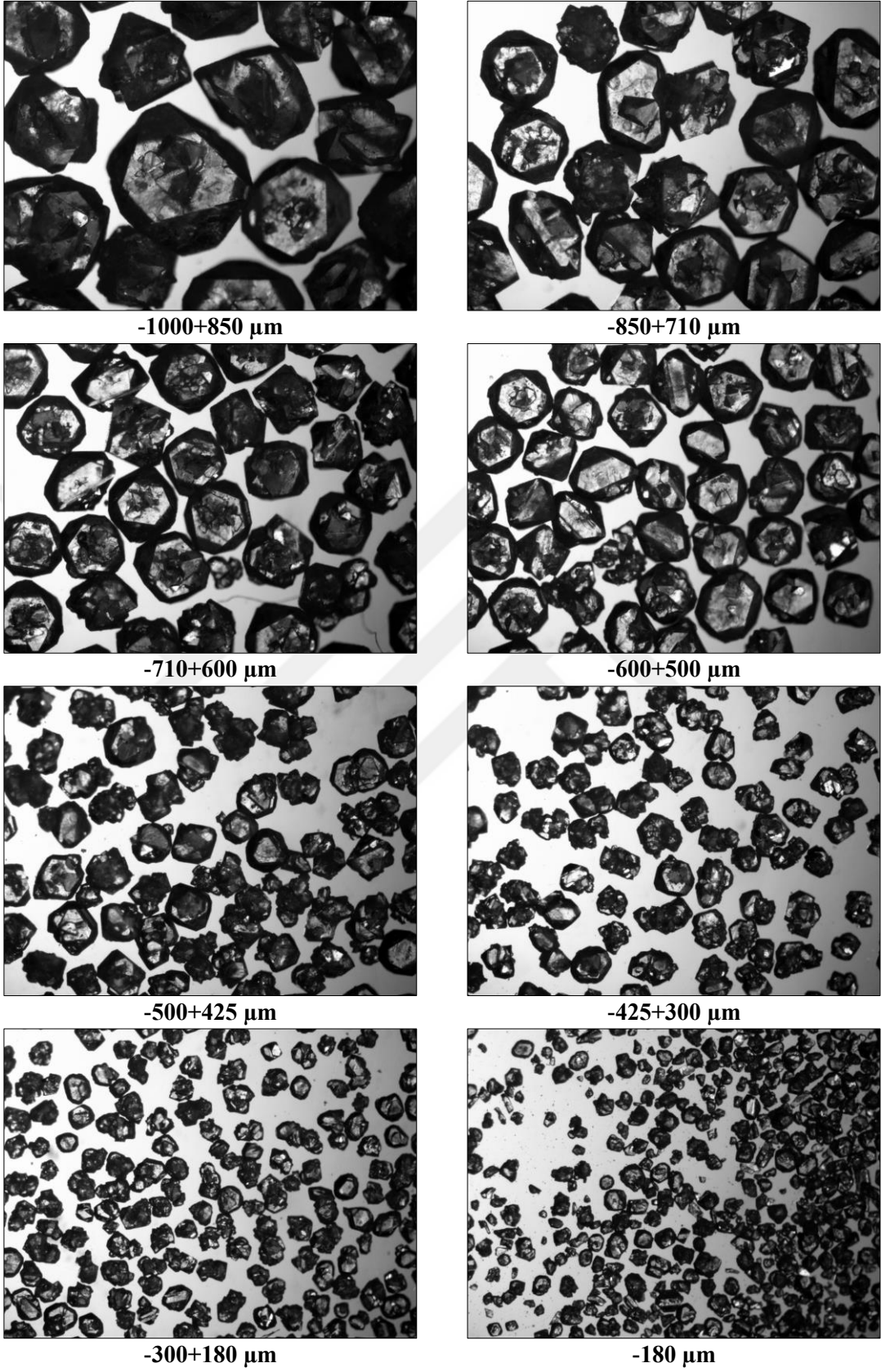
Şekil EK-4.11. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



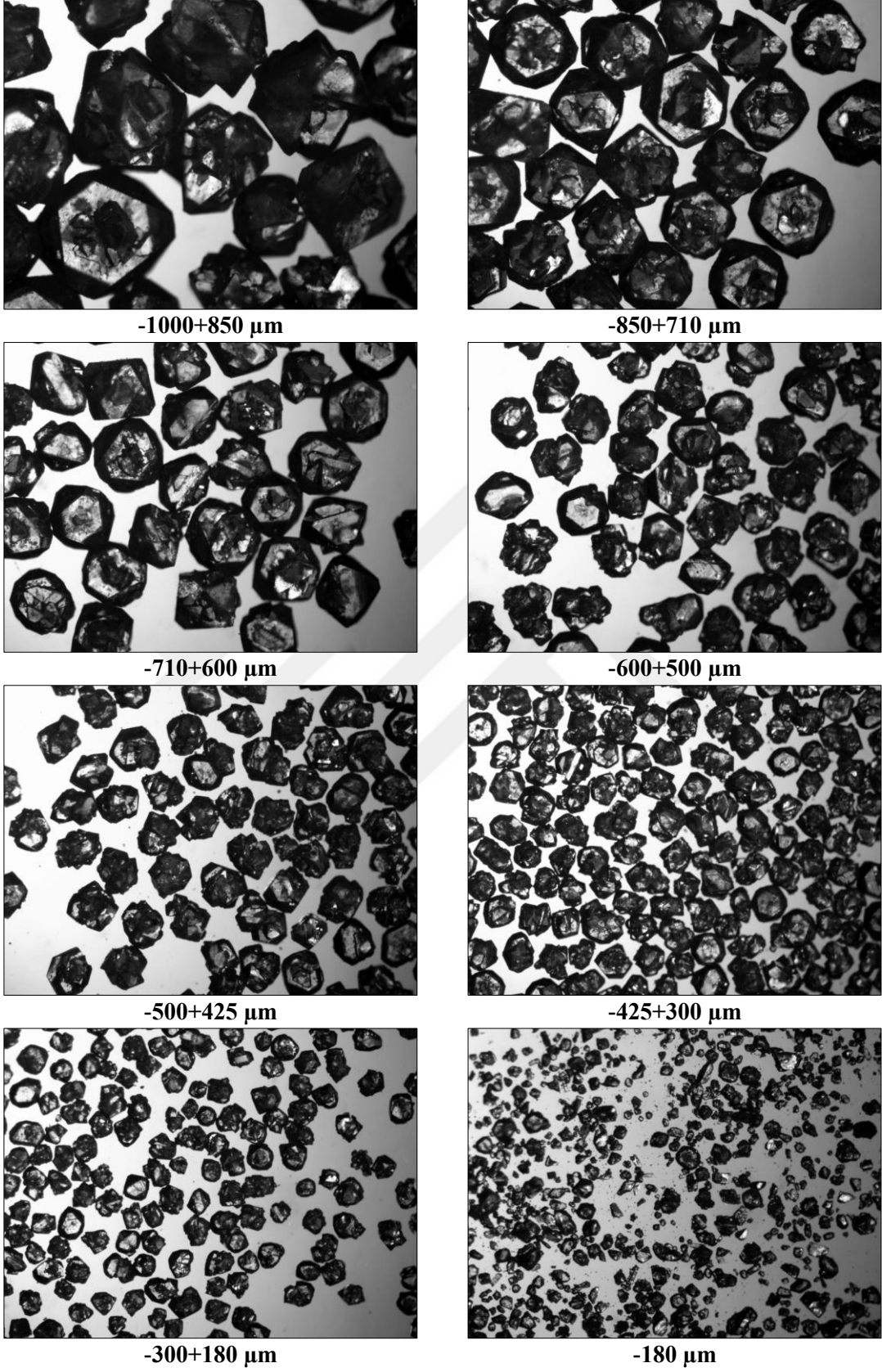
Şekil EK-4.12. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-4.13. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm APAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-4.14. CMSMPR tipi kristalizörde, 2.5 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



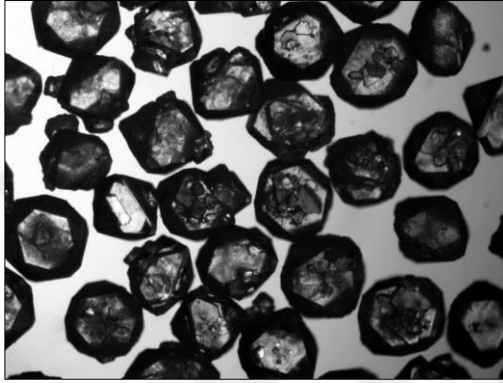
Şekil EK-4.15. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



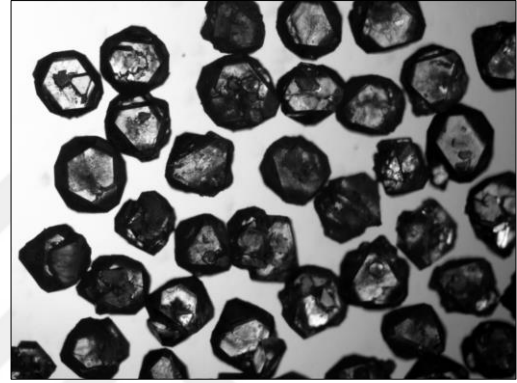
-1000+850 µm



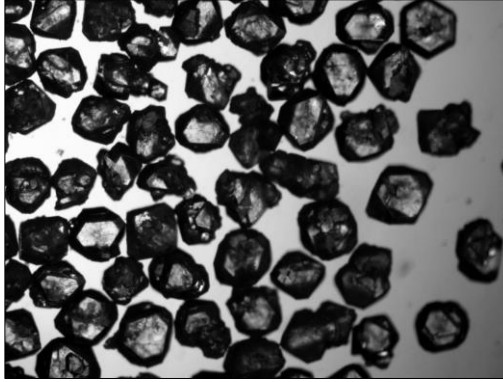
-850+710 µm



-710+600 µm



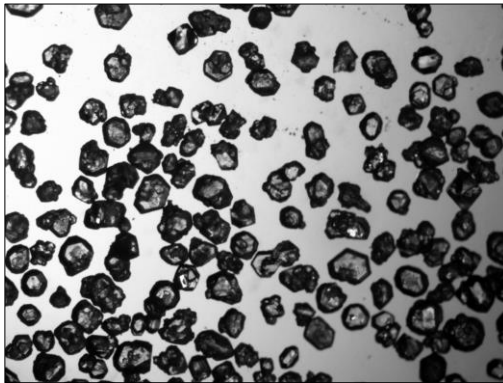
-600+500 µm



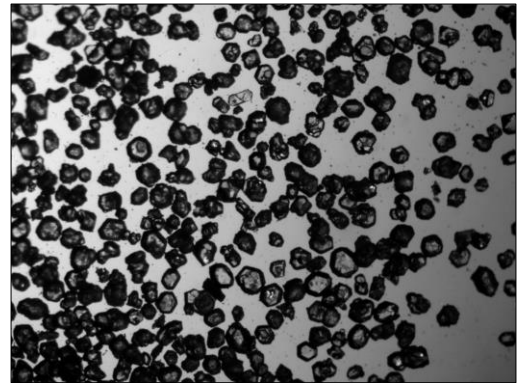
-500+425 µm



-425+300 µm

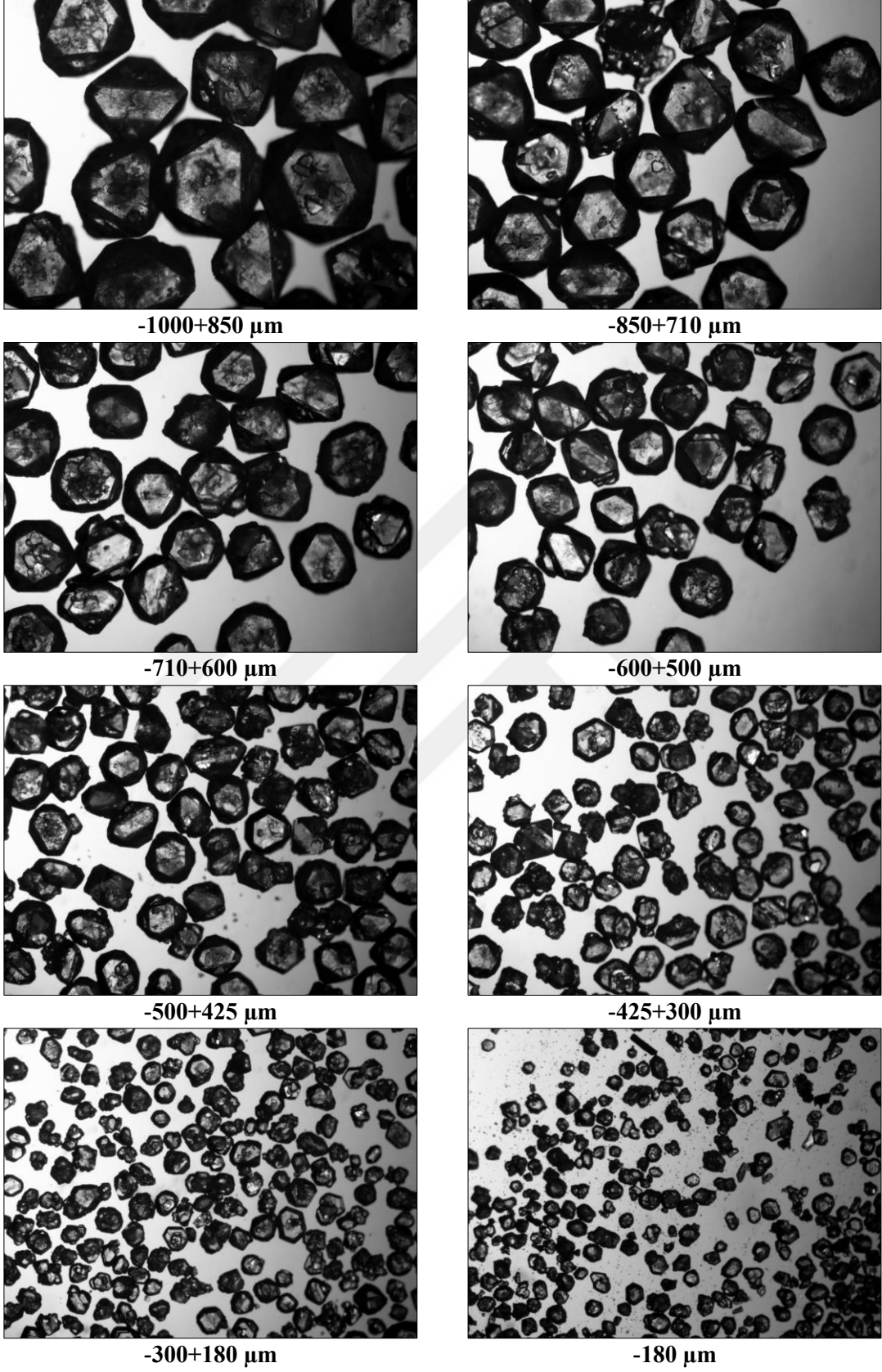


-300+180 µm

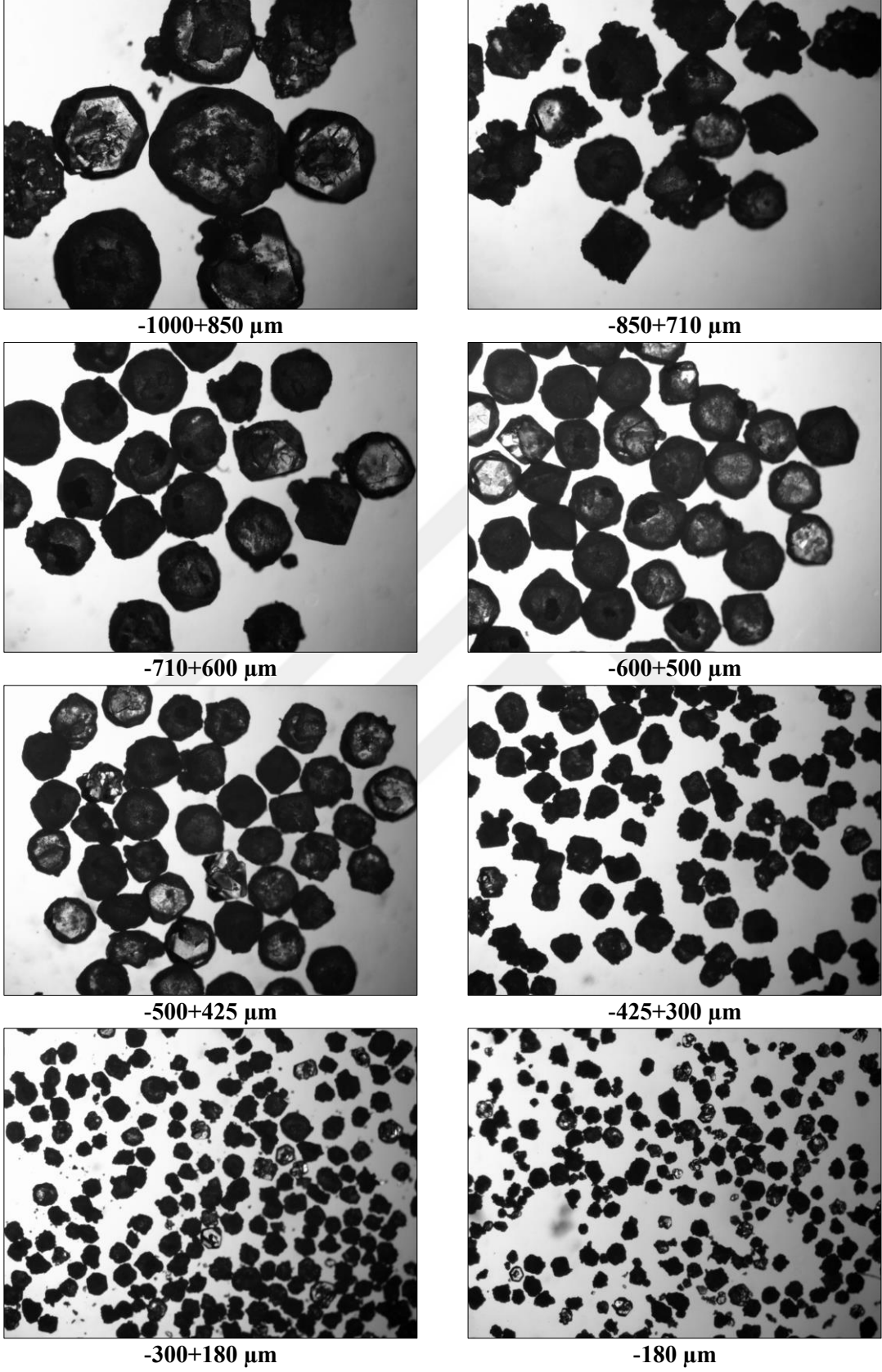


-180 µm

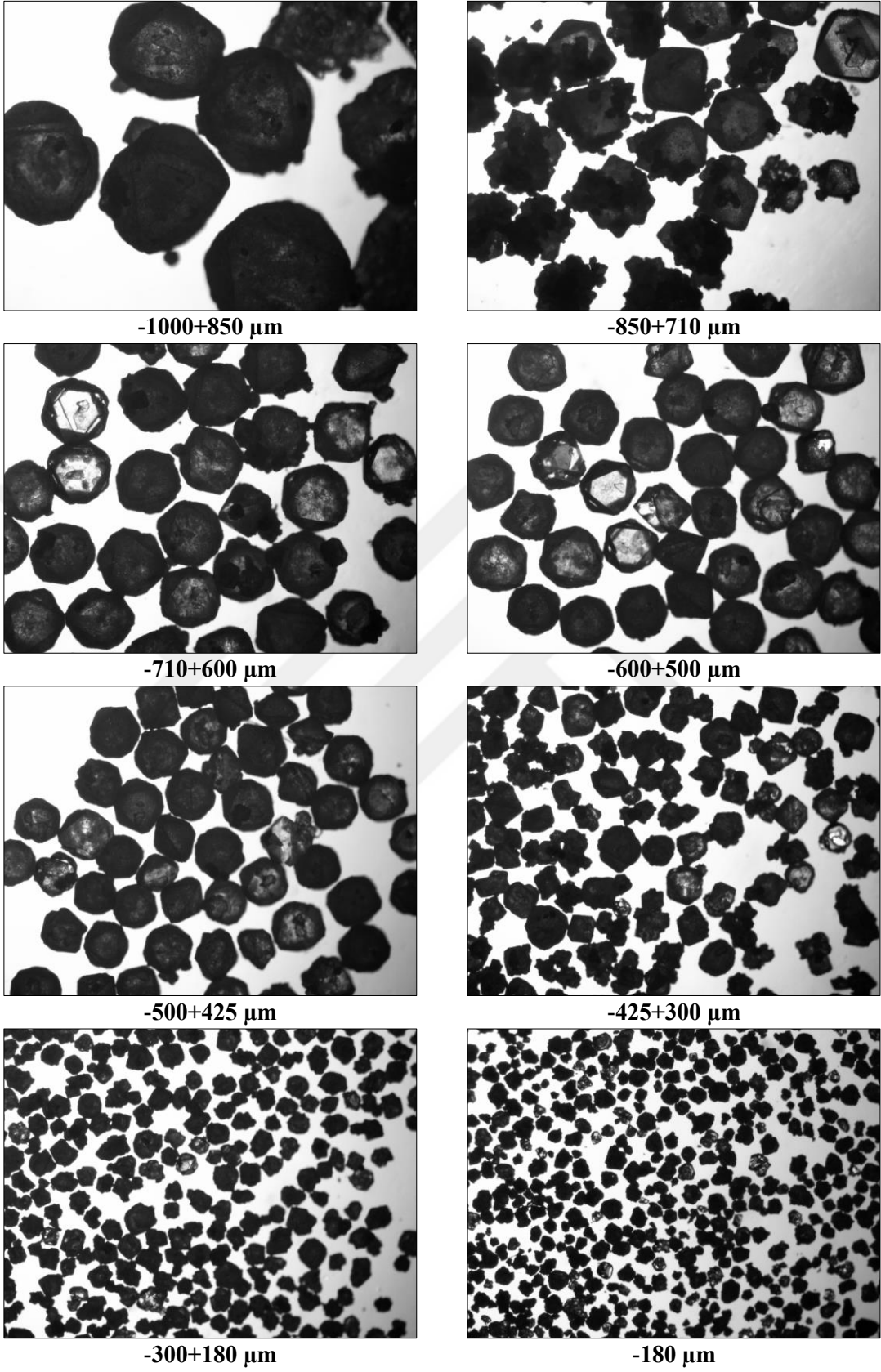
Şekil EK-4.16. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



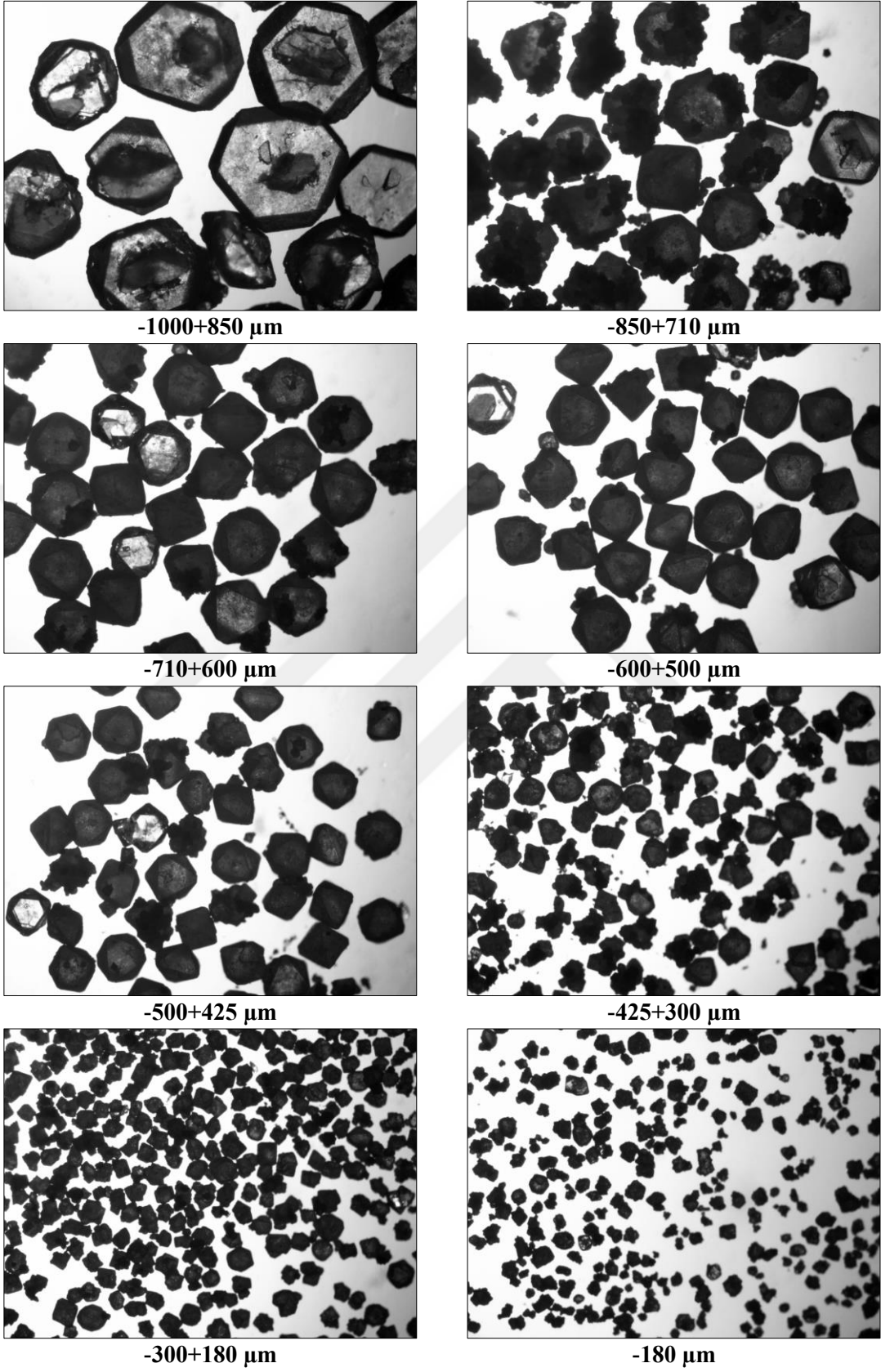
Şekil EK-4.17. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm NPAM katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



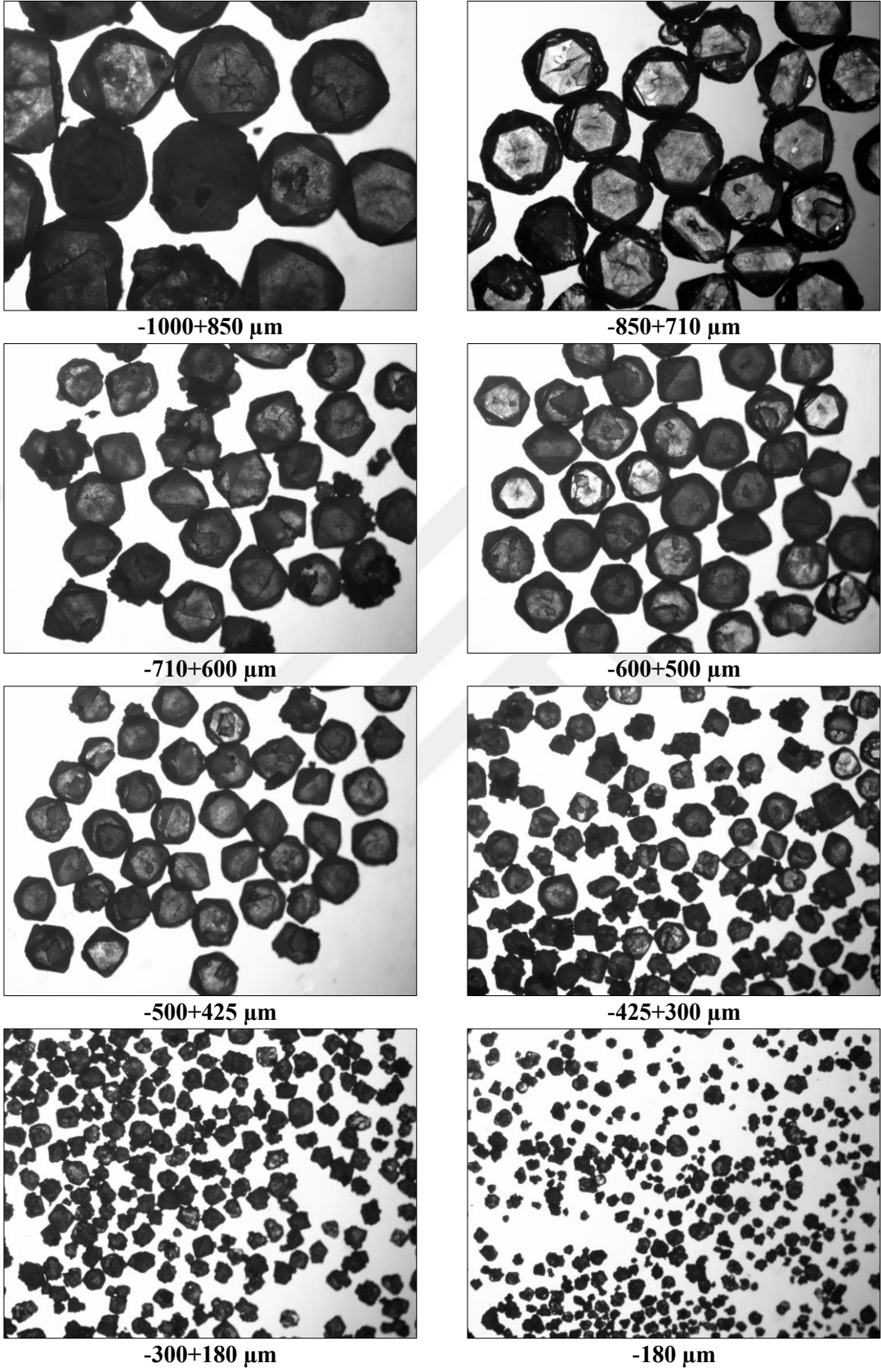
Şekil EK-4.18. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



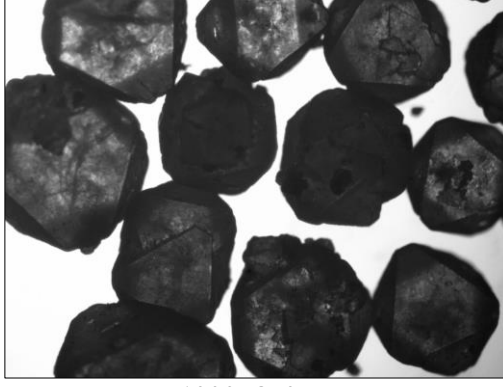
Şekil EK-4.19. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-4.20. CMSMPR tipi kristalizörde, 20 ppm PEO katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-4.21. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR} :5L)



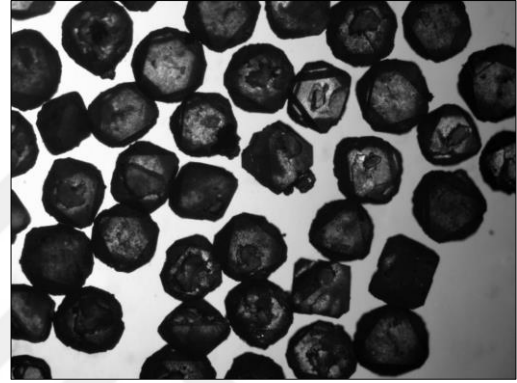
-1000+850 µm



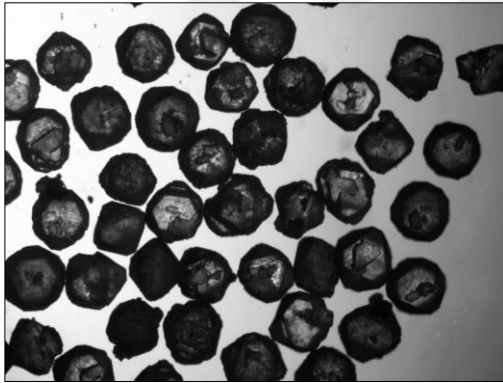
-850+710 µm



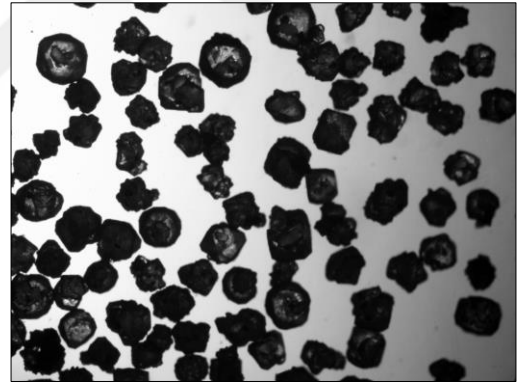
-710+600 µm



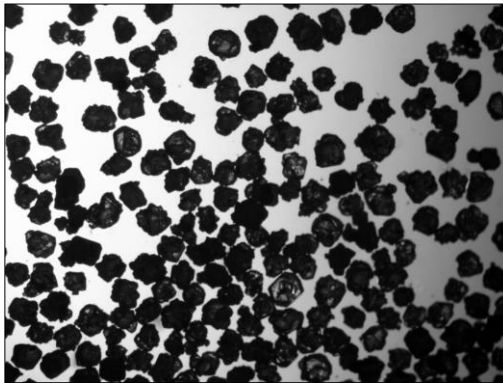
-600+500 µm



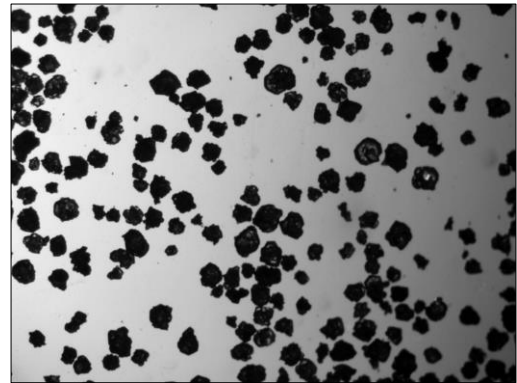
-500+425 µm



-425+300 µm



-300+180 µm

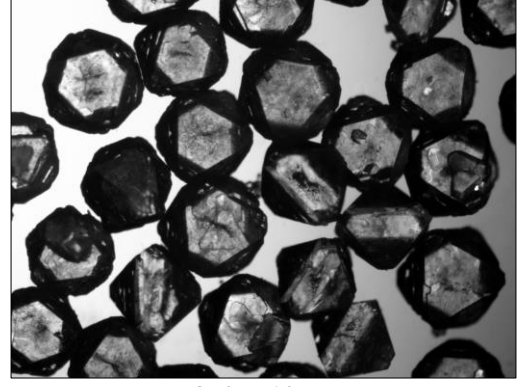


-180 µm

Şekil EK-4.22. CMSMPR tipi kristalizörde, 50 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



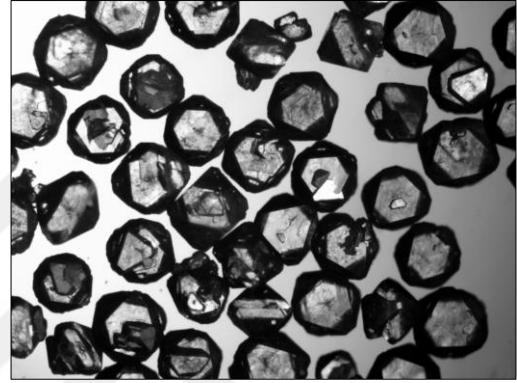
-1000+850 μm



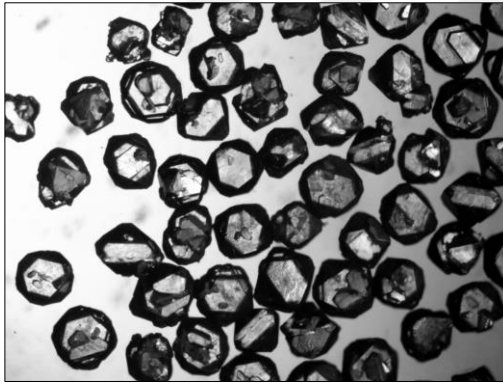
-850+710 μm



-710+600 μm



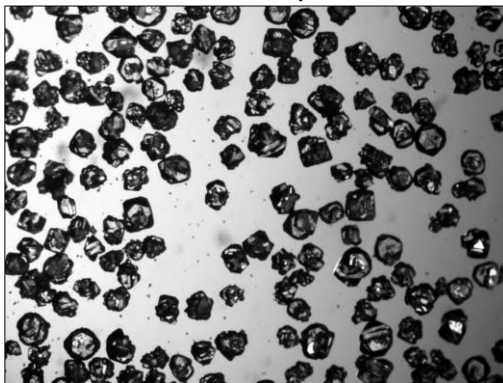
-600+500 μm



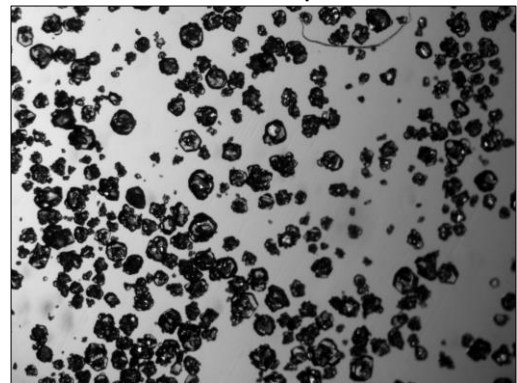
-500+425 μm



-425+300 μm

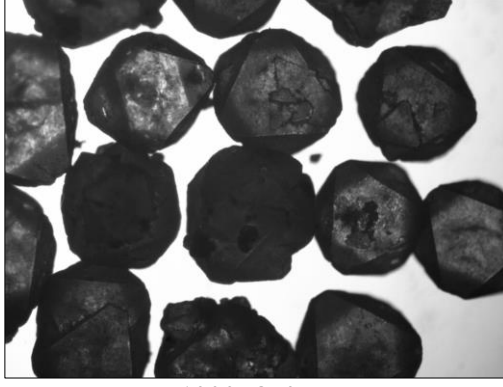


-300+180 μm

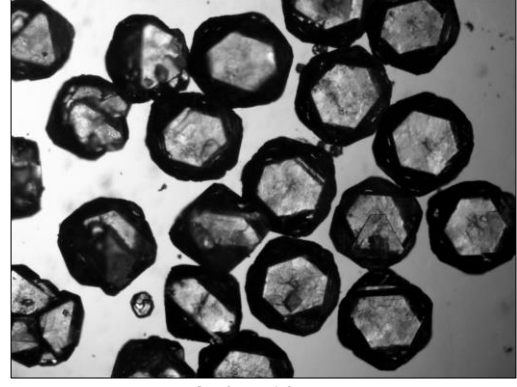


-180 μm

Şekil EK-4.23. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



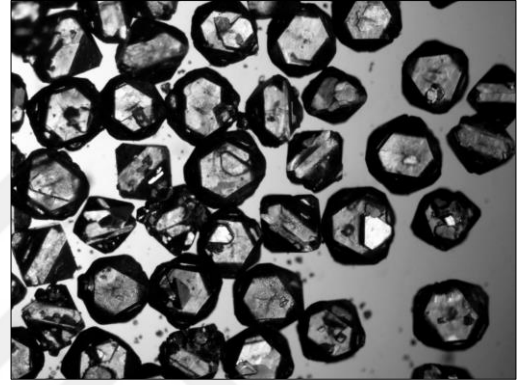
-1000+850 µm



-850+710 µm



-710+600 µm



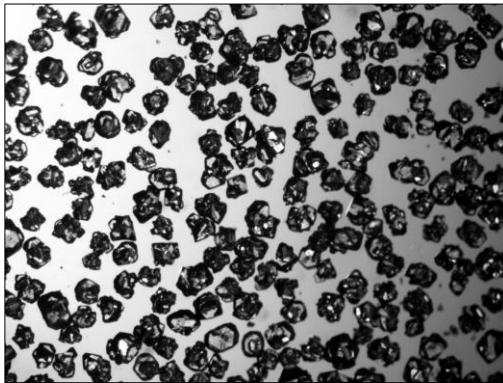
-600+500 µm



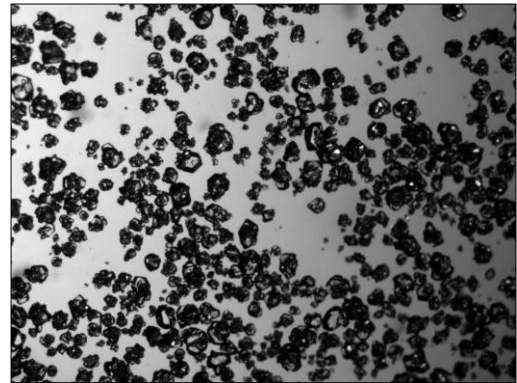
-500+425 µm



-425+300 µm



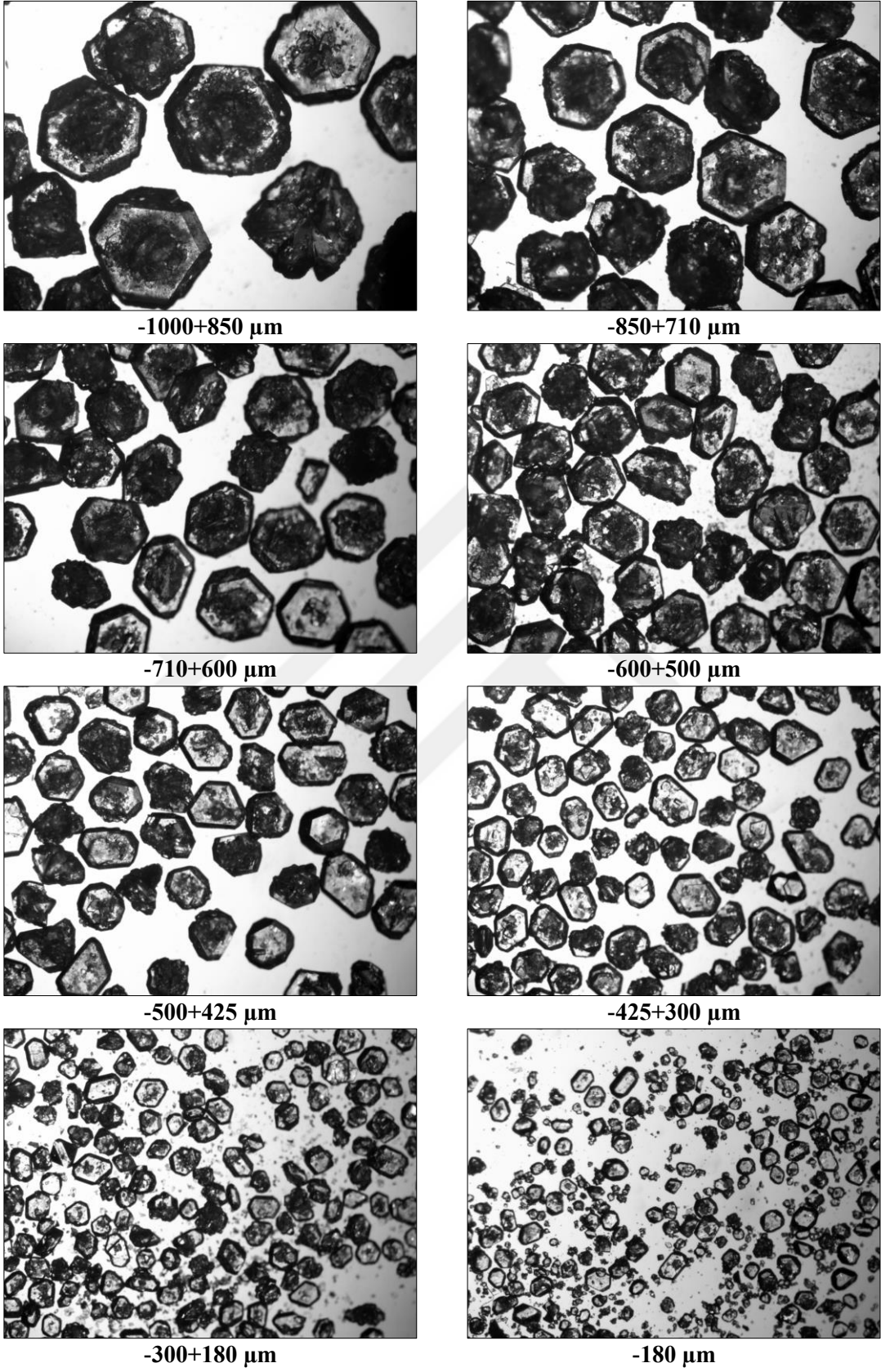
-300+180 µm



-180 µm

Şekil EK-4.24. CMSMPR tipi kristalizörde, 200 ppm KM1 katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

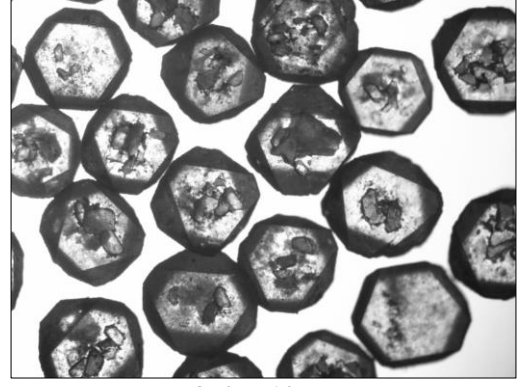
EK-5 Eti Maden bünyesinde bulunan Kırka Bor İşletmesinden temin edilen tüvenan tinkal cevherinden fabrika koşulları kullanılarak üretilen boraks pentahidratın CMSMPR sisteminde yürütülen kristalizasyon prosesi sonucu, saf ortamda ve APAM, KM1, KM2 katkıları varlığında, elde edilen kristallerinin mikroskop görüntüleri



Şekil EK-5.1. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda pH=9.3, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



-1000+850 µm



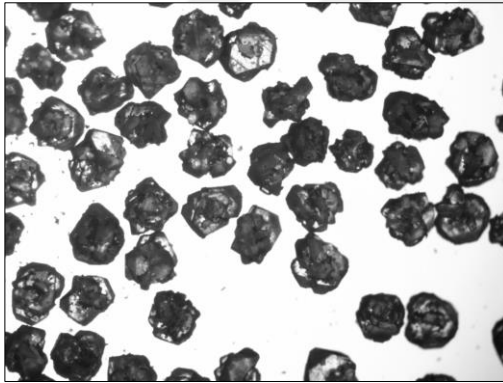
-850+710 µm



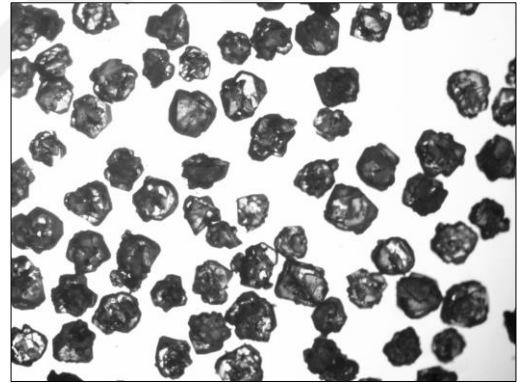
-710+600 µm



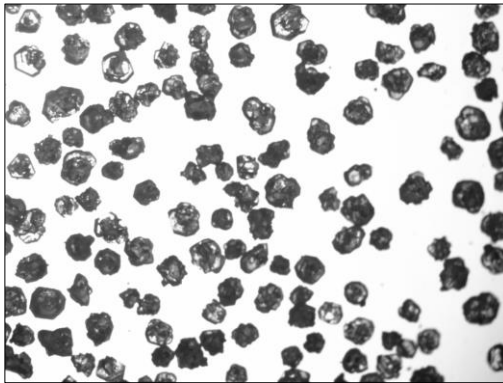
-600+500 µm



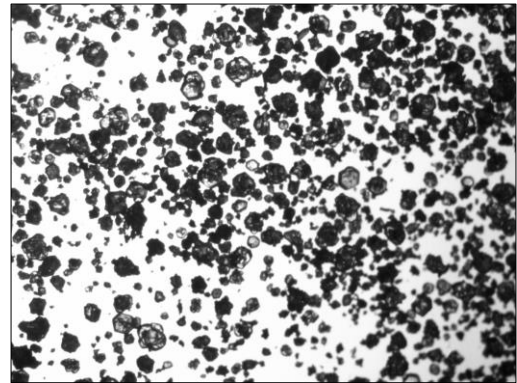
-500+425 µm



-425+300 µm

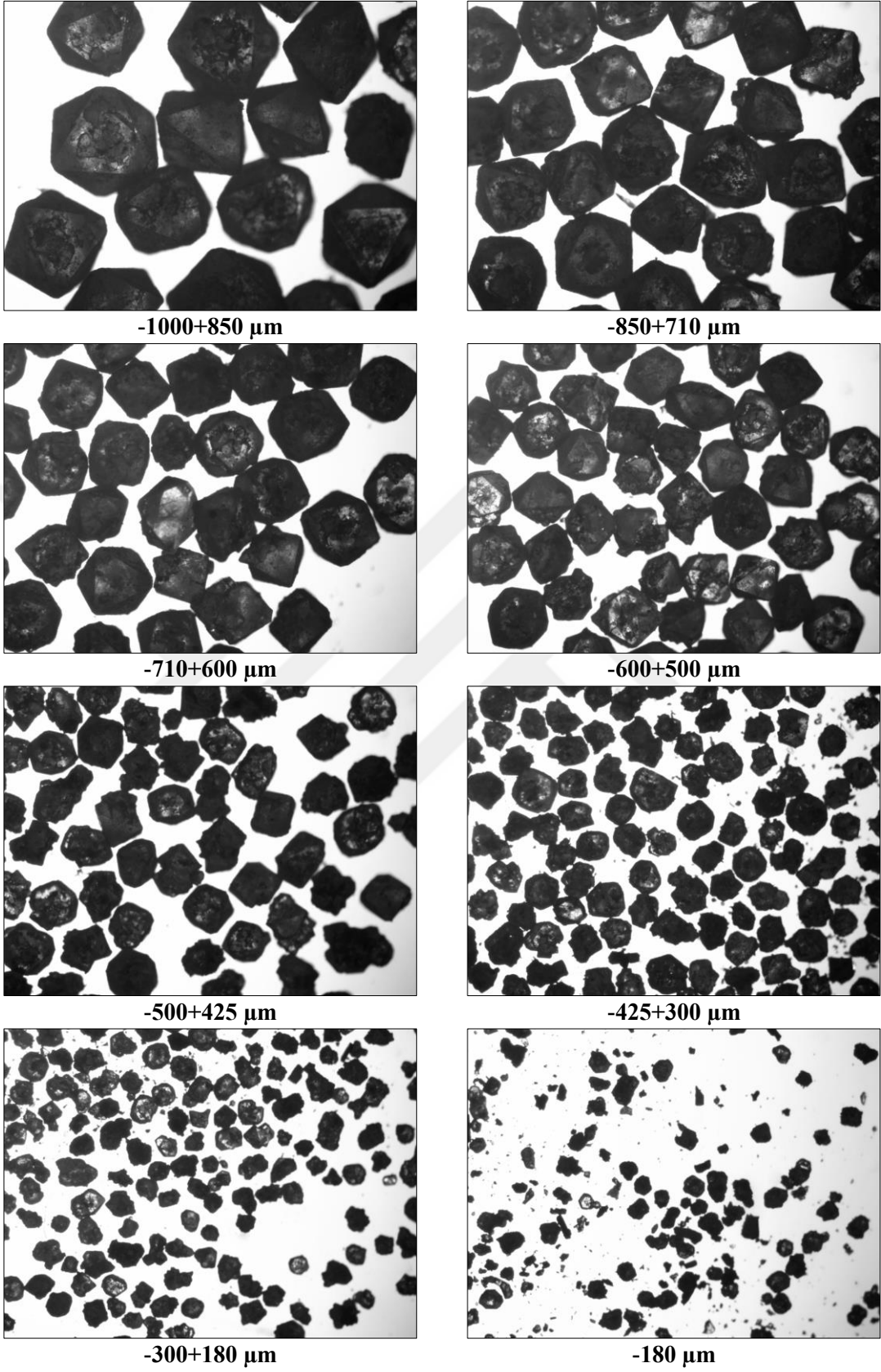


-300+180 µm

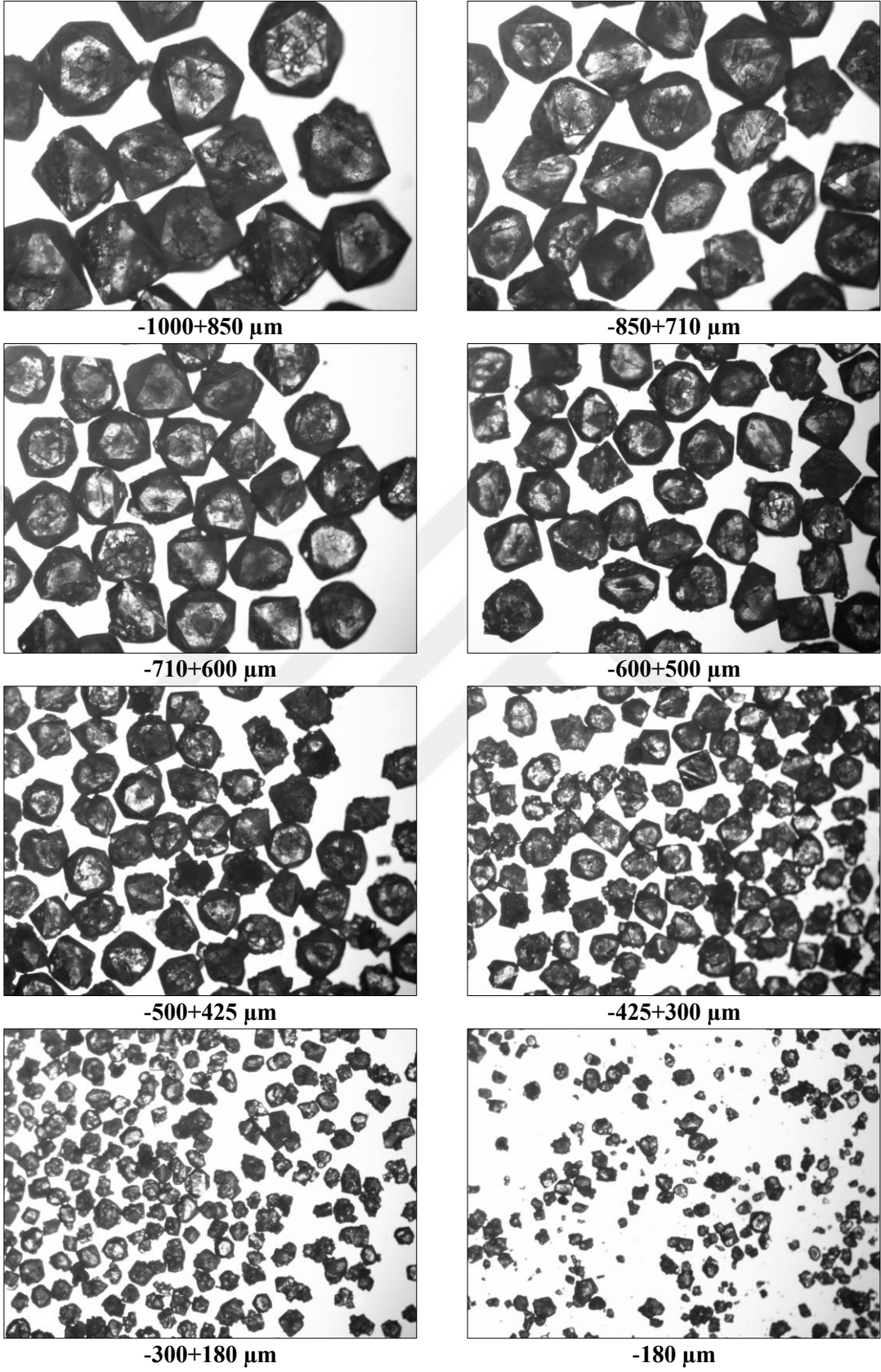


-180 µm

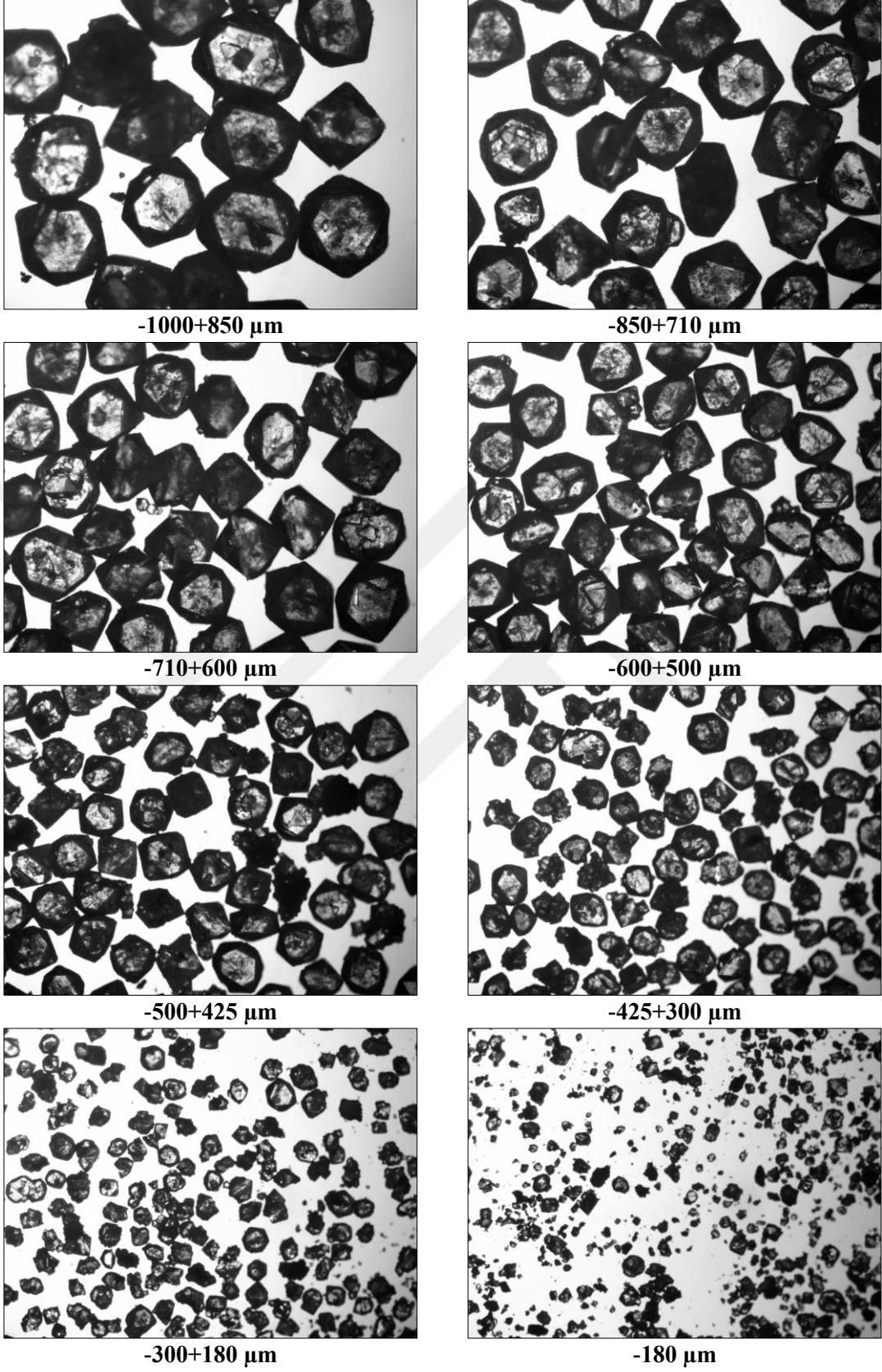
Şekil EK-5.2. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda pH=9.7, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



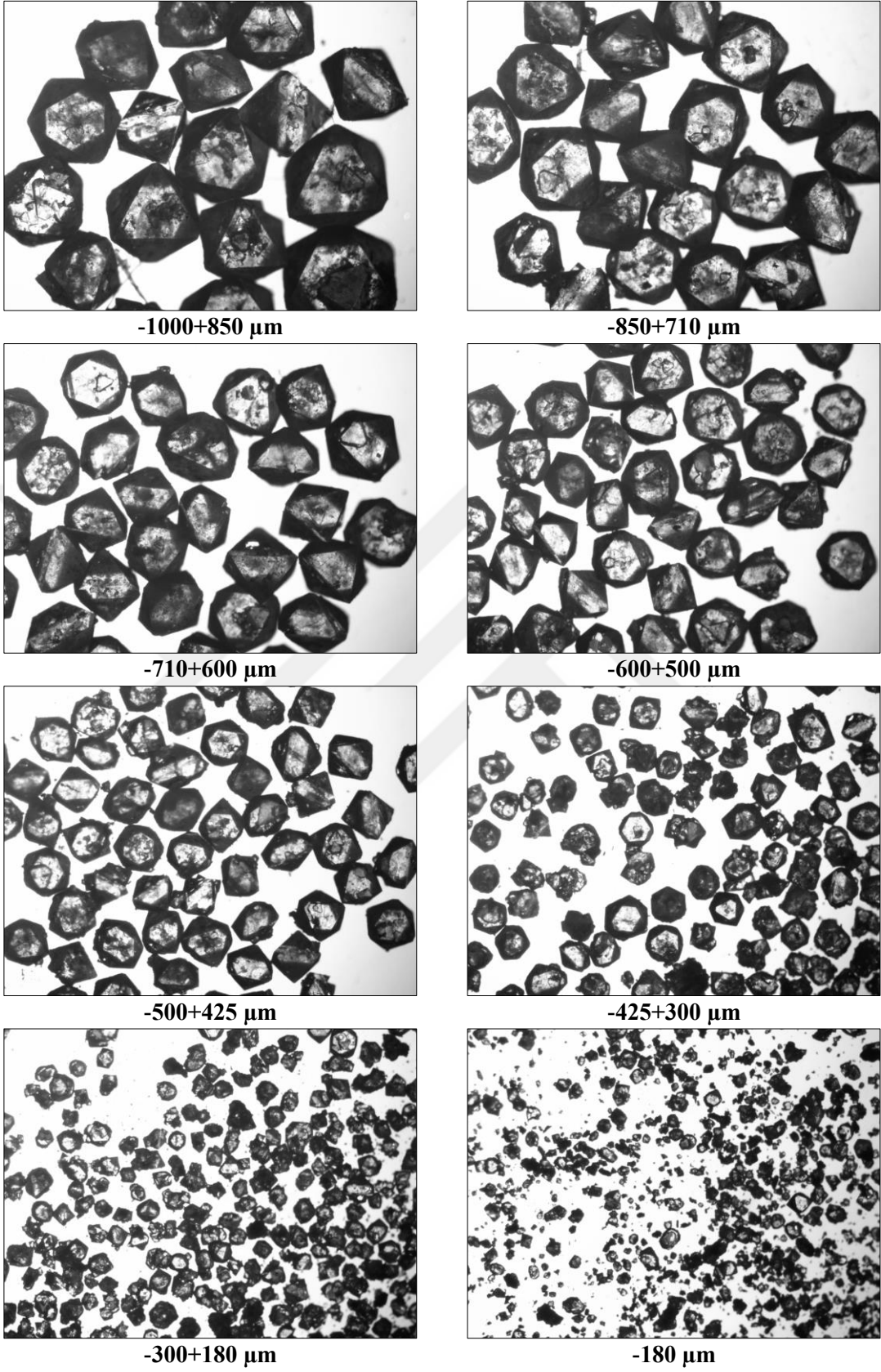
Şekil EK-5.3. CMSMPR tipi kristalizörde, 2.5 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



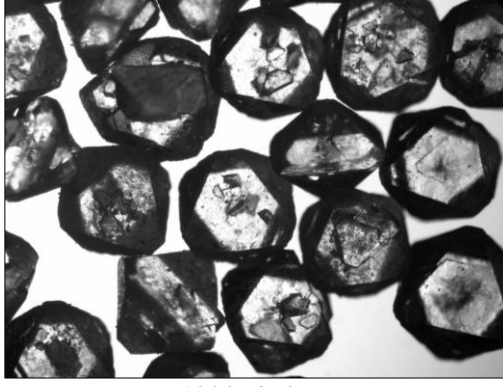
Şekil EK-5.4. CMSMPR tipi kristalizörde, 5 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-5.5. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm APAM (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-5.6. CMSMPR tipi kristalizörde, 10 ppm APAM (pH=9.7) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



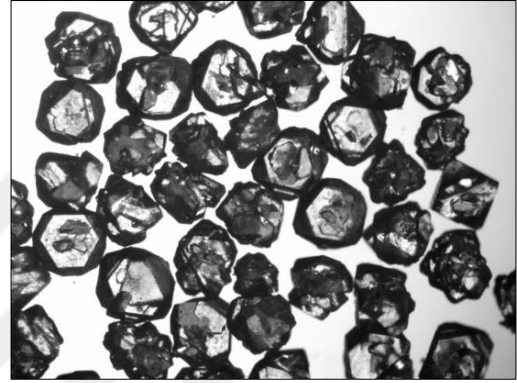
-1000+850 µm



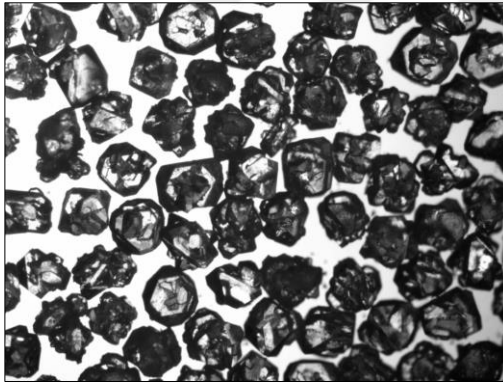
-850+710 µm



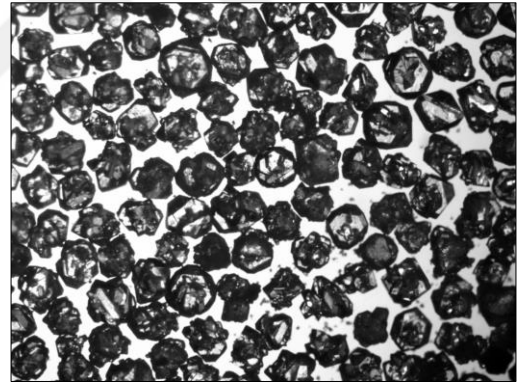
-710+600 µm



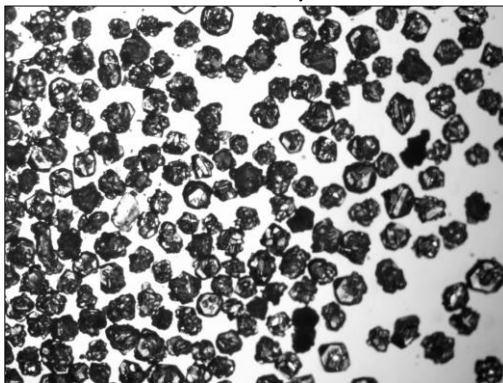
-600+500 µm



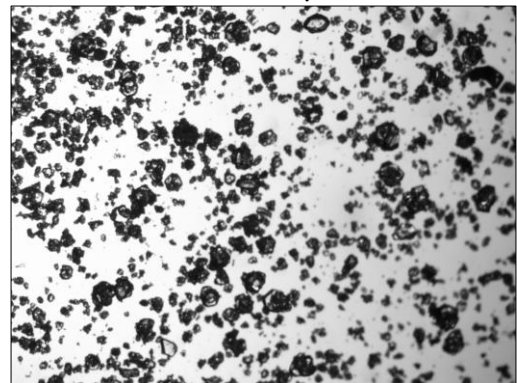
-500+425 µm



-425+300 µm



-300+180 µm



-180 µm

Şekil EK-5.7. CMSMPR tipi kristalizörde, 100 ppm KM1 (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



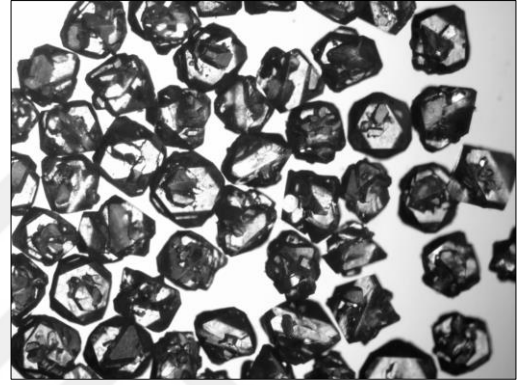
-1000+850 µm



-850+710 µm



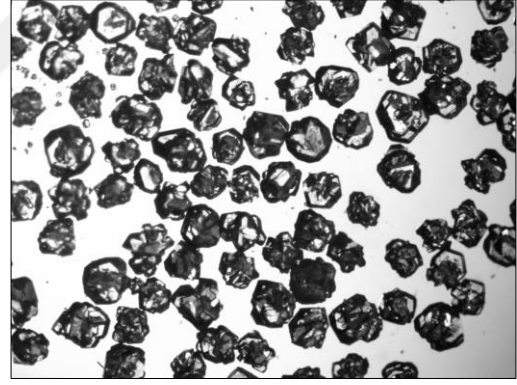
-710+600 µm



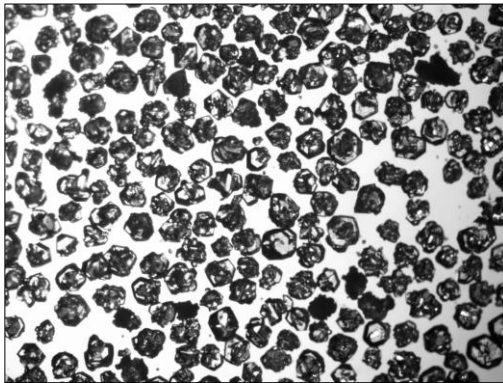
-600+500 µm



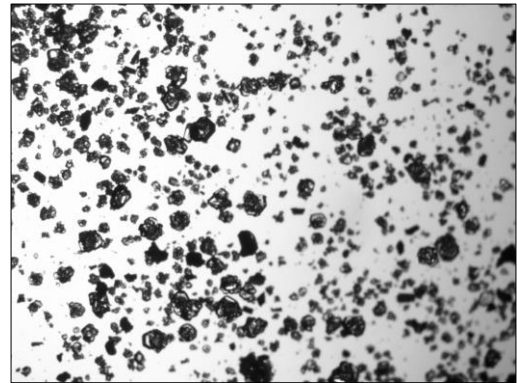
-500+425 µm



-425+300 µm

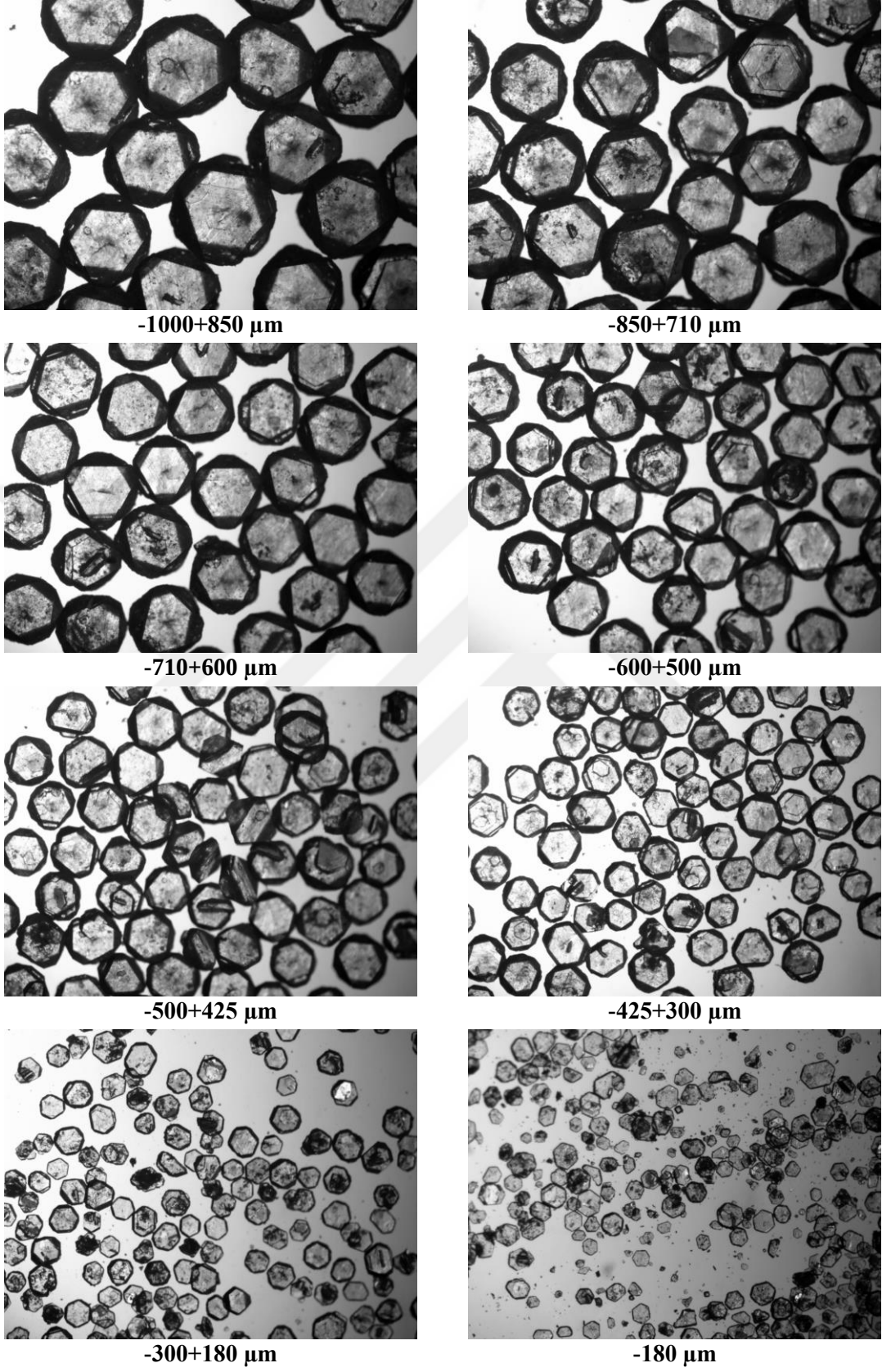


-300+180 µm

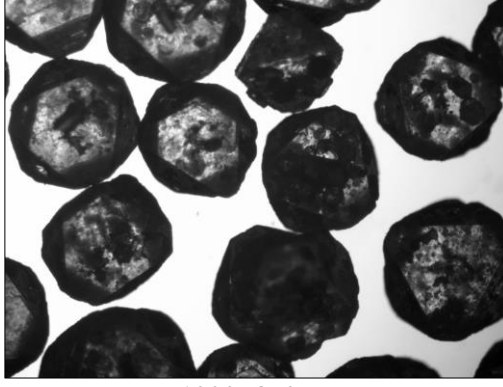


-180 µm

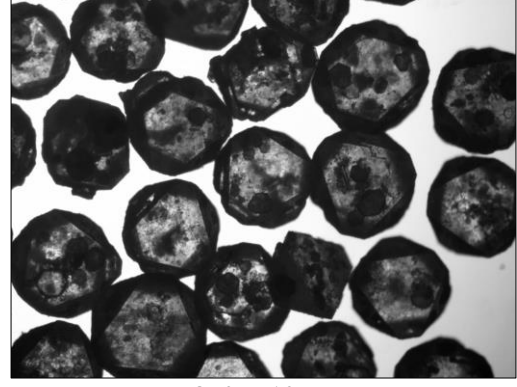
Şekil EK-5.8. CMSMPR tipi kristalizörde, 200 ppm KM1 (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



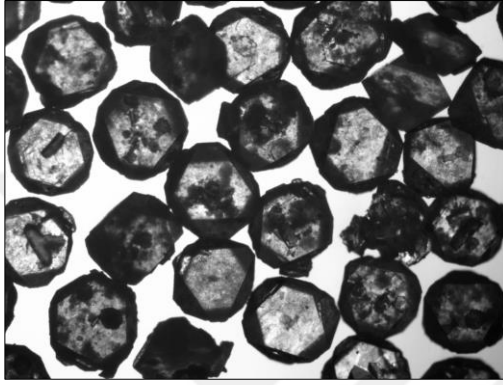
Şekil EK-5.9. CMSMPR tipi kristalizörde, 200 ppm KM1 (pH=9.7) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



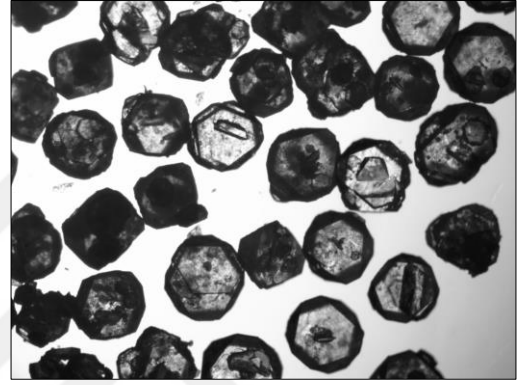
-1000+850 µm



-850+710 µm



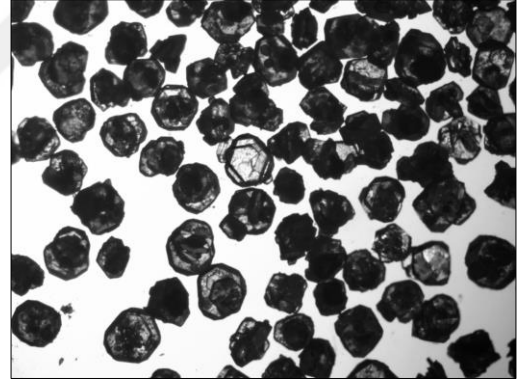
-710+600 µm



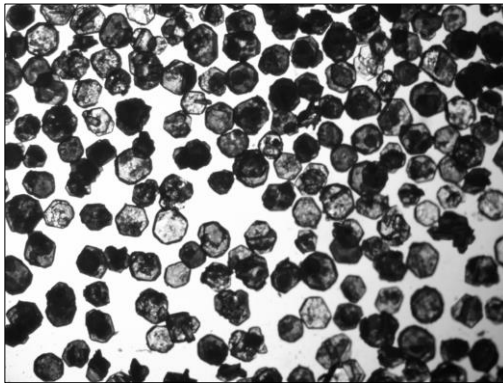
-600+500 µm



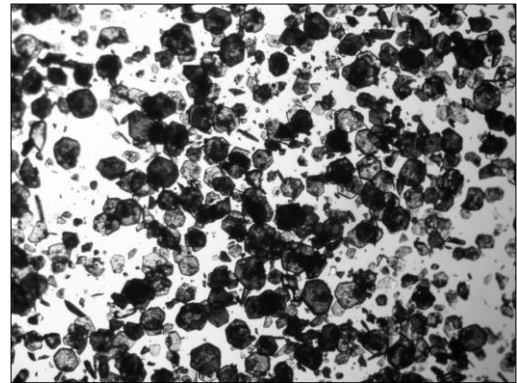
-500+425 µm



-425+300 µm

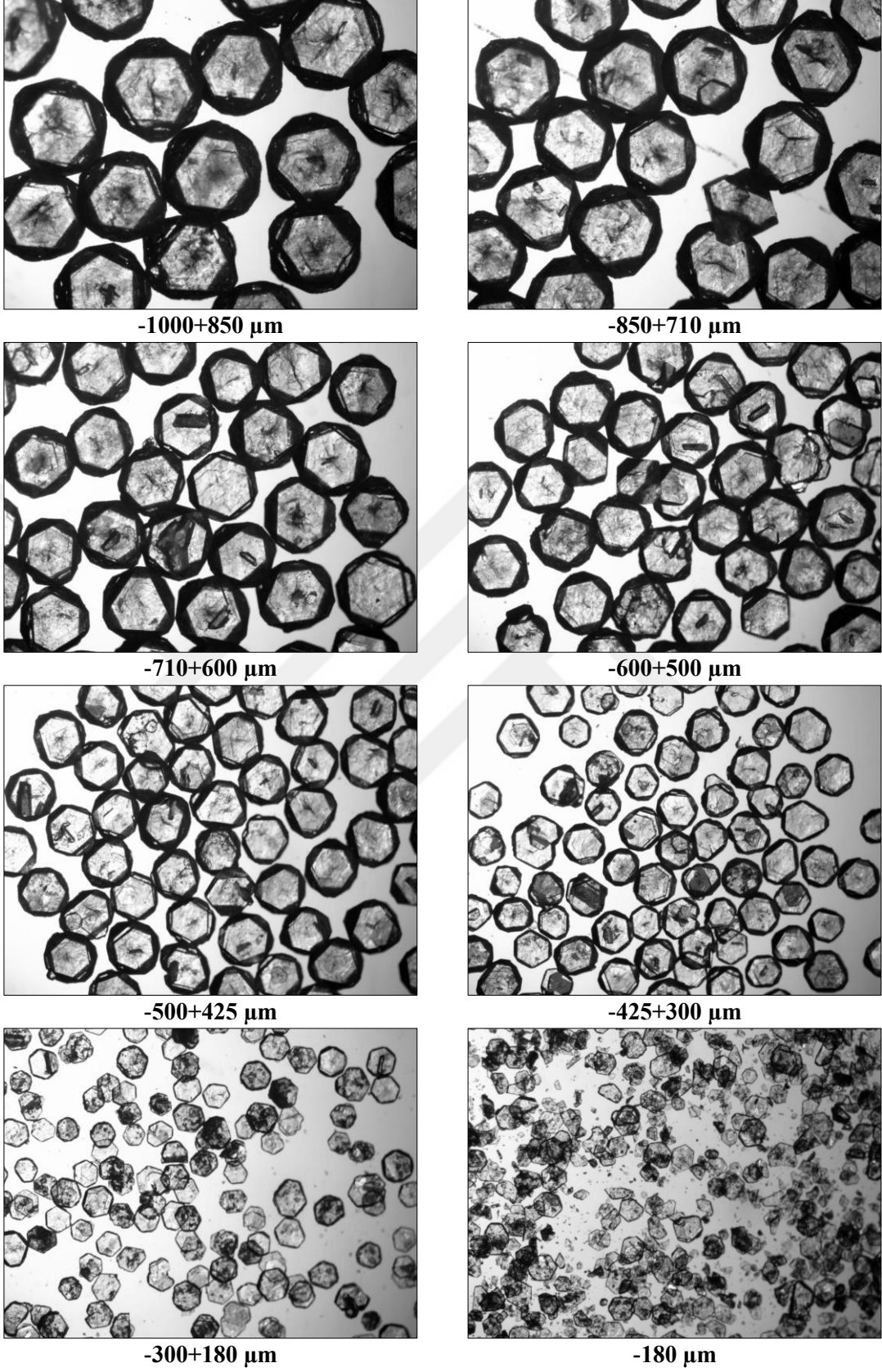


-300+180 µm

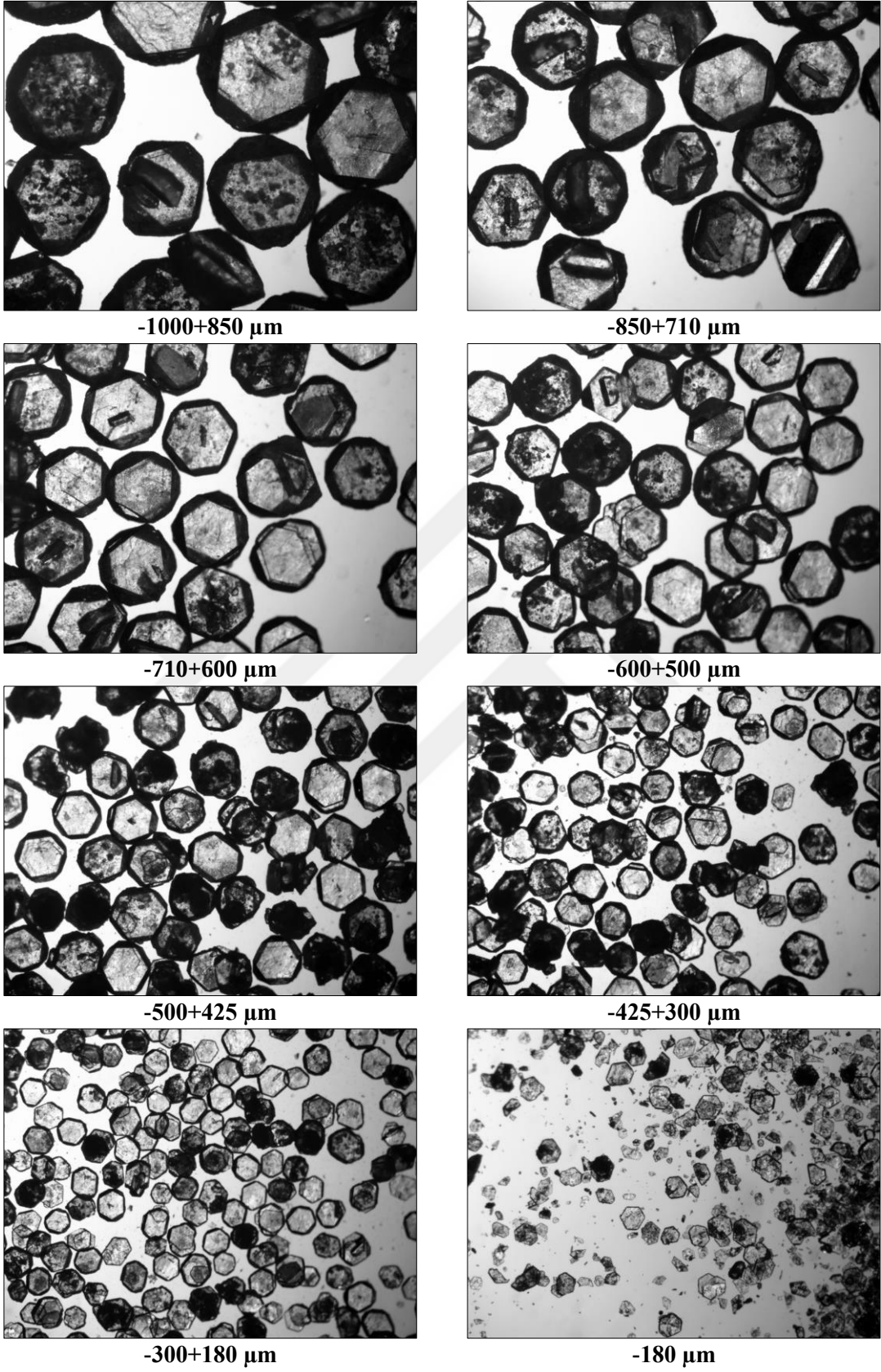


-180 µm

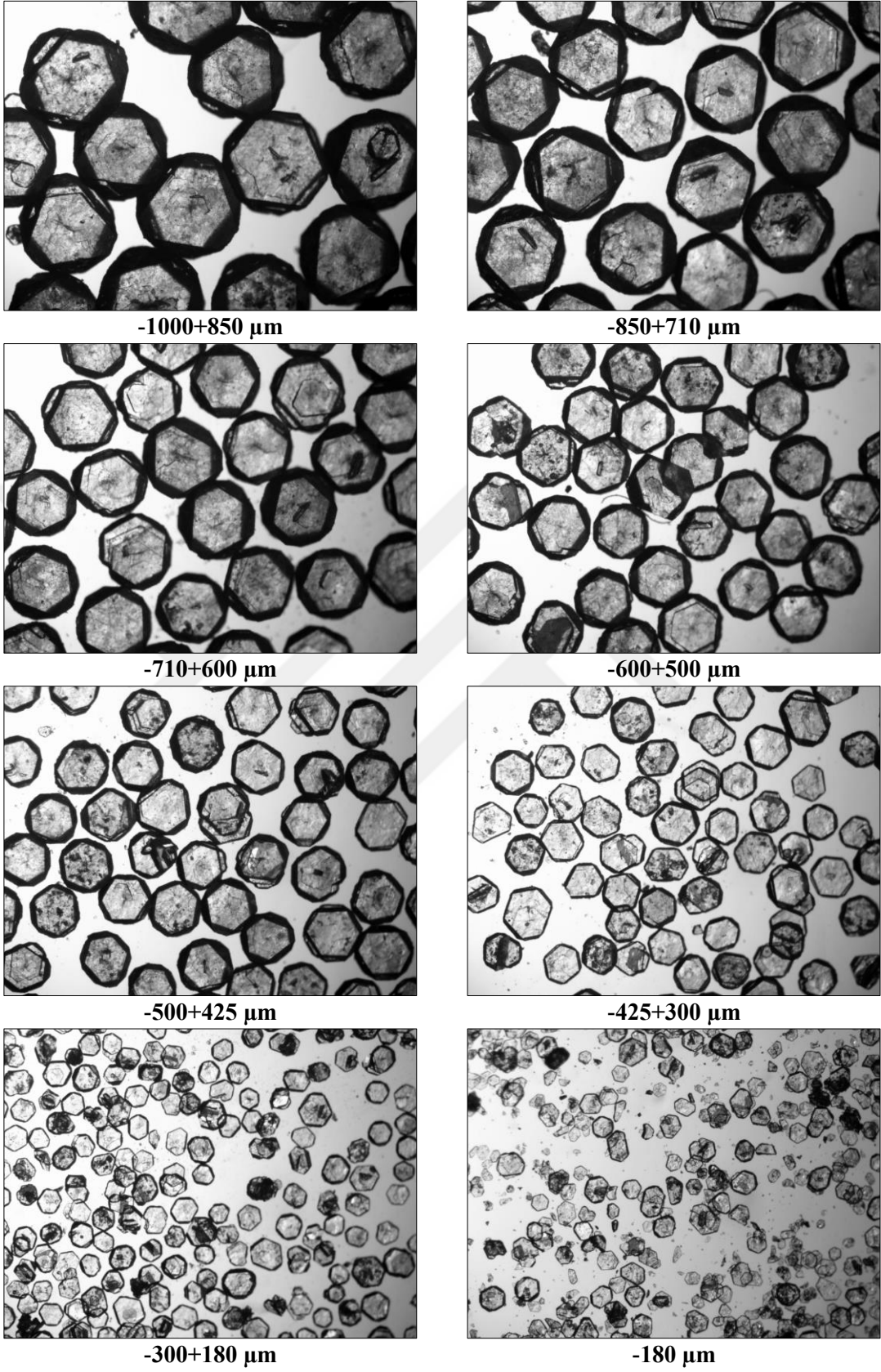
Şekil EK-5.10. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)



Şekil EK-5.11. CMSMPR tipi kristalizörde, 25 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

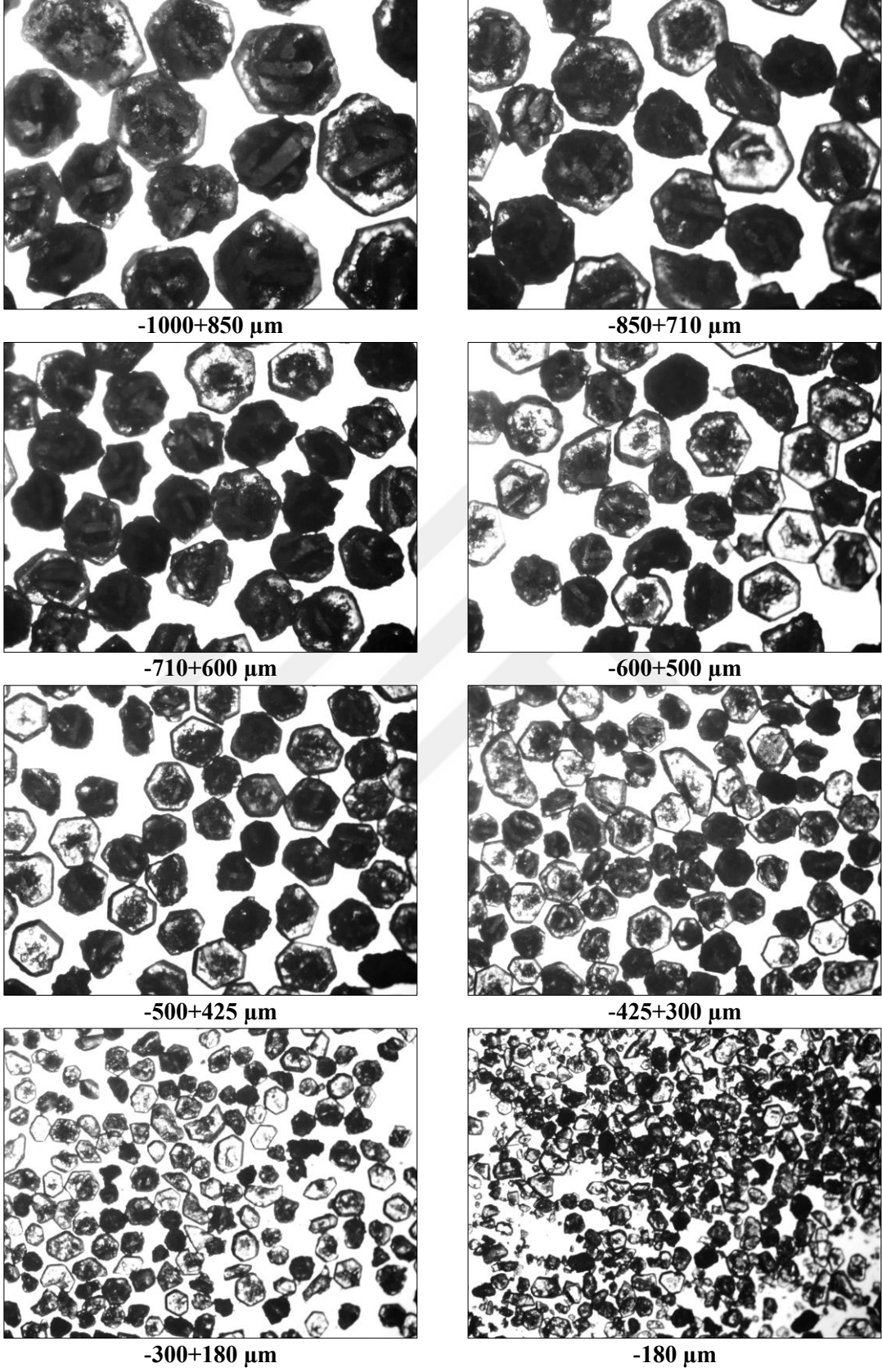


Şekil EK-5.12. CMSMPR tipi kristalizörde, 50 ppm KM2 (pH=9.3) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4τ:120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

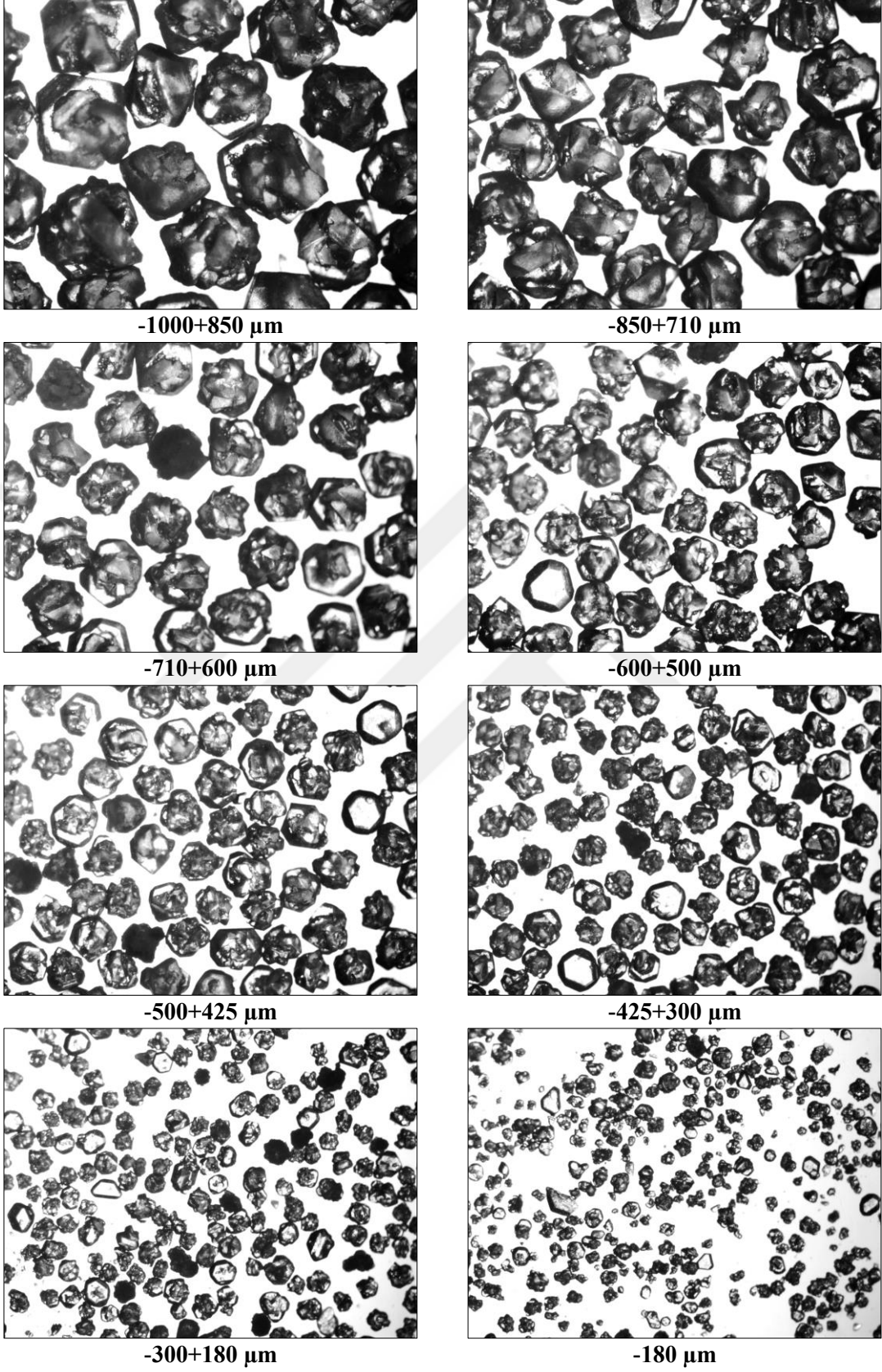


Şekil EK-5.13. CMSMPR tipi kristalizörde, 50 ppm KM2 (pH=9.7) katkısı varlığında, üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri (T:90-65°C, 350 rpm, 4 τ :120 dk, Q:175 mL/dk, V_{CMSMPR}:5L)

EK-6 Eti Maden ve Rio Tinto tarafından üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri



Şekil EK-6.1. Eti Maden tarafından üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri



Şekil EK-6.2. Rio Tinto tarafından üretilen boraks pentahidrat kristallerinin mikroskop görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : SİNAN KUTLUAY
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Tutak, 1988
Telefon : 0530 460 1704
Faks : 0 484 223 1998
e-mail : kutluays2012@gmail.com

ÖĞRENİM BİLGİSİ

Derece	Adı, İl	Yıl
Lise	Denizli Süper Lisesi (Y.D.A.), DENİZLİ	2002-2006
Lisans	Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İSTANBUL	2006-2010
Yüksek Lisans	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, İSTANBUL	2010-2012
Doktora	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, KONYA	2014-2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011-	Siirt Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı ABD	Arş. Gör.

UZMANLIK ALANI

Süperkritik Akışkan Teknolojisi, Bor Teknolojisi, Kristalizasyon, Gaz Adsorpsiyonu, Proses ve Reaktör Tasarımı.

YABANCI DİLLER

İngilizce

PROJELER

1. Zeytin Karasuyundan Hidrojen ve Biyoyakıt Üretimi, TUBİTAK, Proje No: 108M546, 2009-2012, **(Bursiyer)**.
2. Sülfürik Asitle Kolemanitten Borik Asit ve Tinkalden Boraks Pentahidrat Üretiminde Kristalizasyon Prosesinin İncelenmesi, ETİ MADEN, Proje No: 400.02[TGD.2014/3], 2014-2016, **Araştırmacı (Bursiyer)**.

YAYINLAR

❖ SCI, SCI-Expanded, SSCI, AHCI İndekslerine Giren ve Diğer Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. **Sinan Kutluay**, Ömer Şahin, A. Abdullah Ceyhan, M. Sait İzgi, (2017) “Design and optimization of production parameters for boric acid crystals with the crystallization process in an CMSMPR crystallizer using FBRM® and PVM® technologies”, Journal of Crystal Growth. 467, pp. 172-180. **[Doktora tezinden yapılmıştır]**
2. Cafer Saka, Ömer Sahin, **Sinan Kutluay**, (2016) “Cold plasma and microwave radiation applications for surface modification on the pistachio husk-based adsorbent and its effects on the adsorption of Rhodamine B”, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 38 (3), pp. 339-346.
3. Ömer Sahin, Cafer Saka, **Sinan Kutluay**, (2013) “Cold plasma and microwave radiation applications on almond shell surface and its effects on the adsorption of Eriochrome Black T”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 19 (5), pp. 1617-1623.
4. Ekin Kıpçak, **Sinan Kutluay**, Mesut Akgün, (2012) "Simultaneous Treatment and Catalytic Gasification of Olive Mill Wastewater under Supercritical Conditions", World Academy of Science, Engineering and Technology/ International Journal of Chemical and Molecular Engineering, 6 (11), 1498-1503.

❖ Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiriler kitabında (Proceedings) basılan bildiriler

1. **Sinan Kutluay**, Ömer Şahin, A. Abdullah Ceyhan, M. Sait İzgi, (2017) “Evolution of boric acid crystal size distribution and shape in a CMSMPR crystallizer-the effect of residence time, stirring speed, feed flow rate and amount of supersaturation” ICACCHE 2017: The International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, October 11-15. **[Doktora tezinden yapılmıştır]**
2. **Sinan Kutluay**, A. Abdullah Ceyhan, Halil Demir, Ömer Şahin, (2017) “Determination of borax pentahydrate crystal size distribution and shape in a CMSMPR crystallizer-the effect of supersaturation, feed flow rate and stirring speed with time” ICACCHE 2017: The International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, October 11-15. **[Doktora tezinden yapılmıştır]**

3. **Sinan Kutluay**, Ömer Şahin, A. Abdullah Ceyhan, M. Sait İzgi, (2016) “The optimization of production parameters for borax pentahydrate crystals with the crystallization process in a modified continuous cooling CMSMPR crystallizer using FBRM® and PVM® probes”, IMSEC 2016: 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, Adana, Turkey October 26-28. [Doktora tezinden yapılmıştır]
4. **Kutluay, S.**, Kipçak, E., Akgun, M., (2012) “Simultaneous Treatment and Catalytic Gasification of Olive Mill Wastewater under Supercritical Conditions”, ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, Paris, France, November 28-29.

❖ **Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiriler kitabında basılan bildiriler**

1. **Sinan Kutluay**, Ömer Şahin, Orhan Baytar, (2013) “Ni-W-B Katalizörü Varlığında Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi”, UTES’13: 9. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Konya, 25-28 Aralık.
2. **Kutluay, S.**, Aynacı, F., Kıpçak, E.Y., Akgün, M., (2012) "Süperkritik su ortamında zeytin karasuyunun Pt katalizörü kullanılarak hidrotermal arıtımı ve gazlaştırılması", UKMK10, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül.
3. Aynacı, F., **Kutluay, S.**, Kıpçak, E.Y., Akgün, M., (2012) "Süperkritik su ortamında 2-propanolün katalitik gazlaştırılması", UKMK10, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül.