

---

*Araştırma Makalesi / Research Article*

---

## **Borik Asit ve Boraks Pentahidrat Kristalleri için Kekleşmenin İncelenmesi**

Sinan KUTLUAY<sup>1\*</sup>, M. Sait İZGİ<sup>1</sup>, Ömer ŞAHİN<sup>1</sup>, A. Abdullah CEYHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

<sup>2</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya

(ORCID: 0000-0001-9493-918X) (ORCID: 0000-0003-3685-3219)

(ORCID: 0000-0003-4575-3762) (ORCID: 0000-0003-1592-5121)

---

### **Öz**

Bu çalışmada, CMSMPR (sürekli-karıştırmalı, sürekli-ürün çekmeli) tipi kristalizörde, saf ortamda üretilen borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve boraks pentahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ) kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testleri yapılmıştır. CMSMPR sisteminde üretilen hem  $H_3BO_3$  hem de  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin yüksek olduğu ve bu kristallerin nemden oldukça etkilendiği ve bu nedenle habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca, kekleşme ve kırma testleri sonucunda belirlenen akışkanlık durumları değerlendirildiğinde ise  $H_3BO_3$  kristallerinin kohezif (yapışan),  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin ise çok kohezif olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar esas alındığında, kekleşmeyi önlemek için  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin yüksek nem oranlarına maruz kalmaması gerektiği görülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Boraks Pentahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ), Borik Asit ( $H_3BO_3$ ), Kristalin kekleşmesi.

---

## **Investigation of Caking for Boric Acid and Borax Pentahydrate Crystals**

---

### **Abstract**

In this study, the determination of hygroscopicity and the caking degree, and the tests of mechanical strength, caking, breaking of boric acid ( $H_3BO_3$ ) and borax pentahydrate ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ) crystals produced in pure medium in the CMSMPR (Continuous Mixed-Suspension, Mixed-Product Removal) type crystallizer were performed. Both the  $H_3BO_3$  and  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  crystals produced in the CMSMPR system were found to have high hygroscopicity, degrees of caking and attrition, and these crystals were highly influenced by moisture and thus deteriorated their habit. Furthermore, when the fluidity conditions determined as a result of caking and breaking tests were evaluated, it was found that  $H_3BO_3$  crystals were cohesive and  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  crystals were very cohesive. Based on these results, it is seen that  $H_3BO_3$  and  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  crystals should not be exposed to high humidity in order to avoid caking.

**Keywords:** Borax Pentahydrate ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ), Boric Acid ( $H_3BO_3$ ), Caking of crystal.

---

### **1. Giriş**

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 [1]. 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

---

\*Sorumlu yazar: [sinankutluay@siirt.edu.tr](mailto:sinankutluay@siirt.edu.tr), [kutluays2012@gmail.com](mailto:kutluays2012@gmail.com)

Geliş Tarihi: 10.10.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

için bor bileşiklerinin, mevcut ve yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesine, proses verimliliği ve ürün kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmalar çok önemlidir. Önemli bor ürünlerinden olan borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve boraks pentahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ) kristallerinin kristal habiti ve akışkanlık gibi kalite özellikleri ile ilgili yeterli bilgiye literatürde rastlanmamıştır. Bu nedenle, kristallerinin özellikleri ile ilgili bilgilerin tespit edilmesi oldukça önemlidir.

Kristalizasyon, temel kimyasal bileşiklerden özel kimyasallara kadar farklı maddelerin üretimi için uygulanan bir ayırma ve saflaştırma prosesidir [2]. Endüstriyel üretim prosesi sonucu elde edilen kristal ürünlerde görülen kekleşme işletmeler için büyük sorun etmektedir. Kekleşme, düşük partikül boyutundaki kristallerin aglomerasyonu sonucu daha büyük partikül boyutuna sahip bozuk şekilli kristallerin oluşumu olarak ifade edilmektedir [3, 4]. Endüstriyel olarak üretilen kristal ürünlerde karşılaşılan kekleşme sorunu, torbalarda veya tanklarda depolanması sürecinde meydana gelmektedir. Kristal ürünler bu süreçte serbest akış özelliklerini kaybederek kekleşirler. Kristal ürünlerin nemden etkilenebilir olması, kekleşme sorununu meydana getiren en önemli özelliktir. Bu değerlendirmeler ışığında, kristal ürünlerin nemden etkilenebilir özelliklerinin düşük olması kekleşme sorununu azaltırken, tersi durumda ise kristal ürünler daha çok kekleşme eğilimi gösterirler [5]. Kitle halindeki yani ambalajsız tozlar zamanla dönüşümlere uğrayabilir ve bu, değişen çevresel ve mekanik koşullar tarafından karmaşıklaştırılan 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 [6]. Bununla birlikte, çeşitli maddeler için kekleşmenin nedenleri farklılık gösterebilmektedir. Kristal boyutu, şekli, nem içeriği, ürünün altında depolandığı basınç ve depolama sürecinde sıcaklık ve nem değişimleri, gibi değişkenlerin tümü kristal ürünlerin kekleşmesine katkıda bulunabilir. Genellikle, kekleşme, kristal yüzeylerin nemli hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Kristal yüzeyleri birkaç yolla nemli hale gelebilir; ürün, yetersiz kalmış bir kurutma işleminden kalan bir miktar çözücü içerebilir, ya da nem dış kaynaklardan gelebilir [7]. Boraks kristallerinde meydana gelen kekleşme sorununu gidermek amacıyla yapılan çalışmalarda, birçok yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı ise boraks kristal yüzeylerinin iyi bölünmüş, nem-absorblayan ya da hidrofobik malzeme olan ya da organik bir yüzey aktif bir madde ile kaplanmasıdır. Boraks kristallerinin kekleşmesini engellemek amacıyla önerilen başka bir yöntem ise safsızlığın giderilmesidir. Bu proseste, boraks kristallerinin pH'ı 5.5'in altında olan bir asit çözeltisine maruz bırakılması sonucunda sürekli olarak serbest akış özelliğini koruduğu ifade edilmiştir [5]. Belirli bir habite ve homojen partikül boyut dağılımına sahip boraks kristallerinin üretilmesiyle birlikte karşılaşılan kekleşme sorununun önlenmesi için boraks dekahidratın özellikleri incelenmiştir [6]. Bu amaçla, farklı Ca içeriğine sahip boraks kristalleri üretilerek tek hücre sisteminde büyüme işlemine tabi tutulmuş ve kristal büyüme hızı ve büyüme kinetiği gibi faktörler incelenmiştir. Ayrıca Mg iyonunun ve anyonik ve katyonik flokülantların kristal şekli üzerine etkileri incelenmiştir. Daha sonra oleik asit, hekzanoik asit ve dekanıik asit varlığında kristal yapısında meydana gelen değişimler incelenmiş ve tek hücre sisteminde kristal büyütme prosesi oleik asit varlığında tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, oleik asit varlığında kristal şeklinin (habitinin) diğer safsızlıklar ile karşılaştırıldığında daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Tek hücre sisteminde yapılan kristal büyütme prosesinde elde edilen sonuçlara göre ise safsızlıklar varlığında kristal büyüme hızının değişmediği görülmüştür. Johanson ve Paul [8] 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 boyunca ağzı kapalı bir kaptaki saklandığında, tuz güçlü bir kek oluşturmuştur. 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., [9] tarafından yapılan çalışmada, 20°C ile 40°C arasında sıcaklık döngüsü sayısı ile  $H_3BO_3$  kekleşme endeksinde sürekli bir artış olduğu ortaya konulmuştur.

Bu çalışmanın temel amacı, CMSMPR (sürekli-karıştırmalı, sürekli-ürün çekmeli) tipi kristalizörde, saf ortamda üretilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristalleri için su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testlerini gerçekleştirmektir. Çalışma kapsamında yapılan testler esas alındığında, kekleşme eğilimini önlemek için  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristalleri için uygun kalite özellikleri belirlenmiş ve özellikle endüstriyel olarak üretilen bor ürün kristallerinde

görülebilecek kekleşme eğiliminin tespiti ile ilgili önemli bir eksiklik araştırmacılara ve literatüre kazandırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışma kapsamında kekleşme çalışmaları yapılan  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristalleri sürekli beslemeli ve sürekli ürün çekmeli CMSMPR tipi bir kristalizörde üretilmiştir. CMSMPR sisteminde, kekleşme çalışmaları yürütülen  $H_3BO_3$  kristallerinin elde edildiği kristalizasyon koşulları: 180 dakika kristalizörde kalma zamanı, 90-60°C verilen aşırı doygunluk, 250 rpm karıştırma hızı, 80 mL/dk besleme debisi, iken  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin elde edildiği kristalizasyon koşulları ise: 120 dakika kristalizörde kalma zamanı, 90-65°C verilen aşırı doygunluk, 350 rpm karıştırma hızı, 175 mL/dk besleme debisidir. Ayrıca, CMSMPR tipi bir kristalizörde üretilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristalleri fitrasyon yöntemiyle süspansiyondan ayrılmıştır. Elde edilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristalleri etanol ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Kekleşme çalışmaları yapılan  $H_3BO_3$  kristallerinin partikül boyutu; -500+425  $\mu m$ , iken  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin partikül boyutu; -425+300  $\mu m$ 'dir.

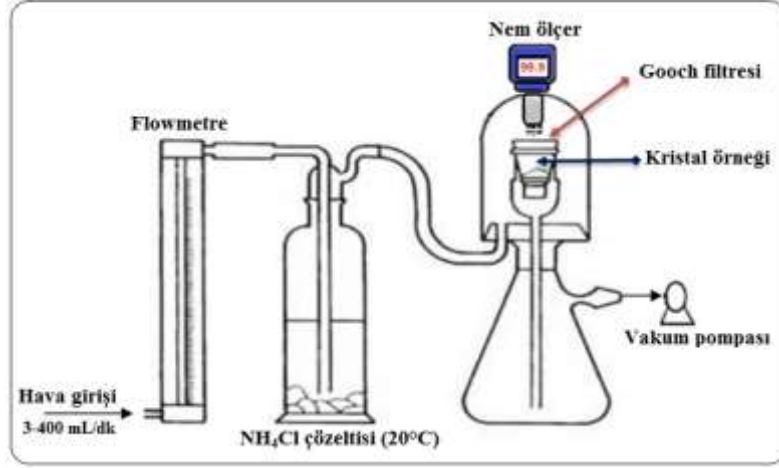
CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda üretilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin kekleşme analizleri için üç farklı sistem kullanılmıştır. Kekleşme analizlerinde kullanılan sistemler ile yapılan çalışmaları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Kekleşme çalışmalarının ilk aşamasında,  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin, su alma yeteneği ve kekleşme derecesinin hesaplanması ve karakterizasyonu,
- b) İkinci aşamada,  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin, mekanik mukavemet testine tabi tutularak hesaplanan aşınma derecesinin tespiti,
- c) Son olarak ise  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  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.

### 2.1. Su Alma Yeteneği ve Kekleşme Derecesi Analizleri

$H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin, su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini için kullanılan sistem Şekil 1'de verilmektedir. Bu sistemde, 5 g kristal numunesinin elek analizi yapılarak 500  $\mu m$ '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 ( $NH_4Cl$ ) çözeltisi kullanılarak oluşturulan nemin 3-400 mL/dk debideki hava ile Gooch filtresinde bulunan kristal numunesi üzerinden sürekli olarak geçirilmesi 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. 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 1 ile hesaplanır [10]. Bununla birlikte, nem çekme bakımından dengeye ulaşmış numunenin, 102±2°C'deki etüvde 1 saat kurutulduktan sonra elek analizi ile 500  $\mu m$ 'nin üstündeki, ağırlığı belirlenir ve bu sonuç ile kekleşme derecesi Eşitlik 4 ile hesaplanır [11]. 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 ± 2°C'deki etüvde 6 saat boyunca kurutulduktan sonra Eşitlik 3 ile hesaplanır [12]. Bu eşitlikler yardımıyla hesaplanan, su alma yeteneği karakterizasyonu Tablo 1'e göre, kekleşme derecesi karakterizasyonu ise Tablo 2'ye göre belirlenir.



Şekil 1. Su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini için kullanılan sistem [10]

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

$$\% \text{ Su alma yeteneği} = \frac{\% \text{WI} + \% \text{FW}}{100 + \% \text{WI}} 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ WI} = \frac{c-b}{b-a} 100 \quad (2)$$

Burada;

a = Gooch filtresinin ağırlığı, g

b = Gooch filtresinin ağırlığı + numune ağırlığı, g

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

$$\% \text{ FW} = \frac{b-c}{b-a} 100 \quad (3)$$

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.

$$\% \text{ Kekkleşme derecesi} = \frac{b}{a} 100 \quad (4)$$

Burada;

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

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

**Tablo 1.** Su alma yeteneği karakterizasyonu [10]

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

**Tablo 2.** Kekleşme derecesi karakterizasyonu [11]

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

## 2.2. Mekanik Dayanım Testi ile Aşınma Derecesi Analizleri

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.  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin aşınma derecelerini tayin etmek amacıyla kullanılan sistem Şekil 2'de 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,  $150 \mu m$ '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  $150 \mu m$ 'nin altına geçen kısım tartılır. Her bir deneme için eleme süreleri ve hızları sabit tutulur. Bunun sonucunda aşınma derecesi aşağıdaki şekilde hesaplanır [13].

$$\% \text{ Aşınma derecesi} = \frac{W_4}{W_3} \cdot 100 - \frac{W_2}{W_1} \cdot 100 \quad (5)$$

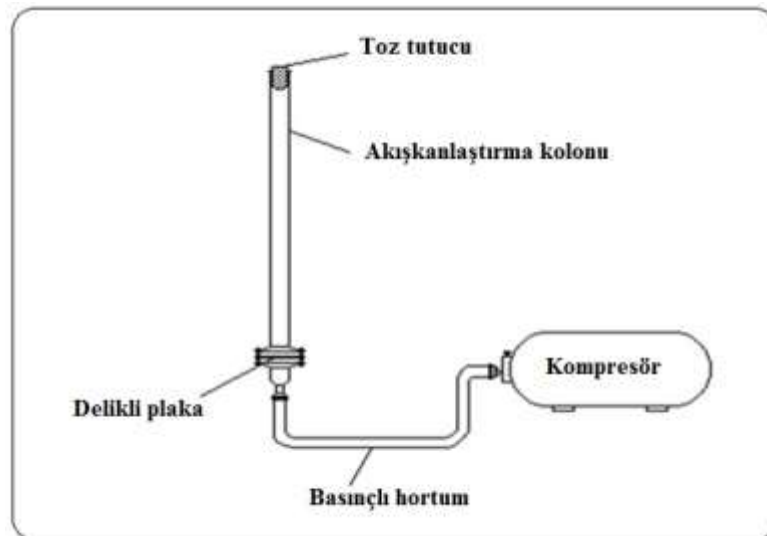
Burada;

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

$w_2$  = Eleme işlemi sonucunda  $150 \mu m$ 'nin altına geçen numune miktarı (g)

$w_3$  = Aşınma testine tabi tutulan numune miktarı (g)

$w_4$  = Aşınma testi sonucu  $150 \mu m$ 'nin altına geçen numune miktarı (g).



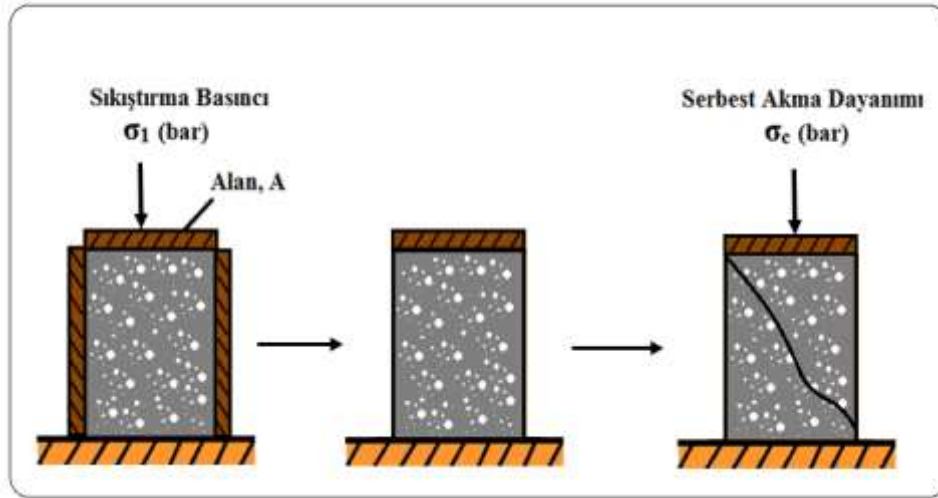
**Şekil 2.** Aşınma derecesi tayini için kullanılan sistemin şematik gösterimi

### 2.3. Kekleşme ve Kırma Testleri ile Kristal Akıcılığının Analizi

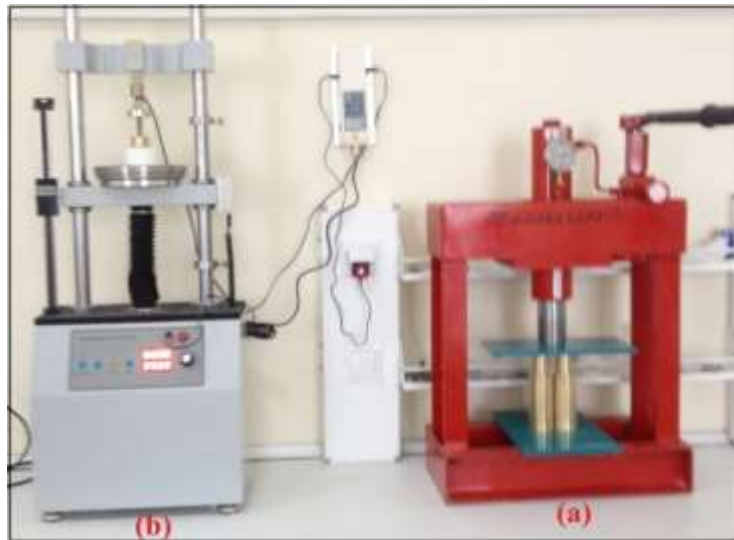
$H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin basınç altında kekleşmesi ve oluşan kekin kırılması için kullanılan sistemin, şematik gösterimi Şekil 3'te, fotoğrafı ise Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 3 ve Şekil 4a, ince taneli kohezif bir yığın katı ile dolu sürtünmesiz duvarlara sahip içi boş bir silindiri göstermektedir. İlk olarak, yığın katı cisim (kristal) sıkıştırma basıncı ( $\sigma_1$ ) 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 ( $\sigma_c$ ) denir. Serbest akma dayanımı genellikle sıkıştırma basıncı ile artar. Şekil 5'teki A eğrisi, sıkıştırma basıncından bağımsız olarak serbest akma dayanımının artışı göstermektedir. Ayrıca, Şekil 5'te, 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 [14]:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (6)$$

Büyük  $ff_c$  oranının olması durumunda yığın bir katı daha iyi akar. Genellikle Tablo 3'te verilen sınıflandırma uygulanır.



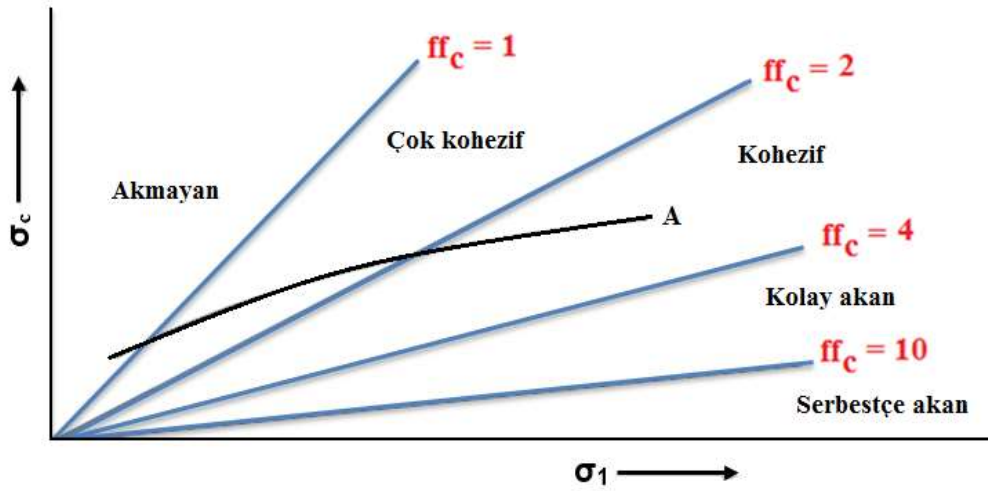
Şekil 3. Kristallerin kekleşmesi ve oluşan kekin kırılması için kullanılan sistemin şematik gösterimi



Şekil 4. Kristallerin basınç altında kekleştirilmesi ve oluşan kekin kırılması için kullanılan sistemlerin fotoğrafı (a:Numuneyi kekleştirme aparatı, b: Numuneyi kırma aparatı)

**Tablo 3.** Akışkanlığın  $ff_c$  ile sayısal olarak karakterizasyonu [14]

Akışkanlık durumu	
Akmayan	$ff_c < 1$
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 5. Sıkıştırma basıncı üzerinde bağımsız serbest akma dayanımı; sabit akıcılık doğruları,  $ff_c$ .

### 3. Bulgular ve Tartışma

CMSMPR sisteminde saf ortamda, üretilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleştirme ve kırma testi çalışmaları, yukarıda açıklanan yöntemler esas alınarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### 3.1. $H_3BO_3$ ve $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ Kristallerinin Su Alma Yeteneği ve Kekleşme Derecesi Analiz Sonuçları

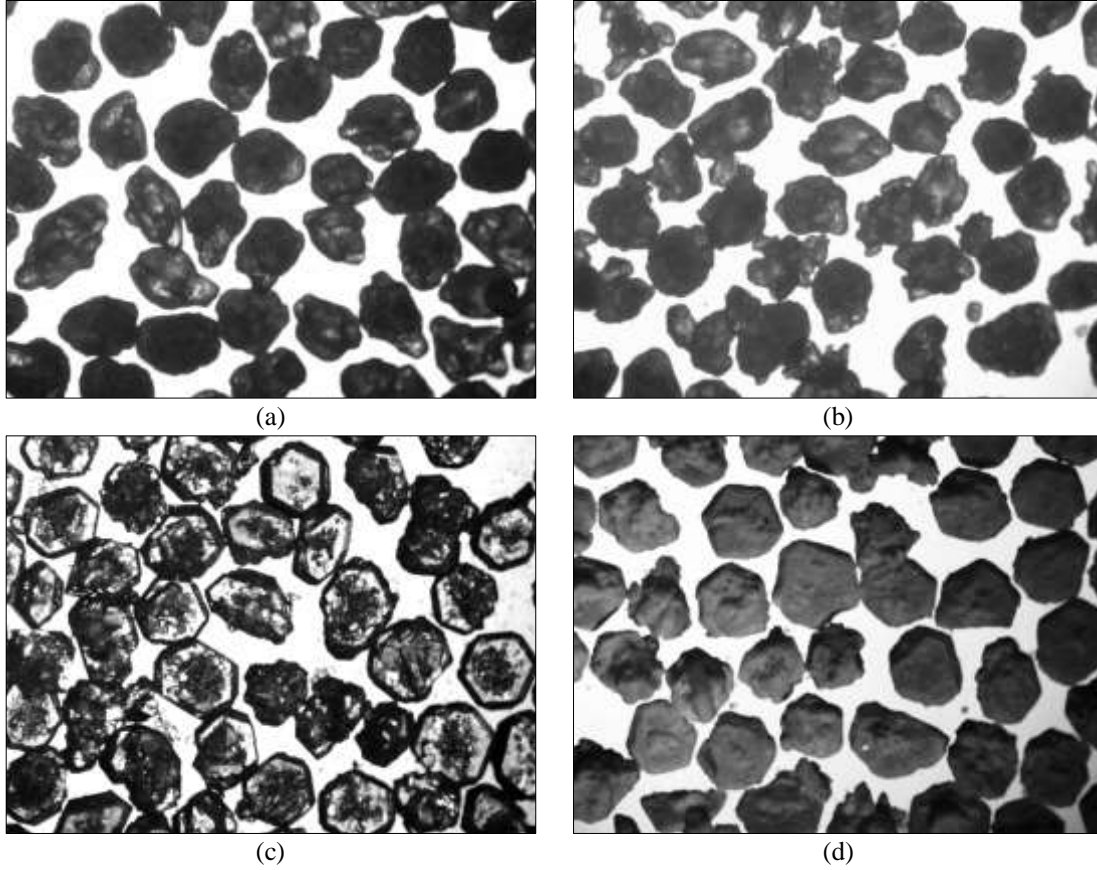
$H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin, su alma yeteneği ve kekleşme derecesi sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 4'te görüldüğü üzere, saf ortamda üretilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin hem su alma yeteneği hem de kekleşme derecesi sonuçları yüksek olmakla birlikte  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi sonuçlarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, saf  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin, nem çekme özelliği ile beraber kekleşme eğiliminin de olduğu görülmüştür. Bununla birlikte,  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin, nem çekme özelliği ve kekleşme eğiliminin daha yüksek olduğu açıktır.

**Tablo 4.**  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi sonuçları

Maddeler	Su alma yeteneği	%	Kekleşme derecesi	%
$H_3BO_3$	Nem çekme özelliği az	10.82	Kekleşme eğilimi az	16.03
$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	Nem çekme özelliği çok	23.45	Kekleşme eğilimi çok	28.64

CMSMPR sistemde üretilen  $H_3BO_3$  kristallerinin habitinin nemden nasıl etkilendiğini belirlemek için çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda, su alma yeteneği işlemine tabi tutulan ve kekleşme derecesi tayini için kurutulan  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin mikroskop ile belirlenen kekleşme öncesi ve sonrası görüntülerine ait sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'da verilen mikroskop görüntülerinin incelenmesinde, hem  $H_3BO_3$  hem de  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin nemden etkilendiği ve habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Bunun yanı sıra,  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$

kristallerinin  $H_3BO_3$  kristalleri ile kıyaslandığında, habitinde daha fazla bozulmalar meydana geldiği söylenebilir. Bu sonuç, söz konusu kristallerin nemli ortamlarda taşınması sırasında daha fazla kekleşebileceğini göstermektedir.



Şekil 6. CMSMPR sisteminde saf ortamda elde edilen,  $H_3BO_3$  kristallerinin kekleşme (a) öncesi, (b) sonrası ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin kekleşme (c) öncesi, (d) sonrası mikroskop görüntüleri

### 3.2. $H_3BO_3$ ve $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ Kristallerinin Mekanik Dayanım Testi Sonuçları

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, bu çalışma kapsamında CMSMPR sisteminde saf ortamda üretilen  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin aşınma derecelerini belirlemek için çalışmalar yürütülmüş olup elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Tablo 5'te görüldüğü üzere, saf ortamda üretilen  $H_3BO_3$  kristallerinin  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerine nazaran aşınma derecelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.  $H_3BO_3$  ve  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  kristallerinin aşınma derecesi sonuçları

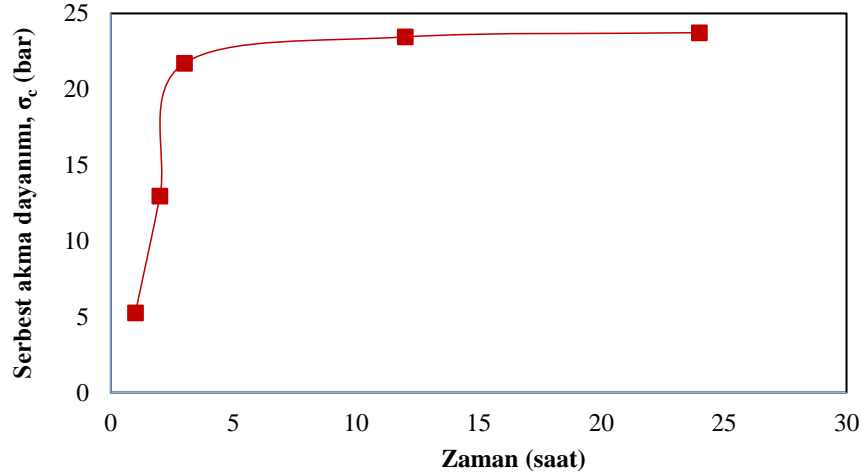
Maddeler	Aşınma derecesi (%)
$H_3BO_3$	2.482
$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	0.786

### 3.3. $H_3BO_3$ Kristallerinin Kekleşme ve Kırma Testi Sonuçları

CMSMPR tipi kristalizörde üretilen saf  $H_3BO_3$  kristallerinin serbest akma dayanımına, zamanın etkisini belirlemek için farklı zamanlarda (1, 2, 3, 12 ve 24 saat) 60 bar ( $\sigma_1$ ) sabit sıkıştırma basıncı uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'de görüldüğü üzere, 60 bar sabit sıkıştırma basıncı uygulamasında 3 saatten sonra serbest akma dayanımı fazla değişmemiştir. Sonuç olarak, 3, 12,



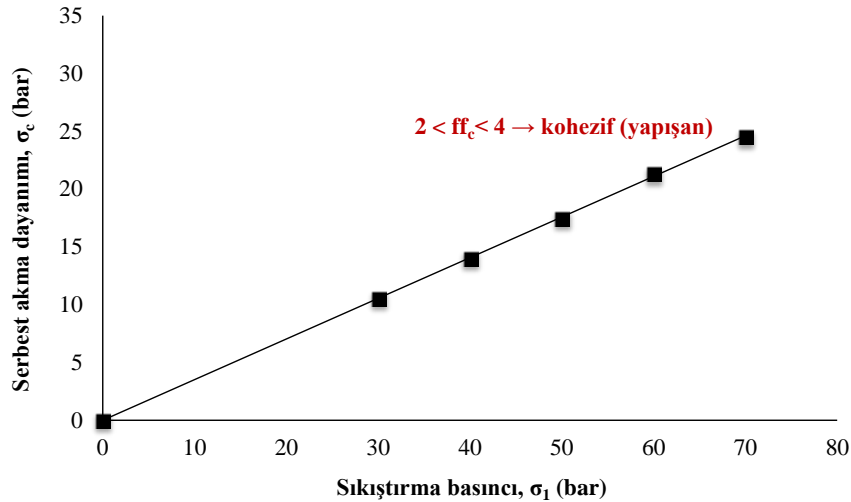
24 saat ve 60 bar sıkıştırma basıncında elde edilen serbest akma dayanımı sonuçlarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuç esas alınarak, çalışmanın bundan sonraki kısımlarında sıkıştırma süresi 3 saat olarak alınmıştır. Akışkanlığı sayısal olarak karakterize etmek için kullanılan, spesifik bir yığın kristalin sıkıştırma basıncının ( $\sigma_1$ ) serbest akma dayanımına ( $\sigma_c$ ) 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 ve 70 bar basınçta çalışmalar yapılmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. CMSMPR sisteminde üretilen saf  $H_3BO_3$  kristalleri için  $ff_c$  karakterizasyonu ( $2 < ff_c < 4$ ) Şekil 8'de gösterilmiştir. Buna göre,  $H_3BO_3$  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 7. CMSMPR tipi kristalizörde saf ortamda, üretilen  $H_3BO_3$  kristallerine 60 bar sıkıştırma basıncı ( $\sigma_1$ ) uygulanması durumunda farklı zamanlar için serbest akma dayanımının değişimi

Tablo 6.  $H_3BO_3$  kristalleri için sıkıştırma basıncının serbest akma basıncına oranı olan sabit akıcılık doğrusu ( $ff_c$ ) sonuçları

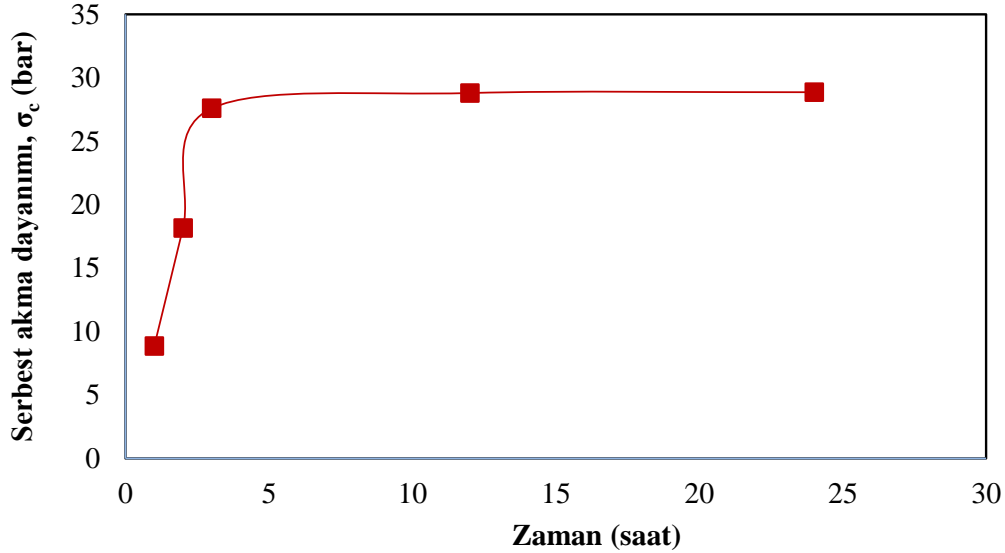
Sıkıştırma basıncı, $\sigma_1$ (bar)	Serbest akma dayanımı, $\sigma_c$ (bar)	$ff_c$ ( $\sigma_1 / \sigma_c$ )
0	0	0
30	10.561	2.841
40	13.995	2.858
50	17.456	2.864
60	21.308	2.816
70	24.528	2.854



Şekil 8. Saf ortamda, üretilen  $H_3BO_3$  kristallerinin sabit akıcılık doğrusu,  $ff_c$

### 3.4. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O Kristallerinin Kekleşme ve Kırma Testi Sonuçları

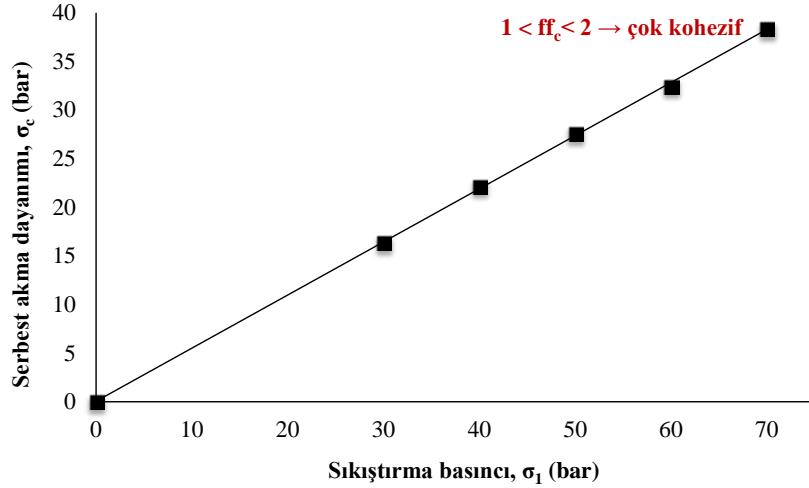
CMSMPR tipi kristalizörde elde edilen saf Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O kristallerinin serbest akma dayanımına, zamanın etkisini belirlemek için farklı zamanlarda (1, 2, 3, 12 ve 24 saat) 50 bar sabit sıkıştırma basıncı ( $\sigma_1$ ) uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9'da görüldüğü üzere, 50 bar sabit sıkıştırma basıncı uygulamasında, 3 saatten sonra serbest akma dayanımı fazla değişmemiştir. Sonuç olarak, 3, 12, 24 saat ve 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 ( $\sigma_1$ ) serbest akma dayanımına ( $\sigma_c$ ) 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 Tablo 7'de verilmiştir. CMSMPR sisteminde üretilen saf Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O kristallerinin  $ff_c$  karakterizasyonu sonuçları ise ( $1 < ff_c < 2$ ) Şekil 10'da verilmiştir. Tablo 7 ve Şekil 9'da verilen sonuçlar incelendiğinde, saf ortamda üretilen Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O 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.



Şekil 9. CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda üretilen Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O kristallerine 50 bar sıkıştırma basıncı ( $\sigma_1$ ) uygulanması durumunda farklı zamanlar için serbest akma dayanımının değişimi

Tablo 7. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O kristalleri için sıkıştırma basıncının serbest akma basıncına oranı olan sabit akıcılık doğrusu ( $ff_c$ ) sonuçları

Sıkıştırma basıncı, $\sigma_1$ (bar)	Serbest akma dayanımı, $\sigma_c$ (bar)	$ff_c$ ( $\sigma_1 / \sigma_c$ )
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 10. Saf ortamda üretilen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin sabit akıcılık doğrusu,  $ff_c$ .

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, sürekli-karıştırmalı, sürekli-ürün çekmeli CMSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda üretilen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testleri yapılmıştır. CMSMPR sisteminde üretilen hem  $\text{H}_3\text{BO}_3$  hem de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin su alma yeteneği, kekleşme, aşınma derecelerinin yüksek olduğu ve bu kristallerin nemden oldukça etkilendiği dolayısıyla habitinde bozulmalar meydana geldiği görülmüştür. Bununla birlikte,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kristallerinin su alma yeteneği ve kekleşme derecesi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallerine nazaran daha düşük, aşınma derecesinin ise daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, kekleşme ve kırma testleri sonucunda belirlenen akışkanlık durumları değerlendirildiğinde ise, saf ortamda üretilen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kristallerinin kohezif (yapışan),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin ise çok kohezif olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar esas alındığında, kekleşmeyi önlemek için  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin yüksek nem oranlarına maruz kalmaması gerektiği görülmektedir. Çalışma kapsamında yapılan testler esas alındığında, kekleşme eğilimini önlemek için  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristalleri için uygun kalite özellikleri belirlenmiş ve özellikle endüstriyel olarak üretilen bor ürün kristallerinde görülebilecek kekleşme eğiliminin tespiti ile ilgili önemli bir eksiklik giderilmiştir. Literatürde,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristalleri için su alma yeteneği, kekleşme derecesi tayini ve mekanik dayanım, kekleşme, kırma testlerinin yapılmasına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamış ve ilk defa yapılan bu çalışma ile araştırmacılara ve literatüre önemli katkılar sunulmuştur.

#### Yazarların Katkısı

Sinan Kutluay: kavramsallaştırma, araştırma, görselleştirme, yazma-inceleme ve düzenleme. M. Sait İzgi: inceleme. Ömer Şahin: denetim, gözden geçirme ve araştırma. A. Abdullah Ceyhan: denetim, gözden geçirme ve araştırma.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

#### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

#### Kaynaklar

[1] Etimaden, 2016. Bor sektör raporu. Ankara, 5-16.

- [2] Kutluay S., Şahin Ö., Ceyhan A.A., İzgi M.S. 2017. Design and Optimization of Production Parameters for Boric Acid Crystals with the Crystallization Process in an MSMR Crystallizer using FBRM® and PVM® Technologies. *Journal of Crystal Growth*, 467 (1): 172-180.
- [3] Kutluay S., Ceyhan A.A., Şahin Ö., İzgi M.S. 2020. Utilization of In Situ FBRM and PVM Probes to Analyze the Influences of Monopropylene Glycol and Oleic Acid as Novel Additives on the Properties of Boric Acid Crystals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (19): 19198-9206.
- [4] Schmitt L.C. 1963. Production of a Non-Caking Borax. U.S.A patent No. 3, 109, 705.
- [5] Fitzpatrick J.J., Hodnett M, Twomey M, Cerqueira P.S.M., O'Flynn J, Roos Y.H. 2007. Glass Transition and the Flowability and Caking of Powders Containing Amorphous Lactose. *Powder Technology*, 178 (2): 119-128.
- [6] Mullin J.W. 2001. Crystallization. Butterworth-Heinemann, London.
- [7] Subaşı N. 2014. Boraks Dekahidratın Kekleşmesinin Önlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Göcen Ü. 2010. Boraks Dekahidratın Kristalizasyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Cleaver J.A.S., Karatzas G, Louis S, Hayati I. 2004. Moisture-Induced Caking of Boric Acid Powder. *Powder Technology*, 146 (1): 93-101.
- [10] GEA. 2016. Analytical Methods Dry Milk Products. GEA Niro Analytical Methods, Method A 14a-Hygroscopicity Soeborg: GEA Niro Research Laborator, [Available from: [http://www.gea.com/en/binaries/A%2014%20a%20-%20Hygroscopicity\\_tcm11-30922.pdf](http://www.gea.com/en/binaries/A%2014%20a%20-%20Hygroscopicity_tcm11-30922.pdf) (Erişim tarihi: 15.03.2017).
- [11] GEA. 2016. Analytical Methods Dry Milk Products. GEA Niro Analytical Methods, Method A 15a-Degree of Caking Soeborg: GEA Niro Research Laborator, [Available from: [http://www.gea.com/en/binaries/A%2015%20a%20-%20Degree%20of%20Caking\\_tcm11-30923.pdf](http://www.gea.com/en/binaries/A%2015%20a%20-%20Degree%20of%20Caking_tcm11-30923.pdf) (Erişim tarihi: 20.02.2017).
- [12] GEA. 2016. Analytical Methods Dry Milk Products. GEA Niro Analytical Methods, Method A 1c-Free Moisture Soeborg: GEA Niro Research Laborator, [Available from: [http://www.gea.com/en/binaries/A%201%20c%20-%20Free%20Moisture\\_tcm11-30902.pdf](http://www.gea.com/en/binaries/A%201%20c%20-%20Free%20Moisture_tcm11-30902.pdf) (Erişim tarihi: 28.02.2017).
- [13] Myerson A.S. 1981. Determination of Degree of Attrition of Sodium Perborates. *Handbook of Industrial Crystallization*, British Standards Institution, 1-5688.
- [14] Schulze D. 2001. Flow Properties of Powders and Bulk Solids and Silo Design for Flow. *Produktbroschüre*, Internationaler Kongress für Partikeltechnologie Powtech, 27-29 March, Partec Nürnberg.