

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI BOR MİNERALLERİNDEN ÇİNKO BORAT  
ÜRETİMİ**

Kimya Mühendisi Özlem AKGÜL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2010**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI BOR MİNERALLERİNDEN ÇİNKO BORAT  
ÜRETİMİ**

**Kimya Mühendisi Özlem AKGÜL**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2010**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ÖNSÖZ .....	xii
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. BOR .....	4
2.1 Borun Tarihçesi .....	4
2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	5
2.3 Bor Mineralleri .....	8
2.3.1 Üleksit .....	9
2.3.2 Tinkal .....	10
2.3.3 Kolemanit .....	12
2.3.4 Kernit (Razorit) .....	12
2.3.5 Probertit .....	13
2.3.6 Pandemit (Priseit) .....	14
2.3.7 Borasit .....	14
2.3.8 Hidroborasit .....	15
2.4 Rafine Bor Bileşikleri .....	16
2.4.1 Boraks pentahidrat .....	18
2.4.2 Boraks dekahidrat .....	18
2.4.3 Susuz boraks .....	18
2.4.4 Sodyum perborat .....	18
2.4.5 Sodyum metaborat .....	18
2.4.6 Susuz borik asit .....	19
2.4.7 Borik asit .....	19
2.4.8 Orto borik asit .....	19
2.5 Bor Minerallerinin ve Ürünlerinin Kullanım Alanları .....	19
2.5.1 Cam sanayi .....	23
2.5.2 Seramik sanayi .....	24
2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi .....	24
2.5.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler .....	25
2.5.5 Tarım .....	25
2.5.6 Metalürji .....	25
2.5.7 Nükleer uygulamalar .....	26
2.5.8 Diğer kullanım alanları .....	26
2.6 Bor Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları .....	27
2.7 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi ve Çevreye Etkileri .....	27

2.8	Borun Türkiye ve Dünyadaki Durumu .....	28
3.	BORİK ASİT .....	35
3.1	Bor Oksit (Susuz Borik Asit- $B_2O_3$ ) .....	36
3.2	Borik Asit Üretim Yöntemleri .....	37
3.2.1	Üleksitten borik asit üretimi .....	39
3.2.2	Boraks dekahidrattan borik asit üretimi.....	43
3.2.3	Kolemanitten borik asit üretimi .....	44
3.2.3.1	Kırma .....	45
3.2.3.2	Öğütme .....	45
3.2.3.3	Reaksiyon (Çözme) .....	46
3.2.3.4	Filtrasyon .....	46
3.2.3.5	Kristalizasyon .....	47
3.2.3.6	Santifruj .....	47
3.2.3.7	Kurutma .....	48
3.2.4	Borik asit kristalizasyonu ve reaksiyon kinetiği.....	49
4.	BORATLAR.....	52
4.1	Boratların Kimyasal ve Yapısal Özellikleri.....	52
4.2	Metal Boratlar .....	53
5.	ÇİNKO BORAT .....	55
5.1	Çinko Borat.....	55
5.2	Çinko Boratın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	55
5.3	Çinko Borat Üretim Yöntemleri .....	56
5.4	Çinko Boratın Kullanım Alanları .....	60
5.4.1	Çinko boratın alev geciktirici olarak kullanılması .....	61
5.4.2	Çinko boratın diğer alev geciktiricilerle karşılaştırılması .....	64
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	67
6.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar .....	67
6.1.1	Kimyasallar .....	67
6.1.2	Cihazlar .....	67
6.2	Borik Asit Sentezi.....	68
6.2.1	Üleksitten borik asit sentezi.....	68
6.2.2	Boraks dekahidrattan borik asit sentezi .....	69
6.3	Çinko Borat Sentezi.....	70
6.4	Analitik Yöntem .....	72
6.4.1	Borik asit miktarı analizi .....	72
6.4.2	ZnO analizi .....	73
6.4.3	% $B_2O_3$ analizi .....	73
6.4.4	Deneyde kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu.....	74
7.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	80
7.1	Borik Asit Deneylerinin Sonuçları .....	80
7.1.1	Üleksitten borik asit üretimi .....	80
7.1.1.1	Su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi .....	80
7.1.1.2	Reaksiyon süresinin borik asit verimi üzerine etkisi .....	81
7.1.1.3	Aşırı miktarının ( $Na_2SO_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi .....	83
7.1.2	Boraks dekahidrattan borik asit üretimi.....	83

7.1.2.1	Su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi .....	83
7.1.2.2	Aşı miktarının ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi .....	85
7.1.2.3	Asit miktarının ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi.....	86
7.2	Çinko Borat DeneYlerinin Sonuçları .....	87
7.2.1	Üleksitten çinko borat üretimi .....	87
7.2.1.1	$\text{H}_3\text{BO}_3:\text{ZnO}$ reaktan oranının verim üzerine etkisi .....	87
7.2.1.2	Reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi .....	89
7.2.1.3	Reaksiyon su miktarının verim üzerine etkisi .....	90
7.2.1.4	Aşı miktarının verim üzerine etkisi .....	91
7.2.1.5	Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi .....	92
7.2.2	Boraks dekahidrattan çinko borat üretimi .....	93
7.2.2.1	$\text{H}_3\text{BO}_3:\text{ZnO}$ reaktan oranının verim üzerine etkisi .....	94
7.2.2.2	Reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi .....	95
7.2.2.3	Aşı miktarının verim üzerine etkisi .....	97
7.2.2.4	Reaksiyon su miktarı etkisi .....	98
7.2.2.5	Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi .....	99
7.3	Karakterizasyon .....	101
7.3.1	Üleksitten ve boraks dekahidrattan elde edilen borik asitin karakterizasyonu....	101
7.3.2	Çinko borat karakterizasyonu .....	106
7.3.2.1	Üleksitten üretilen çinko borat karakterizasyonu .....	107
7.3.2.2	Boraks dekahidrat ile üretilen çinko borat karakterizasyonu .....	112
7.3.3	% $\text{B}_2\text{O}_3$ analizi .....	115
7.3.3.1	Üleksitten elde edilen çinko borat numunelerinin $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-H}_2\text{O}$ miktarları....	115
7.3.3.2	Boraks dekahidrattan elde edilen çinko borat numunelerinin $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-H}_2\text{O}$ Miktarları .....	118
7.3.4	SEM analizi .....	120
7.3.4.1	Borik asit SEM analizi.....	120
7.3.4.2	Çinko borat SEM analizi .....	121
8.	SONUÇLAR.....	122
	KAYNAKLAR.....	124
	İNTERNET KAYNAKLAR .....	126
	EKLER .....	127
	Ek 1 Üleksitten Sentezlenen Borik Asit Deney Koşulları.....	128
	Ek 2 Boraks Dekahidrattan Sentezlenen Borik Asit Deney Koşulları .....	129
	Ek 3 Çözünürlük Koşulları .....	130
	Ek 4 Farklı Deney Koşullardaki Ürünlerin XRD analizleri .....	131
	ÖZGEÇMİŞ.....	140

## SİMGE LİSTESİ

A	Kristalin büyüdüğü yüzey
B	Borik Asit miktarı ağırlık yüzdesi
$\Delta C$	Aşırı doyunluk
m	Numunenin ağırlığı, g
M	Numunedeki ZnO miktarı
n	Kristal büyüme hız derecesidir.
kG	Kristal büyüme hız sabiti
R	Kristal büyüme hızı
S	Sarfiyat
V	Titrasyonda harcanan 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, ml

## **KISALTMA LİSTESİ**

DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
ICP	İnduktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
JSC	Joint Stock Company
NACC	Norwegian-American Chamber of Commerce
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	Taramalı Işın Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	X-Işınları Difraktometresi (X-Ray Diffraction)

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bor yataklarının oluşumunu gösteren playa gölü çökeltim modeli.....	7
Şekil 2.2 Üleksit minerali .....	10
Şekil 2.3 Madenden getirilen boraks minerali dev eleklerle dökülürken .....	11
Şekil 2.4 Kolemanit kristali .....	12
Şekil 2.5 Kernit (Razorit) minerali .....	13
Şekil 2.6 Probertit minerali.....	13
Şekil 2.7 Pandemit minerali .....	14
Şekil 2.8 Borasit minerali .....	15
Şekil 2.9 Hidroborasit minerali .....	15
Şekil 2.10 Hammadde kaynağına bağlı olarak konsantre ve rafine bor ürünleri .....	17
Şekil 2.11 Türkiye’de bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı.....	20
Şekil 2.12 Dünyada bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı .....	20
Şekil 2.13 Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı .....	30
Şekil 2.14 Dünya bor pazar dağılımı .....	32
Şekil 2.15 1998-2009 Yılları arasındaki bor kimyasalları üretim miktarı ve kapasiteleri .....	33
Şekil 2.16 Eti Maden ve U.S Borax’ın satış miktarlarının karşılaştırılması.....	34
Şekil 3.1 Borik asit molekül yapısı.....	35
Şekil 3.2 Borik asit görünüşü .....	35
Şekil 3.3 Eti Bor borik asit ürün çuvalı .....	37
Şekil 3.4 Borik Asit üretimi akım şeması.....	38
Şekil 3.5 Üleksit mineralinden hidroklorik asit ile $H_3BO_3$ üretimindeki işlemler .....	41
Şekil 3.6 Boraks mineralinden sülfürik asit ile $H_3BO_3$ üretimindeki işlemler .....	42
Şekil 3.7 Çeneli (solda) ve darbeli (sağda) kırıcı çizimleri .....	45
Şekil 3.8 Borik asit reaksiyonun gerçekleştiği reaktör .....	46
Şekil 3.9 Borik asit üretiminde kullanılan santrifüj cihazı .....	48
Şekil 4.1 Olası bor bağlanma şekilleri.....	53
Şekil 5.1 Çinko Boratın fiziksel görünüşü .....	56
Şekil 5.2 Çinko borat üretim şeması.....	58
Şekil 5.3 Alev geciktirici katkılı ve katkısız yatak yanma testi.....	63
Şekil 5.4 Alev geciktirici katkılı ve katkısız polietilen film yanma testi .....	65
Şekil 6.1 Ayırma aparatlı deney düzeneğinde $CaSO_4$ ve $Na_2SO_4$ maddelerinin ayrılması.....	69
Şekil 6.2 Boraks dekahidrat ile sentezlenen borik asit kristalleşmesi .....	70
Şekil 6.3 Deney düzeneğinin şematik gösterimi .....	71
Şekil 6.4 Çinko borat deney düzeneği.....	72

Şekil 6.5 Üleksit mineralinin XRD analizi.....	75
Şekil 6.6 Üleksit mineralinin ısııl ataçmanlı XRD analizi .....	76
Şekil 6.7 Boraks dekahidrat XRD analizi.....	77
Şekil 6.8 Boraks dekahidrat ısııl ataçmanlı XRD analizi .....	77
Şekil 6.9 Üleksit mineralinin DTA-TG analizi .....	78
Şekil 7.1 Su miktarının üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi.....	81
Şekil 7.2. Reaksiyon süresinin üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi.....	82
Şekil 7.3 Reaksiyon süresinin üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi.....	82
Şekil 7.4 Aşı miktarının üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi.....	83
Şekil 7.5 Su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi .....	85
Şekil 7.6 Aşı miktarının borik asit verimi üzerine etkisi.....	86
Şekil 7.7 Asit miktarının borik asit verimi üzerine etkisi.....	86
Şekil 7.8 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :ZnO oranlarının çinko borat verimi üzerine etkisi.....	89
Şekil 7.9 Reaksiyon süresinin çinko borat verimi üzerine etkisi.....	90
Şekil 7.10 Reaksiyon su miktarının çinko borat verimi üzerine etkisi.....	91
Şekil 7.11 Aşı ilavesinin çinko borat verimi üzerine etkisi.....	92
Şekil 7.12 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat verimi üzerine etkisi .....	93
Şekil 7.13 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat verimi üzerine etkisi .....	93
Şekil 7.14 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :ZnO oranlarının çinko borat verimi üzerine etkisi.....	95
Şekil 7.15 Reaksiyon süresinin çinko borat verimi üzerine etkisi.....	96
Şekil 7.16 Aşı ilavesinin çinko borat verimi üzerine etkisi.....	98
Şekil 7.17 Reaksiyon su miktarının çinko borat verimi üzerine etkisi.....	99
Şekil 7.18 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat verimi üzerine etkisi .....	100
Şekil 7.19 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat verimi üzerine etkisi .....	101
Şekil 7.20 Standart borik asidin FT-IR spektroskopisi .....	102
Şekil 7.21 Üleksitten üretilen optimum koşullardaki borik asidin FT-IR spektroskopisi .....	102
Şekil 7.22 Boraks dekahidrattan sentezlenen optimum koşullardaki borik asidin FT-IR spektroskopisi .....	103
Şekil 7.23 Optimum koşullardaki üleksitten ve boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile standart borik asit paralel olarak FT-IR spektroskopisi.....	103
Şekil 7.24 Standart borik asitin XRD analizi .....	105
Şekil 7.25 Boraks dekahidrat bazlı optimum noktadaki borik asidin XRD analizi.....	105
Şekil 7.26 Üleksit bazlı optimum noktadaki borik asidin XRD analizi .....	106
Şekil 7.27 Standart çinko boratın FT-IR spektroskopisi .....	107
Şekil 7.28 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyon süresi etkisi FT-IR çakıştırma spektroskopisi.....	108

Şekil 7.29 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyon süresi etkisi FT-IR spektroskopisi.....	108
Şekil 7.30 Üleksitten çinko borat reaksiyonuna reaktan etkisi FT-IR spektroskopisi.....	109
Şekil 7.31 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyonuna su etkisi FT-IR spektroskopisi.....	110
Şekil 7.32 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyonuna aşısı etkisi FT-IR karşılaştırma spektroskopisi .....	110
Şekil 7.33 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyonuna aşısı etkisi FT-IR spektroskopisi.....	111
Şekil 7.34 Üleksit bazlı optimum koşullardaki Çinko Borat XRD analizi.....	112
Şekil 7.35 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat reaksiyonuna aşısı etkisi FT-IR spektroskopisi	113
Şekil 7.36 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat reaksiyonuna su etkisi FT-IR spektroskopisi	113
Şekil 7.37 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat reaksiyonu reaktan etkisi FT-IR spektroskopisi .....	114
Şekil 7.38 Boraks dekahidrat optimum koşullardaki çinko borat XRD analizi .....	115
Şekil 7.39 Üleksitten ve boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile standart borik asit SEM mikro fotoğrafları.....	120
Şekil 7.40 Üleksitten ve boraks dekahidrattan sentezlenen çinko borat ile standart çinko borat SEM mikro fotoğrafları.....	121
Şekil Ek 4.1 Su miktarının üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi.....	131
Şekil Ek 4.2 Asit miktarının Boraks Dekahidrattan sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi.....	131
Şekil Ek 4.3 Asit miktarının borik asit verimi üzerine etkisi .....	132
Şekil Ek 4.4 Stokiyometrik oranda üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	132
Şekil Ek 4.5 Stokiyometrik oranda üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	133
Şekil Ek 4.6 Reaktan oranı $H_3BO_3:ZnO=5:1$ olan üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi.....	133
Şekil Ek 4.7 3 saatlik reaksiyon ile üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	134
Şekil Ek 4.8 4 saatlik reaksiyon ile üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	134
Şekil Ek 4.9 Reaktan oranı $H_3BO_3:ZnO=2.3:1$ olan boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	135
Şekil Ek 4.10 Reaktan oranı $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ olan boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	135

Şekil Ek 4.11 Reaktan oranı $H_3BO_3:ZnO=5:1$ olan boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi.....	136
Şekil Ek 4.12 2 saatlik reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	136
Şekil Ek 4.13 4 saatlik reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	137
Şekil Ek 4.14 5 saatlik reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	137
Şekil Ek 4.15 Aşısız reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi .....	138
Şekil Ek 4.16 % 1 aşılı reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi.....	138
Şekil Ek 4.17 12.5 ml sulu reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi.....	139
Şekil Ek 4.18 37.5 ml sulu reaksiyon ile boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi.....	139

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 2.2 Ticari önemi olan başlıca bor mineralleri.....	9
Çizelge 2.3 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları .....	22
Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri.....	30
Çizelge 2.5 Bor üreten dünya çapındaki büyük firmalar.....	31
Çizelge 2.6 Eti Maden bor kimyasalları ve ürün kapasiteleri.....	34
Çizelge 3.1 Borik asitin fiziksel özellikleri .....	36
Çizelge 5.1 Çinko Boratın başlıca fiziksel özellikleri .....	56
Çizelge 5.2 Bazı çinko borat üreticileri ve kapasiteleri.....	57
Çizelge 5.3 Genel alev geciktirici pazarı bölgeleri.....	59
Çizelge 5.4 Yıllara göre A.B.D.'deki çinko borat fiyatları .....	59
Çizelge 5.5 Bazı uygulamalarda kullanılan çinko borat miktarları.....	60
Çizelge 5.6 A.B.D.'de ve Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin oranı .....	66
Çizelge 6.1 Üleksit ve Boraks Dekahidrat % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeriği.....	74
Çizelge 6.2 Üleksit ve boraks dekahidrat elementsel içeriği.....	75
Çizelge 7.1 Standart borik asit ile üleksit ve boraks dekahidrat bazlı optimum koşullarda üretilen borik asitin FT-IR verilerinin kıyaslanması.....	104
Çizelge 7.2 Standart çinko borat B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-H <sub>2</sub> O miktarları .....	116
Çizelge 7.3 Üleksit bazlı çinko borat üretimi için deney koşulları .....	116
Çizelge 7.4 Üleksit bazlı çinko borat numunelerinin B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-H <sub>2</sub> O miktarları.....	117
Çizelge 7.5 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat üretimi için deneyleri koşulları .....	118
Çizelge 7.6 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat numunelerinin B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-H <sub>2</sub> O miktarları.....	119
Çizelge Ek 1.1 Üleksitten sentezlenen borik asit deney koşulları.....	128
Çizelge Ek 2.1 Boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit deney koşulları .....	129
Çizelge Ek 3.1 100 g suda belli sıcaklıklardaki Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 'in çözünürlüğü.....	130
Çizelge Ek 3.2 100 g suda belli sıcaklıklardaki H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 'in çözünürlüğü.....	130
Çizelge Ek 3.3 100 g suda belli sıcaklıklardaki Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'in çözünürlüğü.....	130

## ÖNSÖZ

Günümüzde çok değişik sanayi dalında kullanım alanı bulan Bor ürünleri, teknolojinin gelişimine paralel olarak orantılı artış göstermektedir. Üretilen Bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı Bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Elde edilen Bor ürünleri üstün özellikleri ile dikkatleri üzerine çekmekte ve akıllı malzemeler olarak bugünkü teknolojide yerini almaktadır. Bu tez çalışmasında, farklı bor mineralleri olarak Üleksit ve Boraks Dekahidrat kullanılarak Borik Asit senteziyle; üstün alev geciktirici, duman önleyici ve korozyon önleyici pigment gibi özellikleriyle dikkatleri üzerine çeken Çinko Borat üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, öncelikle maddi ve manevi hiçbir yardımını esirgemeyen ve hayatımda bana hep ışık olan çok değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e, her zaman desteklerini üzerimden eksik etmeyen çok sevgili ve değerli Sayın Yrd. Doç. Dr. Emek Möröydor Derun, Yrd. Doç. Dr. Nurcan Tuğrul ve Dr. Mehmet Pişkin'e, ayrıca bütün çalışmalarımdaya yanımda bulunan, değerli bilgileriyle bu çalışmamı üst basamaklara taşıyan çok sevgili Hocam Arş. Gör. Dr. Nil Baran Acaralı'ya, yine desteklerini esirgemeyen Sayın Cem Çakmak, Nükhet Taşçı, Şükrü Kutlu Amca'ya son olarak aileme ve şu son altı ay içinde bana kahramanların yaşadığını bir kez daha gösteren kıymetli patronum Sayın Emel Erdoğan'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

## ÖZET

Çinko Borat, alev geciktirici, duman önleyici, korozyon önleyici pigment, seramik eritici madde, elektriksel modifiye edici ve optik özelliklerinden dolayı endüstride pek çok önemli uygulamalara sahiptir. Çinko Borat genelde Borik Asit ile çinko oksidin su içindeki reaksiyonu ile oluşmaktadır.

Bu tez çalışmasında, farklı bor mineralleri kullanılarak Çinko Borat sentezlenmiştir. Bor mineralleri olarak Üleksit ve tinkalın ticari kullanım hali olan Boraks Dekahidrat kullanılmıştır. Üleksit ve Boraks Dekahidrat ile gerçekleşen reaksiyonlar, 2-6 saat reaksiyon süresi aralığında, reaksiyondaki  $H_3BO_3$  üzerinden % 0.5-2 aşım miktarı, 2.3:1-6.5:1  $H_3BO_3$ :  $ZnO$  reaktan oranı ve 12-62.5 ml reaksiyon su miktarı aralıklarındaki parametrelerde yürütülmüştür.

Çinko Borat reaksiyonu için yapılacak olan ön denemeler sonrası üretim için optimum proses parametreleri (reaksiyon süresi, aşım miktarı, su miktarı, reaktan oranı) belirlenerek, bu parametrelerin verim üzerine etkisi araştırılmış ve X-Işınları Difraktometresi (XRD), Taramalı Işın Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Termogravimetrik (TG) ve Differansiyel Termal Analizleri (DTA) gibi analizlerle Çinko Borat ürününün karakterizasyonu incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko Borat, Üleksit, Boraks Dekahidrat, Borik Asit, Çinko Oksit

## ABSTRACT

Zinc borate has many applications including the polymer additive which serves as the flame retardant, the preservative in wood composites, the smoke and afterglow suppressant due to its ability to undergo endothermic dehydration in fire conditions, and optical properties, and the additive for lubrication. Zinc borate in general is produced with the reaction between zinc oxide, boric acid and water.

In this study Zinc Borate has been successfully synthesized by using different boron minerals as ulexide and borax decahydrate by tincal. The reactions have been carried out these parameters in range of 2-6 hours, % 0.5-2 of seed on the basis of  $H_3BO_3$  in the reactions, 2.3:1-6.5:1  $H_3BO_3$ :ZnO reactants ratio, 12.5-62.5 ml of reaction water for both via ulexide and via borax decahydrate by tincal.

The effects of the reaction parameters which are reaction of water volume, amount of seed, reaction time and  $H_3BO_3$ :ZnO reactants ratio on the yield have been investigated for production of zinc borate after pretesting of the reaction and the products have been characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA).

**Keywords:** Zinc Borate, Ulexide, Borax Decahydrate, Boric Acid, Zinc Oxide

## 1. GİRİŞ

Bor kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurbach ve Farsçada burah kelimelerinden gelen bir elementtir. Periyodik sistemin 3. grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal simgesi “B” olan Bor, metalle ametal arasında, yarı iletken özellikte bir elementtir Tarihte Bor’u ilk kez Babilliler altın elde etmek için kullanmışlardır (Yiğitbaşıoğlu, 2006).

Yeryüzünde ancak birkaç bölgede yoğunlaşmış bor yatakları vardır ve bunların görünür rezervlerinin % 72’si toplam rezervin ise % 70’i Türkiye’dedir. Bigadiç, Emet, Kırka ve Balıkesir bor rezervlerinin dünyanın en büyük rezervlerine sahip olduğu tahmin edilmektedir (Eti Bor, 2009; Hısım, 2009).

Bor türevleri içerisinde en önemlilerden biri olan Borik Asit, ileri derecedeki pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir ve ayrıca bugün birçok sanayi dalının hammaddesidir. Doğada bor içeren 150 den fazla mineral vardır. Bu tez çalışmasında sadece ekonomik öneme sahip olan bor mineralleri ele alınmıştır (Pişkin, 2009a).

Bor bileşiklerini değişik endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için gereken işlemlerin derecesi çok çeşitlilik göstermektedir. Bazı sanayi dalları mineral konsantreleri kullanırken, diğerleri rafine bor ürünleri kullanır. Bazı durumlarda tüketiciler bulunabilirlik ve fiyata göre mineral konsantrelerle veya rafine borlar ile farklı rafine borlar arasında tercih yapabilmektedirler. Boraks pentahidrat, Boraks Dekahidrat, susuz boraks, Borik Asit, bor oksit, zenginleştirilmiş Kolemanit ve zenginleştirilmiş Üleksit gibi bor ürünleri tüketilen toplam Bor’un yüksek bir oranını oluşturmaktadır. Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Bunların % 10’a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2006).

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kâğıt endüstrisinde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, roket yakıtlarında da kullanılmaktadır. Camın sıcaklık ile genleşmesini önemli ölçüde indirdiği, camı asite ve çizilmeye karşı koruduğu, titreşim, yüksek sıcaklık ve sıcaklık şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için sıcaklığa dayanıklı cam gereçler, elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de önemli yeri vardır. Bazı bor bileşikleri yüksek sertlik derecesine sahiptir (Mohs cetveline göre 9). Bu nedenle, aşındırıcı ve ışık kırıcı olarak, metalleri ve süper alaşımları kesme, bileme ve cilalamada kullanılmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2006).

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye, bor minerali ve ticari bor bileşiklerin üretiminde belirli bir yerde olup jeopolitik konumu ve sahip olduğu diğer değerlerle birlikte stratejik önemde bu kaynağın başında bulunmaktadır. Günümüzde pek az modern endüstri bor türevlerini kullanmadan çalışmaktadır. Borun bitki ve genelde tüm yaşamdaki rolü göz önüne alındığında dünyamızın borsuz yapamayacağı rahatlıkla söylenebilmektedir. Doğada 150'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen bunlardan ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Ayrıca gün geçtikçe çeşitli üstün özellikli boratların üretimi söz konusudur. Çinko Borat bunlardan birisidir.

Çinko Boratlar endüstride 1940 yılından beri kullanılmaktadır, çeşitli kompozisyonlardaki hidrat Çinko Boratların keşfi o zamandan beri sürmektedir. Endüstriyel uygulamalarda alev geciktirici, duman önleyici, korozyon önleyici pigment, seramik eritici madde, elektriksel modifiye edici ve optik özelliklerinden dolayı endüstride pek çok önemli uygulamaları vardır (Shi vd., 2007).

Çinko Boratlar endüstride, son yıllarda alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan ve bünyesinde bor içeren eden kimyasal bir maddedir. En yaygın olarak kullanılan Çinko Borat  $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ 'dır. Bununla birlikte birçok farklı kimyasal formüle sahip Çinko Boratlar mevcuttur (örnek olarak;  $2ZnO.3B_2O_3$ ,  $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ,  $ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ). Çinko Borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, antimon bileşikleri, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklama yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımına teşvik etmiştir. Çinko Borat, tek başına ve diğer yangın geciktiricilerle artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Halojen olmayan bir formasyonda olup yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkmasını sağlayan Çinko Borat, Borik Asit, çinko oksit ve katalizörün sıcaklık altında belli bir karıştırma hızında reaksiyona girmesi ile üretilir (Baran Acaralı vd., 2009).

Bu tez çalışmasında, farklı bor mineralleri kullanılarak Çinko Borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Çinko Borat reaksiyonu için homojen dağılımı sağlamak amacıyla iyi bir karıştırma, sıcaklık kontrolü, suyun buharlaşmasının önlenmesi göz önüne alınarak dijital sıcaklık göstergesi ile sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Optimum proses parametreleri (reaksiyon süresi, aşı miktarı, su miktarı, reaktan oranı gibi) belirlenerek, bu parametrelerin verim üzerine etkisi araştırılarak ve X-ışınları Difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü

Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Taramalı Işın Mikroskopisi (SEM) gibi analizlerle Çinko Borat ürününün karakterizasyonu incelenmiştir.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemiz için bor bileşikleri ve bor uç ürünlerinin hazırlanması, bunların kullanıma sunulması stratejik ve ekonomik bir öneme sahiptir. Bor türevleri içerisinde en önemlilerden biri olan Borik Asit, ileri derecedeki pek çok bor bileşiklerinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. Bu çalışmada, farklı bor mineralleri olarak Üleksit ve tinkal/boraks kullanılarak Borik Asit senteziyle çağımızın akıllı bileşiklerinden biri olmaya aday olan Çinko Boratın sentezlenmesi amaçlanmıştır. Çinko Borat üretimi, ülkemiz için gündemde olan bir araştırma olup, bu çalışma, farklı bor minerallerinin de kullanımıyla Çinko Borat üretim proseslerinin geliştirilmesine katkıda bulunarak bor teknolojisi alanındaki önemli bir boşluğu dolduracaktır.

## 2. BOR

### 2.1 Borun Tarihçesi

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk bor kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Bor, koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementer bor Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern boraks endüstrisi 13. Yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlar. Her ne kadar kesinlikle bilinmese de birçok kaynak boraksı Avrupa'ya getirenin Marko Polo olduğunu belirtir (Yiğitbaşıoğlu, 2006).

Borik Asitin Tuscany (İtalya) yakınlarındaki sıcak kaynak suları içinde Franceska Lardoret tarafından varlığının saptanması 1828'de olmuştur. Daha sonra 1852'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği Şili'de başlar ve hemen hemen tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanır. 1964'de Kaliforniya'daki tuzlu göllerde borun varlığı saptanır ve aralıklı üretime geçilir. Her ne kadar Türkiye'deki özellikle Susurluk (Balıkesir) civarındaki, bor yataklarının ilkel olarak işletildiğini kanıtlayan veriler varsa da, ilk madenciliğin 1965'de bir Fransız kuruluşunun Osmanlı Devleti'nden "imtiyaz" almasıyla başladığı görülür. 1927 yılına kadar dünyanın çeşitli ülkelerinde dağınık ve küçük işletmeler şeklinde sürdürülen boraks madenciliği, Kaliforniya'daki boraks ve kernit yataklarının bulunmasıyla birden değişir ve dünya tüketiminin büyük bir kısmı yataklardan karşılanarak üretim denetimi A.B.D.'nin eline geçer ve günümüze kadar gelmiştir (Hısım, 2009).

Türkiye'deki bor yatakları eski çağlardan beri bilinmekte olup tarihi Romalılara kadar uzanmaktadır. Osmanlı Devleti'nin son yılları ile Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk yıllarında madenlerin işletilmesi yabancı firmalar tarafından yapılmıştır. 1935 yılında MTA ve Etibank gibi kamu kuruluşlarına arama ruhsatı verilmiş, 1944'de millileştirmelere gidilmiş ve son olarak Türk Boraks adı altında faaliyet gösteren İngiliz Borax Consolidated Ltd. Şirketi'nin imtiyazlarının 1968'de Etibank'a devredilmesiyle de maden işletmeciliği tamamen Türk firmalarına geçmiştir (Arslan vd., 2006).

1960'lı yıllardan sonra bor mineralinin işletilmesi konusunda faaliyete geçilmiş ve tesisler projelendirilmiştir. Küçük çapta üretim yapan özel firmaların yanı sıra Etibank'a ait Bandırma

tesislerinde 1968'de 6000 ton/yıl kapasiteli Borik Asit ve 20000 ton/yıl kapasiteli boraks fabrikaları, 1975'de ise 20000 ton/yıl kapasiteli sodyum perborat fabrikası işletmeye alınmış ve daha sonra kapasite büyütülerek üretimleri artırılmıştır. Dünyada bilinen bor kaynaklarının büyük bir çoğunluğunu tinal mineralleri oluşturmaktadır. Büyük rezervler halinde bulunan diğer bor mineralleri ise kolemanit ve Üleksittir. Yapılan araştırmalar, yer kabuğunun çeşitli kısımlarında borun bulunduğunu göstermektedir (Helvacı, 2004).

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit. 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunmasıyla işletilmeye başlatılmıştır. Bununla birlikte Türkiye, dünya bor üretiminde; 1955 yıllarında % 3 olan payını 1962'de % 15, 1977'de % 39 düzeyine yükselmiş ve giderek artan üretimiyle, günümüzde de A.B.D.'nin en önemli rakibi haline gelmiştir (Yiğitbaşıoğlu, 2006).

## 2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor benzersiz ve oldukça ilgi çekici bir elementtir. Grup IIIA elementlerinden sadece bor ametaldir. Bu gruptaki diğer elementler; alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdur. Bu gruptaki diğer elementlerden çok daha küçük bir atomdur. Komşu gruptaki karbon ve köşegeninde yer alan silisyum ile benzer özellikler gösterdiği bilinmektedir. Karbon ve silisyumdan farklı olarak değerlik elektronlarının sayısı, değerlik orbitallerinin sayısından bir eksiktir. Bu durumda, bor atomunun 3 değerlik elektronu vardır. Bor oksijene olan büyük ilgisinden dolayı doğada saf olarak bulunamaz. Borun kararlı olmayan saf hali yanı sıra 4 allotropu bulunur. Bor doğada % 19.78 saflıkta  $^{10}\text{B}$  izotopu veya % 80.22 saflıkta  $^{11}\text{B}$  izotopu olarak bulunmaktadır. Her ikisi de nükleer manyetik rezonans (NMR) araştırmalarında kullanılmaktadır. Borun radyoaktif izotopları  $^8\text{B}$  ve  $^{12}\text{B}$ 'dir. Kristal bor önemli ölçüde hafifir, serttir, ısıya karşı karardır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır. Oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir, yüksek sıcaklıkta ise iyi bir iletken olduğu bilinmektedir (Arslan vd., 2006).

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutunda amorf bor kolaylıkla ve reaksiyona girme eğilimi gösterirken, kristal bor kolay reaksiyona girmez. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek Borik Asit ve diğer ürünleri oluşturur. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asit ile muamele edilirse, yavaş yavaş oksitlenir. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde görülmekle birlikte, ara ürün olarak Borik Asit

( $H_3BO_3$ ) oluşmaktadır. Bor elementini saf olarak elde etmek zordur ve % 95-98 saflıkta bor, borik oksidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri içerir ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir (Arslan vd., 2006).

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kılıç, 2005)

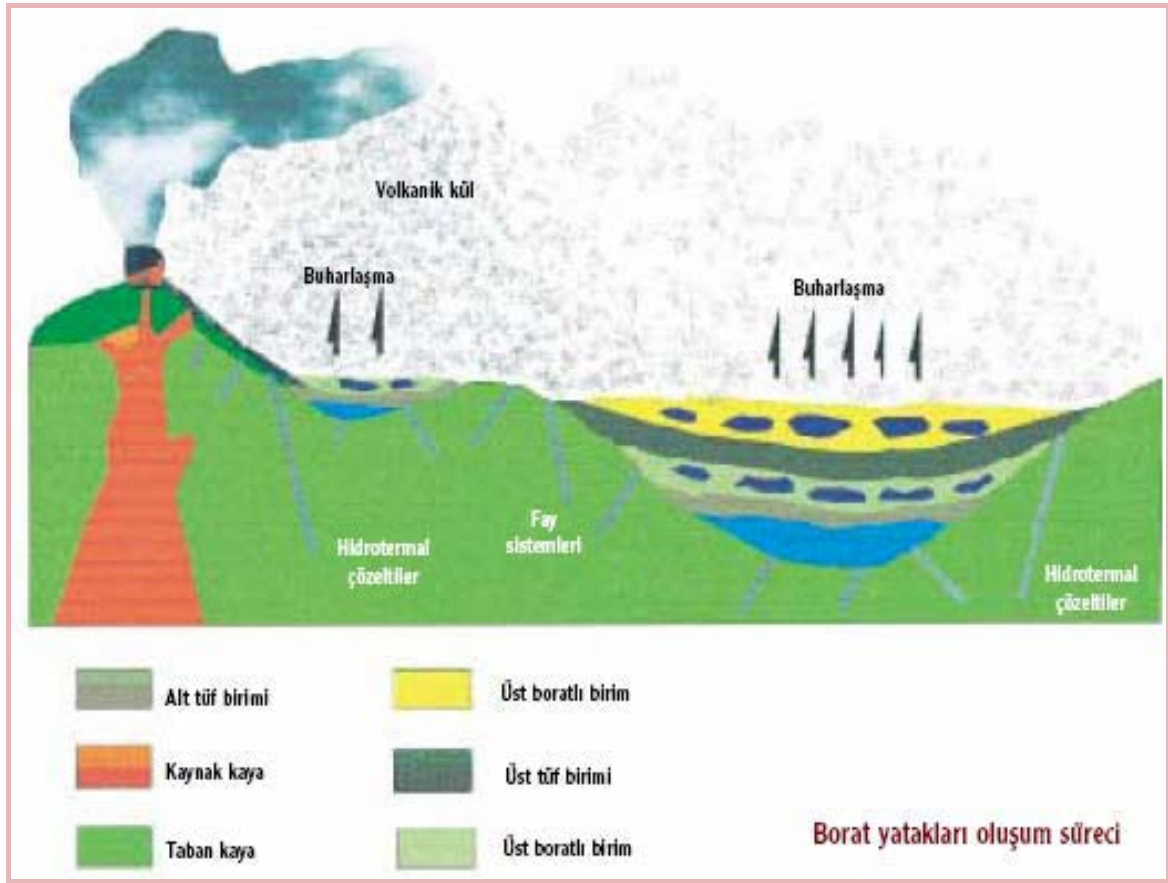
Atom ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Kaynama noktası	2500°C
Yoğunluğu	2.34 g/cm <sup>3</sup>
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2.0
İyonlaşma enerjisi	191 kcal /g.atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom Yarıçapı	0.98
Buharlaşma ısısı	128 kcal /g.atom
Kristal yapısı	Hekzagonal

Borun üç değerlikli, iyonik yarıçapının dört değerli silisten daha küçük olması ve ayrıca, yük değerinin silikat kristalleri yapısında dengesizlik yaratması nedeniyle, magmanın ilk kristalleşmesi sırasında oluşan minerallerin kristal kafeslerinde yer alamaz. Bu nedenle de magmanın kristalleşmesinden sonraki kalıntı sıvı ve gazlar içinde zenginleşir. Turmalin, danburit, dumortiyerit gibi borosilikatların, granit pegmatitleri içinde ve granit dokunaklarında oluşan pinömatolitik mineralleşmelerde bulunur. İskandinavya'daki alkali magmatiklerle ilgili pegmatitler içinde de borosilikatların varlığı, bor elementinin alkali magmanın ilkel kristallerinin kafes yapısında yer alamadığını kanıtlamaktadır (Kılıç, 2005).

Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok silisyum ve karbona yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir. Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarak oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda inert bir maddedir (Demir, 2006).

Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen, hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir. Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup

kaynamakta olan HF ve HCl'ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir (Demir, 2006).



Şekil 2.1 Bor yataklarının oluşumunu gösteren playa gölü çökelim modeli (Kılıç, 2005)

Türkiye'nin bilinen bor yatakları, Tersiyer'de başlayan ve Kuvaterner'in başlangıcına kadar devam eden volkanik aktivitelerin yer aldığı dönemlerde, Miyosen gösel (laküstrin) ortamlarda depolanmıştır. Türkiye borat yataklarının tümü, volkanik aktivite ile ilgili yataklar olarak sınıflandırılır. Bigadiç ve Sultançayır (Balıkesir), Kestelek (Bursa), Emet (Kütahya) ve Kırka (Eskişehir) borat yatakları, Miyosen volkanizması sırasında playa-göl tortulları içinde birikmiştir. Bor mineralleri, çakıl taşı, kumtaşı, kil taşı, marn, kireçtaşı ve tüf aralanmalı istifte; çamur taşı, kil taşı, tüfler içinde oluşmuştur. Miyosen volkanosedimenter tortullar içinde yer alan Türkiye borat yataklarının geometrisi, genel olarak tortullar içinde merceksel yapılar sunmasına karşın, sıkça tortullarla aralanmalar, ince bantlar ve yanal olarak kamalanmalar gösterirler. Türkiye'deki tüm yataklarda, bor içeren birimlerden önce ve sonra yaygın olarak kireçtaşı çökenimi gerçekleşmiştir. Şekil 2.1'de bor yataklarının oluşumu gösterilmiştir (Helvacı, 2004).

### 2.3 Bor Mineralleri

Bor doğada saf halde bulunmamaktadır. Sadece diğer elementlerle yaptığı bileşiklerle doğada görülmektedir. Bor elementinin inorganik kimyasının periyodik tablodaki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu tahmin edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır.

Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, px, py ve pz'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve 'oxo' komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Metal borürler değişik stokiometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç boyutlu yapıda da olabilirler. İnorganik bor bileşikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler (Demir, 2006).

- $M_5B$  ile  $M_{100}B$  arasında değişen metal borürler.
- Bor hidrürler ve karboranlar ile plihedral boran-metal hidrürleri içeren türevleri.
- Bor trihalojenürler ve türevleri.
- Pliborat, borsilikat ve peroxoborat gibi bileşikler içeren oxo bileşikler.
- Organoboran ve B-N bileşikler.

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Ekonomik açıdan önemli olanlar ise kalsiyum, sodyum, ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikler halinde bulunan bor mineralleridir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki %  $B_2O_3$  ile ölçülmekte ve yüksek oranlı  $B_2O_3$  bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Çizelge 2.2'de ticari önemi olan başlıca bor mineralleri verilmektedir (Pişkin, 2009a).

Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları ise çok ender olarak gözlenirler. Pandemitin ( $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$ ), sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunuşu buna örnek olarak verilebilir. Türkiye sahip olduğu bor mineralleri rezervinin büyüklüğü ve nitelikleri itibarı ile dünya'da birinci sırada yer almaktadır (Hısım, 2009).

Türkiye'deki yataklarda bor mineralleri, kimyasal bileşimlerine ve birbirleriyle olan mineralojik ilişkilerine göre: kalsiyum boratlar, sodyum–kalsiyum boratlar, sodyum boratlar, magnezyum–kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, stronsiyum boratlar, silisyum–kalsiyum boratlar, kompleks boratlar, bileşik boratlar, borat olmayanlar şeklinde 10 gruba ayrılmaktadır (Kılıç, 2005).

Çizelge 2.2 Ticari önemi olan başlıca bor mineralleri (Pişkin, 2009a)

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit (Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41.4	B.D.T.
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50.5	Emet

Bor mineralleri, endüstrinin değişik kesimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylesine yaygınlaşmış kullanım alanlarına sahip olması, borun, ham ve rafine edilmiş ürünlerinin üretiminin son yıllarda hızlı biçimde artmasına neden olmuştur. 21. yüzyıldaki teknolojik gelişmeler sürdüğü sürece bu üretim artışının da giderek artacağı kesindir. Günümüzde çok yaygın olarak evlerde ve endüstride kullanılan temizleyiciler ile cam ve seramik yapımında en yaygın biçimde kullanılan borların tüketimi nüfusun artması ve dayanıklı malların kullanımı ile yakından ilgilidir. Bu açıdan borun sanayideki tüketiminin sürekli bir artış eğiliminde olması kaçınılmazdır. Bu çalışma tezinde sadece ticari değeri olan bor minerallerine değinilmiştir.

### 2.3.1 Üleksit

Kimyasal formülü NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>.8H<sub>2</sub>O olarak ifade edilen Üleksit, içerisinde kalsiyum ve Sodyum bulunduran ticari önemi büyük bor minerallerinden bir tanesidir. İlk defa Alman Kimyacı Georg Ludwig Ulex tarafından 1850’li yıllarda keşfedilmiştir. Yerkabuğunda nadir yerlerde lokalize olmuş bulunmaktadır. Bunlardan, diğer bazı minerallerle karışık halde Şili’de bulunanlar, Rusya’da Kazakistan bölgesinde görülenler ve nihayet Batı Anadolu’daki Bigadiç bölgesindeki zengin rezervler olarak başlıca sıralanabilir (Akgün Kaya, 2007).

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi; Üleksit minerali doğada masif, yumrular, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz renktedir. İpek parlaklığında olanları da vardır. Kristal sistemi Triklirik, sertliği 2.5 (agregatlar halinde olduğunda sertliği bire kadar azalabilir) Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte oluşmuştur. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 43’tür.

Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde rastlanır. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (Akgün Kaya, 2007).

Üleksit, genellikle, Kırka yatağındaki kil tabakalarında kurnakovit ve tunellit ile birlikte ve borat tabakalarında da boraks, kolemanit ve inyoit ile birlikte bulunmaktadır. Üleksitin konik ve gül şekilli agregatları, Kırka yatağında, boraks-kil arayüzeyindeki boraks tabakaları üzerinde borakstan türeyen ikincil mineral (pseudomorph) halinde bulunmaktadır. Lifimsi-optik özellikleri gösteren Üleksit Türkiye'deki yataklarda gözlenmemiştir. Çünkü Üleksit, genellikle kil kapsamı nedeniyle saf halde görülmektedir (Kılıç, 2005).

Üleksit minerali içeriğindeki yüksek %  $B_2O_3$  miktarı ile gözleri üstüne çekmektedir. Ama suda iyi çözünmemesi yapılan çalışmaları güçleştirmektedir. Bu yüzden Üleksit minerali ile yapılan çalışmalar azdır.



Şekil 2.2 Üleksit minerali (Pişkin, 2009b)

### 2.3.2 Tinkal

Kimyasal formülü  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  olarak ifade edilen tinkal tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur ve ayrıca boraks olarak da isimlendirilir. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5 mohs, özgül ağırlığı  $1.7 \text{ gr/cm}^3$  bor içeriği % 11.3,  $B_2O_3$  içeriği % 36.5'tir. Özbiçimli tek kristaller veya kristal kümeleri şeklinde çamur içinde bulunabilir fakat yüksek tenorlu mineral kütlelerinde, özgün kristal yüzeylerini görme olasılığı çok azdır. Tinkal taze kırılmış yüzeylerde saydamdır. Tinkal, kısa zamanda 5 molekül suyunu kaybederek çok ince taneli, beyaz görümlü tinkalkonite dönüşür. Suda kolaylıkla çözülür ve çözünürlüğü çözeltinin sıcaklığının

artmasıyla artar.  $B_2O_3$  içeriği % 36.5'dir. Kil ile ara katkılı tinkalkonit ve Üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir (DPT, 2000; Kılıç, 2005).

Boraks, ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) Eskişehir iline bağlı Kırka ilçesindeki sahalarda üretilmektedir. Ocaktan çıkarıldığında ortalama % 20-29  $B_2O_3$  içeren mineralin, konsantratör tesisinde zenginleştirilmesi ile % 32  $B_2O_3$  içerikli konsantre üretilmektedir. Zenginleştirme; kırma, mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile tinkal minerali içinde bulunan gang minerallerinin ayrılması ve uzaklaştırılması esasına dayanır. Üretilen tinkal konsantrisinin bir kısmı boraks pentahidrat ve Boraks Dekahidrat üretimlerinde kullanılmakta ve kalan kısmı ise yurt dışına satılmaktadır (Mergen vd., 2003).



Şekil 2.3 Madenden getirilen boraks minerali dev eleklerle dökülürken (Kılıç, 2005)

Saf boraks renksiz ve saydamdır. Ancak ince taneli ve kil ile ara katmanlaşmış olduğu bazı yerlerde, yabancı materyallerin ince bir şekilde birleşmesi nedeniyle, boraks açık pembe, sarımsı turuncu ve gri renklindedir. Boraks, genellikle, 1 mm-10 mm boyutlarındaki yarı öz biçimli ve biçimsiz kristaller halinde bulunmaktadır. Boraks kristallerinin büyük kütleleri genellikle, gömülmeden sonra meydana gelen oyuklar içinde bulunmaktadır. Bazen, boraks kil matrisinde saçılmış olan bireysel kristaller ve boraks-kil karışımı halinde gözlenmektedir. Tabakalanmayı bir başından diğer başına kadar keserek 10 m uzunluğa ve 2 m ene kadar ulaşan çok büyük boraks damarları görülmüştür (Kılıç, 2005).

Şekil 2.3'de maden yatağından çıkarılan boraksın dev eleklerle ilk işleme alınması görülmektedir.

### 2.3.3 Kolemanit

Kimyasal bileşimi  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  olan kolemanit monoklinal sistemde kristalleşir. Sertliği 4-4.5 mohs, özgül ağırlığı 2.42'dir. Bor içeriği % 15.7,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50.8'dir. Başka bor minerallerinin egemen olduğu yataklarda olduğu kadar, kolemanit yataklarında da killer içinde ve mineral boşluklarında iri, parlak ve saydam kristal kümeleri şeklinde bulunur. Tıkız yumrular şeklinde mineral oluşturduğunda, yumrular, çekirdekten dışa doğru yayılan ışınal kristallerden oluşur veya düzensiz mineral kümeleri şeklinde görülür. Bunun bir örneği de Şekil 2.4'de görülmektedir (Kılıç, 2005).

Suda çok yavaş, fakat sıcak HCl içinde oldukça hızlı çözülür, soğuyan çözeltide bor, Borik Asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) olarak ayrılır. Kolemanit ısıtıldığında suyunu kaybederek toz şekline dönüşür. Bu da kolemanitin, ısıtılıp elenmesi ile içindeki ısıdan etkilenmeyen yabancı maddelerden (özellikle killerden) temizlenmesine yardımcı olur. Klinopinakoit (010) yüzeyine göre dilinimli, renksiz, cam parlaklığındadır. Ekonomi bakımından kısmen önemli olan yatağı California'da Death Valley, Iryoeo bölgesiydi, bugün ise Anadolu'da Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde birçok yerde bulunmaktadır. Burada neojen yaşlı kalker, marn, kil ve tuf tabakaları içerisinde çoğunlukla 2-3 m kalınlığındaki damarlar şeklinde killerle karışık olarak bulunur (Kılıç, 2005).



Şekil 2.4 Kolemanit kristali [1]

### 2.3.4 Kernit (Razorit)

Kimyasal formülü  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  olan Türkiye'de ilk olarak rastlanan su içeren sodyum-tetraboratlardandır. Şekil 2.5'de de görüldüğü üzere renksiz, şeffaf, kısmen beyaz, ince uzun iğneler ve demetler halindeki kernit kristalleri masif boraks içersinde yaklaşık 60 ve 40 cm. olan elipsoidimsi bir şekilde oluşmuştur. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ gr/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$

içeriği % 51'dir. Soğuk suda az çözünür. Eskişehir-Kırka'da Na-Borat kütlesinin alt seviyelerinde yer alır. Türkiye dışında Arjantin ve A.B.D.'de yaygın olarak bulunmaktadır (Ataman ve Baysal, 1995).



Şekil 2.5 Kernit (Razorit) minerali [2]

### 2.3.5 Probertit

Kimyasal formülü  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  olan Properlit Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49.6'dır. Türkiye'de Kestelek ve Emet bölgelerinde yaygın şekilde görülür (Yiğitbaşoğlu, 2006).

Şekil 2.6'da probertit mineralinin küçük kristal kümesi belirgin halde görülmektedir.

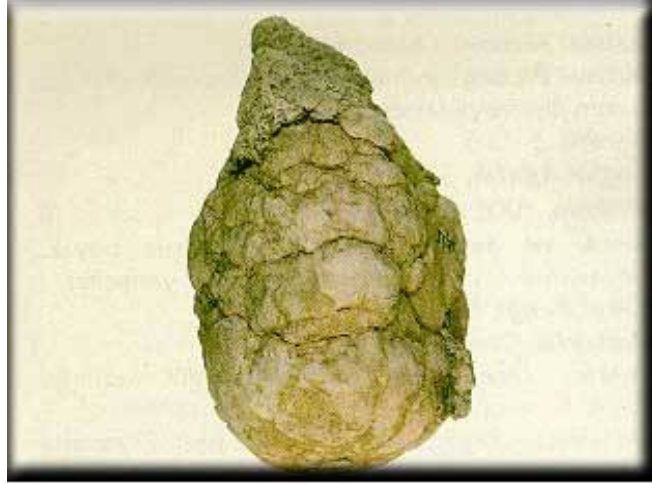


Şekil 2.6 Probertit minerali (Daha açık renkli ve küçük olan kristal kümesi) [1]

### 2.3.6 Pandermit (Priseit)

Kimyasal formülü  $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  olan Pandermit minerali, Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt kristal biçimli ve Triklirik kristal sistemdedir. Pandermit, 3-3.5 Mohs sertliğe ve  $2.42 \text{ gr/cm}^3$  özgül ağırlığa sahiptir.

Kimyasal bileşimi % 32.11 CaO, % 49.84  $\text{B}_2\text{O}_3$ , % 18.05  $\text{H}_2\text{O}$  olan Pandermit, beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye’de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandermit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Genellikle Ca-B yapı üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler (Şekil 2.7) halindedir [3].



Şekil 2.7 Pandermit minerali [3]

### 2.3.7 Borasit

Kimyasal formülü  $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  olan Borasit, magnezyum borat minerallerindedir. Borasit, ortorombik-piramidal kristal sistemde, mavi-yeşil, renksiz, gri, sarıdan beyaza kristaller şeklinde görülmektedir. Ayrıca borasit, yapıtıcı izomerik kübik ve oktahedral formlarda görünür. Bu olay, borasidin oluşum soğuması boyunca, stabil olmayan yüksek sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Borasit, genellikle jips ve anhidrit kristalleri ile iç içine geçmiş şekilde bulunur (Şekil 2.8), sertliği 7-7.5 mohs, özgül ağırlığı  $2.9 \text{ gr/cm}^3$ ’dür. Su da çözünbilmesi en önemli bu mineralin kullanımında en önemli avantajlarından. İlk 1978 yılında Almanya dolaylarında bulunmuştur [4].

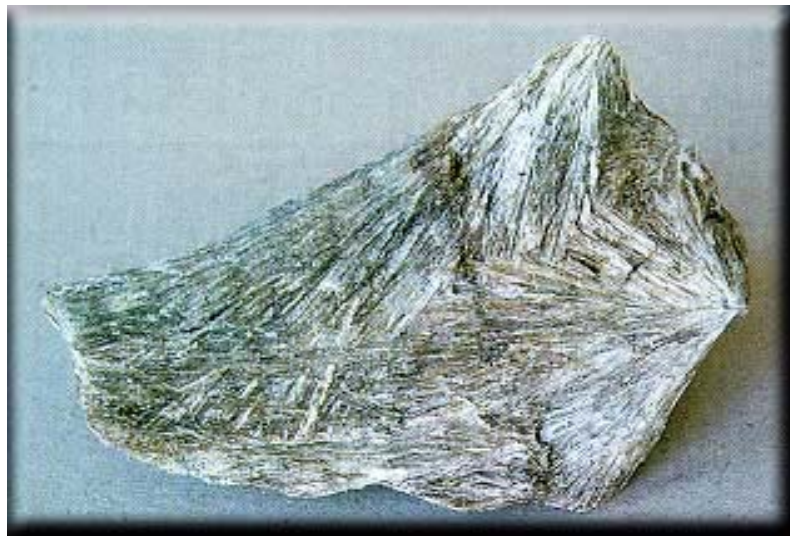


Şekil 2.8 Borasit minerali [4]

### 2.3.8 Hidroborasit

Kimyasal formülü  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olan Hidroborasit, Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele sıralanmış ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50.5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, Üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy bölgelerinde ve Kestelek'te görülmektedir (DPT, 2000).

Şekil 2.9'da hidroborasit mineralinin fiziksel görüntüsü belirgin halde görülmektedir.



Şekil 2.9 Hidroborasit minerali [5]

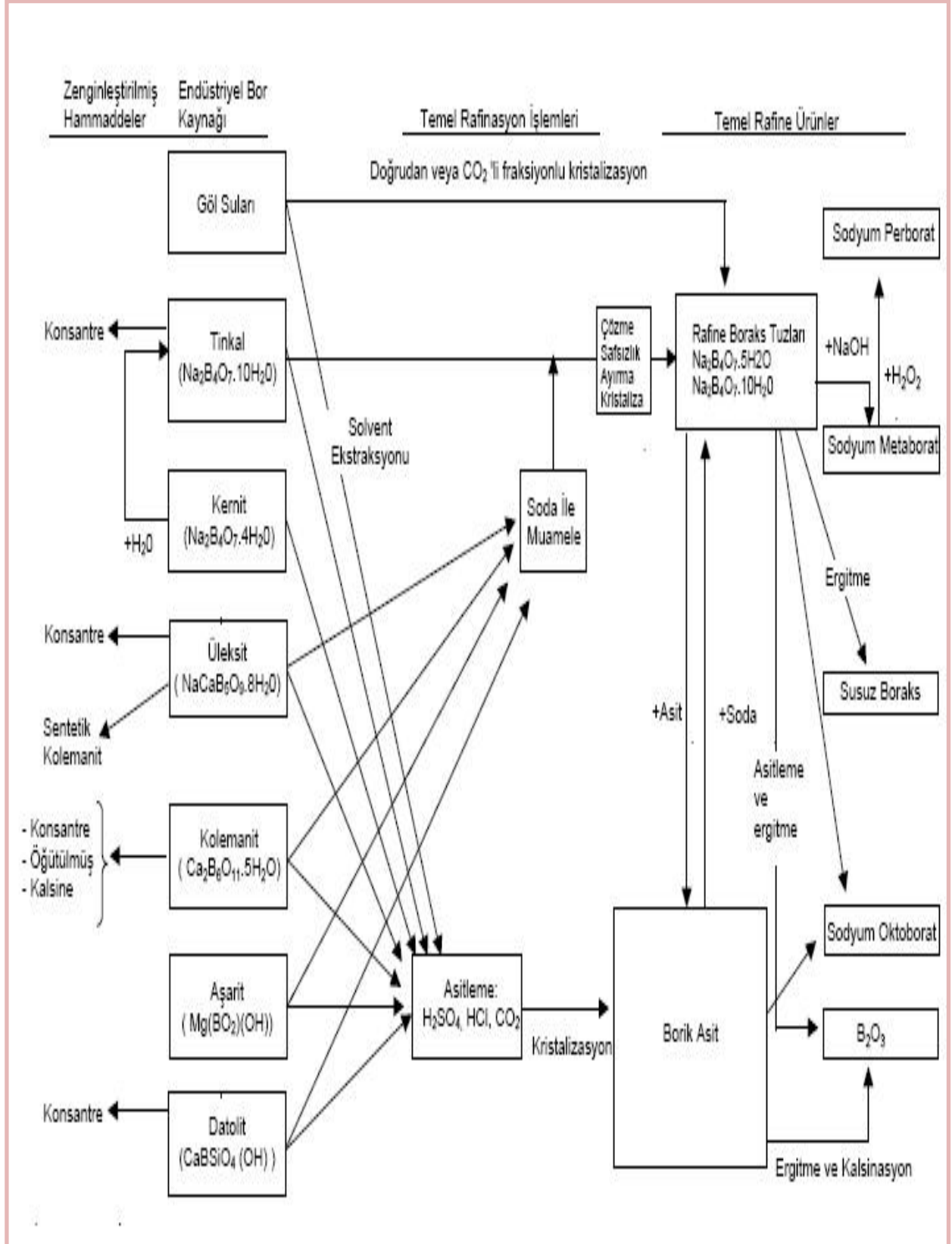
## 2.4 Rafine Bor Bileşikleri

Bor minerallerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için yapılan yıkama ve zenginleştirme işlemi sonucu elde edilen ürün ham bor (konsantre) olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri konsantre bor ve öğütülmüş konsantre bor halinde piyasaya sanayi girdisi olarak belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise sanayide rafine bor bileşikleri halinde kullanılmaktadır. Eti Holding'in konsantre ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı iki çeşit konsantre bor minerali vardır; Tinkal Konsantre ve Kolemanit Konsantre, Üleksit Konsantre, ülkemizde rafine ürün üretiminde kullanılmamakta olup sadece konsantre ürün olarak yurt dışına satılmaktadır [6].

Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır. Rafine boraks ürünleri (Boraks penta ve Dekahidrat, susuz boraks) üretim tesislerinin toplam dünya kurulu kapasitesi 1.600.000 ton dolayında olup, bunun 452.000 tonu Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'nin boraks penta ve Dekahidrat üretimi ise yıllık 135.000 ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> düzeyindedir; bu üretim düzeyi dünya üretiminin %23'ünü oluşturmaktadır (Hısım, 2009).

Dünya Borik Asit üretim kapasitesi ise 800.000 ton dolayındadır. Kurulu kapasitenin % 25'i US Boraks'a, % 11'i Eti Holding AŞ'ye aittir. Türkiye'nin Borik Asit üretimi 30.000 ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolayında olup, dünya üretiminin, ancak, % 11'ini oluşturmaktadır (Kılıç, 2005).

Şekil 2.10'da bor minerallerinin hammadde kaynağı olarak kullanılmasıyla konsantre ve rafine bor ürünleri ürünlerinin proses aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.10 Hammadde kaynağına bağlı olarak konsantre ve rafine bor ürünleri [6]

### 2.4.1 Boraks pentahidrat

Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat boraksın dehidrasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur. Disodyum tetraborat penhidratın ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) molekül ağırlığı 291.35 gr/mol, özgül ağırlığı 1.88, oluşum ısısı 1143.5 kcal/mol'dür. Doymuş boraks çözeltisinin  $60^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kristalleşmesi ile oluşur (Kılıç, 2005).

### 2.4.2 Boraks dekahidrat

Tabiatta Tinkal minereli olarak bulunur. Teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden biri, disodyum tetraborat Dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) olarak da adlandırılan Boraks Dekahidrattır. Molekül ağırlığı 381.4 gr/mol, özgül ağırlığı 1.71 ( $20^\circ\text{C}$ ), oluşum ısısı -1497.2 kcal/mol'dür. Renksiz, monoklinik kristal yapısında bir tuzdur. Sulu çözeltileri yaklaşık, konsantrasyondan bağımsız olarak hafif alkali reaksiyon gösterir (pH=9.2) doymuş boraks çözeltisi  $105^\circ\text{C}$ 'de kaynar (Kılıç, 2005).

### 2.4.3 Susuz boraks

Boraks pentahidrat'ın kalsine edilmesi ile susuz boraks üretimi sağlanmaktadır. Bu işlem, boraks hidratın  $600-700^\circ\text{C}$ 'de dehidrasyonu ile stabil yapıda susuz boraks üretimi sağlanabilmektedir. Kimyasal formülü, Disodyum tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) molekül ağırlığı 201.27 gr/mol, özgül ağırlığı 2.3 gr/l oluşum ısısı  $-783.2$  kcal/mol olan renksiz ve çok sert bir kristaldir. Kolay öğütülebilir kristalin bir kütle olarak bulunur. Ergime derecesi  $741^\circ\text{C}$ 'dir (Sevim vd., 2006).

### 2.4.4 Sodyum perborat

Boraksın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir. Sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) genellikle tetrahidrat yapısındadır. Perborat üretiminde % 33  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeren boraks minerali kullanılmaktadır. Sodyum perborat, Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları işletmeleri tarafından üretilmektedir. Sodyum perborat, ağartıcı etkisi dolayısıyla yaygın olarak sabun ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik maddelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Kılıç, 2005).

### 2.4.5 Sodyum metaborat

Sodyum metaborat çözeltisi, boraks pentahidrat ve sodyum hidroksitten ile birlikte hazırlandıktan sonra hidrojen peroksit ile geniş oranda ticari bir ürün olan sodyum perborat pentahidrat sentezinde kullanılır. Bu % 10 oranında hidrojen peroksit içerir. Sodyum Metaborat sanayide kumaşta terbiyeleme işlemlerinde ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Kılıç, 2005).

#### 2.4.6 Susuz borik asit

Ticari bor oksit,  $B_2O_3$ 'tür ve genellikle % 1 su içerir. Genellikle Borik Asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Boroksit ve susuz boraks cam sanayinde çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta Borik Asitten su buharlaşırken  $B_2O_3$  kaybı artmaktadır. Cam üretim projesinde, Borik Asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir (Kılıç, 2005).

#### 2.4.7 Borik asit

Borik Asit [ $B(OH)_3$  ya da  $H_3BO_3$ ], sayısız sanayi dalında kullanılan bir bor ara ürünüdür. Tekstil, kozmetik, cam ve diğer başlıca sanayi dalları başta olmak üzere dünyada yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Türkiye'de Eti Bor A. Ş. tarafından üretilen Borik Asit üretimi için birçok metot vardır. Bu metotlardan Borik Asit başlığı altında daha geniş şekilde yer verilecektir.

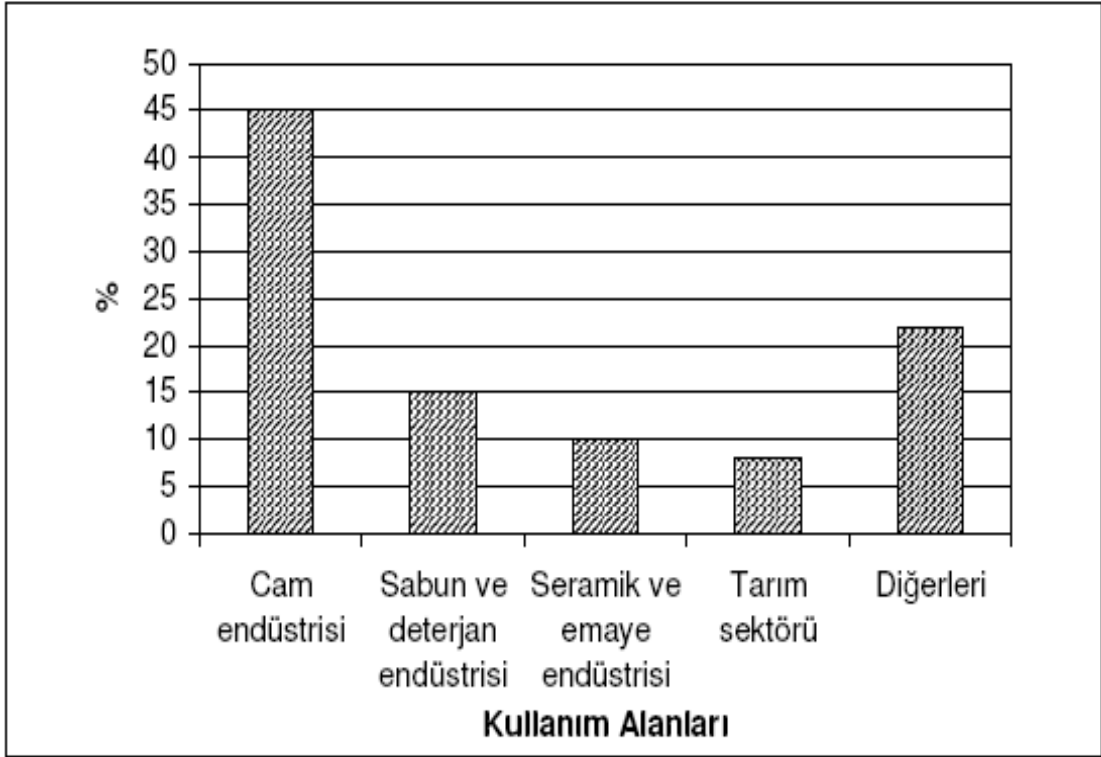
Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek Borik Asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak Borik Asit oluşur. Doğal Borik Asit Sassolit olarak adlandırılıp  $B(OH)_3$  şeklinde kimyasal olarak ifade edilir (DPT, 2000).

#### 2.4.8 Orto borik asit

OrtoBorik Asit  $B(OH)_3$ , bor bileşiklerinin çoğunun hidrolizinin son ürünüdür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle yapılır. Düzlemsel sıralı  $BO_3$  birimlerine asimetrik H bağlarının katıldığı kristaller, beyaz, şeffaf ve kar tanesi yapısındadır. Düzlem içindeki kısa O—H—O 272 pm uzaklığının aksine kristaldeki ardışık tabakalar arasındaki uzaklık 318 pm'dir.  $B(OH)_3$  çok zayıf bir monobazik asittir (Akgün Kaya, 2007).

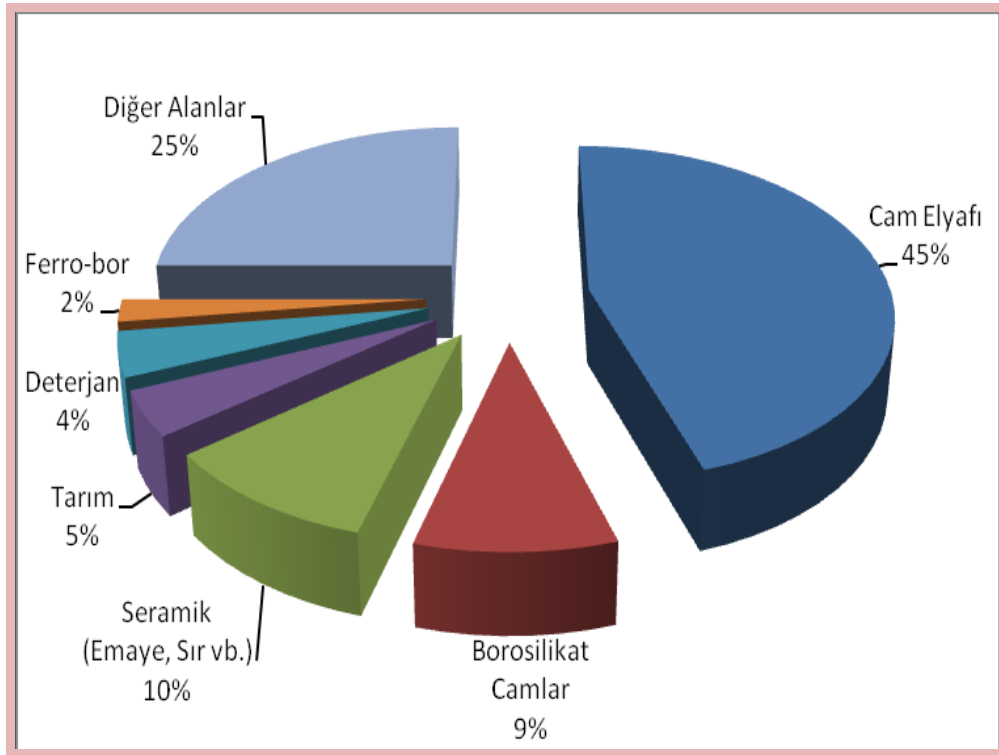
### 2.5 Bor Minerallerinin ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır (Şekil 2.11). Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır (DPT, 2000).



Şekil 2.11 Türkiye’de bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı (Hısım, 2009)

Şekil 2.12’de Dünyadaki toplam kullanılan bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı görülmemiştir.



Şekil 2.12 Dünyada bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı (Eti Maden, 2009)

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür (DPT, 2000);

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

Şekil 2.11’de ülkemizde bor ürünlerin kullanımıyla ilgili yüzde oranlar görülmektedir.

Sanayinin en önemli temel taşlarından birisi olan bor ürünleri; katma değerinin çok yüksek olması nedeniyle; bor dünyada belli başlı firmaların elindedir. Oligopol’lerin olduğu bir pazarda, Türkiye çok önemli bir paya sahiptir. Ancak, rezerv ve mineral kalite avantajının yüksek olmasına rağmen; yurt içi ve yurt dışı pazarda istenen düzeyi henüz yakalayamamıştır (Hısım, 2009).

A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya’da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanlarındaki kullanım oranları farklıdır. A.B.D.’de en çok tüketim fiberglas yapımı ve izolasyon sanayinde olmaktadır. Batı Avrupa’da ise sabun ve deterjan sanayi bor tüketiminde öndedir. Japonya’da en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayisinde gerçekleşmektedir. Borun başlıca kullanım alanı cam endüstrisidir. Çizelge 2.3’de bazı bor ürünlerinin kullanım alanları verilmiştir (Hısım, 2009).

Çizelge 2.3 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları (Hısım, 2009)

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri piroteknik, nükleer güç reaktörlerinde muhafaza, Fişek ve roket yakıtı, Vakum tüpleri imali, Zımpara ve aşındırıcılar, Alüminyum üretiminde, Güneş pillerinde koruyucu malzeme, Hava ve uzay araçları için yapı malzemesi, Yarı iletkenler, Çelik sertleştirme
Bor Flamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor Halojenürleri	İlaç sanayii, katalistler, elektronik parçalar, bor flamentleri ve fiber optikler, Yarı iletken brominasyon malzemeler, Kurutucular için polimerizasyon maddesi, Sıvı sülfür trioksit için dengeleştirici madde, Nötron analizi
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai ilaçlar
Trimetil Borat	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler, Lastik ve reçine köpükleri, Kağıt hamuru parlaticısı,
Sodyum Bor Hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiricileri
Kolemanit	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, nükleer atık muhafazası.
Üleksit ve Probertit	Yalıtım, Borasilikatlı (sert) camlar, İzalasyon cam yünleri
Susuz Boraks	Borasilikatlı (sert) camlar, İzalasyon cam yünleri, Porselen boyları, cila, Metalurjik eritgen, Kaynak lehim, Gübrecilik
Sodyum Perborat	Çamaşır tozu ve detarjanlarda katkı maddesi, Tekstil ve tekstil boyları, Dezenfekte maddesi,
Disodyum Metaborat	Deterjan, Tekstil, Yapıştırıcılar, Tarım ilaçları, Fotoğrafçılık,
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktirici, gübre
Amonyum Pentaborat	Elektrik kondansatörleri, Kağıt kaplama, Yangına karşı yapılan dayanıklı işler
Amonyum Tetraborat	Nötralleştirme maddesi, Yangına karşı yapılan dayanıklı işler
Bor Karbür	Zırh plakaları, Aşındırıcılar ve zımpara, Keski kalemleri, Nükleer reaktörler için kontrol kalemleri
Bor Nitrür	Zırh plakaları, Aşındırıcılar ve zımpara, Keski kalemleri,
Baryum Meta Borat ve Ağır Metal Borat	Yanmayan ve erimeyen boylar, ultraviyole soğutucu

### 2.5.1 Cam sanayi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise Borik Asit kullanılan en önemli hammadde olup; rafine sulu/susuz boraks, Borik Asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır (DPT, 2000).

Cam Elyafı: Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sanayi elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b. ) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere’de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa’da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir.  $B_2O_3$ ’e olan toplam talebin A.B.D.’de % 13’ü, Batı Avrupa’da % 7’si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır (DPT, 2000).

Başlıca imalatçılar aşağıda belirtilmiştir:

- Owens-Corning (A.B.D. ve Hollanda)
- PPG Ind. (A.B.D.)
- Johns-Manville (A.B.D.)
- Nicofibres (A.B.D.)
- Twiga-Fiberglass Ltd. (Hindistan)

Kullanılan bor oksidin A.B.D’de % 24’ü, Batı Avrupa’da % 14’ü yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya Üleksitprobertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de Borik Asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtıcılık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda asbestin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Başlıca imalatçılar aşağıda sıralanmıştır (DPT, 2000).

- ❖ Owens-Corning Fiberglass :(A.B.D.)
- ❖ Johns-Manville :(A.B.D.)
- ❖ Certain Teed :(A.B.D.)
- ❖ PPG Industries :(A.B.D.)

Optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 Borik Asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir (DPT, 2000).

Borsilikat camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriğinin % 0.5 ile % 0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de % 13.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, Borik Asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. A.B.D.'de bu tür cam üreten 100'e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works'dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır (DPT, 2000).

### 2.5.2 Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doymunlaşma ısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1981 yılında İngiltere'nin seramik sır endüstrisinin yıllık borat tüketimi 4.000 ton civarındaydı. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır (DPT, 2000).

### 2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 Boraks Dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır (DPT, 2000).

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat (NaBO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu

temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55 °C' nin üstünde aktif hale geçerler (DPT, 2000).

#### **2.5.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler**

Borik Asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler (DPT, 2000).

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı Borik Asit artmasına yol açmıştır. Avustralya ve A.B.D.'de bu daldaki tüketim oldukça hızlı bir artış göstermiştir. (DPT, 2000).

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında Çinko Borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir (DPT, 2000).

#### **2.5.5 Tarım**

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Suda eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır (DPT, 2000).

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (DPT, 2000).

#### **2.5.6 Metalürji**

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır (DPT, 2000).

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik Asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoBorik Asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır (DPT, 2000).

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobor oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir (DPT, 2000).

A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte oksijen kovertörü yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır (DPT, 2000).

### **2.5.7 Nükleer uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir (DPT, 2000).

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B10) bor kullanılır (DPT, 2000).

### **2.5.8 Diğer kullanım alanları**

Ahşap, malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayisinde, esterleşme ve alkilleşme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır (DPT, 2000).

Bor karbür ve bor nitrid; döküm çepelerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifiriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır (DPT, 2000).

Tekstil sanayisinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akılcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır (DPT, 2000).

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir (DPT, 2000).

## 2.6 Bor Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları

Bor ürünlerinin çevreye olumsuz etkileri diğer sanayi sektörlerine oranla çok daha düşük düzeydedir. Hatta, kemoterapi sonrası radyoaktif maddelerin etkisini azaltmak üzere kullanım, insan ve canlılara gerekliliği nedeniyle çevre dostu sayılabilecek elementlerdendir. Birçok ülkede mineral takviyesi amacıyla insanlar için bor tabletleri üretilmeye başlanmıştır. Tarımda kullanımı da aynı şekilde gelişime açık görülmektedir. Bor, insanlarda beyin gelişiminden kemik gelişimine, menopozdan alerjiye ve metabolizmaya kadar birçok işlevinden dolayı günlük olarak alınması gereken elementlerden birisidir. İnsanlar günlük bor ihtiyacını suların ve yiyeceklerden karşılamaktadır. İnsanlar tarafından günlük alınan bor miktarı 1.2 mg/gün olarak tahmin edilmektedir. Global düzeydeki içme sularında kabul edilen bor seviyesi ise 0.1-0.3 mg/l'tir. Yetişkin insanların, güvenilir olarak alabileceği bor miktarı ise 1-13 mg/gün olarak kabul edilmektedir. Borların insan ve hayvanlarda kansorejen etkisi ise yoktur (Kılıç, 2005).

Maden tesislerinde çalışan işçilerde yapılan testlere göre bu tür işlerde çalışmayan işçilere nazaran aşağıdaki oranlarda akut etki görülmüştür.

Burun tahrişi RR=8.8

Boğaz tahrişi RR=5.2

Göz tahrişi RR=2.9

Öksürük RR=1.7

Solunum güçlüğü RR=7.1

Ancak, devam ettirilen gözlemler sonucunda, bu etkilerin ilgili işyerlerinden ayrıldıktan sonra herhangi bir kötü sonuç bırakmadan düzeldiği görülmüştür. İşçiler için kabul edilebilir eşik değer limiti 10 mg borat/m<sup>3</sup> olarak verilmekte ve bunun toz standartlarına da uyduğu belirtilmektedir. Bitkilerde ve hayvanlarda eksikliği de bazı sorunlara yol açmaktadır. Dolayısıyla, tüm canlıların bora hayati ihtiyacı vardır. Bor, ağızdan alındığında düşük toksite değerine sahiptir. Borların canlılara etkisi konusundaki araştırmalar yetersiz olmakla birlikte, birçok canlının boru tolere edebilme kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Borun çevreye olumsuz etkisini azaltmak için: Bor ürünlerinin nakliyesinde kullanılan tüm vasıtalar, sızdırmaz, tozlaşmaya ve dökülme gibi kirlenmeye ve zayıyata neden olmayacak şekilde seçilmelidir (Kılıç, 2005).

## 2.7 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi ve Çevreye Etkileri

Mineral zenginleştirme tesislerinden çıkan atıklar genellikle ince boyutlu katı ve parçacık halindedir. Çevre bilinci gelişmeden önce bu atıklar maden alanlarının yakınındaki sahalara,

atık barajlarına, denizlere, gölere ve nehirlere boşalmaktaydı. Günümüzde ise zenginleştirme tesis atıklarından yararlanmak veya eğer bu mümkün değilse uygun biçimde bertaraf etme yoluna gidilmektedir. Gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, Dünyanın bir çok ülkesinde araştırmacılar ve işletmeler bu konuda yoğun çaba harcamaktadır. Yapılan araştırmalar daha çok yapı malzemeleri üretimine, cam ve seramik endüstrilerine ham madde hazırlamaya yöneliktir. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak yeni yöntem ve ekipmanların geliştirilmesi ile minerallerin ekonomik tenörleri aşağılara çekilmekte, artık konumundaki bir çok depolanmış yığın da bu sayede değerlendirilmektedir. Buna göre atıkların atılmasında gelecekte muhtemel değerlendirme olanakları göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenlerden dolayı bor atıklarının depolanmasına azami önem göstermek gereklidir (Eti Maden, 2009).

Atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Eti Maden, 2009).

- ❖ Atıkların stoklanmadan doğan sorunları ve stoklama maliyeti azalacaktır.
- ❖ Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir.
- ❖ Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir.
- ❖ Atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesi önlenecektir.

Ülkemizde her yıl bor mineralleri üretimi sırasında 600 000 ton atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların düzenli bir şekilde depolanması ile ileride kullanılabilme imkanı vardır. Bor atıklarının değerlendirilmesi ile aşağıdaki avantajlar sağlanmış olacaktır (Eti Maden, 2009).

- ❖ Hali hazırda büyük bir potansiyel olan stoklar ülke ekonomisine kazandırılacaktır.
- ❖ Çevre kirliliği önlenmiş olacaktır.
- ❖ Atıkların atıldıkları göletlerin yapımı için işletmeler büyük miktarlar ödemektedir.

## 2.8 Borun Türkiye ve Dünyadaki Durumu

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D.'de olup dünya ticari bor rezervleri 3 bölgede toplanmaktadır.

- ❖ A.B.D. Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü"
- ❖ Güney Amerika da yer alan "And Kemerli"
- ❖ Türkiye' nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerli"

Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı, farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir; Rio Tinto firmasının 2008 yılı faaliyet raporunda ifade edildiğine göre, Kuzey Amerika'da RT Borax tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Boron (Kramer) yataklarında toplam rezerv  $B_2O_3$  bazında

21.3 milyon ton olarak verilmektedir. Tinkal tenörü % 25  $B_2O_3$ , kernit tenörü ise % 50-51  $B_2O_3$  dür. Fort Cady tarafından çözültü madenciliği yöntemi ile işletilen Fort Cady Bor Yatağı Movaje çölünde yer almakta olup % 6  $B_2O_3$  tenörlü 150 milyon ton kolemanit minerali içermektedir. Düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. 2006 yılı başındaki toplam rezerv  $B_2O_3$  bazında 9.5 milyon ton olarak verilmektedir. A.B.D. tarafından yeraltı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Death Valley Bor Yatakları kolemanit, Üleksit ve propertit içerir. Ortalama % 18-24  $B_2O_3$  tenörlü 18 milyon ton tuvönan bor minerali rezervi olup 2006 yılı başındaki toplam rezerv  $B_2O_3$  bazında 3.5 milyon ton olarak verilmektedir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır. Güney Amerika ülkelerindeki bor yataklarının en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise bu yatakların And dağlarının ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür. Bölgede bor rezervlerinin büyük bir kısmını Üleksit oluşturmaktadır. Şili’de 4.250 mt yükseklikte bulunan Salar de Surire bor minerali yatağı 1.5 milyar ton tuvanan ( $B_2O_3$  bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük Üleksit yatağıdır. Salar de Carcote ve Salar de Ascotan (Kuzey Şili) 7 milyon ton, Laguna Salinas (Peru) 2.5 milyon ton ve Salar de Uyuni (Bolivya) 5.5 milyon ton  $B_2O_3$  bazında Üleksit rezervine sahiptir. Tincalayu (Arjantin) 284 bin ton  $B_2O_3$  bazında tinkal ve kernit rezervine, Loma Blanca (Arjantin) 3 milyon ton  $B_2O_3$  bazında tinkal, kernit ve inyonit rezervine sahiptir (Eti Maden, 2009).

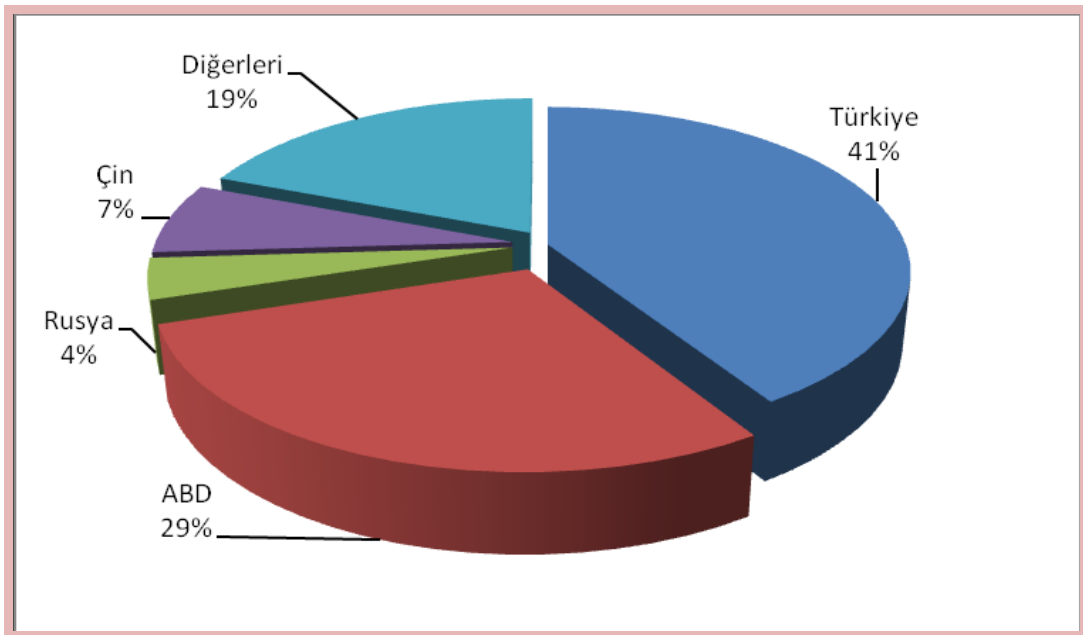
Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikatlardan oluşmuştur. Bu mineraller genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Askarit minerali özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama  $B_2O_3$  tenörü % 8-9’dur. Başta Yingkou olmak üzere Çin’deki askarit yatakları 25 milyon ton tuvönan mineral içermekte olup 2006 yılı başındaki toplam rezerv  $B_2O_3$  bazında 2 milyon ton olarak verilmektedir. Qaidan (Çin) bor yatakları 4.000 mt yükseklikte bulduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler. JSC Bor tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen ve bilinen en önemli datolit bor yatağı Dalnegorsk (Rusya) bölgesinde yer almaktadır.  $B_2O_3$  tenörü % 8-9’dur (Eti Maden, 2009).

Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri (Bin ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7]

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Şili	8.000	33.000	41.000	3.50
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0.30
<b>TOPLAM (Bin Ton)</b>	<b>369.000</b>	<b>807.000</b>	<b>1.176.000</b>	<b>100.00</b>

Bor minerallerinin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri çok farklı olduğundan, Şekil 2.13'deki veriler, ekonomik olarak kullanılabilir minerallerin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazındaki miktarlarına dayandırılmıştır.

Çizelge 2.4'deki veriler ile görüleceği gibi şimdiye kadar yapılan arama sonuçlarına göre, % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında ülkemizin dünya toplam bor rezervlerindeki payı % 70'den fazlasıdır, dünyadaki en büyük üretici durumundaki US Borax'ın kontrolü altındaki bor rezervlerinin (A.B.D. ve Arjantin'deki rezervler) payı ise % 11 civarındadır. Bu veriler Türkiye'nin dünyanın en büyük bor kaynaklarına sahip olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 2.13 Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı (Eti Maden, 2009)

Çizelge 2.5 Bor üreten dünya çapındaki büyük firmalar [6]

<b>KURULUŞ</b>	<b>ÜLKE</b>	<b>ÜRETİM (bin ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>
<b>Rio Tinto (U.S. Borax)</b>	A.B.D.	560
<b>Eti Holding</b>	Türkiye	475
<b>Devlet Organizasyonları</b>	Çin	140
<b>Borax Argentina</b>	Arjantin	27
<b>JSC Bor</b>	Rusya	73
<b>NACC</b>	A.B.D.	60
<b>QUI Borax</b>	Şili	60
<b>SQM Salar</b>	Şili	16
<b>İnca Bor</b>	Peru	13
<b>Sucersal Argentine</b>	Arjantin	30
<b>Diğer</b>		57

Belirtilen bu değerler devletleştirmeyi müteakip Eti Holding’de toplanan yaklaşık 20.000 km<sup>2</sup> ‘lik imtiyazlı sahalarda tespit edilmiştir. Konu ile ilgili uzmanlar Eti Holding’in imtiyazı altındaki sahalarda yapılacak yeni arama çalışmalarıyla ülkemiz rezervlerinin en az iki katına çıkacağını belirtmektedirler (Kılıç, 2005).

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, A.B.D. ve Rusya’da yer almaktadır. Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye % 72’lik pay ile ilk sıradadır. Dünyadaki en önemli bor üreticileri; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Türkiye) ve Rio Tinto (A.B.D. )’dur. Bu iki kuruluş dünya bor üretiminin yaklaşık % 70’ini gerçekleştirmektedir. Çizelge 2.5’de bor ürünleri üreten başlıca şirketler görülmektedir [6].

Bor pazarı genel olarak düşük büyüme oranına sahip olup daha büyük büyüme oranları ancak genel ekonomik büyüme paralelinde olabilmektedir. 2003 yılından itibaren Çin öncelikli olmak üzere Uzak Doğu ülkelerinde cam sektöründeki üretim artışı bor tüketiminin artmasına neden olmuştur. Mevcut istatistiki bilgiler önümüzdeki yıllarda, LCD alt tabaka cam ve solar tüp sektöründeki gelişmelere paralel olarak başta borosilikat camlar olmak üzere bu sektördeki gelişmelerin devam edeceğini ve Uzak Doğu bor pazarının büyümeyi sürdüreceğini göstermektedir. Dünya ekonomisinin genel büyüme eğilimi paralelinde 2002 yılından bu yana artış eğiliminde olan bor ürünleri talebi ekonomik kriz nedeniyle ciddi bir

azalma göstermiştir. Bor ürünlerine olan talep 2008 yılının son ve 2009 yılının ilk iki çeyreğinde en düşük seviyelerine ulaşmış ve 2009 yılının ikinci yarısında genel ekonomik düzelme doğrultusunda iyileşme eğilimine girmiştir. 2007 yılının ikinci yarısından itibaren en büyük bor pazarlarından olan A.B.D. konut sektöründe görülen kriz, A.B.D.'nin en önemli bor tüketim alanlarından olan cam yünü gibi inşaat ürünleri üretimini olumsuz etkilemiştir. Dünyanın en büyük ekonomisi olan A.B.D. ekonomisinde ve diğer gelişmiş ekonomilerde yaşanan küçülme daralan ihracat talebi nedeniyle birçok ülkenin ekonomisini, dolayısı ile bor tüketimini de olumsuz yönde etkilemiştir (Eti Maden, 2009).

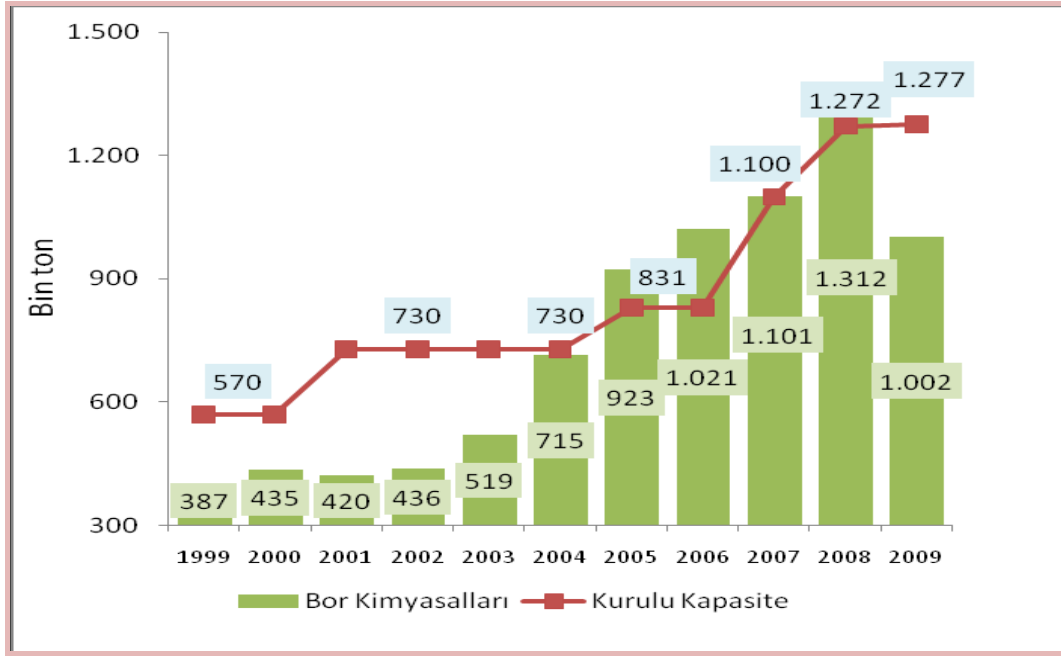
Dünya bor tüketimi genel olarak dünya ekonomik büyümesi doğrultusunda bir seyir izlerken 2009 yılında bor tüketimindeki daralma dünya ekonomisindeki daralmanın çok üzerinde gerçekleşmiştir. Bu da ekonomik krizin, bor tüketiminin yaygın olduğu bölgeler ile inşaat ve otomobil gibi bor tüketimi açısından önemli olan sektörlerde çok daha yoğun yaşanmış olması ile açıklanabilmektedir (Eti Maden, 2009).



Şekil 2.14 Dünya bor pazar dağılımı (Eti Maden, 2009).

Bor kimyasalları ihracatında en yüksek paya Kırka'da üretilen ve ticari adı Etibor-48 olan Boraks Pentahidrat sahiptir. İkinci sırada ise Borik Asit gelmektedir. Eti Maden'in bor satışları 2009 yılında bir önceki yıla göre toplam ürün bazında % 10,  $B_2O_3$  bazında % 9 artış göstererek sırası ile 1.5 milyon tona karşılık 684 bin ton  $B_2O_3$  olarak gerçekleşmiştir. Eti Maden'in 2009 yılında dünya bor pazar payı, (Şekil 2.14) miktar (ton) bazında % 37 olmuştur (Eti Maden, 2009).

Ülkemizde Bor minerallerinin tek kurulusu olan Eti Maden, 2009 yılında bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretiminde mevcut üretim kapasitesinin üzerine çıkarak 2002 yılına göre % 201 artışla 1.312 milyon ton bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim değerine ulaşmıştır. Devam eden ve yeni yatırımların faaliyete geçmesi ile 1.272 bin ton/yıl olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim kapasitesinin önümüzdeki yıllarda 2.8 milyon ton/yıl değerine ulaşması hedeflenmektedir. Şekil 2.15'te 1998-2009 dönemini kapsayan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim kapasiteleri ve fiili üretimler verilmiştir (Eti Maden, 2009).



Şekil 2.15 1998-2009 Yılları arasındaki bor kimyasalları üretim miktarı ve kapasiteleri (Eti Maden, 2009)

Güncel olarak ülkemizde bor minerallerinin rezervleri Türkiye'de işletilen Bor yatakları Zonguldak-Mersin arasında çizilecek bir çizginin batısında yer almaktadır. Şekil 2.15'de 1998-2009 arası bor kimyasallarının üretim oranları verilmiştir. % 37'si Bigadiç, % 34'ü Emet, % 28'i Kırka ve % 1'i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır. Bigadiç işletmesinde başlıca bor mineralleri kolemanit ve Üleksittir. Bor mineralleri ve bileşiklerinin ülkemiz içinde kullanılması çok kısıtlıdır. Kırka (Eskişehir) ve Bandırma (Balıkesir) bölgelerinde yer alan tesislerde bor mineralleri rafine ürüne dönüştürülmektedir (Yiğitbaşıoğlu, 2006; Kılıç, 2005).

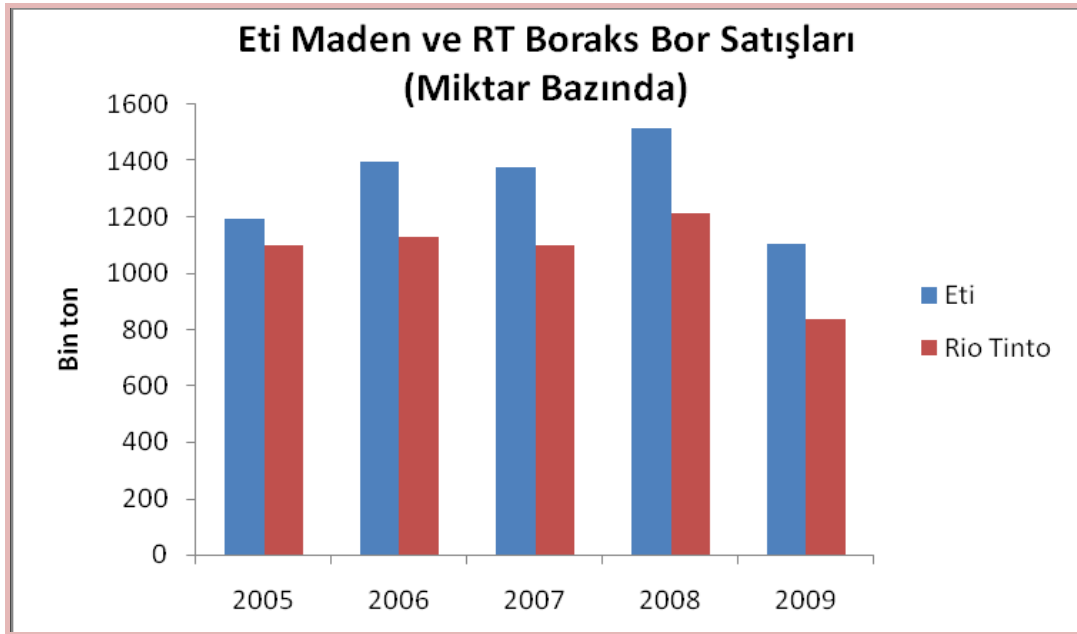
Türkiye, dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan ve buna paralel olarak dünyada en yüksek bor üretimi gerçekleştiren ülkedir (Çizelge 2.6). İç piyasada bor talebinin tamamı karşılanmaktadır. Dünya bor talebinin de önemli bir kısmı Türkiye tarafından sağlanmaktadır. Türkiye Eti Maden'in 2009 yılı toplam satış gelirlerinin yaklaşık % 97'si yurt dışı satış gelirlerinden oluşmaktadır. Eti Maden'in ihraç ettiği başlıca bor

ürünleri; konsantre kolemanit, konsantre Üleksit, boraks pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik Asit, kalsine tinkal, susuz boraks ve öğütülmüş kolemanittir (Eti Maden, 2009).

Çizelge 2.6 Eti Maden bor kimyasalları ve ürün kapasiteleri (Eti Maden, 2009)

Rezerv Yerleri	Ürünler	Bin Ton/Yıl
Bandırma	Boraks Dekahidrat	115
Bandırma	Borik Asit	95
Emet	Borik Asit	120
Bandırma	Sodyum Perborat	35
Bandırma	Bor oksit	2
Kırka	Boraks Pentahidrat	600
Kırka	Kalsine Tinkal	5
Bigadiç	Öğütülmüş Kolemanit	300
<b>Toplam</b>		<b>1.272</b>

Şekil 2.16'da Eti Maden ve U.S Borax'ın satış miktarlarının 2005 itibariyle oranları verilmiştir.

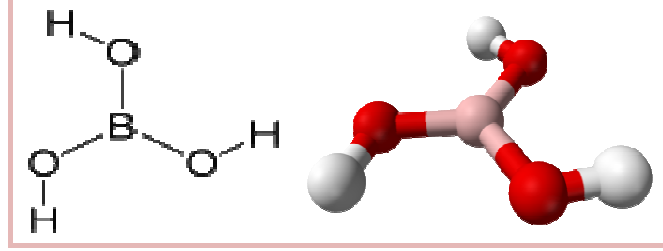


Şekil 2.16 Eti Maden ve U.S Borax'ın satış miktarlarının karşılaştırılması (Eti Maden, 2009)

### 3. BORİK ASİT

Borik Asit ilk olarak 1600'li yılların sonuna doğru Wilhelm Homberg tarafından boraks ile mineral asitlerin karışımıyla hazırlanmıştır [8].

Şekil 3.1'de Borik Asit molekülüne ait yapılar görülmektedir.



Şekil 3.1 Borik asit molekül yapısı [9]

Borik Asit, kokusuz, tatsız, havada kararlı, beyaz kristaller şeklinde bir maddedir (Şekil 3.2). Molekül ağırlığı 61.83, erime noktası 169°C ve kaynama noktası 300°C'dir. Özgül ağırlığı 1.435 g/cm<sup>3</sup>tür. Borik Asit suda orta derecede çözünür. Çizelge 3.1'de borik asitin fiziksel özellikleri verilmiştir. Sıcak sudaki çözünürlüğü soğuk sudakinden fazladır. Alkol ve gliserinde çözünür. Borik Asit bir lewis asidi vazifesi yapan ve bir hidroksil iyonu olan çok zayıf mono bazik asittir [10].



Şekil 3.2 Borik asit görünüşü [11]

Birçok sanayi alanında kullanılan Borik Asit [ $H_3BO_3$ -  $B(OH)_3$ ], dünyanın çeşitli yerlerinde olduğu gibi Türkiye'de de üretilmektedir. Borik Asit; antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sırt sanayilerinde kullanılmaktadır (Kılıç, 2005).

Çizelge 3.1 Borik asitin fiziksel özellikleri [11]

Kimyasal Formülü	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Molekül Ağırlığı (g/Mol)	61.4
Özgül Ağırlığı (g/cm <sup>3</sup> , 15°C)	1.435
Erime Noktası (°C)	185
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml, 0°C)	2.66
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml, 100°C)	40.2
Gliserinde Çözünürlüğü (g/100 ml, 20°C)	22.2
Etanolda Çözünürlüğü (g/100 ml, 25°C)	0.24

### 3.1 Bor Oksit (Susuz Borik Asit-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Genellikle Borik Asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Ticari bor oksit, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür ve genellikle % 1 su içerir. Renksiz cam görünüşlüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayisinde çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta Borik Asitten su buharlaşırken B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaybı artmaktadır. Cam üretiminde, Borik Asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiminde başlangıç maddesidir (Kılıç, 2005; Vural, 2006).

A.B.D.'de iki ayrı kalitede bor oksit ticari olarak üretilmektedir. Yüksek kaliteli % 99 luk B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rafine ve granüle Borik Asitin cam fırınlarında eritilmesi sonucu elde edilir. Eritilen cam halindeki bor oksit soğuk merdaneler üzerinde soğutulur, kırılır, elenir, nem geçirmeyen ambalajlara alınır. Saf ve pahalı bir üründür. % 96–97'lik ucuz borik oksit elde etmek için boraks ve sülfürik asit karışımı ergitme fırınlarında 750°C de eritilir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iki ayrı tabaka halinde ayrılır (Kılıç, 2005).

Bor oksit pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiminde başlangıç maddesidir, örneğin bor halojenürler, bor esterler, bor karbürler, bor nitrürler ve metalik boratlar bunlardandır (Hısım, 2009).

### 3.2 Borik Asit Üretim Yöntemleri

Dünyadaki Borik Asit üretimine toplu olarak bakıldığında sodyum borat (tinkal, kernit) mineraline sahip ülkelerin özellikle A.B.D. ve Arjantin gibi diğer mineralleri olsa bile, Borik Asit üretiminde sodyum boratları kullandıkları görülmektedir (Sevim, 2006).

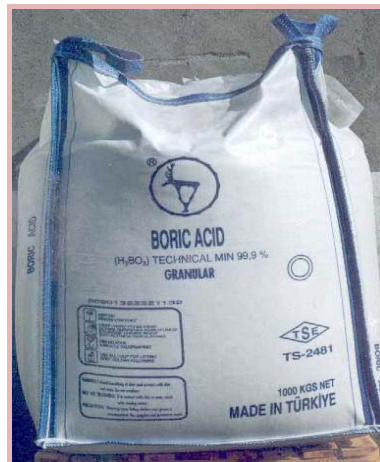
Avrupa ülkeleri ve Türkiye’de Borik Asit üretiminde kolemanit kullanılmaktadır. Batı Avrupa’daki tesislerde genellikle Türk kolemanitleri kullanılmaktadır ve yaklaşık 100.000 ton Borik Asit üretim kapasitesi vardır (Kılıç, 2005).

Rusya’da Borik Asit üretimi için magnezyumlu bor minerallerini kullanmaktadır, ürünleri doğu bloğu ülkeleri tarafından tüketilmektedir (Kılıç, 2005).

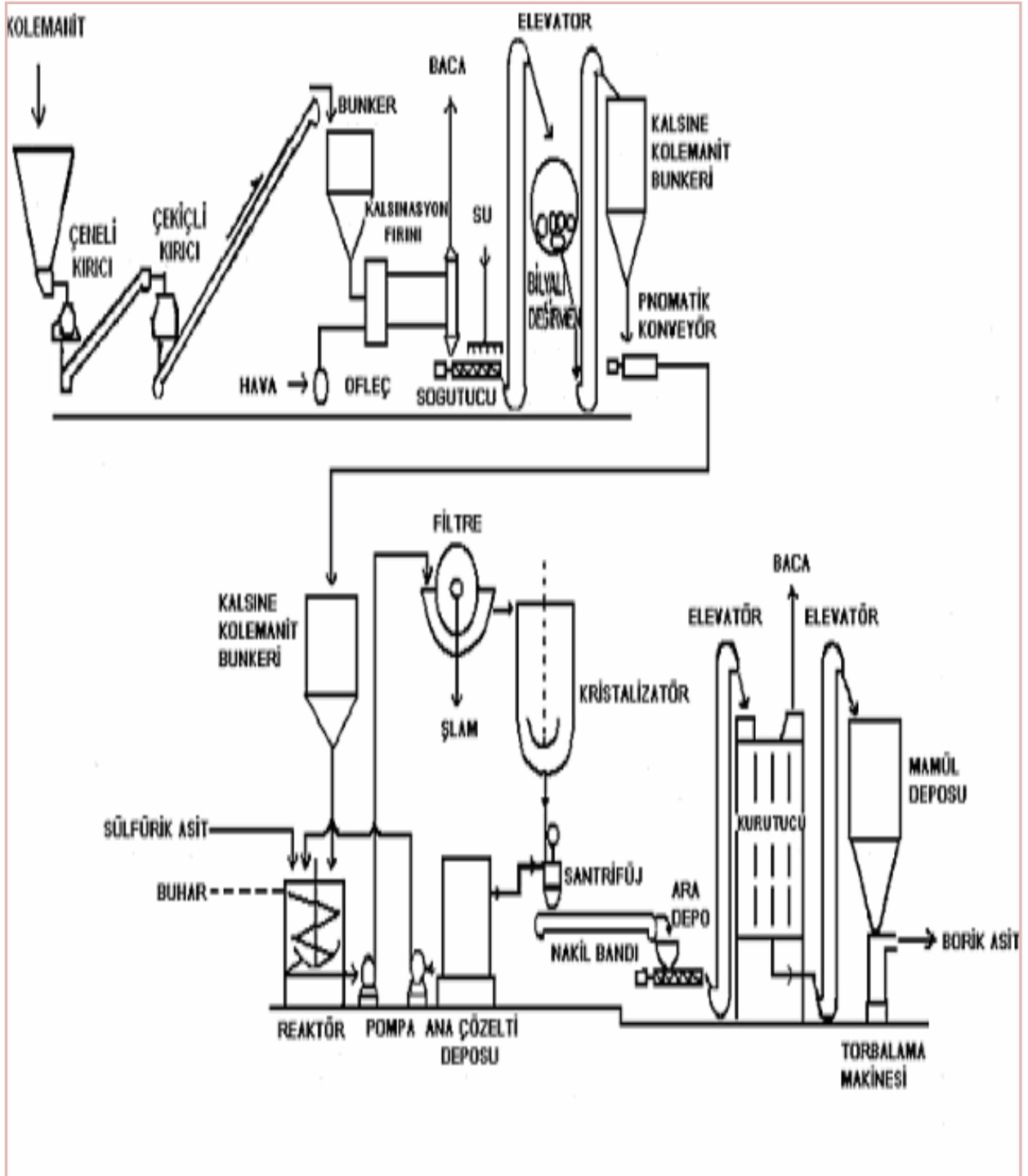
Türkiye’de Borik Asit Etibank’ın Bandırma’daki tesislerinde üretilmektedir. Bandırma Borik asit ve boraks fabrikaları Türkiye’de tinkal yatakları bulunmadan önce kurulmuş ve 1967 yılında kolemanitten boraks ve Borik Asit üretimine başlanmıştır. Tinkal rezervlerinin bulunmasından sonra boraks üretimi için tinkal minerali kullanılmaya başlanılmıştır Tinkal rezervlerinin bulunmasından sonra boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlanılmıştır (Kılıç, 2005).

Ülkemizde Borik Asit kolemanitten üretilmektedir. Kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm’ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm’ye kadar kırılarak, bilyeli değirmende 1 mm’ye kadar öğütülür. Karıştırıcı bir reaktörde % 92.5’lik  $H_2SO_4$ ’le  $95^\circ C$ ’de reaksiyona girer. Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülerek, oluşan jips süzüntüden ayrılır. Derişik süzüntü, kristallendiricide  $30^\circ C$ ’ye kadar soğutulup, kristallendirilir. Magma santrifüjleşerek, çözültiden ayrılır. Çözelti reaktöre pompalanırken, santrifüjden alınan nemli kristaller kurutucuda kurutulur (Mergen vd., 2003).

Şekil 3.3’de Eti Bor’da üretilen borik asit ürün ambalajı görülmektedir.



Şekil 3.3 Eti Bor borik asit ürün çuvalı (Kılıç, 2005)



Şekil 3.4 Borik Asit üretimi akım şeması (Demir, 2006)

Şekil 3.4’de adım adım Borik Asit üretimi akım şeması görülmektedir.

Bu tez çalışmasında Borik Asit, Üleksit ve Boraks Dekahidrat maddelerinden sentezlenmiştir.

### 3.2.1 Üleksitten borik asit üretimi

Bor minerallerinden Borik Asit üretimi, on dokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında başlamıştır.

Kullanılan yöntemde yer alan asit ise hidroklorik asit olmuştur. Lunge tarafından tavsiye edilen yöntem gereğince Üleksit veya pandrmit kırılıp öğütüldükten sonra dört katı su ile karıştırılıp buharla 80 °C sıcaklığa ısıtılmakta ve içerisine hidroklorik asit yavaş yavaş akıtılmaktadır.

Reaksiyon sonunda ortam asit olarak kaldığı için tahtadan yapılan reaktör ve katıştırıcıda reaksiyon olmuştur. Toplamda reaksiyon süresi iki saattir. Sıcakta, çözünmeyen minerallerden süzülerek ayrılan çözeltilerin tahta kazanlarda soğutulması ile Borik Asit kristallenmekte ve süzülüp soğuk su ile yıkanmaktadır. Borik Asit randımanının % 80'in üzerinde olduğu bildirilmektedir. Atılan kalsiyum klorürlü çözeltide % 3 kadar Borik Asit kalmakta olduğundan, bu ana sular gerektiğinde sıcak çözeltilerin yoğunluğunu düşürmekte kullanılmakta veya buharlaştırılarak tekrar soğutulmuş bir miktar daha Borik Asit elde edilmektedir (Kılıç, 2005).

Arjantin'de Üleksit mineralinden Borik Asit üretilmesi için Alman (Carl Eckelt) firması hidroklorik asitin kullanılmasını öngörmüştür. Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra sülfürik asitin fiyatının hidroklorik asitin yarısına düşmüş olması nedeniyle sülfürik asit tercih edilmiştir. Böylece harcanan asit de yarı yarıya azaldığından, maliyetteki değeri dörtte bir oranına inmektedir.

Hidroklorik asit kullanımı, Borik Asit reaksiyonu sonucunda yan ürün elde edildiği zaman ise, işlem kolaylıkları nedeniyle tercih edilmesi gerekmektedir. Öte yandan, sülfürik asit reaksiyonunda meydana gelen bol miktardaki jipsin sıcakta süzülmesi hem işlemlerde dar boğaz teşkil etmekte, hem de randımana ve maliyete önemli etkide bulunmaktadır. Bu durum tinkal için söz konusu değildir. Tinkalin sülfürik asit ile reaksiyonu benzer kolaylıktadır. 1932'de Pacific Coast Borax Co.'in aldığı patentte bu durum belirtilmekte ve Borik Asitin tercihen soğukta boraks süspansiyonu-sülfürik asit reaksiyonu ile üretilmesi önerilmektedir. Böylece sıcak filterpres zorluklarına ek olarak ısıtma-soğutma işleminden de tasarruf sağlanmaktadır (Kılıç, 2005).

Callery Chemical Co. Şirketi ise, 1958 yılında, kolemanitin hidroklorik asitle 30-100°C de reaksiyonu sonucu Borik Asit üretilmesi konusunda bir patent almıştır. Burada en uygun ortamın 100 g suya karşılık 40-75 g kalsiyum klorür içeren çözelti olduğu bildirilmektedir. Böyle bir çözeltide, 30°C da, 3 g civarında Borik Asit kalmaktadır (Kılıç, 2005).

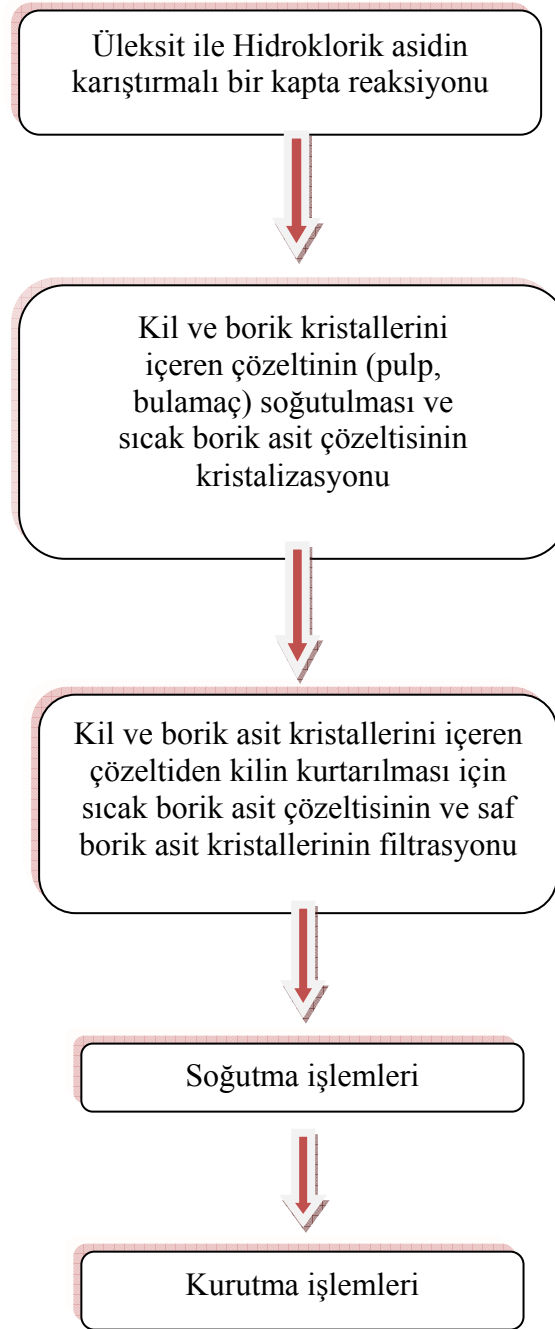
Fransa'da 1960 yılında alınan bir patent ise kalsiyum borat mineralinin, litrede 10–80 g HCl içeren eden çözelti ile 75–95°C civarında reaksiyona girmesini öngörmektedir. Reaksiyon sonunda erimeyen maddelerin sıcakta süzülmesinden sonra 18°C'a soğutulan çözülden Borik Asit ayrıldıktan sonra kalan çözeltinin bir kısmı atılmakta ve kalanı yeniden devreye verilmektedir. Böylece kalsiyum klorür birikmesi önlenmektedir. Fransız patentinin örneklerinde organik kimyanın yan ürünü olan ve içinde 20 ppm klor ve 35 ppm klorobenzen içeren % 33'lük HCl kullanılmıştır. Elde edilen H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ise % 99.9 dan daha yüksek tenörde ve organik maddeden tamamen arınmış olmaktadır. Randımanın ise yaklaşık % 85 olduğu bildirilmektedir (Kılıç, 2005).

Hidroklorik asit ve Üleksit minerali arasındaki reaksiyon sonunda meydana gelen karışım, su ile soğutulup süzülürse Borik Asit, mineraldeki bir miktar kil ile birlikte çözülden kolayca ayrılır. Ham Borik Asit yaklaşık beş katı kaynar su ile karıştırılıp sıcakta sürüldüğü zaman Borik Asit çözeltide, kil filtrede kalmaktadır. Bu çözeltinin soğutulması ile Borik Asit saf olarak kristalleşmekte ve böylece elde edilen Borik Asit kristalleri santrifüj filtrede ayrılarak kurutulmaktadır. Reaksiyon sonunda meydana gelen karışımın süzülmesi ile elde edilen çözeltide NaCl ve CaCl<sub>2</sub> yanında belli bir miktar Borik Asit (% 3.8 oranında) bulunmaktadır. Bu çözüteye pH 10'un üstüne çıkıncaya kadar sönmüş kireç ilâve edilerek Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O formülündeki kalsiyum metaborat dekahidrat elde edilebilmektedir (Kılıç, 2005).

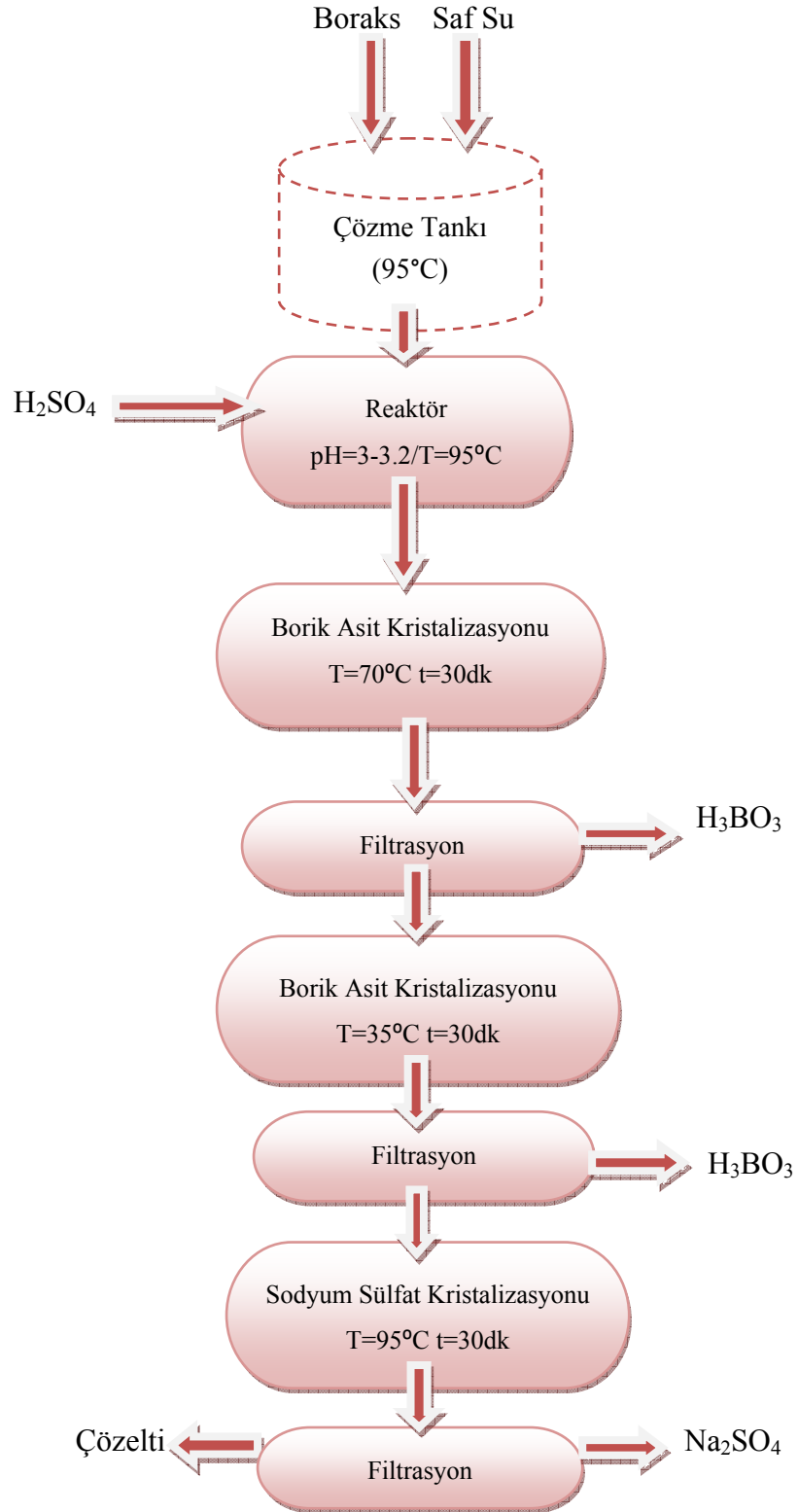
Üleksit mineralinden hidroklorik asit kullanarak Borik Asit üretecek bir tesisin temel işlemleri (unit operations), Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

Bu çalışmada ise, Üleksitten Borik Asit; sülfürik asit ile Üleksit mineralinin reaksiyonundan elde edilmiştir ve Denklem (3.1)'de görüldüğü gibi reaksiyon gerçekleştirilmiştir:





Şekil 3.5 Üleksit mineralinden hidroklorik asit ile  $H_3BO_3$  üretimindeki işlemler (Kılıç, 2005)



Şekil 3.6 Boraks mineralinden sülfürik asit ile  $H_3BO_3$  üretimindeki işlemler (Kılıç, 2005)

### 3.2.2 Boraks dekahidrattan borik asit üretimi

A.B.D.'de tinkal veya kernitten Borik Asit üretimine ait patentler bulunmakla beraber, bu üretimin tercihen granüle boraks veya boraks üretimi sırasında elde olunan boraks çözeltisinden yapıldığı bildirilmektedir.

Bu proseslere göre; sıcak doymuş boraks dekahidrat çözeltisi (veya granüle boraks dekahidrat) asitleme tankında sülfürik asit (veya HCl) ile 3 ton boraksa 12 ton su ve 1 ton konsantre sülfürik asit olacak şekilde, karıştırılır. Sıcak çözelti vakum kristalizöründe soğutulur ve Borik Asit filitrede ayrılır. Sodyum sülfatın ana sudan ayrılması ise daha düşük sıcaklıkta soğutulması ile yapılmaktadır. Bu usulde elde olunan  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  da bir miktar da  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bulunacağından, bunların ayrılması ayrı bir işlem ve ek tesisi gerektirir. Ayrıca bu soğutma  $0^\circ\text{C}$  sıcaklığa yakın olacağından oldukça masraflı olacaktır. Bu yüzden sodyum sülfat yan ürün olarak kullanılmayacaksa Borik Asit kristallerinden ayrılan su ile birlikte atılmaktadır (Kılıç, 2005).

Öte yandan, tinkalden/boraksdan sülfürik asit kullanılarak Borik Asit ve sodyum sülfat üretiminde karşılaşılabilecek sorunlar arasında; Glauber Tuzu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltiden ayrılırken bir miktar da borik asidin kristalleşmesi önlenememektedir. Yaklaşık % 10 Borik Asitli, Borik Asit-sodyum sülfat karışımından, sıcakta sodyum sülfatın yarısı alınmakta ve Borik Asit ana çözelti ile tekrar devreye verilmektedir. Elde olunan sodyum sülfat ürününün saflığını arttırmak ve ana çözelti ile devreden miktarı azaltmak amacı ile borik asidin Glauber Tuzu'ndan flotasyon yöntemi ile ayrılması mümkün gözükmemektedir (Kılıç, 2005).

Türkiye'de Borik Asit üretimi Eti Holding A.Ş., bünyesindeki Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde kolemanit konsantresi kullanılarak yapılmaktadır.

Türkiye'nin rezerv açısından zengin olan diğer bor bileşiği tinkal konsantresinin kullanılması durumunda, Borik Asit üretimi için kullanılan sülfürik asit tüketiminin % 33 oranında azalacağı ve kolemanit kullanımı sırasında yan ürün olarak elde edilen jipsin oluşturduğu süzme problemi ve atık problemlerinin ortadan kalkacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca tinkalden, sülfürik asit kullanılarak Borik Asit üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen sodyum sülfatın kağıt ve deterjan sanayinde kullanımı mümkündür. Kolemanitten Borik Asit üretiminin getirdiği bazı problemler dikkate alınarak, tinkalden Borik Asit üretimi prosesinin uygulanabilirliğine yönelik laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Literatürde tinkal konsantresinden başlayarak Borik Asit oluşumunda farklı birçok yöntem uygulanmaktadır. Uygulanan bir yöntem tinkal konsantresinin nitrik asit veya klorik asit ile çözülerek Borik Asit elde edilmesidir. Bu yöntemin dezavantajı; kuvvetli asidik ortamdan dolayı kullanılan

ekipmanların ömrü kısa olması ve Borik Asit üretim maliyetini artmaktadır. Diğer bir yöntem ise tinkal konsantresinin 80°C sıcaklıktaki sulu çözeltisinin elektrolizi ile Borik Asit üretilmesidir. Enerji sarfiyatı çok yüksek olduğu için, yöntemin uygulaması şu an mümkün görülmemektedir. Bu nedenle, genelde tinkalden başlayarak Borik Asit edesinde sülfürik asit kullanılmıştır (Mergen vd., 2003).

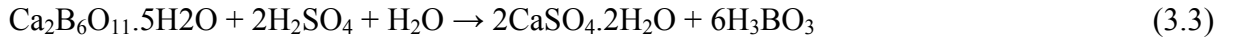
Boraks Dekahidrattan Borik Asit üretimi Denklem (3.2) ve Şekil 3.6'de görülen basamaklardaki gibi yapılmıştır:



Bu çalışmada, Borik Asit üretiminde başlangıç hammaddesi olarak tüvenan tinkalden üretilen, Boraks Dekahidrat ile endüstriyel ölçekte uygulanan 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti kullanılmıştır. Borik Asit üretiminde uygulanan yöntem sıcakta sodyum sülfat oluşumuna dayanmaktadır.

### 3.2.3 Kolemanitten borik asit üretimi

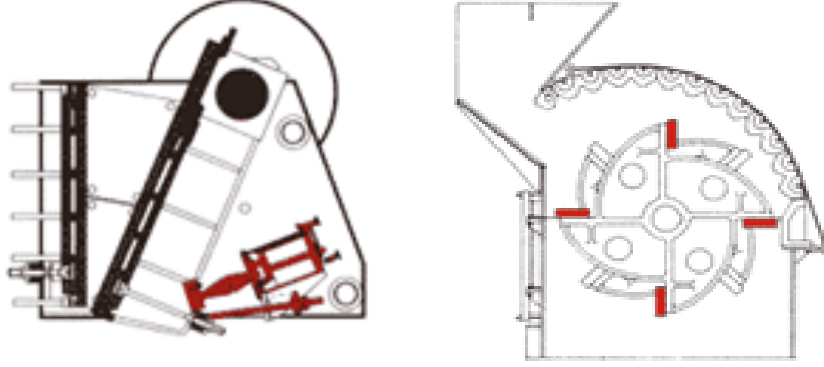
Bir kalsiyum borat olan kolemanitin ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ticari önemi olan yatakları sadece Türkiye'de bulunmaktadır. Borik Asit üretiminde, hammadde olarak kullanılan kolemanit minerali ana çözeltinin bir kısmı ile yaş olarak öğütülerek, ana çözelti ve sülfürik asitle 80-95°C sıcaklıktaki reaksiyona sokulmaktadır. Kolemanitten Borik Asit elde edilmesi Denklem (3.3)'de görülmektedir:



Reaksiyonundan yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Yürütülen proseste kolemanit önce 65 mesh (-0.2 nm) olacak şekilde öğütülmekte ve sülfürik asit ile reaksiyona sokularak çözeltiye alınmaktadır. Çözülmeyen maddelerle  $\text{Ca} \cdot \text{SO}_4 \cdot r\text{H}_2\text{O}$  çökeltisini içeren çözelti, ilk önce vakum bant filtrede, daha sonra basınçlı filtrede süzülmemektedir, kristallendirme işleminden önce Ca, Mg, Fe, Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup> vb. iyonlarını tutmak için konularak bir iyon değiştirici gerek elde edilecek Borik Asitin ve gerek devredecek ana çözeltinin saflığı açısından önemlidir. Temiz çözelti vakum kristalizatörde soğutulmakta ve santrifüje verilmektedir. Elde edilen Borik Asit kristalleri akışkan yatak kurutucuya beslenmekte ve bir kovalı taşıyıcı vasıtası ile Borik Asit deposuna gönderilmektedir. Eti Bor'dan alınan verilere göre, Bandırma'da kolemanitten Borik Asit üretimi, aşağıdaki işlem sırasına göre gerçekleşmektedir (Kılıç, 2005).

### 3.2.3.1 Kırma

Gelen mineral (kolemanit) önce ambarlarda depolanır. Yaz mevsimi için açık, kış mevsimi için ise kapalı stok alanları kullanılır. Nemi % 3-5 arasında olan mineralin tenörü ise yaklaşık % 40-43 civarındadır.



Şekil 3.7 Çeneli (solda) ve darbeli (sağda) kırıcı çizimleri (Kılıç, 2005).

Vinç vasıtası ile alınan mineral, sarsak besleyici tarafından 250 mm ve daha büyük parçalar halinde çeneli kırıcıya beslenir. 40-70 mm arasındaki büyüklüklerde çeneli kırıcıdan çıkan mineral, konveyör bant vasıtası ile çekiçli kırıcıya beslenir. Çekiçler orta sertlikteki minerali rahatlıkla istenilen boyutlara kırabilecek ve kapasite fazlasından etkilenmeyecek şekilde dizayn edilmelidir. Şekil 3.7’de prosese uygun kırıcı çizimleri verilmiştir. Bu üniteye kırılan mineralin çapı 6-10 mm’dir ve konveyör banttın çift yönlü banta, oradan da kolemanit bantlarına beslenir (Kılıç, 2005).

### 3.2.3.2 Öğütme

Kolemanit bunkerinden alınan 6-10 mm çapındaki mineral, ana çözelti adı verilen proses suyu ile birlikte değirmenlerde öğütülür. Çeşitli değirmen tipleri vardır. Eti Bor’un kullanmış olduğu bilyalı değirmenlerde kolemanit, süspansiyon haline getirilir.

Öğütme işlemi genellikle ardı ardına seri bağlı değirmenlerde gerçekleştirilir. Ocaklardan genellikle 20 cm olarak gelen mineral 200 mikrona 2 kademede indirilmektedir. Birinci kademede çeneli kırıcı 25 mm’e kırmakta ve daha sonra bilyalı değirmen 0.2 mm’e öğütmektedir, öğütücü devresinin kapasitesi 5 ton/saat olarak alınmış ve günde 8 saat çalışması öngörülmüştür. Tersine halde öğütme devresinin çalışması uzatılabilir. Ayırıcı olarak elek yerine havalı ayırıcı sistemi tercih edilmiştir. Bu değirmenlerden, kolemanit önce küçük değirmenlerde öğütülür ve daha sonra büyük değirmenlerde bir kez daha öğütülerek tanecik boyutu iyice küçültülmüş olur (Kılıç, 2005).

### 3.2.3.3 Reaksiyon (Çözme)

Çözme devresi kolemanit mineralinin sülfürik asitle reaksiyona sokularak çözeltiye alınmasından ibarettir. Çözme işlemi süresiz olarak yapılmakta ve reaksiyon süresi yaklaşık 3 saat olmaktadır. Sülfürik asit devreleri ana çözelti ile seyreltikten sonra direk buhar ile 80-85°C sıcaklığa ısıtılan üstü kapalı çözme kazanına verilir. Çözme kazanına, bir katıya dört su olacak şekilde önce devreden ana çözelti verilerek çözme işlemi gerçekleştirilir (Kılıç, 2005).

Eti Bor'dan alınan bilgilere göre; reaksiyon ünitesinde müstakil olarak çalışan 12 adet reaktör bulunmaktadır. Reaktörlerin her biri 35 m<sup>3</sup> hacminde olup, çapları 3000 mm'dir. 8'lik saçtan dik silindir biçiminde imal edilmiş, iç cidarları kurşun ve tuğla ile kaplanmıştır. Tek karıştırıcısı bulunmakta olup, daha önce de belirtildiği gibi batch (kesikli) tip reaktörlerdir.. Bu 12 reaktörün her üçünün çıkışı bir kolektörde toplanmıştır (Kılıç, 2005).

Şekil 3.8'de borik asit reaksiyonunun gerçekleştiği reaktörlere örnek olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.8 Borik asit reaksiyonunun gerçekleştiği reaktör (Kılıç, 2005)

### 3.2.3.4 Filtrasyon

Süzme işlemi iki kademe yapılmaktadır. Birinci kademe çözeltideki  $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vakum bant filtrede kuru kek olarak alınır. Filtrat ise sıcaklığı 80°C sıcaklıktan aşağı düşmeyecek şekilde ısıtılan ara depoya beslenir. İkinci kademe berraklaştırma filtresi olarak basınçlı filtre kullanılır. Çözelti kristalizörü besleyen tanka alınmadan önce  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  v.b.

iyonlarını tutmak için bir iyon değiştiriciden geçirilir. Her iki filtrede de yıkama suyu olarak takriben 80°C sıcaklıktaki kondensat suyu kullanılmaktadır. Filtrasyon işlemi basınçlı filtreler yardımı ile gerçekleştirilir. Daha önceleri döner vakumlu filtreler kullanılmış, fakat vakum sebebiyle sıcaklık düşüşüne bağlı olarak filtre yüzeyinde kristallenme ile tıkanma dolayısıyla daha yüksek verim sağlayan filitrepresler kullanılmıştır. şarj çözeltisinde Borik Asit özeltisi ve jibs çamuru bulunmaktadır. Filtrasyon işlemi, şarj çözeltisinden maksimum verim alınması için iki kademedede gerçekleştirilir. Birinci kademedede şarj çözeltisi 15 dakika boyunca süzölür. İkinci kademedede ise çözelti, önceden perlit ile kaplanmış başka bir basınçlı filtreden geçirilir. İkinci kademe yaklaşık 3 saat sürer. Filtrasyon ünitesinden çıkan çözelti (filtrat), toplama tanklarına gönderilirken jibs çamuru ise kil sahasına gönderilir (Kılıç, 2005).

### 3.2.3.5 Kristalizasyon

Bu ünite de 80-95°C civarındaki sıcak Borik Asit özeltisi kristalizatörde yaklaşık 40°C sıcaklığa soğutulurak krisallendirilir. Filtrasyon ünitesinde elde edilen Borik Asit çözeltisini aktarma aparatıyla kristalizatöre sabit akış hızıyla beslenerek vakum ile soğutulması sağlanır. Kristalizatörde özelti seviyesi sabit olmalıdır. Beslenen Borik Asit özeltisi püskürtölerek kristalizatör içinde geniş bir alana yayılması sağlanır.

Vakum sayesinde soğutulurak kristallerin oluşumu sağlanır. Vakumlayıcı olarak iki sistem bir arada kullanılır ki bunlar soğuk su ve buhar akışlarıdır. Vakumlayıcıdan soğuk suyun geçirilmesi ile gerekli olan 650 mmHg basında bir vakumun yaklaşık 430-450 mmHg basıncı tedarik edilmiş olur. İhtiyaç olunan vakumu 650 mmHg basınca tamamlamak için ise buhar akışından faydalanılır. Verimi arttırmak amacı ile kristalizatörde geri besleme ile bir sirkölasyon sağlanır. Sirkölasyon ile hem verim artırılmış olur, hem de oluşacak kristallerin sayısı da artar. Vakumda ısınan soğutma suyu önce soğutma havuzuna, oradan da soğutma kulelerine gönderilir, tekrar kullanılır (Kılıç, 2005).

### 3.2.3.6 Santifruj

Bu kısımda, itici merkezkaç gücünden yararlanılarak kristalizatörden gelen kristali ana çözeltiden ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kristalizatöre yaklaşık 80°C sıcaklıktaki gelen çözeltiden elde edilen, 40-45°C sıcaklıktaki kristal-ana çözelti süspansiyonu kristalizatörden çıkar ve santrifüj makinelerine verilir. Sürekli sistemle çalışan santrifüj cihazına besleme yapılmada önce seperatöre besleme verilir. Seperatörde debisi ayarlandıktan sonra, santrifüjde ana çözelti ile kristaller ayrılır (Kılıç, 2005).

şekil 3.9'da Borik Asit üretim sanayisinde kullanılan çeşitli santrifüj cihazı görölmektedir.



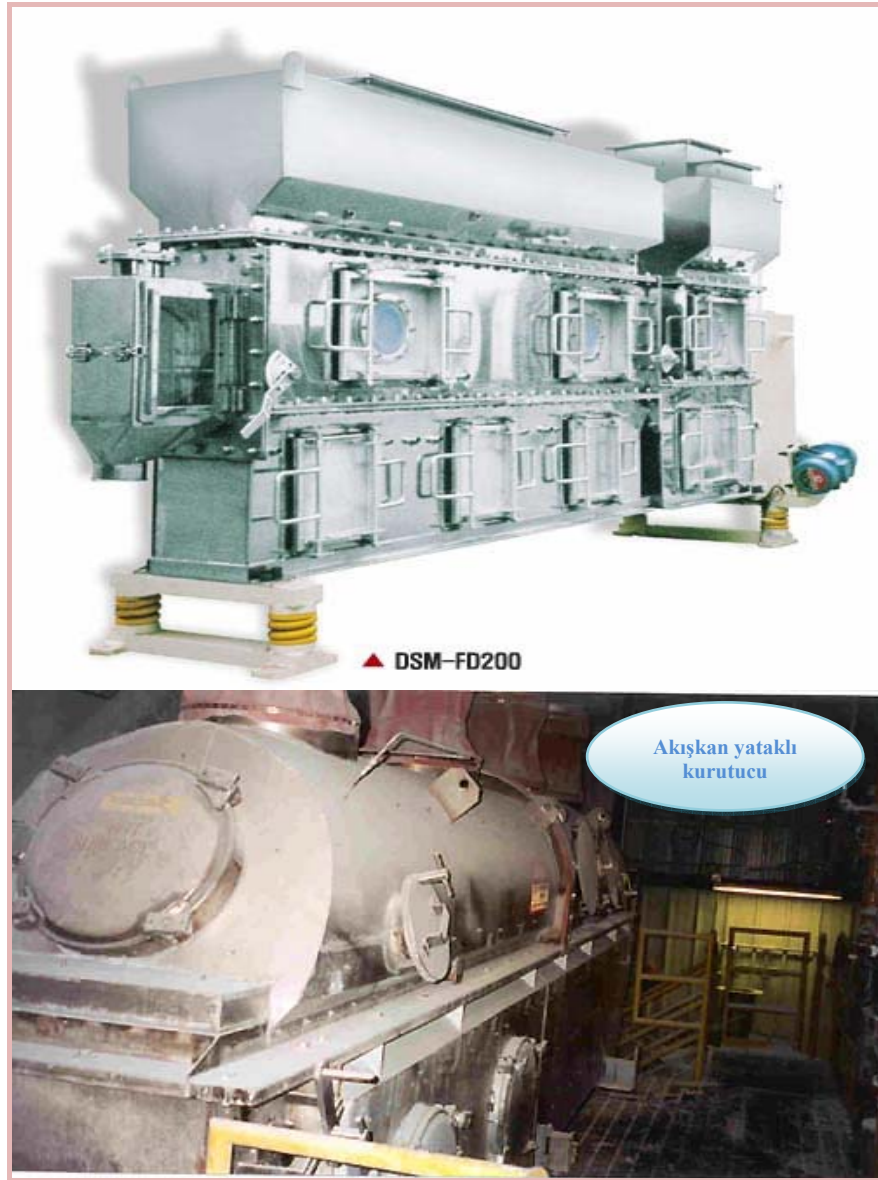
Şekil 3.9 Borik asit üretiminde kullanılan santrifüj cihazı (Kılıç, 2005)

### 3.2.3.7 Kurutma

Santrifüjde ayrılan ana çözelti ile kristalizatörden sonra seperatörden gelen ana çözelti birleştirilerek, ana çözelti (zayıf çözelti-proses suyu) toplama tanklarına gönderilir. Santrifüjden gelen kristaller ise yaklaşık % 4-5 oranında nemlidirler. Birçok kurutucu tipi vardır. Son zamanlara bakıldığında ise, döner tepsili kurutuculardan, akışkan yataklı kurutuculara geçiş yapılmıştır.

Akışkan yataklı kurutucularda, dışarıdan alınan hava ısıtılarak, yatak şeklinde belli bir kalınlıkta döşenmiş kristallerin altından besleme ile akışkanlaştırılmasında ve dolayısıyla kurutulmasında kullanılır. Akışkan yataklı kurutucularda daha iyi bir kuruma sağlanmaktadır. Nemli Borik Asit kristallerinin nemi alınır (Yaklaşık % 56.3  $B_2O_3$  içeren ürün). Buradan ürün ise elevatör yardımıyla sarsak bir eleğe taşınır. Sarsak elekte elenen ürün, bantlara alınır. Daha sonra ise ürün torbalanır (Kılıç, 2005).

Şekil 3.10'da Borik Asit üretimin sanayisinde kullanılan akışkan yataklı kurutucular görülmektedir. Buradaki akışkan yatak kurutucu prensibine göre; ürün titreşimin etkisi ve havanın etkisi ile yatak üzerinde hareket halindedir. "Akışkan yatak" kelimesi buradan gelmektedir. Ürünün bu iki hareket ile etkileşimi sonucunda kurutulurken sabit kalmaması, ısı transfer katsayısının yükselmesine ve aynı zamanda iyi bir karışımın sağlanıp uniform kurutma işleminin gerçekleşmesine yardımcı olur. Akışkan yataklı kurutma işlemlerinde kullanılacak sıcaklık ve hava debisi öncelikli belirlenmesi gereken parametrelerdir [12].



Şekil 3.10 Sanayide kullanılan çeşitli akışkan yataklı kurutucular (Kılıç, 2005).

### 3.2.4 Borik asit kristalizasyonu ve reaksiyon kinetiği

Bor minerallerinden Üleksit, Boraks, Kolemanit gibi maddelerin Sülfürik asit ile reaksiyonu sırasında oluşan jips kristallerinin büyümeleri sırasındaki şekilleri ve kristalizasyon kinetiği ve bunlar üzerine yabancı iyonların etkileri ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Kristalizasyon hızı (veya kristal büyüme hızı) Denklem (3.4)'de ifade edilmektedir:

$$R = kG \cdot A \cdot \Delta C \cdot n \quad (3.4)$$

Burada;

kG: kristal büyüme hız sabiti

A: kristalin büyüdüğü yüzey

$\Delta C$ : aşırı doymunluk

n: kristal büyüme hız derecesidir.

Aşırı doymunluğun kristalizasyon hızı üzerine etkisi incelendiğinde, hız derecesini Schieroltz 1, Turner 1.8 ve Mc Cartey ise 2 olarak bulmuşlardır. Aşırı doymunluğun kristalizasyon hızı üzerindeki etkisinin von Weinmann teorisine uyduğu görülmüştür. Yani, nükleasyonun ilk oluşma hızı relatif aşırı doymunluk ile orantılıdır. Saf kalsiyum sülfat çözeltisi içine kristallenmeyi geciktirici maddeler ilavesinin hız sabitini değiştirmediği görülmüştür. Edinger yaptığı araştırmada, düşük aşırı doymunluklarda aynı büyüklükte iri kristaller oluştuğunu, fakat bu parametrelerin, aşırı doymunluğun basit bir fonksiyonu olarak görünmediği ve aralarında basit bir kantitatif ilişki bulunmadiği sonucuna varmıştır. Bu sonuç, birkaç gün büyümeden sonra, ilk aşırı doymunluğun azalması ile kristallerin büyüklüğünün artması gözlemi ile uyumaktadır (Kılıç, 2005).

Kristal büyüklüğü çeşitli parametrelerden etkilenir. Kristalizatörde oluşan tanecikler küçük ise,

- ❖ Süspansiyon yoğunluğu düşük olabilir, burada süspansiyon konteynerindeki zamanı, istenilen büyüklüğe göre artırmak gerekir.
- ❖ Eğer dolaşım miktarı çok yüksek ve süspansiyon yoğunluğu çok düşük ise, serbest süper süspansiyon sebebiyle kristaller arasında birçok başlık ihtiva edilecektir. Bunu gidermek için süspansiyon yoğunluğunu artırmak gerekir.
- ❖ Besleme çözeltisindeki kristaller ürünün ortalama büyüklüğünü küçültecektir. Bunun için besleme çözeltisi katılardan arındırılmış olmalıdır.
- ❖ Besleme hızı aşılırsa, süspansiyon yoğunluğu artmadıkça kristal boyutu küçük olacaktır. Daha ağır kristal süspansiyonunu akışkanlaştırmak ve ilave süper doymunluğu kontrol altında tutmak için dolaşım hızı artırılmalıdır.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl'in de kristallenmeyi geciktirme etkileri olduğu gözlenmiştir. Aşırı doymun CaSO<sub>4</sub> çözeltisine inorganik tuzlar ilavesi, kristallenmeyi şu nedenlerden dolayı etkileyebilir:

- ❖ CaSO<sub>4</sub>'in doymunluk konsantrasyonunu, dolayısı ile ilk aşırı doymunluğu değiştirebilirler,
- ❖ Nükleasyonu etkileyebilirler,
- ❖ Kristalizasyon hız sabitini etkileyebilirler.

Kalsiyum sülfat ile aynı anyonu veya katyonu bulunan tuzların kristalleşmeyi hızlandırıcı etkileri olduğu, indüksiyon periyodunu kısalttıkları ve hız sabitini artırdıkları görülmüştür. Bu tuzlar doymunluk konsantrasyonunu da azaltmaktadır. Çözeltide bulunan iyonların kristal büyümesine etkisi, jips kristalinin değişik yönlerdeki yüzey yapıları ile açıklanabilir, (111) yüzeyi Ca<sup>+2</sup> iyonlarından oluşmuş olup, NO<sub>3</sub> ve HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> için tercihli adsorpsiyon yeri

sağlanabilmektedir.  $\text{Na}^+$  iyonunun Na-Ca kompleks sülfat tuzları oluşturduğu X-ışınlarında radyografiksel ve mikroskopik olarak gözlenmiştir.  $\text{Na}^+$ , çözeltide  $\text{NaSO}_4$  iyonu halinde bulunmaktadır ve tercihli olarak yüzeyine adsorplanabilmektedir. Bu iyonlar, dolayısı ile yüzeyinin büyüme hızını azaltırlar (Kılıç, 2005).

Borik Asit üretiminde kalsiyum boratlı mineraller (kolemanit, pandemit) kullanıldığında, meydana gelen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  'in süzülmesi çok önemli bir problem olarak kabul edilmektedir. Sıcakta jipsin daha kolay süzüldüğü, fakat  $100^\circ\text{C}$ 'nin üstünde jipsin hem hidrata dönüştüğü bilinmektedir. Dolayısı ile, kolay süzülebilir jips oluşturmak için çeşitli yollar denenmiştir. Bunlardan bir Alman patentinde Pandemit ( $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $95^\circ\text{C}$ 'de, kernitten ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) elde edilen ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile doygununa çözelti içine konup karıştırılıyor, ve konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile asitlendirilmektedir. Oluşan jips, büyük kristaller halinde olup, kolay süzulebilmektedir. Burada kullanılan ana çözelti pandemitin 8-9 katı kadar olup çok fazladır. Elde edilen Borik Asit ise temiz değildir (Kılıç, 2005).

Sanayi kimya uygulamalarında kolemanitin sülfürik asit ile bozundurulup Borik Asit ve kalsiyum sülfat elde edilmesi, kimyasal reaksiyon ile, çeşitli fazlar arasında kütle transferi olaylarını içeren bir işlemdir. Bu olaylar iki grupta incelenebilir.

- ❖ Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyona girerek ortama Borik Asit, borat, kalsiyum sülfat iyonları vermesi ve borat iyonlarının nötralizasyonu
- ❖ Kalsiyum sülfatın sıvı fazdan katı faza geçişi

Bu iki olay birbirinden bağımsız değildir ve her biri diğerini çeşitli yönlerden etkileyebilmektedir. İncelenen olayları belirleyen en önemli veriler termodinamik ve kinetik bulgular üzerinde olmaktadır. Termodinamik özelliklerin incelenmesi ile kolemanitin çözünmesi için gerekli koşullar açığa çıkarılmaya çalışılacaktır. Termodinamik veriler, ancak sistemdeki dengenin belirli yöne kaymasını ve istenilen dengenin oluşum koşullarını belirleyecektir. Dengeye ulaşım hızı ise, sistemin kinetiği ile ilgili olup, termodinamik veriler bu konuda belirleyici fikir verebilmektedir.

Sanayide, kolemanitin çözünmesi sonucunda oluşan borik asidin tümünün çözeltide tutulması, çökeltide ise, sadece, çözünürlüğü az olan jipsin kalması istenir. Ekonomik açıdan bu işlemin mümkün olan en az çözücü kullanılarak yapılması gerektiğinden, yüksek sıcaklıkta yüksek olan  $\text{H}_3\text{BO}_3$  'ün çözünürlüğünden yararlanabilmesi için işlem sıcakta yürütülür. Sıcaklık artması, reaksiyon dengesinin sağa kaymasına yardım eden diğer bir faktördür. Bu durum, diğer bor mineralleri ile Borik Asit reaksiyonu benzerlik göstermektedir.

#### 4. BORATLAR

Boratlar, bor içerikli doğada kendiliğinden oluşan ve endüstride kullanılmak üzere geliştirilen üstün özellikli maddelerdir. Doğada kendiliğinden oluşan boratlara baktığımızda; doğada saf halde bulunamayan bor elementi, genelde oksijen, hidrojen atomları ve metaller ile iz miktarda toprak, kaya ve su içerdiğinden diğer elementlerle de birleşerek Borik Asit ve boratlar denen inorganik tuzları oluştururlar (Eltepe vd., 2007).

Her yıl milyonlarca ton borat madeninin çıkarılıp işlenmesi ve dünyaya dağıtılmasına rağmen yağmur, volkanik faaliyetler, yoğunlaşma ve diğer atmosferik hareketler gibi doğal kuvvetlerle gezegenimizde kullanılan ticari boratın az iki katı yeniden oluşur (Tektaş ve Mergen, 2003).

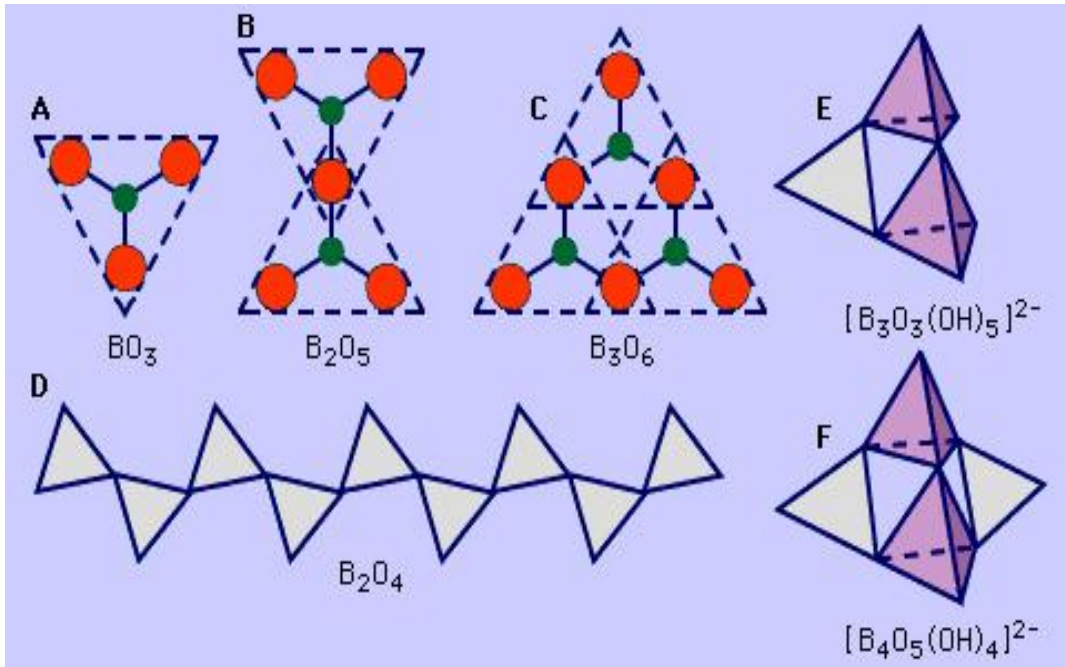
Boratlar, üstün özelliklerinden dolayı birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Yüzyıllardır kullanılan boratların normal koşullarda kullanımında doğaya, insanlara ya da diğer canlılara zehirli etkisi yoktur. Kozmetikten ahşap yapılara birçok uygulamada böcek, mantar ve bakteri engelleyici olarak kullanılmakta, bitkilerin oluşumu ve gelişimi için önemli olup ürün kalitesini ve verimini önemli ölçüde arttırarak tarımda gübre içeriği olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kanser tedavisinden nükleer kalkanlara birçok uygulamada nötron absorplayıcı olarak da kullanılmaktadır. Ağartıcı ve leke giderici olarak deterjanlarda ve diğer temizlik ürünlerinde etkin kimyasal madde olarak da kullanılabilen boratlar aynı zamanda deterjanlar, yangın önleyiciler ve film işleme çözeltileri gibi birçok uygulamada kimyasal özellikleriyle alkalilik ve asitlik dengesi kurarak kararlı pH değerleri sağlamaktadır. Bununla birlikte dağılmış farklı içeriklerdeki parçacıkları bağlayabilme bir arada tutabilme özelliğiyle boyalarda viskozite, kozmetikte yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

##### 4.1 Boratların Kimyasal ve Yapısal Özellikleri

Borat mineral yapılarını, köşelerine oksijen ya da hidroksil gruplarının yerleşmiş olduğu bor merkezli üç yüzlü  $BO_3$  ya da dört yüzlü  $BO_4$  grupları oluşturmaktadır (Vural, 2006).

Bu yapılarda B-OH grupları ve boşluklarda  $H_2O$  molekülleri bulunmaktadır. Hidroksilli boratların çoklu anyonlarında iki bor ile paylaşılan oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu B-O üç yüzlüleri ve dört yüzlüleri köşe paylaşarak çoklu çekirdek yapısındaki anyonları oluşturup aynı yapıda bulunduğu tek oksijen paylaşımıyla ya da hidroksil grubu içeren metal iyonlarıyla bağlanarak ileri bor-oksijen ağ yapılarını meydana getirebilmektedir. Böylece bu gruplar birbirlerine bağlı olmayan çok yüzlü birimler veya polimerleşerek sonlu/sonsuz yumaklar, zincirler, sonsuz düzlemler veya sonsuz çerçeveler oluşturmaktadır (Eltepe, 2004).

Boron borat çoklu anyonları oluşturmak üzere olası bağlanma türleri Şekil 4.1 de verilmiştir. Dört yüzlü grup kompleksinin oluşumu nadir olup boraks mineralinde görülmektedir.



Şekil 4.1 Olası bor bağlanma şekilleri (Tektaş ve Mergen, 2003)

Şekil 4.1' de mümkün olabilecek bor bağlanma şekilleri görülmektedir. Bu şekle göre; (A):  $BO_3$  üç yüzlüsü, (B,C): çoklu gruplar, (D): borat zincirleri, (E): üç yüzlü ve (F): dört yüzlü grup komplekslerini simgelemektedir.

Boratlar oluşan bu çoklu anyonlarda bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşerek değişik bor minerallerini meydana getirmektedir. Herhangi bir mineralde, mineralin oluştuğu sıcaklık ve basınçta bor-oksijen kompleksinin boyutu artmaktadır. Kristal yapılarda ve çözeltilerde bor yapısal birim olarak diborat, triborat, tetraborat gibi poliborat anyonları halinde bulunmaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

#### 4.2 Metal Boratlar

Hem mineral hem de yapay formlardaki sadece oksijene bağlı metal boratlar sayısızdır ve birçoğu yaygın olarak endüstride kullanılmaktadır. Yapay metal boratların çoğu yapısal olarak; ayrılmış çoklu borat iyonları ya da karmaşık çoklu borat halkaları, zincirleri, tabakaları ya da ağları içeren minerallere benzerler. Bununla birlikte, son zamanlarda, borat mineralleri için geliştirilen yapı kararlılık teorileri, tutarlı bir şekilde yapay boratlara uygulanmaz. Katyonların borat bileşiklerindeki borat yapısal birimlerini nasıl yönettiğini anlamak, yararlı özelliklere sahip olan metal boratlar için yapay stratejilerin gelişimine temel olmaktadır (Eltepe, 2004).

Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri şu şekildedir (Eltepe, 2004):

- ❖ Sulu boratlarda, protonlar ilk önce serbest  $O^{2-}$  iyonlarını serbest  $OH^-$  iyonlarına dönüştürür. Arta kalan protonlar borat iyonunda dört yüzlü ve üç yüzlü düzlemlerdeki oksijen atomları tarafından kullanılır. Daha sonra ilave edilen protonlar ise serbest  $OH^-$  iyonlarını suya dönüştürür.
- ❖ Sulu ada gruplar ayrıştırılmadan, çeşitli yollarla polimerize edilebilir; bu işlem çoklu anyon kafes içinde, bor-oksijen bağlarının kırılmasıyla meydana getirilebilir.
- ❖ Kompleks borat çoklu anyonları tek bir kenar grubunun bağlanmasıyla değiştirilebilir.
- ❖ İzole edilmiş  $B(OH)_3$  grupları veya onların polimerleri diğer anyonların varlığında mevcuttur.

Metallerin birçoğu için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirerek kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve bileşiklerini oluşturmak mümkündür. Her metal için oluşturulabilen bu metal tuzları ve bileşiklerinden yalnızca bazıları ticari öneme sahiptir. Genellikle ağır metallerin kristal suyu içeren boratları, metallerin oksit, sülfat ya da halojenür çözeltileri ile Borik Asit ya da boraks gibi alkali metal boratların karıştırılarak kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Hafif asidik olan ana çözeltide oluşan çökelti genelde çeşitli bileşimlere sahip az çözünen amorf katılardır. Örneğin kristal suyu içeriği bakımından üç farklı türü bilinen ve alev geciktirici, küf önleyici katkı maddesi olarak da kullanılabilen baryum meta borat,  $BaO \cdot B_2O_3 \cdot xH_2O$ , baryum klorik çözeltisi ile sodyum meta boratın oda sıcaklığında reaksiyonundan oluşmaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Bakır, magnezyum ve kobaltın borat tuzları, günümüzde üretimi olmamakla birlikte, diğer metal borat tuzlarına benzer işlemlerle boraksın sulu metal (II) sülfat ya da klorür çözeltilerine eklenmesiyle oluşturulmaktadır. Kristal suyu içermeyen metal boratlar ise su içeren tuzların  $300-500^\circ C$  sıcaklığa ısıtılmasıyla veya  $B_2O_3$  ya da borik aside metal oksitlerin doğrudan füzyonu ile hazırlanmaktadır.  $B_2O_3$  içeren birçok ikili ya da üçlü sistemler, bileşenlerin belirli kademelerindeki camsı fazlarda oluşmaktadır (Eltepe, 2004).

Bu çalışmada yapay bir metal borat olan, kullanımını son yıllarda gitgide yaygınlaşan üstün özellikli, akıllı malzeme olarak tanımlanabilen Çinko Borat sentezlenmesi incelenmiştir.

## 5. ÇİNKO BORAT

### 5.1 Çinko Borat

Çinko Borat  $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$  kimyasal bileşiminde sentetik bir metal borat bileşenidir. Kristal suyu içeren (hidrat) ve içermeyen (anhidrit) olarak iki ana grupta incelenen metal boratlardan Çinko Borat;  $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ ,  $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ,  $2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ ,  $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ ,  $ZnO.B_2O_3.1.12H_2O$ ,  $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ,  $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$  ve  $ZnO.5B_2O_3.4.5H_2O$  gibi çok çeşitli kristal yapılarıdadır (Schubert vd., 2003).

$3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$  ve  $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$  yapılarındaki Çinko Boratlar, 1940'lerden beri endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Fakat bu bileşikler, düşük dehidrasyon sıcaklıkları sebebiyle sınırlı uygulama aralığına sahiptir. Bugün en önemli ticari Çinko Borat olan  $2ZnO.3B_2O_3.3.0H_2O$  yaklaşık 30 yıl önce üretilmeye başlanmıştır ve şimdi dünya çapında yıllık 10.000 tonu aşkın bir üretime sahiptir. Bu bileşik ilk sentezlendiğinde bileşiminin  $2ZnO.3B_2O_3.3.5.H_2O$  formülü olduğu tahmin edilmiş ve sonraki yapılan çalışmalar sonucunda ise yeni elde edilen veriler bileşiğin  $2ZnO.3B_2O_3.3.0 H_2O$  olduğu gözlenmiştir. (Schubert vd., 2003).

### 5.2 Çinko Boratın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Ticari anlamda yaygın olarak kullanılan Çinko Borat; beyaz, nem çekmez, toz bir mamuldür. Çinko Boratın en önemli nitelikleri, suda düşük çözünübilirlik ve yüksek dehidrasyon sıcaklığıdır. Çinko Boratlardan geniş kullanıma sahip olan  $2ZnO.3B_2O_3.3.0H_2O$  ve  $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ , dehidrasyon sıcaklıkları  $290^\circ C$  sıcaklığından büyük olup susuz Çinko Borat olarak bilinen boratın ısı dayanımı  $400^\circ C$  sıcaklık civarına çıkabilmekte ve ancak kuvvetli asit ve bazlarla hidroliz edilebilmektedir. Bu özelliğiyle tutuşma sıcaklığına gelmeden kompozitteki su molekülleri uzaklaştırılır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayıp ileri bir yanmayı engelleyerek ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşımaktadır (Samyn vd., 2007; Schubert vd., 2003 ).

Çinko Borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de şeffaflık ve yarı şeffaflığı muhafaza eder (Bobkova ve Khotko, 2005).

Çinko Boratın başlıca fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1 Çinko Boratın başlıca fiziksel özellikleri (Tektaş ve Mergen, 2003)

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	48.05
ZnO, %	37.45
Kristal Suyu, %	14.50
Ortalama Tane Boyutu, µm	7-12 µm
Çözünürlüğü (oda sıcaklığında, %ağırlıkça)	<0.28
Özgül Ağırlığı, g/cc	2.77
Kırılma İndisi	1.58



Şekil 5.1 Çinko Boratın fiziksel görünüşü [13]

### 5.3 Çinko Borat Üretim Yöntemleri

Çinko Borat ( $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ ) genel olarak, Borik Asit, ve çinko içeren çinko sülfat, çinko oksit, çinko karbonat gibi hammaddeleri kullanılarak üretilmektedir. Borik Asit 95-95°C sıcaklıkta su içerisinde çözülmekte ve katı toz halindeki çinko oksit ile aşırı kristali olarak kullanılan Çinko Borat ( $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ ) belli bir oranda çözeltiye ilave edilmektedir. Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı Çinko Borat ve zayıf Borik Asit çözeltisi katı-sıvı ayırma aparatıyla ayrılmaktadır (Shi vd, 2007; Ting vd., 2008b).

Katı Çinko Borat oluşumunun tuttuğu çözeltideki Borik Asit, oluşumun kademeli olarak sıcak ve soğuk yıkanması işlemi ile kazanılmakta ve elde edilen zayıf Borik Asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir. Yıkanmış nemli Çinko Borat ise bir kurutucuda kurutulduktan sonra paketleme ünitesine gönderilmektedir (Shi vd, 2007; Tektaş ve Mergen, 2003).

Dünya çapında Çinko Borat üretimi için Çizelge 5.2’de bazı Çinko Borat üreticileri ve kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 Bazı çinko borat üreticileri ve kapasiteleri (Tektaş ve Mergen, 2003)

Ülke Adı	Üretici Firma	Tesis Yeri	Kapasite (Ton/Yıl)
Çin	Hainan Zhongxin Chemical	Haiko	1.000
	Shanghai Jinghua Chemical	Wujing.	-
	Wuxi Daxhong Chemical	-	-
	Zhenjiang Sulphuric Acid Plant	Zhenjiang City	1.000
Hindistan	C-Tech	Mumbai	-
Norveç	Waardels	Skalevik	-
A.B.D.	Anzon	Laredo	-
	US Borax	Wilmington	12.000

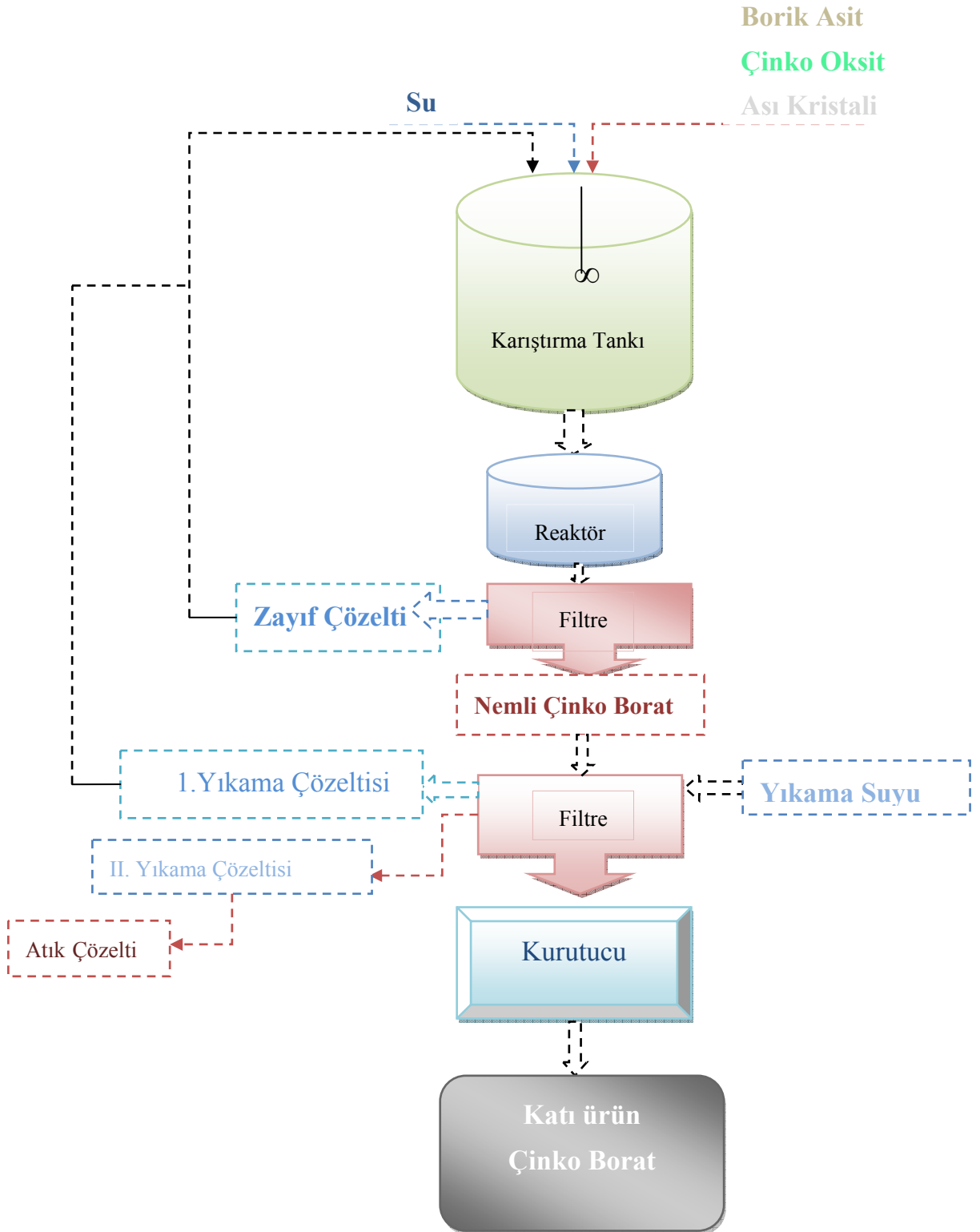
Bunların dışında All Chem Industries, Inc., Product 2000, Charlott E Inc. ve William Joung And Co. gibi firmalarda Çinko Borat üretmektedirler (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat'ın pazar durumunu incelenecek olunursa, bunun için öncelikli olarak A.B.D.' de ve Batı Avrupa'da alev geciktirici pazarlarından bilgi sahibi olmamız gerekir. Çizelge 5.5'de genel alev geciktirici pazarı bölgeleri verilmiştir. Bu pazara, yapılan çalışmalar doğrultusunda Türkiye'nin de Çinko Borat malzemesi ile girerek yeni bir akım yaratması kaçınılmazdır.

Dünyada üretilen alev geciktiricilerin % 85'i plastik ürünlerde tüketilmektedir. Plastik malzemelerde kullanılan alev geciktiricilerin en önemlisi  $Al(OH)_3$  olup, bu alandaki pazar payı % 50 civarındadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Mevcut durumda bor bileşikleri dünya alev geciktirici pazarından düşük bir pay almaktadır. Örnek olarak; 350.000 ton/yıl alev geciktirici tüketimi olan Kuzey Amerika'da borlu bileşiklerin payı yaklaşık % 1'dir (3.500 ton). Bununla birlikte, A.B.D.'de borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı 1990'lı yıllarda artmış ve bu nedenle US Borax Çinko Borat kapasitesinde artışa gitmiştir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Şekil 5.2'de Çinko Borat üretimi için planlanan üretim şeması görülmektedir.



Şekil 5.2 Çinko borat üretim şeması (Tektaş ve Mergen, 2003)

Çizelge 5.3 Genel alev geciktirici pazarı bölgeleri (Tektaş ve Mergen, 2003)

Kuzey Amerika	% 45
Batı Avrupa	% 32
Japonya	% 13
Diğer Asya Ülkeleri	% 8
Diğerleri	% 2

Alev geciktirici malzemelerin dünya pazarı 2 Milyar A.B.D. \$ civarındadır. Çizelge 5.3’de alev geciktirici malzemelerin dünya Pazar payları verilmiştir. Bu pazarda A.B.D.’nin payı 758 milyon A.B.D. \$, Avrupa’nın payı ise 800 milyon A.B.D. \$’dır. Yaklaşık olarak US Borax’ın 12.000 ton/yıl Çinko Borat üretiminde, US Borax’ın pazar payı 24 Milyon A.B.D. \$’dır (2.4 A.B.D. \$/kg baz alınmıştır) (Tektaş ve Mergen, 2003).

Dünya Çinko Borat pazarının yıllık % 12-15’lik bir büyümeye sahip olacağı tahmin edilmiştir. US Borax 1996 yılında kapasite artışı için 3 Milyon A.B.D. \$ harcamıştır. US Borax 4.500 ton/yıl olan kapasitesini 1996 yılında 9.000 ton/yıl’a, 1998 yılında 12.000 ton/yıl’a çıkarmıştır. Kapasite artışı plastik endüstrisinde ortaya çıkan talebi karşılamak için yapılmıştır. Bu statiksel bilgilerle US Borax bu alanda yılda % 15 bir büyüme hedeflediği görülmektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

A.B.D.’de Çinko Borat fiyatları yıllara göre Çizelge 5.4’de değişen oranlara sahiptir:

Çizelge 5.4 Yıllara göre A.B.D.’deki çinko borat fiyatları (Tektaş ve Mergen, 2003)

Yıl	Fiyat (A.B.D. \$/ton)
1980	1100
1988	1700-1840
1992	2420
1998	2180
2001	2340

A.B.D.'de Çinko Borat fiyatları 2001 yılında 2300 A.B.D. \$/ton civarında olmasına rağmen, dünya pazarında 1250 A.B.D. \$ ve 1470 A.B.D. \$/ton gibi düşük fiyatlara da rastlanmaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

#### 5.4 Çinko Boratın Kullanım Alanları

Çinko Borat sahip olduğu özelliklere bağlı olarak plastik, lastik, seramik, boya, kablo, elektrik yalıtımı, ağaç uygulamaları, çimento ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 5.5'de bazı uygulamalarda kullanılan Çinko Borat uygulama oraları uygulandığı malzeme yüzdesi olarak verilmiştir.

Çizelge 5.5 Bazı uygulamalarda kullanılan çinko borat miktarları (Tektaş ve Mergen, 2003)

Kauçuk, lastik, silgi	% 8 - % 5
Plastik	% 10 - % 25 (en fazla)
İp ve tekstil	% 5 - % 10
Boya	% 5 - % 8
Seramik	% 8 - % 25
Yangın önleyici malzeme	% 15 - % 30
Kâğıt	% 5 - % 15
Korozyon önleyici malzeme	% 10- % 20
Antiseptik	% 15 - % 25
İlaç	% 5 - % 15

Çinko Borat, madeni yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu borat bileşikleri ikincil harmonik üreteçlerin, elektro-optik cihazların ve fotorekraftif cihazların yapımında da kullanılır. Alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması Çinko Boratın, daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabilmesini sağladığından elektronik ürünlerde tercih edilen bir bileşiktir ( Ting vd., 2008a).

Çinko Borat, pizelektrik işleticisi ve ultraviyole bölgede dönüşüm frekansı için lineer olmayan cihazlarda da tercih edilen bir malzemedir. Örnek olarak; lineer olmayan optik ve simetri merkezi bulunmayan bu malzeme, belirgin şekilde optik özellikler göstermektedir (Tian vd., 2008; Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat, seramik endüstrisinde sinterlenmemiş ürünün mukavemetini arttırıcı ve ergime noktasını düşürücü ajan, sızdırmazlık ajanı, ağaç bileşiklerini koruyucu (mantar ve böcek

öldürücü) madde olarak da kullanılır. Dahası Çinko Borat boyalara ve korozyon inhibitörü, alev geciktirici, koruyucu, küf, tanen ve leke önleyici gibi fonksiyonları olan kaplamalara eklenmektedir (Bobkova ve Khotko, 2005; Samyn vd., 2007).

Çinko Boratın en yaygın kullanım alanı ise, ahşap uygulamalarında, tekstil ürünlerinde ve polimerlerde alev geciktirici, duman ve zehirli gaz azaltıcı ve kül oluşturucu katkı maddesi olmasıdır. Çinko Borat tek başına kullanılabildiği gibi etkisini arttırmak için halojen ve antimon içerikli katkı maddeleriyle karıştırılarak da kullanılabilmektedir. Halojen içeren sistemlerde alev durdurucu 3.5 suya sahip Çinko Boratın kullanım seviyesi 100 birim reçine başına 3-25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10-250 birimdir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Polimer malzemelerin günlük kullanım alanlarının artmasıyla birlikte bu malzemelere uygulanan katkıların öneminin gittikçe artması ve geliştirilmesi Çinko Boratın da önemini arttırmıştır. Kristal suyunu genel olarak plastik malzemenin eriyik işleme sıcaklığının üzerinde kaybetmesi nedeniyle pek çok plastik malzemeye, proses sırasında rahatlıkla eklenebilmektedir. Çinko Borat, alevlenme durumunda endotermik dehidrasyona uğrar. Bu özelliği ona, sahip olduğu yüksek ısıl kararlılık ile alev geciktirici, yüksek sıcaklıklar boyunca duman ve zehirli gazları baskılaması ile duman önleyici ve kül üzerinde gözenekli karbon tabakası oluşturup bu tabakanın  $B_2O_3$  tarafından kararlı hale gelmesini sağlamasıyla kül oluşturucu olarak kullanılan etkin polimer katkısıdır (Ting vd., 2008a; Schubert vd., 2003).

#### **5.4.1 Çinko boratın alev geciktirici olarak kullanılması**

Yanma; ısı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçekleşen kimyasal bir olaydır. Bu üç bileşenden ısı, alevlenmeyi başlatan etkidir ve ışık, ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin kendisidir (Shete vd., 2004).

Herhangi bir malzemedeki yanma olayı ürünün ısınması, makro moleküllerin termik olarak parçalanması (piroliz) ve tutuşma ile yanmanın başlaması olarak üç basamakta meydana gelmektedir (Bobkova ve Khotko, 2005).

Belirli bir enerji verilmesi durumunda, ürünün ısınması yani yüzey sıcaklığının artması o ürünün bazı termik özelliklerine (özgül ısı, ısı iletkenliği, erime ve buharlaşma ısısı) bağlı olarak değişir. Yüzey sıcaklığı belirli bir noktaya ulaştığında piroliz başlamaktadır. Pirolizin yavaş olması durumunda yanıcı gaz karışımı meydana gelmezken, artan sıcaklığın etkisiyle piroliz hızı da arttığından yanıcı gaz karışımı meydana gelmekte ve bir kıvılcımla kendiliğinden tutuşabilmektedir. Piroliz reaksiyonu ürünleri tutuşmaya neden olan yanıcı

gazlar, ateşin soğumasına ve özellikle ağır yanma gazları yanan yüzeyin etrafını sararak hava oksijeni ile temasın azalmasına yardımcı olan yanmayan gazlardır. Bu ürünlerin buharlaşma ısısı sıcaklığının düşmesine yardımcı olan yanmayan sıvı parçalanma ürünleri ile yanıcı gazların dışarıya difüzyonunu azaltan ve ısı yalıtımı sağlayarak termik parçalanmayı yavaşlatan katı kömürleşme artıklarıdır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Alevlenme, polimerin bozunarak oluşturduğu yanıcı gazların havadaki oksijenle etkileştiği anda görünen bir olaydır. Yanma sırasında polimer zincirleri daha yanıcı olan küçük zincirlere veya moleküllere parçalanırken, ortamın alevlenme özelliği sürekli artar. Polimerin yanması sırasında oluşacak gazların türü, polimerin ve katkı maddelerinin yapısına yakından bağlıdır. Örneğin; polivinil klorür, politetrafloretillen gibi yapılarında halojen atomları bulunan ya da halojen içerikli katkı maddeleri içeren polimerler yandığında karbon, hidrojen veya başka atomlar yanında halojenler de salınır. Halojen atomları hidrojenle birleşirler ve HF, HCl, HBr, HI türü ağır gazlar oluştururlar. Ağır gaz tabakası yanma bölgesinin üstünü örterek oksijeni yanma bölgesinden uzak tutar ve yanmayı engeller (Shete vd., 2004).

Ancak yanma sırasında yüksek derecede zehirli ve aşındırıcı gazların oluşması nedeniyle halojen bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımında yasaklama yoluna gidilmektedir.

Polimerin doğal olarak yanmaya dayanıklı olması için; düşük sıcaklıklarda kömürleşmenin çok fazla olması, 400°C sıcaklık üstünde ısıl kararlılığa sahip olması (yüksek erime sıcaklığı), 400°C sıcaklık altında meydana gelen bozunma ürünlerinin yanmayan gazlardan oluşması (CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O vs.) gerekmektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

İdeal bir yanma geciktirici, polimer katkı maddesi polimere; ateş ve alev yayılmasına karşı yüksek dirençlilik, düşük tutuşma hızı, düşük miktarda duman oluşumu, yanabilen gazların düşük seviyede tutuşabilmeleri ve zehirli olmaması, kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi, belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin uygun olması ve malın fiyatına etkisinin az olması özelliklerini kazandırmalıdır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Bu polimerlerde yanmayı geciktirici katkı maddesi polimere ayrıca, termooksidatif kararlılık, düşük tutuşabilirlik, aynı zamanda metallerle rekabet edebilecek derecede yüksek sıcaklıklarda malzemenin dayanımını artırma, düşük korozyon, daha iyi yorulma mukavemeti ve daha düşük maliyet sağlamalıdır (Samyn vd., 2007).



Şekil 5.3 Alev geciktirici katkı ve katkısız yatak yanma testi [14]

Yanma önleyiciler, ısınma, piroliz, tutuşma veya alev yayılması sırasında yanma sürecini bölmek için kimyasal ve/veya fiziksel bir mekanizma aracılığıyla ya buhar evresinde ya da yoğunlaşma/sıvılaşma/yoğuşma evresinde harekete geçerler (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat yapısındaki borat, alev alan madde yüzeyini kaplayarak alev ile oksijen bağlantısını keserek alevi boğar, inorganik zincir oluşumunu destekler. Bu inorganik zincir yanmamış maddenin ateşten izole olmasını sağlar ve yanması için gerekli yakıtı azaltır. Ayrıca borun var olan halojenle yaptığı bileşiğin yanması sırasında açığa çıkardığı hidrojen-halojen bileşikler yüksek aktivitedeki serbest radikallerle zincir reaksiyonunu engellemede katalizör görevi üstlenerek tek alev geciktirici malzemeye göre daha etkili olmaktadır (Samyn vd., 2007; Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Boratlar, özellikle halojene polimerler ve halojen polimer sistemleriyle, sinerjistik etkisi olan yanma önleyicilerdir. Bor bileşikler yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO<sub>2</sub> yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Böylece buharlaşma önlenerek; uçucu olmayan kömür halindeki ürünlerin katı fazda gözenekli karbon (kül) tabakası oluşturması sağlanmakta ve bu tabaka B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tarafından kararlı hale getirilmektedir. Ayrıca bu kül tabakası ile polimer yüzeyini kaplayan camsı B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası, oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yaparak karbon oksidasyonunu önleyip yangının önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Sahip olduğu yüksek ısıl kararlılık ve dehidrasyon sıcaklığı ile Çinko Borat, tutuşma sıcaklığına ulaşmadan kompozitteki su moleküllerini uzaklaştırarak piroliz sıcaklığının yükselmesini sağlar dolayısıyla ısıya karşı dayanıklılığı artırır ve alevlenmede gecikmeyi sağlar. Çinko Borat 300°C üzerinde yanma esnasında bünyesindeki kristal suyunu açığa çıkararak ısıl enerjinin çoğunun absorplanmasını ve sıcaklığın düşmesini sağlamaktadır. Suyun açığa çıkmasıyla havadaki oksijen yoğunluğu azalarak yanma reaksiyonu belirgin bir şekilde engellenir (Tektaş ve Mergen, 2003).

#### **5.4.2 Çinko boratın diğeri alev geciktiricilerle karşılaştırılması**

Çinko Borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum, bor, fosfor, antimon, klor, brom gibi elementlerden oluşan, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, antimon bileşikleri, bromlu feniller, fosfazinler, triazinler, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli ve aşındırıcı duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklanma yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımını teşvik etmiştir. Çinko Borat, Alüminyum trihidrat ile birlikte artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bu iki madde, halojen olmayan bir biçimde olup yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkmasını sağlamaktadır. Bunun yanında Çinko Borat, Çinko Borat-antimon oksit birleşimi ile veya yalnız başına da kullanılabilir (Samyn vd., 2007; Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Boratlı ürünlerde yanma alev almadan veya çok az alev çıkartıp kömürleşerek devam etmektedir. Böylece boratın varlığı kül oluşumunu destekler ve Çinko Boratı etkin bir alev geciktirici yapar. Bu durumda yanmanın alev alması engellenerek yangın kontrol altına alınabilmektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkması dışında, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelmektedir. Bu noktada Çinko Borat eriyik parçacıklarının sıcaklığını düşürerek yeni yanma kaynaklarını engellemektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Alev geciktirici kullanılmayan durumlarda alev genişlemekte ve yanan malzemeden çıkan diğeri alevler yangını büyütmektedir. Bu durumda Çinko Borat kullanımıyla yanma sırasında oluşan inorganik zincir alevin büyümesini engellemektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).



Şekil 5.4 Alev geciktirici katkılı ve katkısız polietilen film yanma testi (Tektaş ve Mergen, 2003)

Ayrıca Çinko Borat kullanımıyla elektrik kabloları yandıktan sonra bile elektrik yalıtımını sağlamakta, kısa devre ve kıvılcımlar önlenmektedir.

Çinko Borat, kristal suyunu genel olarak plastik malzemenin eriyik işleme sıcaklığının üzerinde kaybetmesi yani yüksek dehidrasyon sıcaklığı (290-300°C arasında) nedeniyle pek çok plastik malzemeye proses sırasında kolay olarak etkileşim sağlamaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat tek başına kullanılabildiği gibi gösterdiği uyum performansı sayesinde antimon ve halojen içerikli diğer polimer katkı maddeleriyle birlikte de kompozit olarak kullanılabilmektedir (Tian vd., 2008).

Birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahip olan Çinko Boratın, hem boyama (renk verme) kuvveti zayıftır, hem de antimon oksidin aksine Çinko Borat reçine tabakalarında şeffaflık ve yarı şeffaflık özelliği muhafaza eder (Tian vd., 2008).

Alternatiflerine göre daha ekonomik olan Çinko Borat, halojen ve antimon içerikli alev geciktiricilerin kullanımı sonucu meydana gelen zehirli ve aşındırıcı halojenür gazları salınışına sebep olmayan çevre dostu bir duman bastırıcıdır. Ayrıca zehir etkisi olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel cihazlara ihtiyaç yoktur. Alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması Çinko Boratın, daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabilmesini ve elektrik özelliklerin iyileşmesini sağladığından elektronik ürünlerde tercih edilen bir bileşiktir. Ayrıca Çinko Borat, nem absorplamaması ve suda çözünmeyip kolayca ıslanabilmesi özelliğiyle naylon ve diğer polyesterlerde dikkate değer anti-ark özellikleri kazandırarak metallere reçineler arasında yapışma özelliğini de artırır. Böylece malzeme antiseptik özellik kazanmaktadır (Tian vd., 2008).

Borik Asit gibi bazı malzemelerin seramik cilalara yüksek sıcaklıkta eriyik bloklar halinde eklenmesi gerekirken Çinko Borat daha düşük sıcaklıklarda prosese uygulanabilir. Bu da

proseste kolaylık ile ucuzluğun yanı sıra iyi çözünürlük ve katılaştırma sıcaklığının düşürülmesi ile ürün kalitesi ve beyazlığının artırılmasını sağlamaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat yoğunluğunun az olması nedeni ile ekonomiktir ve dağılım sistemlerinde çökelti verme olasılığı düşüktür. Bu nedenle boyalarda kullanımda iyi performans sergilemektedir. Hatta fosfor ile karıştırılmış uygulamalarında boyaya paslanmayı önleyici bir özellik de kazandırmaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çizelge 5.6'de Çinko Borattan ayrı olarak A.B.D.'de ve Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin oranları verilmiştir.

Çizelge 5.6 A.B.D.'de ve Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin oranı (Eltepe, 2004)

<b>Alev Geciktirici Maddeler</b>	<b>A.B.D.'inde kullanılan</b>	<b>Batı Avrupa'da Kullanılan</b>
Al(OH) <sub>3</sub>	39	47
Bromine Bazlı	27	13
Fosfor Bazlı	12	23
Klor Bazlı	11	3
Antimon oksitler	8	7
Mg(OH) <sub>2</sub>	1	2
Diğerleri	2	5

\*Çinko Borat ve diğerler boratlar Diğerleri bölümünde yer almaktadır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

#### 6.1.1 Kimyasallar

- ❖ Amonyum Hidroksit (Riedel-de Haen, % 26)
- ❖ Boraks Dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (Eti Maden İşletmeleri, Bandırma)
- ❖ Borik Asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (Eti Maden İşletmeleri, saflık: % 99.90)
- ❖ Çinko Oksit ( $\text{ZnO}$ ) (Çolakoğlu Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti, % 96-97 teknik kalite)
- ❖ EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)
- ❖ Erichrome Black T İndikatörü
- ❖ Fenolftalein çözeltisi, (Merck, % 1)
- ❖ Hidroklorik Asit (Merck, % 37)
- ❖ Mannitol  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$  (Fluka, Nötr)
- ❖ Sodyum hidroksit çözeltisi (Merck, % 97, 0.5 N)
- ❖ Sülfürik Asit (Merck, % 98)
- ❖ Ticari Çinko Borat ( $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ) (Eti Maden İşletmeleri, Bandırma)
- ❖ Üleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (Eti Maden İşletmeleri, Bandırma)

#### 6.1.2 Cihazlar

- ❖ FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) (Marka: Perkin-Elmer, Model: Spectrum One)
- ❖ XRD (X-Işınları Difraktometresi) (Marka: Philips Panalytical, Model: X'Pert Pro)
- ❖ TG/DTA (Diferansiyel Termal Gravimetrik Analiz) (Marka: Perkin Elmer, Model: Pyris Diamond)
- ❖ ICP (İnduktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi) (Marka: Perkin Elmer, Model: 2100 Optima Cihazı)
- ❖ SEM (Taramalı Işın Mikroskobu) (Marka: CAM Scan, Model: Apollo 300)

## 6.2 Borik Asit Sentezi

Üleksit, Boraks Dekahidrat maddeleri yaklaşık 10-50 g arasında alınarak belirlenen miktarda su ilavesi ile 95°C sıcaklıkta, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Stokiyometrik oranda sülfürik asit ilavesi ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen borik asit oda sıcaklığında kristallendirilerek etüvde 50°C sıcaklıkta 20 saat kurutulmuştur. Elde edilen Borik Asit kristallerinin, Çinko Borat üretiminde kullanılmak üzere verimi hesaplanmıştır.

### 6.2.1 Üleksitten borik asit sentezi

Eti Maden İşletmeleri, Bandırma'dan temin edilen Üleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), öncelikle, öğütücü değirmende toz haline getirilmiştir. Sonra bu öğütülen Üleksitten yaklaşık olarak elde edilecek olan Borik Asit miktarına göre, 10-50 g arasında hassas terazide tartılmıştır. Tartımı alınan öğütülmüş Üleksit minerali, yaklaşık onun ağırlığının 4-5 katı kadar 100°C sıcaklıktaki suya eklenmiştir. Bu eklemeyen sonra manyetik karıştırıcıda 95°C sıcaklıkta 500 rpm'de 30 dk karıştırılmıştır. Bu süre sonunda, eklenen öğütülmüş Üleksit miktarına göre reaksiyon için stokiyometrik oranda sülfürik asit eklenmiştir.

Reaksiyon süresince,  $\text{CaSO}_4$  çökmesi ve 95°C sıcaklıkta  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Borik Asitin çözelti halinde kalması beklenmektedir. Şekil 6.1'de deney reaksiyonun ayırma aparatı görülmektedir. Reaksiyon sonunda, hazırlanan ayırma aparatlı deney düzeneğinde,  $\text{CaSO}_4(k)$  ayrılmıştır. Ayırma düzeneğinden, su içinde çözülmüş  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve Borik Asit alt faza geçmiştir. Şekil 6.1'de alt fazda kristalleşen Borik Asit yapısı görülmektedir.

Çözeltinin oda sıcaklığına (25°C sıcaklık) soğutulmasıyla Borik Asit kristalleşmesi oluşmuştur, Borik Asit kristalleştikten sonra, yüksek çözünürlüğe sahip  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yıkanarak Borik Asitten ayrılmıştır. Kristalleşen Borik Asitler tekrar bir süzme aparatından geçirilerek, etüvde 50°C sıcaklıkta 20 saat kurutulmuştur. Elde edilen Borik Asit kristalleri, Çinko Borat üretiminde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Ek-1'de deney koşulları verilmiştir.



Şekil 6.1 Ayırma aparatlı deney düzeneğinde  $\text{CaSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  maddelerinin ayrılması

### 6.2.2 Boraks dekahidrattan borik asit sentezi

Eti Maden İşletmeleri, Bandırma'dan temin edilen Boraks Dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), Tinkal mineralinin islenmiş hali olduğu için hazır öğütülmüş haldedir. Bu bileşikten yaklaşık 10-50 g arası alınarak hassas terazide tartılmıştır, tartımı alınan ağırlığın 1:1, 1:2, 1:3 (g boraks/g  $95^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki saf su) oranlarına olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlar, manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de  $95^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yaklaşık 30 dk sonunda boraksın tam çözünmesiyle stokiyometrik oranda sülfürik asit eklenmesi yapılmıştır.

Sülfürik asit eklenmesinden sonra reaksiyon sıcaklığı  $30^\circ\text{C}$  sıcaklığa düşürülerek su oranlarına Borik Asit kristalleşmesi görülmüştür. Çözelti Borik Asit kristalleri ile yoğunlaşmasıyla ve derişik hale geldikten sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 6.2'de Boraks Dekahidrat ile sentezlenen Borik Asit kristalleşmesi görülmektedir. Hazırlanan bir ayırma aparatından Borik Asit kristalleri ayrılır ve etüvde  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 20 saat kurutulmuştur. Elde edilen Borik Asit kristallerinin %  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarı belirlenerek, Çinko Borat üretiminde kullanılmıştır. Ek-1'de yapılan deney koşulları verilmiştir.



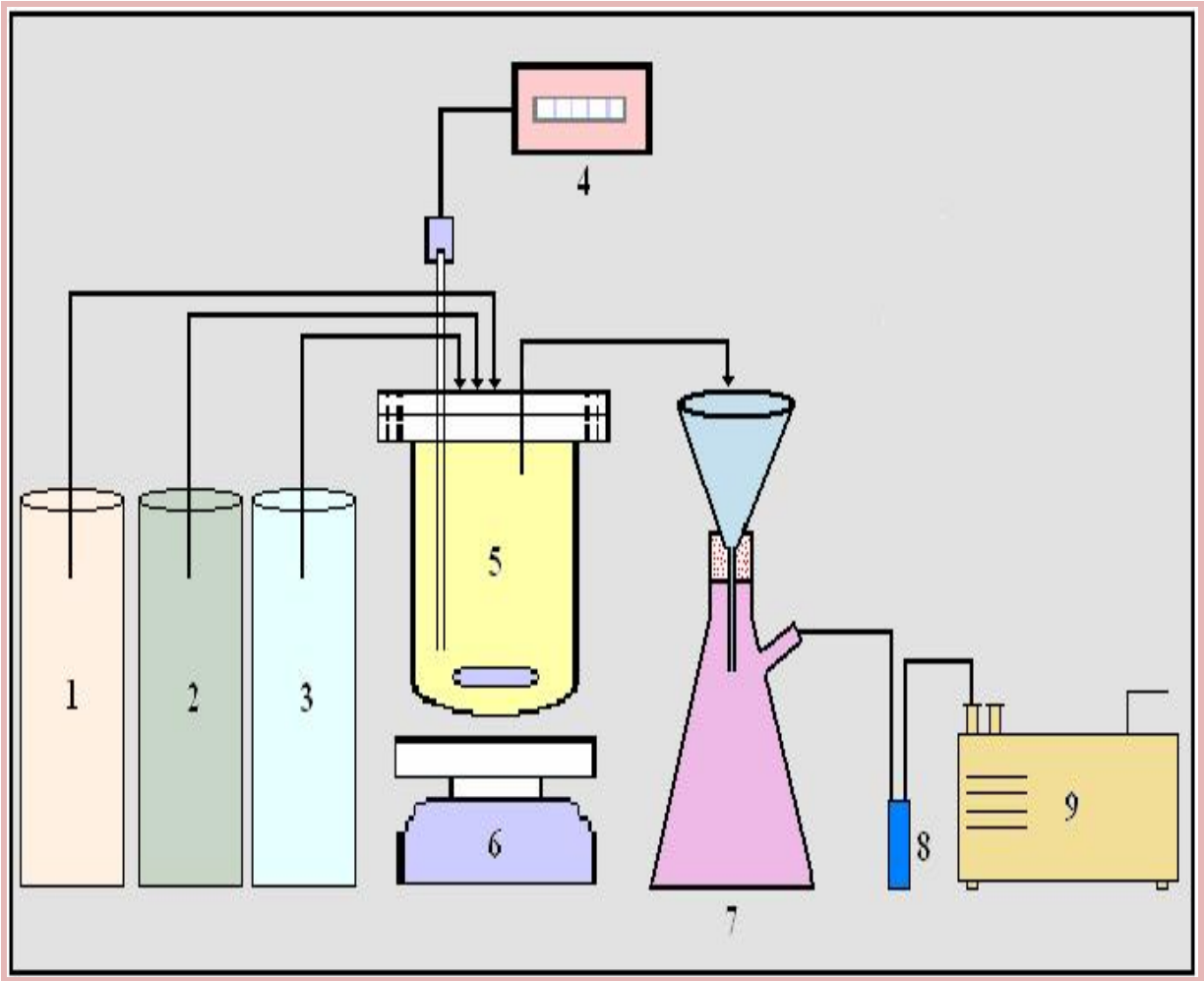
Şekil 6.2 Boraks dekahidrat ile sentezlenen borik asit kristalleşmesi

### 6.3 Çinko Borat Sentezi

Çinko Borat sentezi, 95°C sıcaklıkta ağzı kapalı, iyi izole edilmiş bir beher içerisinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak, sulu ortamda Borik Asitin çinko oksitle reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilmiştir. Deney boyunca sıcaklık ölçümü için dijital sıcaklık sensörü kullanılmıştır (Şekil 6.3).

Deneyler için başlangıçta, oda sıcaklığında (20°C) çözünürlüğü 58.25 g/l olan Üleksitten ve ya Boraks Dekahidrattan sentezlenen Borik Asidin 45°C sıcaklıktaki belirlenen miktarlardaki saf su içine eklenip 15 dakika karıştırma işlemi ile tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra, belirlenen miktarlardaki çinko oksit (sudaki çözünürlüğü oda sıcaklığında 0.005 g/l) Borik Asit çözeltisine eklenerek 95°C sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon boyunca karıştırma hızı ve sıcaklık sabit tutulmuştur.

Deney düzeneği dizaynı Şekil 6.3'de görülmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan karışım, 20 dk bekletildikten sonra, katı beyaz çökelti ile berrak sıvıdan oluşan iki faz meydana gelmiştir.



Şekil 6.3 Deney düzeneğinin şematik gösterimi

1-Borik Asit, 2-Çinko Oksit, 3-Ticari Çinko Borat, 4-Dijital sıcaklık göstergesi, 5-Beher, 6-Isıtlı Manyetik Karıştırıcı, 7-Katı-Sıvı Faz Ayırma Aparatı, 8-Tuzak, 9-Vakum Pompası

Elde edilen katı Çinko Borat ile zayıf Borik Asit çözeltisini ayırma amacıyla katı-sıvı ayırma işlemi uygulanmıştır. Ayırma işleminde elde edilen katı içerisinde olabilecek safsızlıkların ve aşırı borik asidin tamamen uzaklaştırılması için elde edilen emülsiyon, yaklaşık 40°C sıcaklıktaki saf su ile yıkanarak süzlmüştür. Süzgeç kağıdında kalan beyaz Çinko Borat, 105°C sıcaklıkta 20 saat kurutulduktan sonra Çinko Borat kristalleri elde edilmiştir. Ürünün karakterizasyonu için FT-IR spektrumları ile XRD analiz verilerinden yararlanılmıştır.



Şekil 6.4 Çinko borat deney düzeneği

#### 6.4 Analitik Yöntem

Bu çalışmada, sentezlenen ürünlerin kontrolleri aşağıdaki analiz yöntemleriyle belirlenmiştir.

##### 6.4.1 Borik asit miktarı analizi

Boraks Dekahidrat ve Üleksitten sentezlenen Borik Asitler, standart Borik Asit referans alınarak %  $B_2O_3$  miktarı belirlenmiştir.

Bu işlem için aşağıdaki kimyasallar hazırlanmıştır:

- \* Mannitol  $C_6H_8(OH)_6$  (Fluka, Nötr)
- \* Sodyum hidroksit çözeltisi (Merck, % 97, 0.5 N)
- \* Fenolftalein çözeltisi, (Merck, % 1)

1.0 g numune hassas tartıda tartılarak, bir behere alınmış ve yaklaşık 120 ml suda çözündürülmüştür. Çözünme işlemi sonrasında, yaklaşık 15 g mannitol ve 10 damla fenolftalein belirteci katılmıştır. Bu işlemlerden sonra sodyum hidroksit çözeltisi ile renk pembe oluncaya kadar titrasyon yapılmıştır. Borik Asit miktarı (B) ağırlık yüzdesi olarak Denklem (6.1)'de ifade edilmiştir:

$$\% B = 3.092V/m \quad (6.1)$$

Burada;

V= Titrasyonda harcanan 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, ml

m= Numunenin ağırlığı, g

#### 6.4.2 ZnO analizi

Bu işlem için aşağıdaki kimyasallar hazırlanmıştır.

\* EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)

\* Erichrome Black T İndikatörü

\* Amonyum Hidroksit (Riedel-de Haen, %26)

Üleksit ve Boraks Dekahidrat ile belirlenen koşullarda sentezlenen Çinko Borat numunelerinden yaklaşık 0.3 g alınarak, bir miktar HCl üzerine eklenmiş ve 100 ml'lik balon jodede üzeri saf su ile tamamlanmıştır. İyice çözüldüğünden emin olunduktan sonra, bu çözeltiden 10 ml alınarak, 0.5 ml amonyak çözeltisi üzerine eklenmiştir. Bu işlemden sonra pH değerinin 9.5 civarı olduğu kontrol edilerek bir miktar Eri Krom Black T indikatörü ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 0.1 N'lik EDTA çözeltisi ile renk maviye dönünceye kadar titrasyon yapılarak harcanan miktar kaydedilmiştir. ZnO miktarının hesaplanması için Denklem (6.2) kullanılmıştır:

$$M= 0.1 * S * 81.39 \quad (6.2)$$

Burada;

M: Numunedeki ZnO miktarı, g

S: Sarfiyat, ml

#### 6.4.3 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizi

Bu işlem için aşağıdaki kimyasallar hazırlanır.

\* EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)

\* Fenolftalein çözeltisi, (Merck, % 1)

\* Hidroklorik Asit (Merck, % 37)

\* Mannitol C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> (Fluka, Nötr)

\* Sodyum hidroksit çözeltisi (Merck, % 97, 0.1N)

\*Metil Oranj (Merck)

Yaklaşık 1 g numune behere alınarak ve üzerine çözmek için HCl asit eklenmiş ve saf su ile 100 ml'e tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 1ml alınmış ve saf su ile tekrar seyreltilmiştir. ve 1 ml EDTA ilave edildikten sonra metil oranj indikatörü eklenmiştir. Bu çözelti 0.1 N'lik NaOH çözeltisi ile renk sarıya dönünceye kadar titre edilerek, sarı renkli çözeltiye mannitol ve fenolfitaleyin eklemesi yapıldıktan sonra renk mora dönünceye kadar titrasyona devam edilmiştir. Bütün işlemlerden sonra Denklem (6.3) göre hesaplanmıştır:

$$\% B_2O_3 = 56.36 * \text{Numuneden Sarfiyat} / \text{Borik Asit Sarfiyatı} \quad (6.3)$$

#### 6.4.4 Deneyde kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu

% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizine göre deneylerde kullanılan Üleksit ve Boraks Dekahidratın % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sonuçları aşağıdaki Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Üleksit ve Boraks Dekahidrat % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği

Hammadde	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Referans Değer B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) [15]
Boraks Dekahidrat	33.46	>36.47
Üleksit	37.66	38.00+1.00/-2.00

Deneyde kullanılan Üleksit ve Boraks Dekahidrat maddelerinin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analiz sonuçları Eti Maden değerleri referans alınarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre, deneylerde kullanılan Üleksit ve Boraks Dekahidrat maddelerinin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analiz sonuçları istenilen aralıklarda olduğu Çizelge 6.1'de gözlenmektedir.

**ICP:** numunedeki eser metallerin tespitinde kullanılan bir tekniktir. ICP, diğer tekniklerle birlikte kantitatif analizlerde kullanılır. Numune sıvı ya da bir sıvı içinde çözünebiliyorsa numune hazırlama oldukça kolaydır. Madde bir çözücü içinde çözünmüyorsa, asitle çözümlendirme, yakma, mikrodalga ile çözümlendirme veya füzyon gibi teknikler gerekmektedir.

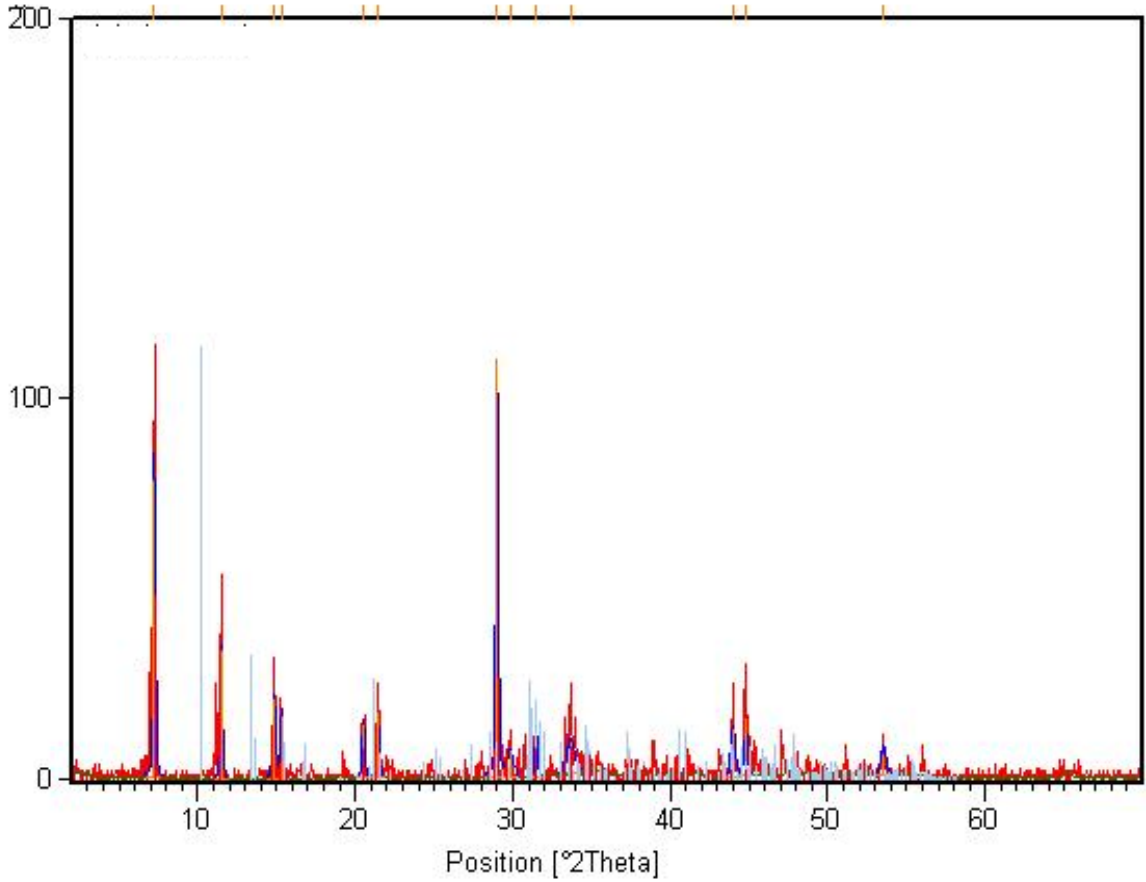
Burada, numuneler mikro dalga ile çözümlendirme yolu ile çözümlendirdikten sonra, ICP cihazında analitiği yapılmıştır.

Elementsel olarak ICP cihazında incelenen Üleksit ve Boraks Dekahidrat minerallerinin sonucu Çizelge 6.2'deki gibidir.

Çizelge 6.2 Üleksit ve boraks dekahidrat elementel içeriği

Element	Üleksit (%)	Boraks Dekahidrat (%)
<b>B</b>	25.66	16.1
<b>Ca</b>	10.64	-
<b>Na</b>	2.1	4.44
<b>Zn</b>	-	-

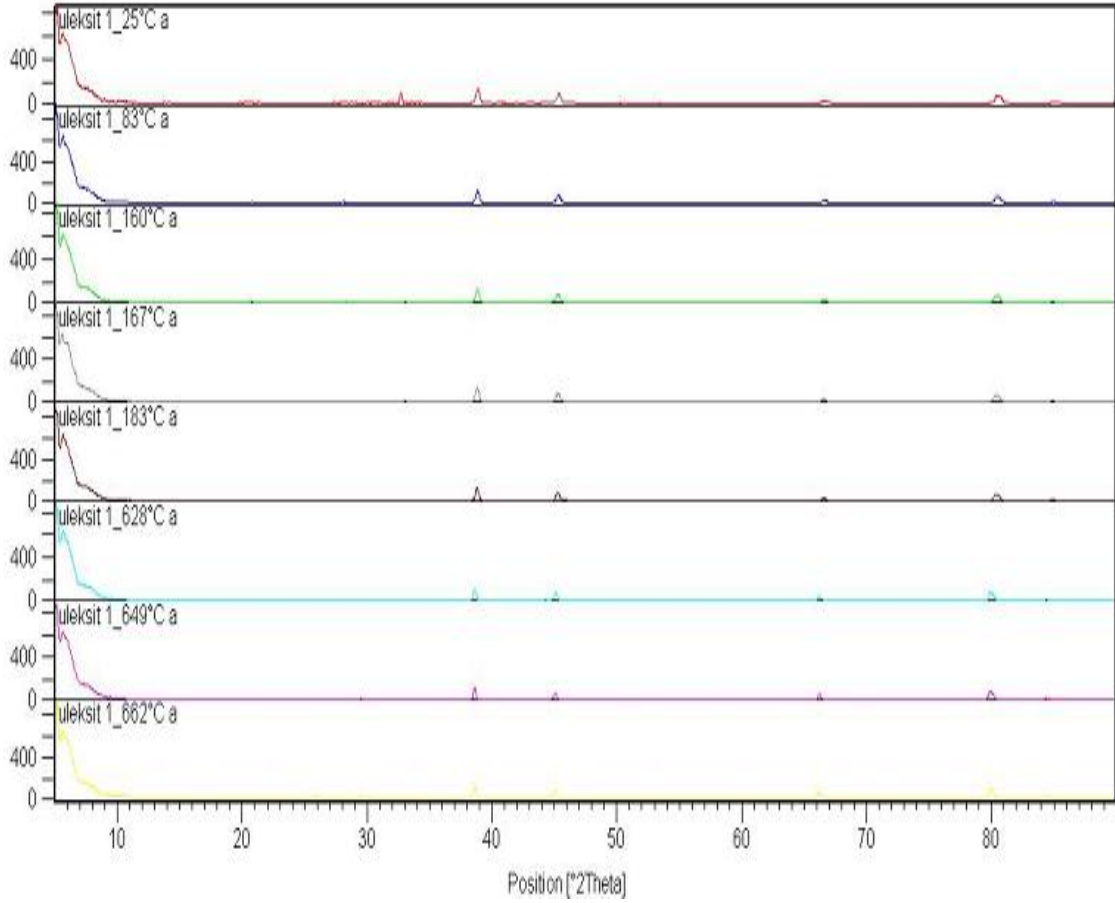
**XRD (X-Işınları Difraktometresi):** X-Işınları havası boşaltılmış bir tüp içinde ısıtılan katottan çıkan elektronların anoda çarpmasıyla elde edilirler. Bu elektronlar doğrusal olarak yollarına devam ederken anottaki atomlardan birinin elektrotuna çarparlar ve karakteristik radyasyon oluşur veya çekirdeğin yanından geçerken çekirdeğin yanından geçerken çekirdeğin çekimi ile yavaşlarlar ve yön değiştirirler. Bu şekilde de kesiksiz radyasyon oluşur. Bu yolla malzemenin içerdiği fazlar ve içeriğindeki kimyasal bileşim belirlenir.



Şekil 6.5 Üleksit mineralinin XRD analizi

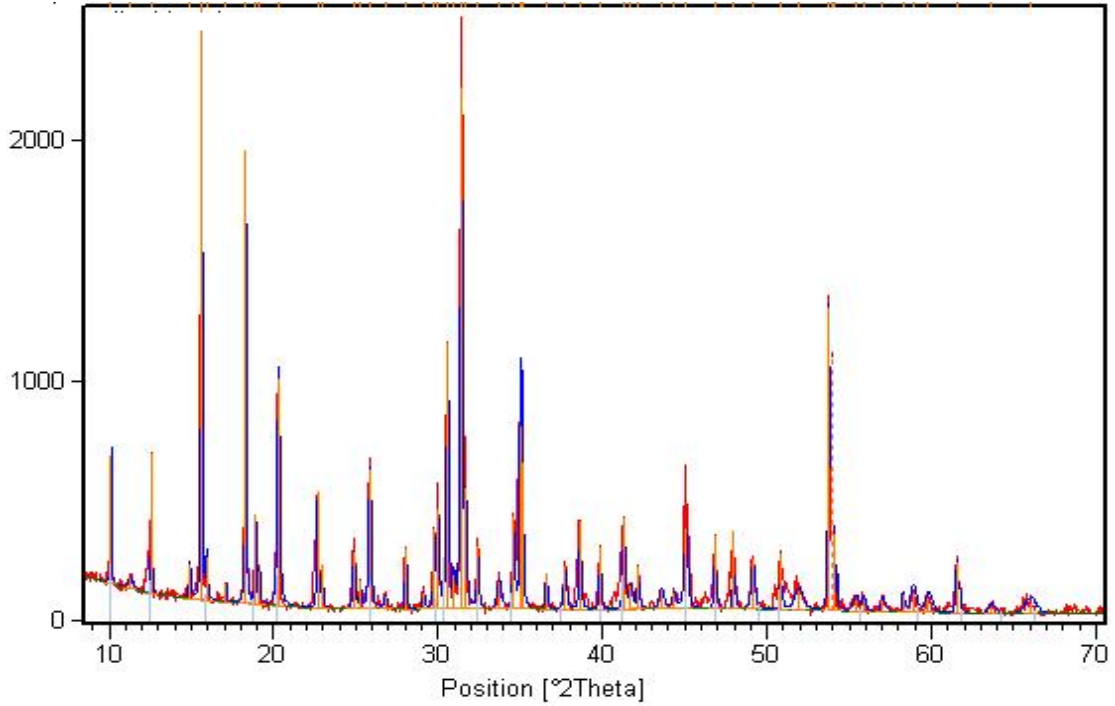
Bu çalışmada incelenen Üleksit minerali öncelikle agarda parçacık boyutu aynı olacak şekilde toz haline getirilmiş ve XRD analizi için hazırlanmıştır.

Şekil 6.5’de Üleksit mineralinin XRD analizi görülmektedir. Üleksit mineralinin özellikleri 0-60° aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. X-Işınlarnın 45kV ve 40mA değerlerinde CuK $\alpha$  tütünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD diyagramına göre % 100’luk pikinin yaklaşık olarak 29.47° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir.



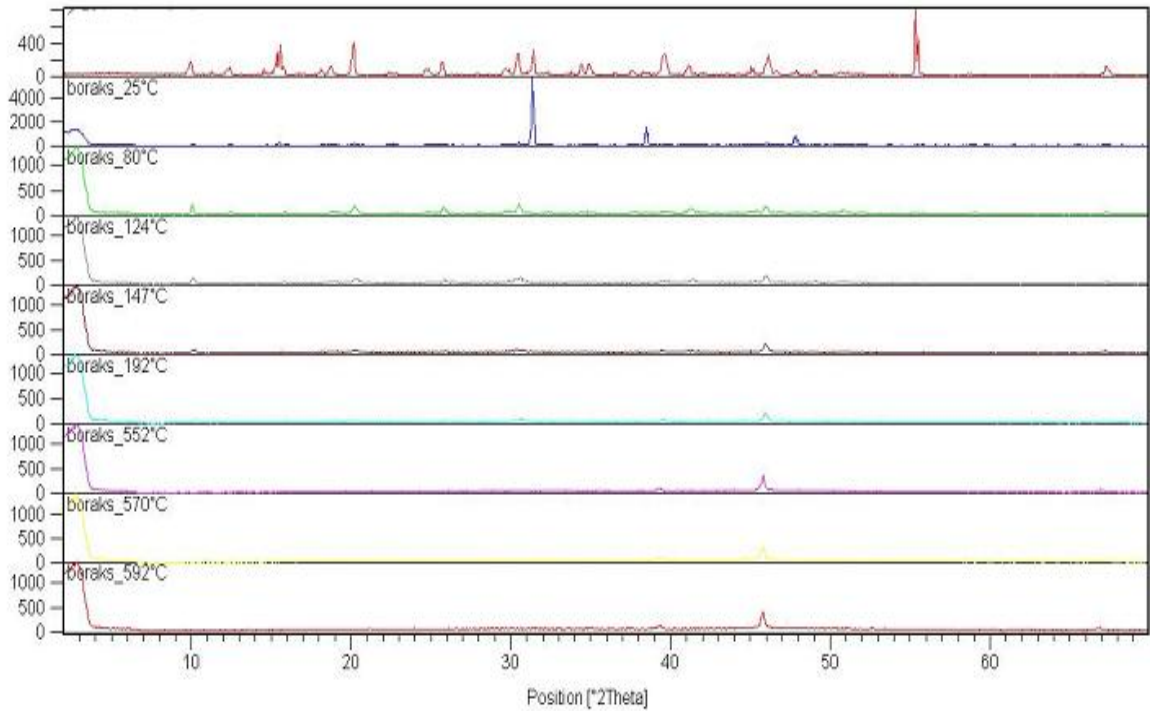
Şekil 6.6 Üleksit mineralinin ısıl ataçmanlı XRD analizi

Şekil 6.6’da bu çalışma tezinde kullanılan Üleksit mineralinin XRD analizine paralel olarak ısıl ataçmanlı analizi görülmektedir. Isıl ataçmanlı analiz sonucu ile, 83°C sıcaklıkta Üleksit minerali suyunu kaybetmeye başlamaktadır. Bu değerler Üleksit mineralinin termal analizine paraleldir.



Şekil 6.7 Boraks dekahidrat XRD analizi

Şekil 6.7’de Boraks Dekahidratın XRD analizi görülmektedir. Boraks Dekahidratın özellikleri 0-70° aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. X-Işınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD diyagramına göre Boraks Dekahidratın % 100’lük pikinin yaklaşık olarak 22.67° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir.



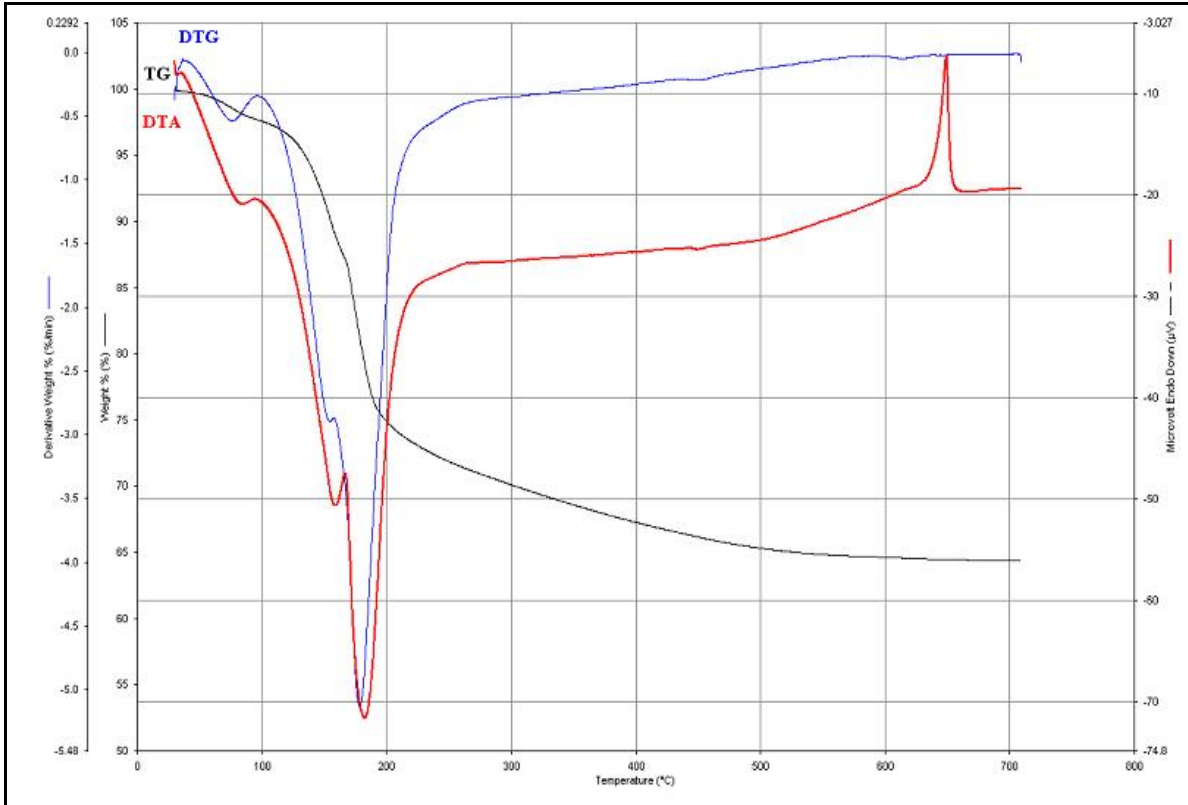
Şekil 6.8 Boraks dekahidrat ısıl ataçmanlı XRD analizi

Şekil 6.8’de deneyde kullanılan Boraks Dekahidratın XRD analizine paralel olarak ısıl ataçmanlı analizi görülmektedir.

**TA:** Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir.

DTA, en basit ve en yaygın kullanılan termal analiz yöntemidir. Referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkının ( $\Delta T$ ) ölçülmesi tekniğine dayanır. Ölçülen sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ), zamanın veya (ısıtma lineer ise) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenmektedir (Pişkin, 2009a).

Bu çalışmada incelenen Üleksit minerali öncelikle agarda parçacık boyutu aynı olacak şekilde toz haline getirilmiş ve DTA-TG analizi için hazırlanmıştır.



Şekil 6.9 Üleksit mineralinin DTA-TG analizi

Üleksit mineralinin termal dekompozisyonu Perkin Elmer Diamond DTA-TG cihazında yapıldı. Analiz, 100 ml/dk sabit akış hızındaki  $N_2$  atmosferi altında 30-700°C sıcaklık arasında 10°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır. DTA-TG cihazı, erime noktaları belli olan İndium ( $T_{erime}=156.6^\circ C$ ) ve Tin ( $T_{erime}=231.9$ ) malzemeleri ile aynı koşullar altında kalibrasyon yapılmıştır.

Şekil 6.9'daki Üleksittin DTA-TG analizi göre, termal dekompozisyonu altı basamakta gerçekleşmiştir. İlk üç basamakta su kaybından oluşan 30-187°C 'de kütle kaybı görülmüştür. Burada Üleksitin üç basamakta dehidrasyonu gerçekleşmiştir. 300–557°C sıcaklık aralıklarında OH bağlarının kopmasıyla kütle kaybı oluşmuş ve kristal su bünyeden ayrılmıştır. Daha ileri ısıtmada, bir ekzotermik pik 645°C sıcaklık dolaylarında oluşmuş ve amorf NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>'un geri kristalleşmesi gözlemiştir.

## 7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 7.1 Borik Asit Deneylerinin Sonuçları

#### 7.1.1 Üleksitten borik asit üretimi

Bu çalışmada, Üleksit mineralinden en verimli şekilde Borik Asit üretimi için; reaksiyon su miktarı, reaksiyon süresi, aş (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) miktarı, asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler üç defa tekrar edilmiş ve ortalaması alınmıştır. Verim değerinin en fazla olduğu nokta optimum nokta olarak değerlendirilmiştir.

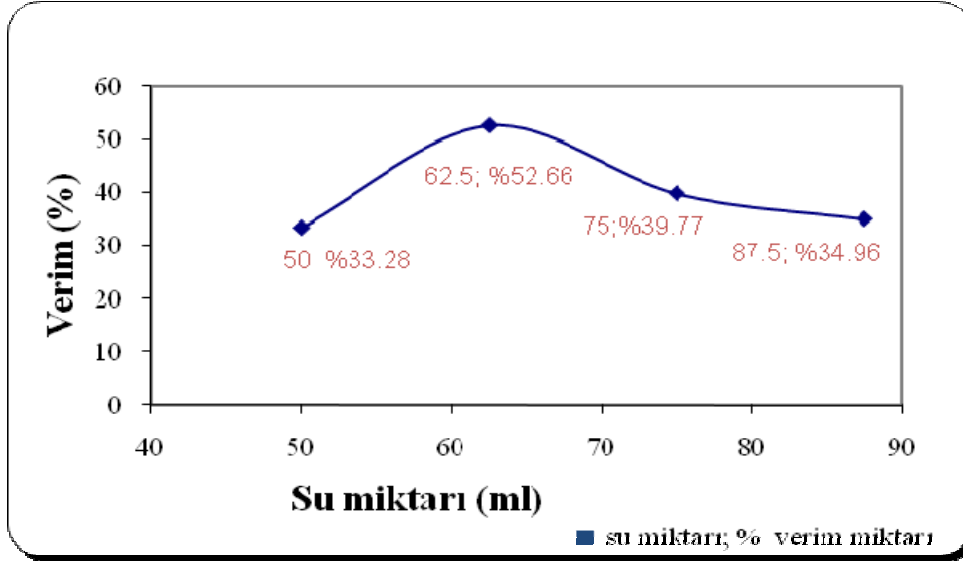
##### 7.1.1.1 Su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi

Bu çalışmada, reaksiyonda kullanılan Üleksit miktarına karşı, teorik asit miktarının molar konsantrasyonu referans alınarak Üleksit:su miktarı 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 şeklinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

- Üleksit:su miktarı için 1:4 noktası 1 M sülfürik asit referansına göre teorik olan noktadır. Bu noktaya göre Üleksitten üretilen Borik Asit verimi ortalama % 35.26 olarak elde edilmiş ve teorik verime çok uzak olduğu görülmüştür. 1:4 oranı şeklinde alınan reaksiyonda oluşan CaSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddelerinin konsantrasyonun Borik Asit kristalleşmesini olumsuz etkilediği tespit edilmiş ve Borik Asit verimini düşürdüğü görülmüştür.
- Üleksit:su 1:5 noktasında toplam ortalama verim % 52.66'dır. ilk başlangıçta su+Üleksit karışımı iyi sağlanmış, reaksiyona asit ilavesi yapıldığında ise CaSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddelerinin oluşumunun Borik Asit kristalleşmesini daha az etkilediği ve reaksiyonun tam gerçekleştiği su miktarı olarak görülmüştür.
- Üleksit:su 1:6 noktasında ise toplam ortalama verim % 39.77'dir. Burada, reaksiyon sonucunda, CaSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddelerinin oluşumunun, Borik Asit kristalleşmesini etkilemediğini, fakat Borik Asit kristalleşme fazının istenilen doygunlukta olmadığı için sulu çözelti fazında ( pH = 3.5) çözülmüş Borik Asitin bulunduğu tespit edilmiştir.

Şekil Ek 4.1'deki Üleksit:su 1:6 ile asitin 4 saatlik reaksiyondan sentezlenen Borik Asit XRD analizi, 0-70° aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. X-Işınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD diyagramına göre sentezlenen Borik Asitin % 100'lük pikinin yaklaşık olarak 27.6225° difraksiyon açısında oluştuğu belirlenmiştir. Analizden tespit edilen % 100'lük pikin optimum noktada sentezlenen Borik Asitin XRD analizi sonucu ile paralellik göstermektedir.

- Üleksit:su 1:7 için toplam ortalama verim % 34.96 olarak elde edilmiştir. Borik Asit kristalleşme fazının istenilen doygunlukta olmadığı için su fazında daha fazla çözülmüş Borik Asit olduğu görülmüştür. Su fazının pH'ı 3 olarak ölçülerek Borik Asit konsantrasyonun fazla olduğu belirlenmiştir.



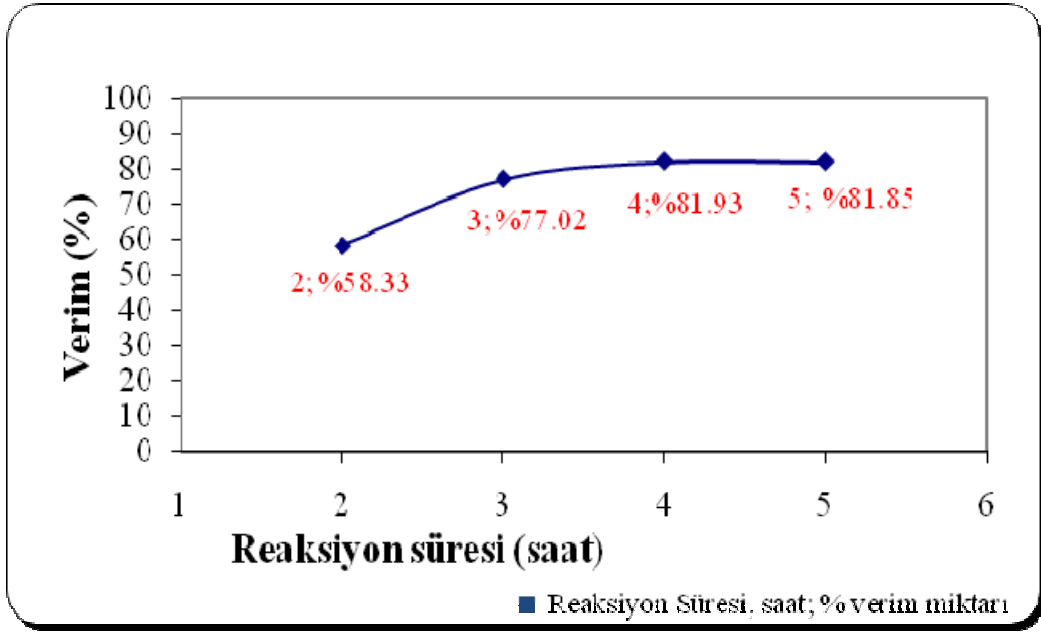
Şekil 7.1 Su miktarının üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları: 4 Saat, Aşısız, 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Şekil 7.1’de toplam verim üzerine su etkisi grafiği çizilmiş ve Üleksit: su miktarı optimum noktanın 1:5 olduğu görülmüştür.

#### 7.1.1.2 Reaksiyon süresinin borik asit verimi üzerine etkisi

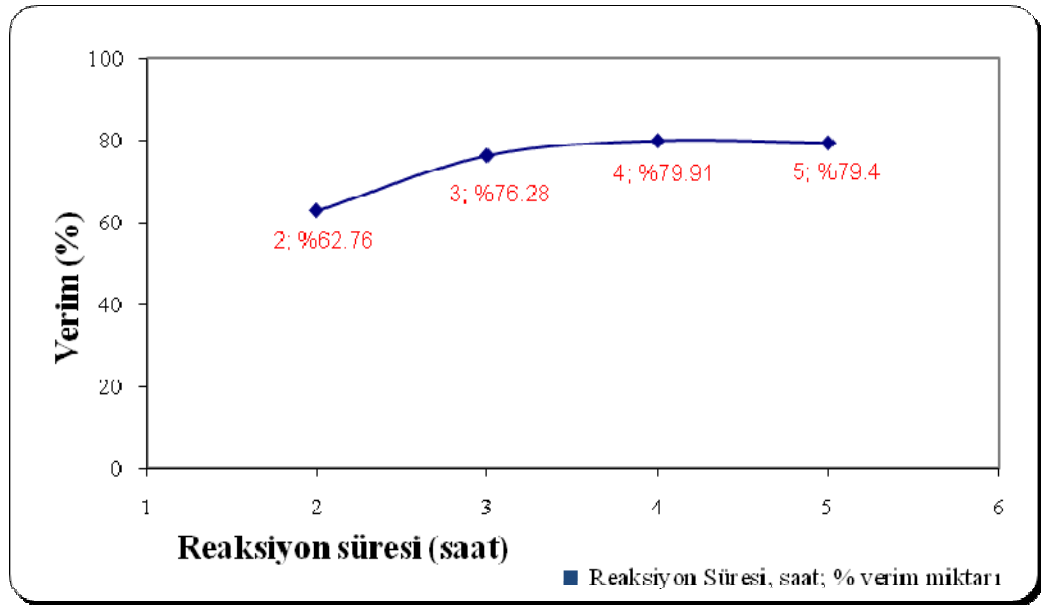
Reaksiyon 2-5 saat arasında 3 ml ve 5 ml sülfürik asit ve ayrıca reaksiyona 3 ml sülfürik asitle Borik Asit kristalleşmesini arttırıcı yönde etkileyen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşimini aşı olarak eklenerek reaksiyon sonuçları incelenmiştir.

Deney koşulları 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Üleksit:su oranı 1:5, aşısız olan; reaksiyon süresinin verim üzerine etkisini belirlemek için, Borik Asit reaksiyonu 2-5 saat arasında yapılmıştır. Şekil 7.2’de görüldüğü üzere reaksiyon süresinin 4 saat sonunda sentezlenen Borik Asitin ortalama veriminin % 81.93 olduğu ve 4 saat reaksiyon süresinden sonra verimin çok az miktarlarda artış gösterdiği görülmüştür. Bu deney sonuçlarına göre optimum reaksiyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.2. Reaksiyon süresinin üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları: 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Üleksit:su=1:5, Aşısız)

Deney koşulları 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Üleksit:su oranı 1:5, aşı olarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> % 0.5; reaksiyon süresi taraması Borik 2-5 saat arasında yapılmıştır. Şekil 7.3 'de görüldüğü üzere reaksiyonda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'un aşı olarak eklenmesi Borik Asit kristalleşmesine olumlu etkisinin reaksiyon süresi üzerindeki durumu izlenmiştir.



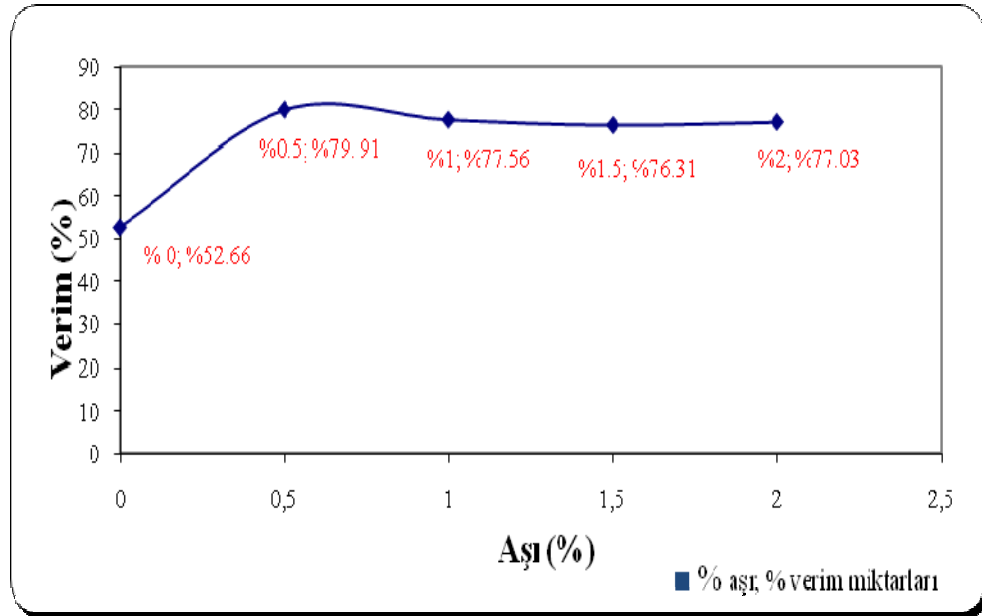
Şekil 7.3 Reaksiyon süresinin üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları: 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Üleksit:su=1:5, Aşı (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=% 0.5)

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddesinin reaksiyona aşı olarak katılmasıyla içerisinde Na ve Ca iyonları içeren Üleksit mineralinin iyon değişimini hızlandırıp, reaksiyon sonucunda oluşan CaSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşikleri daha karalı hale getirip, jibs oluşumunun engellenmesi amaçlanmıştır.

Şekil 7.3'den de görüleceği üzere bu değişimler Borik Asit verimini yaklaşık +% 5 olumlu etkilemiştir.

### 7.1.1.3 Aşı miktarının ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi

Üleksitten Borik Asit sentezinde, Borik Asit kristalleşmesini arttırmak amacıyla Üleksit miktarının % 0.5'i kadar aşısı olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklenmiştir. Burada  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , reaksiyona asit katıldıktan sonra iyon değişimini daha kararlı hale getirip, Borik Asit kristalleşmesini olumlu yönde etkilemektedir. Elde edilen Borik Asit verimlerinde sonuçların yaklaşık % 10 artış gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 7.4'de aşısı miktarlarının Borik Asit verimi üzerine etkisi görülmektedir. Bu grafiğe göre Üleksit miktarının % 0.5'i kadar eklenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarı optimum nokta olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.4 Aşısı miktarının ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi (Deney Koşulları: Üleksit:su=1:5, 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 saat)

### 7.1.2 Boraks dekahidrattan borik asit üretimi

Bu çalışmada tinkal mineralinin işlenmiş hali olan Eti Bor Maden İşletmeleri'nden alınan Boraks Dekahidrat ile Borik Asit üretimi yapılmıştır. Boraks Dekahidrat ile yapılan Borik Asit üretimi için; reaksiyon su miktarı, aşısı, asit gibi parametrelerin etkisi yapılmıştır. Yapılan deneyler üç defa tekrar edilmiş ve ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.

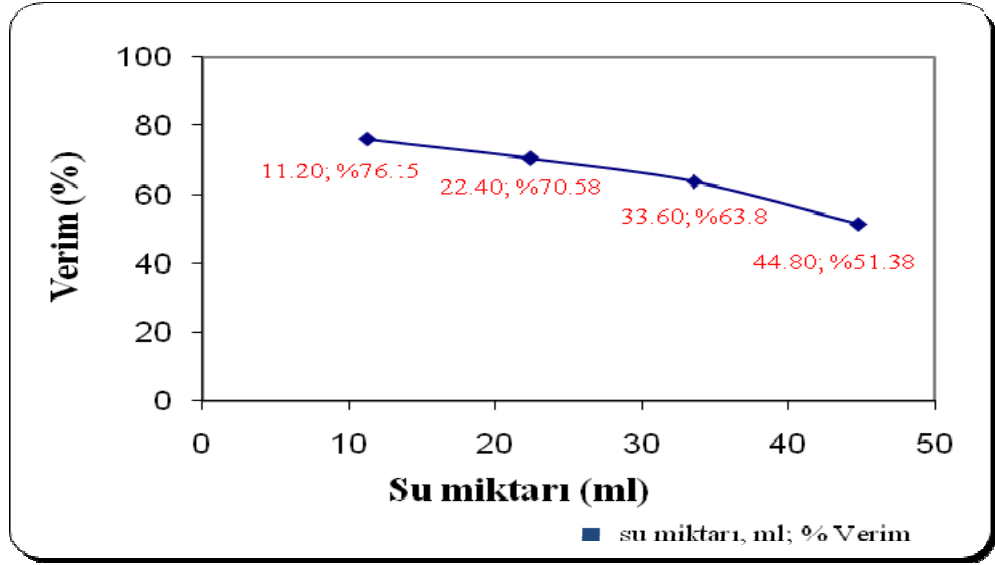
#### 7.1.2.1 Su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi

Boraks Dekahidrattan üretilen Borik Asit deneylerine ilk olarak reaksiyonun optimum su miktarının verim üzerine etkisi incelenmiştir. Bu aşamada, alınan Boraks Dekahidrat ağırlığına göre reaksiyona su katılmıştır. Boraks Dekahidrat:su oranı ağırlıkça 1:1, 1: 2, 1:3,

1:4 oranlarında alınmıştır. Bu taramada su reaksiyona 95°C sıcaklıkta eklenmiş ve Boraks Dekahidratın manyetik karıştırıcı ile homojen olarak çözünmesi hedeflenmiştir.

- Boraks Dekahidrat:su oranı 1:1 alındığında çözelti derişik haldedir. Elde edilen derişik çözelti 30 dk 500 rpm'de 95°C sıcaklıkta karıştırılmış ve homojen olmuştur. Sıcaklığın 60°C sıcaklığa düşürülmesi halinde Boraks Dekahidrat suda çöktüğü gözlenmiştir. O yüzden reaksiyon 95°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona 30 dk sonunda asit ilavesi edilmiş ve sıcaklık düşürülerek Borik Asit kristalleşmesi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Boraks Dekahidrat ve Üleksittin suda çözünürlüğü karşılaştırıldığında; Üleksitteki Ca formundan dolayı Üleksittin suda çözünürlüğü oldukça azdır. Boraks Dekahidrattan Borik Asit üretiminde Na formu ile suda çözüldüğünden Borik Asit kristallerin de filtreleme yöntemi ile ayırmak Üleksit mineraline göre daha kolay olmaktadır. Boraks Dekahidrat:su ağırlıkça oranı 1:1 olduğunda gerçekleşen reaksiyon sonucu ortalama verim % 76.15 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen Borik Asitin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı % 89.56 çıkmıştır. Standart Borik Asitin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri % 99.8'dir
- Boraks Dekahidrat ve su oranı ağırlıkça aynı koşullar altında (95°C, 30 dk 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırma) 1:2 şeklinde reaksiyon gerçekleştirildiğinde, elde edilen çözelti homojendir. Sıcaklık 60°C civarlarında ise çözelti Boraks Dekahidrat:su oranı 1:1 olduğu durumdaki gibi çökme gerçekleşmektedir. Boraks Dekahidrat:su ağırlıkça oranı 1:2 olduğu durumda gerçekleşen reaksiyon sonucu ortalama verimi % 70.58'dir. Reaksiyondaki Boraks Dekahidrat çözünme kararlılığı, çıkan verimin yüksek oluşu ve sentezlenen Borik Asit kristallerinin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizine göre standart Borik Asite benzer olmasından dolayı Çinko Borat üretimi için gerekli olan Borik Asit; Boraks Dekahidrat:su ağırlıkça oranı 1:2 ile sağlanmış ve optimum nokta olarak bu nokta alınmıştır.
- Boraks Dekahidrat ve su oranı ağırlıkça aynı koşullar altında (95°C, 30dk, 500 rpm'de manyetik karıştırıcı hızı) 1:3 alındığında çözünme kararlılığı artmış ve sıcaklık düşüşünde aynı çökme olayı görülmemiştir. Çözünme olayının daha iyi gerçekleşmesi, Borik Asit oluşum reaksiyonun daha kararlı yapısını olumlu yönde etkilemiştir. Bu analizde Boraks Dekahidrat:su ağırlıkça oranı 1:3 şeklinde elde edilen Borik Asitin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analiz sonucu ortalama % 99.2 şeklinde çıkmıştır. Bu noktadaki reaksiyon verimi ortalama % 63.8 çıkmıştır ve bu değer, istenilen değerden düşük olduğundan bu nokta optimum nokta olarak seçilmemiştir.
- Boraks Dekahidrat ve su oranı ağırlıkça aynı koşullar altında (95°C, 30dk, 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırma) 1:4 alındığında Boraks Dekahidratın çözünme kararlılığı artmış ve sıcaklık düşüşünde aynı çökme olayı görülmemiştir. Ayrıca reaksiyon su

fazlalığından Borik Asit kristalleşmesi yavaş ve az olmuştur. Bu durum Borik Asit reaksiyon veriminin düşmesine neden olmuştur. Bu deney koşulunda oluşan Borik Asitin % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri ortalama değer % 78.19 olarak hesaplanmıştır.



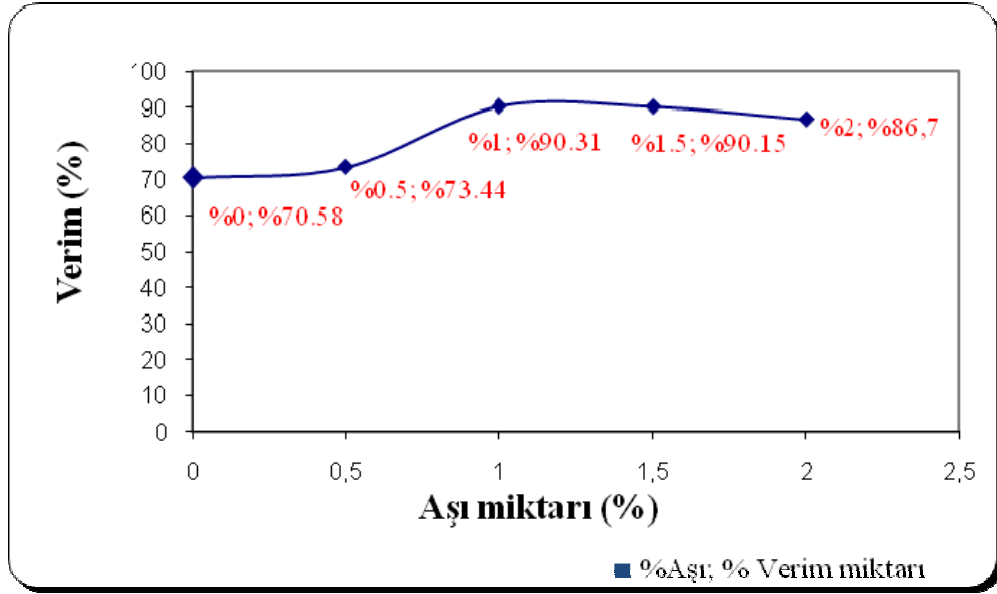
Şekil 7.5 Su miktarının borik asit (boraks dekahidrat ile) verimi üzerine etkisi (Deney Koşulları: 3 saat, Aşısız, 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Şekil 7.5'de reaksiyon su miktarının reaksiyon verimine etkisi grafiğinden Boraks Dekahidrat: su miktarı optimum noktanın 1:2 olduğu görülmüştür.

#### 7.1.2.2 Aşı miktarının (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) borik asit verimi üzerine etkisi

Boraks Dekahidrattan Borik Asit sentez reaksiyonunda, Borik Asit kristalleşmesini olumlu yönde etkileyen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Boraks Dekahidratın % 0.5-2 değerleri arasında aşısı olarak eklenmiş ve reaksiyona olumlu etkisi izlenilmiştir. Reaksiyona aşısı eklenmesi; Boraks Dekahidrat:su oranı 1:2, 95°C, 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 3 saat, 500 rpm manyetik karıştırıcı hızı deney koşullarında yapılmıştır. Burada Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reaksiyona asit katıldıktan sonra iyon değişimini daha kararlı hale getirip, Borik Asit kristalleşmesini olumlu yönde etkilemektedir.

Elde edilen Borik Asit verimlerinde sonuçların yaklaşık % 5 arttığı görülmektedir. Maliyet göz önüne alındığında, ek bir madde katılımı için bu % 5 verim az olduğu tespit edilmiştir. Aşısı olarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiğinin, Borik Asit reaksiyonuna katılmasıyla Borik Asit kristalleşmesinin arttırıcı etkileri, yapılan deney koşullarından etkilendiği gözlenmiştir.

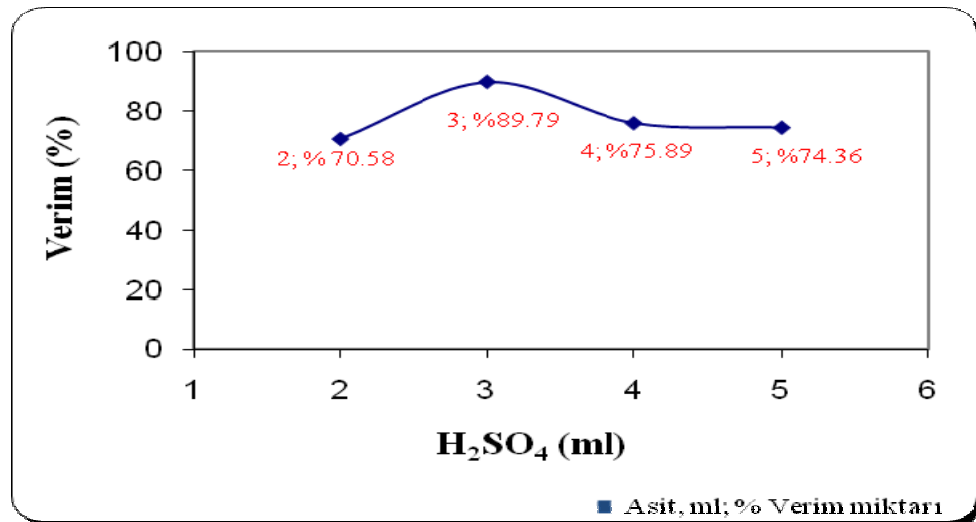


Şekil 7.6 Aşı miktarının ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları:  $95^\circ\text{C}$ , 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Boraks Dekahidrat:su=1:2)

Şekil 7.6'de aşı miktarlarının Borik Asit verimi üzerinde nasıl etkilediği görülmektedir. Bu grafiğe göre Boraks Dekahidrat miktarının % 1'i kadar eklenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarı optimum nokta olarak görülmektedir.

### 7.1.2.3 Asit miktarının ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi

Boraks Dekahidrattan Borik Asit reaksiyonu için Boraks Dekahidrat:su oranı 1:2 oranında  $95^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 500 rpm manyetik karıştırıcı hızında 2-5 ml aralığında Boraks Dekahidrat suda çözüldükten sonra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek, Borik Asit kristalleşmesi üzerindeki etkisi belirlenmiştir.



Şekil 7.7 Asit miktarının ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları: Boraks Dekahidrat:su=1:2,  $95^\circ\text{C}$ , 3 saat)

Bu sonuçlara göre reaksiyona 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi hem kristalleşme hızını arttırmış hem de verime reaksiyona aşısı eklenmesinde yaptığı olumlu etkiyi göstermiştir. Burada yapılan deney sonuçlarından optimum nokta olarak 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lu reaksiyon noktası seçilmiştir. Bu sonuç Şekil 7.7' de görülmektedir.

Deney Koşulları: Boraks Dekahidrat:su=1:2, 95°C sıcaklıkta 3 ve 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaksiyonu ile sentezlenen Borik Asit ürünlerinin XRD analizi yapılmış ve sonuçları Şekil Ek 4.2'de ve Şekil Ek 4.3'de 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen XRD analiziyle incelenmiştir. X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD diyagramına göre 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile gerçekleştirilen reaksiyondan sentezlenen Borik Asit % 100'lük pikinin yaklaşık olarak 27.6503°, 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile gerçekleştirilen Borik Asit % 100'lük pikinin yaklaşık olarak 28.3122° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir. XRD analizinde tespit edilen bu yaklaşık pikler, birleri arasında ve standart Borik Asit XRD sonuçlarına paralellik göstermektedir.

## 7.2 Çinko Borat Deneylerinin Sonuçları

### 7.2.1 Üleksitten çinko borat üretimi

Üleksitten Çinko Borat üretiminde ilk kademe olarak Borik Asit üretimi yapılmıştır. Optimum koşullarda elde edilen Borik Asitle Çinko Borat üretimine geçilmiştir. Burada reaksiyon Denklem (7.1) esas alınarak yürütülmüştür ve Çinko Borat üretiminde optimum noktayı belirlemek için; reaksiyon süresi, aşısı, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO reaktan miktarı ve reaksiyon suyu parametrelerin Çinko Borat reaksiyonu verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler üç defa tekrar edilmiş ve ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.



#### 7.2.1.1 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO reaktan oranının verim üzerine etkisi

Çinko Borat sentezi için; 3 saat, % 0.5 aşısı, 95°C sıcaklıktaki deney koşullarında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranları 2.3:1, 3.5:1, 5:1, 6.5:1, 8:1 şeklinde alınmış, XRD, FT-IR ve % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizlerine ve oluşan ürünün verimine göre sonuçlar değerlendirilmiştir.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranı 2.3:1 miktarına göre; 3-5 saatlerde, % 0.5 aşısı, ve 95°C sıcaklıktaki deney koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen ürün, standart Çinko Borat ile karşılaştırılmış ve sentezlenen ürün renginin yeşilimsi olduğu için, hala ZnO maddesi içerdiği açıkça tespit edilmiştir. Bu sonuçlar aynı deney koşulları altında Şekil Ek 4.4'de 3 saatlik ve Şekil Ek 4.5'de ise 4 saatlik reaksiyonun yapılan XRD analizi ile de desteklenmiştir. XRD

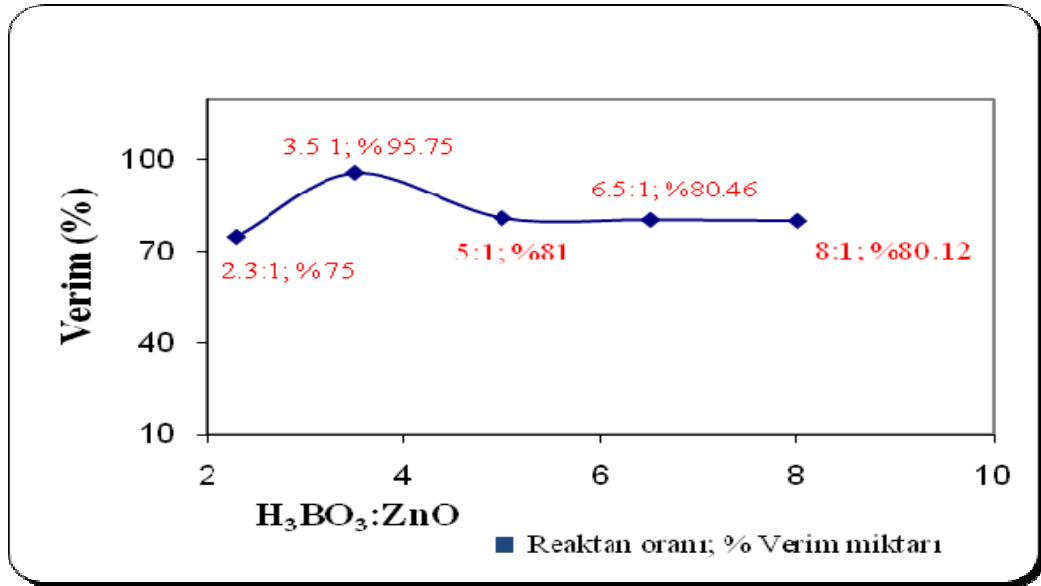
analizi, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD analizine göre sentezlenen ürünün yapısında reaktanların varlığı tespit edilmiştir.

Stokiyometrik oranlardaki Borik Asit miktarının ZnO miktarı için yeterli gelmediği düşünülerek, Borik Asit miktarı belli oranlarla arttırılmış (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO=3.5:1, 5:1, 6.5:1, 8:1) ve optimum noktaya ulaşılmıştır.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranı 5:1 miktarına göre; 3 saat, % 0.5 aş ve 95°C sıcaklıktaki deney koşullarında sentezlenen Çinko Borat görünüş olarak standart Çinko Borata benzemektedir. Bu benzerlik, XDR analizi ile 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla incelendiğinde sentezlenen Çinko Boratın yapısında hala reaktan olan Borik Asit olduğu Şekil Ek 4.6'da açıkça görülmektedir.

Reaktan oranlarının verim üzerindeki etkileri Şekil 7.8'de verilmiştir. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO reaktan oranı 3.5:1 olan ve optimum noktadaki deney koşullarına göre gerçekleştirilen reaksiyon verimi % 95.75 olarak bulunmuştur. Buradan elde edilen ürün ile standart Çinko Borat görünüşleri karşılaştırılmış ve her ikisinin de renginin beyaz olduğu görülmüştür ve çıkan ürünün içeriğinde reaktan olmadığı, Şekil Ek 4.7'de 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla incelenen XRD analizi sonucunda verilmiştir.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO reaktan oranının yüksek verim noktası 3.5:1 olan değer optimum değer olarak alınarak, XRD analizi ile desteklenerek, optimum değeriyle reaksiyon süresi, su ve aş miktarı etkisinin verim üzerindeki etkisini incelemeye geçilmiştir.

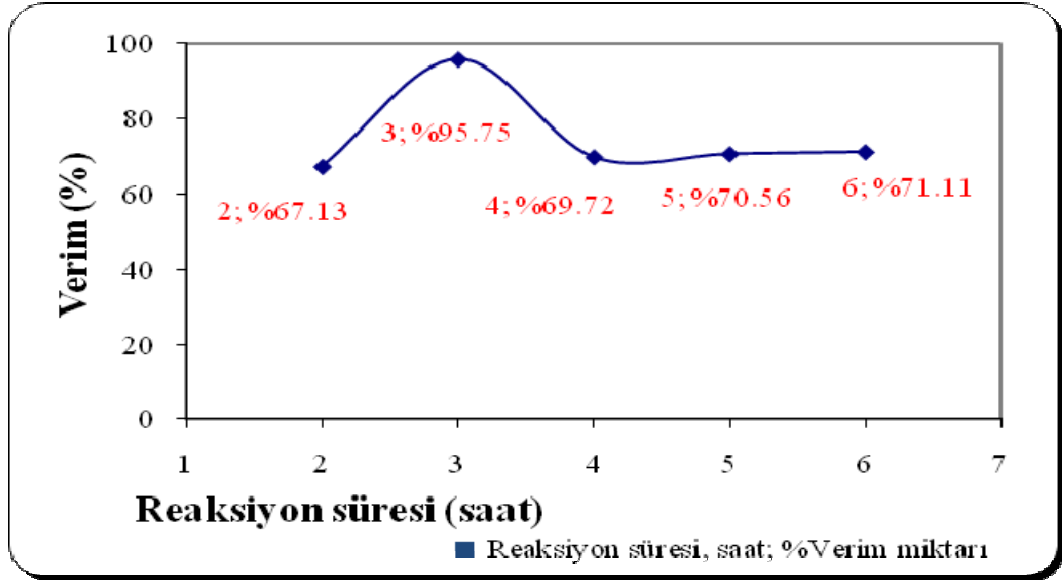


Şekil 7.8 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranlarının çinko borat (üleksitten sentezlenen) verimi üzerine etkisi (Deney Koşulları: 3 saat % 0.5 aş, 95°C)

### 7.2.1.2 Reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 3.5:1 reaktan oranı ile, reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar 2-6 saat zaman aralığındaki yapılarak, optimum nokta belirlenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça verimin düşmesi, deney koşullarında reaksiyon suyunun da mekanik karıştırıcı ile etkileşimi sonucu çekilmesi ve yeterli karışma belli bir zaman sona ermesi ile reaksiyon olumsuz yönde etkileşim göstermiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO=3.5:1, % 0.5 aş, 95°C sıcaklıktaki deney koşullarında 4 saatlik reaksiyon sonucunda sentezlenen Çinko Boratın 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla incelenen XRD analizinde Şekil Ek 4.8'de açıkça görülmektedir. XRD analiziyle, sentezlenen ürünün yapısında, mekanik karıştırıcının reaksiyon suyu etkileşiminin olumsuz sonucundan dolayı, karışım iyi sağlanmamış olduğu ve optimum reaktan oranlarında yapıda reaktan Borik Asit tespit edilmiştir.

Şekil Ek 4.7'de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO=3.5:1, % 0.5 aş ile 3 saatlik reaksiyon sonucunda sentezlenen Çinko Boratın, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla incelenen XRD analizi verilmiş sonuçların standart Çinko Borat yapısına paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu noktada karışım iyi sağlanarak, reaksiyon gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresi verim etkisi Şekil 7.9'da açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan reaksiyonun optimum süresi 3 saat olarak bulunmuştur.

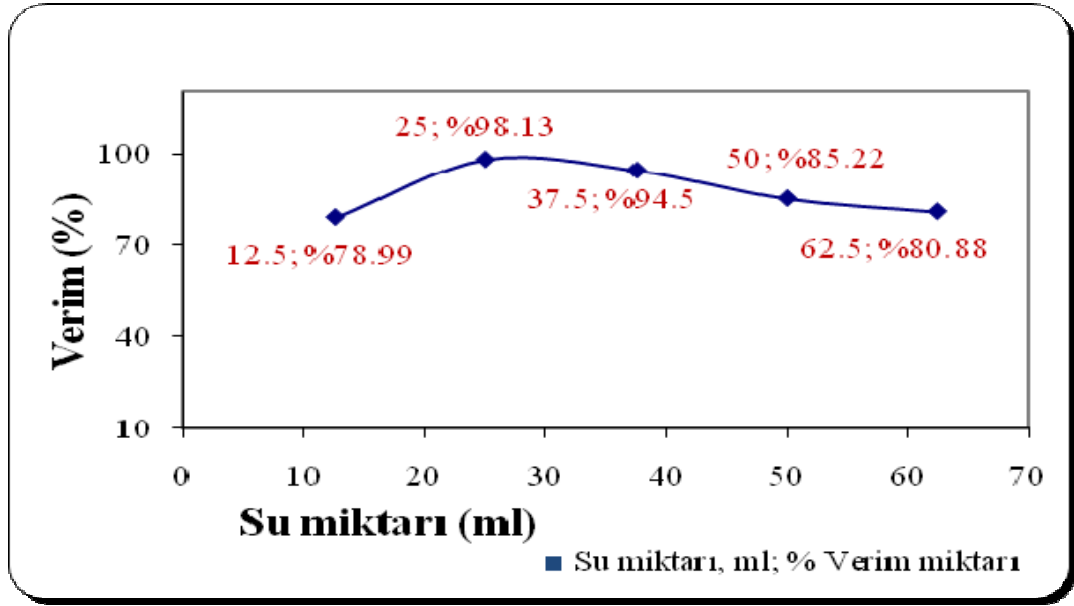


Şekil 7.9 Reaksiyon süresinin çinko borat (üleksitten sentezlenen) verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , % 0.5 aşısı,  $95^\circ C$ )

### 7.2.1.3 Reaksiyon su miktarının verim üzerine etkisi

Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , % 0.5 aşısı,  $95^\circ C$  sıcaklıktaki optimum koşulları altında, Çinko Borat reaksiyon su miktarı kademeli olarak değiştirilmiş ve reaksiyon verimi açısından sonuçları gözlenmiştir. Reaksiyondaki su miktarı azaldıkça reaksiyon başlangıcında  $95^\circ C$  su ile reaksiyona katılan Borik Asitin çözünmesi de azalmakta ve bu da reaksiyonu olumsuz etkilemektedir.

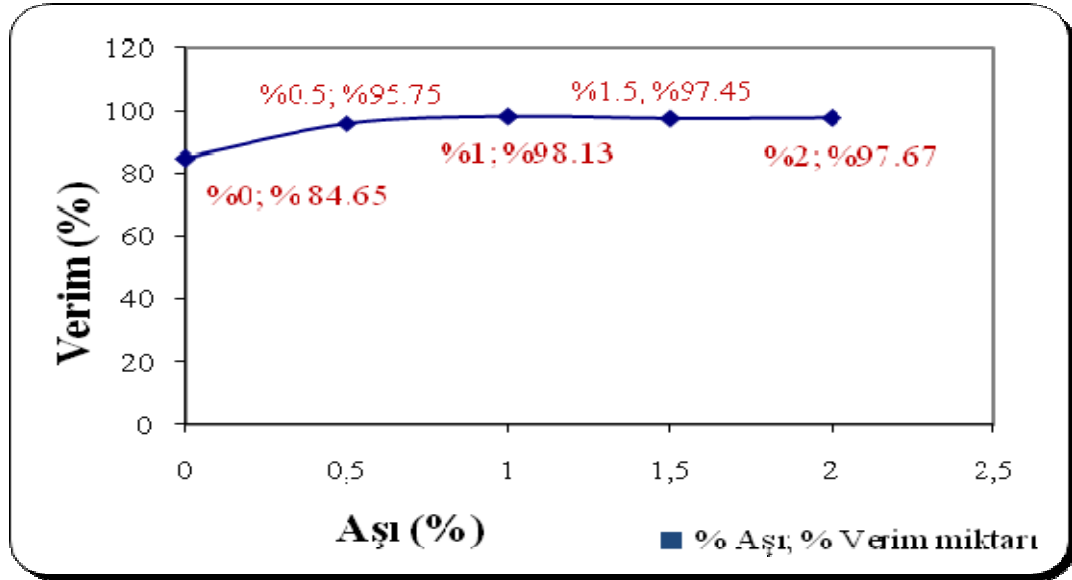
Reaksiyondaki su miktarının temel amacı Borik Asitin suda çözünerek ZnO ile reaksiyona girmesidir. O yüzden Borik Asitin çözünme veriminin en dengeli olduğu nokta belirlenmeye çalışılmıştır. Deney süresince, diğer belirlenen optimum parametrelerle birlikte reaksiyon suyu etkisi ile verim sonuçları incelenmiştir. Bu sonuçlara göre su miktarı arttıkça verimin belli bir noktaya kadar düştüğü ve sonra da sabitlendiği görülmüştür. Bu durum, Şekil 7.10' de görülmektedir.



Şekil 7.10 Reaksiyon su miktarının çinko borat (üleksitten sentezlenen) verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3saat, % 0.5 aşısı,  $95^\circ C$ )

#### 7.2.1.4 Aşısı miktarının verim üzerine etkisi

Diğer yapılan Çinko Borat çalışmalar incelendiğinde, Çinko Borat reaksiyonu için ilave edilen  $H_3BO_3$  miktarının % 0.5'i kadar standart Çinko Borat reaksiyona aşısı olarak katılmıştır. Reaksiyona katılan  $H_3BO_3$  miktarı üzerinden % 0-2 kadar standart Çinko Borat aşısı olarak reaksiyona katılmış ve Çinko Borat verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Referans alınan diğer çalışmalara göre başlangıç olarak, Çinko Borat reaksiyonuna, aşısız olarak reaksiyon gerçekleştirilmiş, reaksiyon sonucunda elde edilen yeşilimsi üründen, yapıda çinko oksit reaktan olduğu gözlenmiştir. Reaksiyona aşısı ilavesi reaksiyon verimini olumlu etkilediğinden bu miktar  $H_3BO_3$  miktarının sırasıyla % 0.5, % 1, % 1.5, % 2'i kadar arttırılmıştır ve reaksiyona katılmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçları ile elde edilen Şekil 7.11'e göre aşısı ilavesinin Çinko Borat verimi üzerine etkisi incelendiğinde, reaksiyona katılan  $H_3BO_3$  miktarının % 1'i optimum noktayı ortalama % 98.13 verim ile belirlenmiştir. Aşısı miktarının belli bir orana kadar arttırılması ve daha ileriye gidilmemesinin en önemli nedeni ise reaksiyon maliyetini arttırmamaktır.



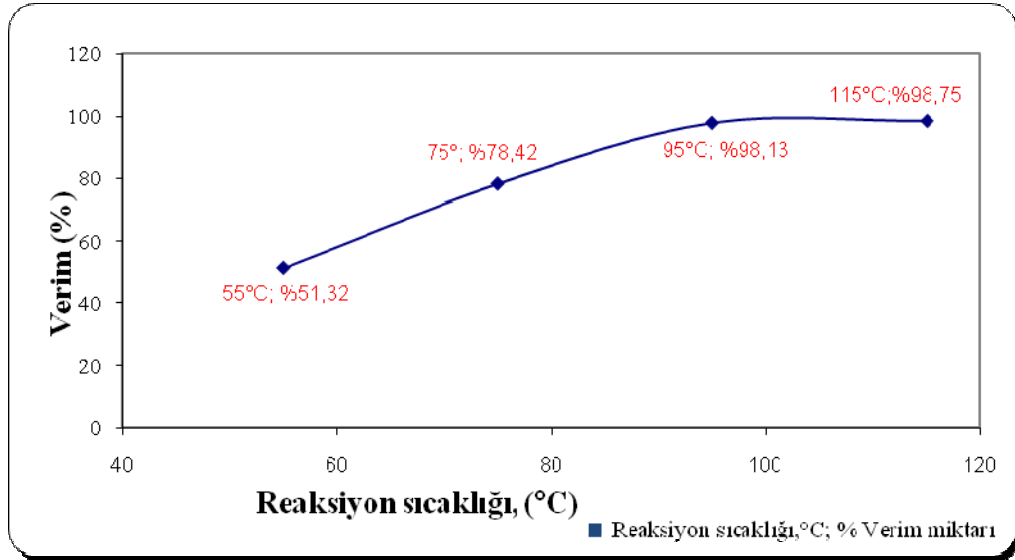
Şekil 7.11 Aşı ilavesinin çinko borat (üleksitten sentezlenen) verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat,  $95^\circ C$ )

### 7.2.1.5 Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklık parametresinin verim üzerinde etkisini incelemek için optimum deney koşullarında (deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı)  $55^\circ C$ ,  $75^\circ C$ ,  $95^\circ C$ ,  $115^\circ C$  noktalarına reaksiyonlar ele alınmıştır. Reaksiyon sıcaklığının etkisi; Borik Asitin çözünme sıcaklığı göz önüne alınarak tutulmuş ve çalışmalara  $55^\circ C$  ile başlanmıştır.  $55^\circ C$  reaksiyon sıcaklığında, reaksiyon veriminin % 53.32 olduğu görülmüştür. Reaksiyon verimini arttırmak için, reaksiyon sıcaklığı  $75^\circ C$ ,  $95^\circ C$ ,  $115^\circ C$  olarak alınmış ve bu noktalardaki verim değerleri incelenmiştir. Bu noktalardan, tez çalışmasında referans alınan  $95^\circ C$ 'nin optimum koşulları sağladığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktörde, su kaybı önlenmiş ve sıcaklıklar hassas olarak ölçülmüştür.

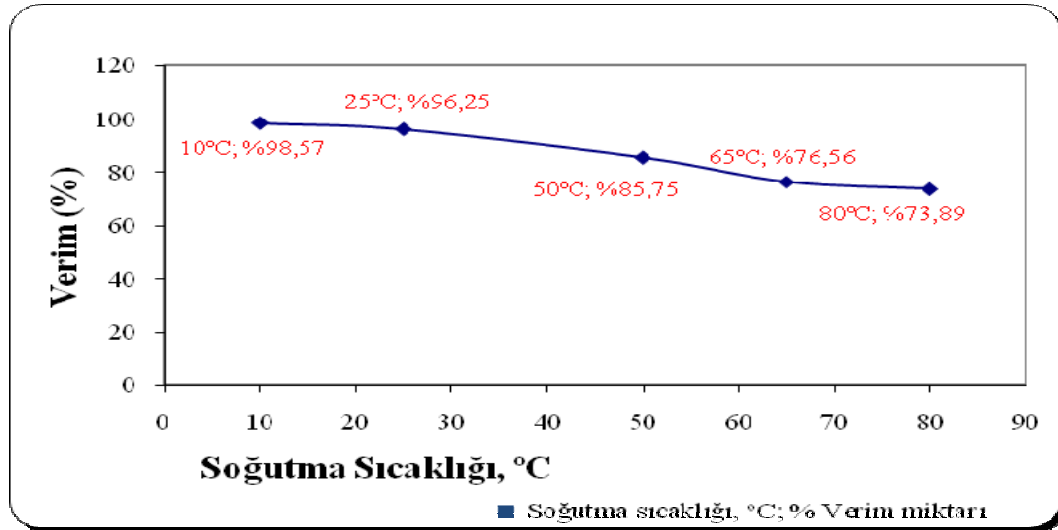
Şekil 7.12'de reaksiyon sıcaklık parametresinin Çinko Borat reaksiyon veriminin değişimi verilmiştir. Bu grafiğe göre  $95^\circ C$  reaksiyon sıcaklığının optimum nokta olduğu görülmektedir.

Reaksiyon  $95^\circ C$ 'de sonlandırıldığında, reaksiyon sonucu elde edilen sulu ürünün optimum süzme sıcaklığını bulmak için ayrıca soğutma sıcaklığı etkisi yapılmıştır.



Şekil 7.12 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat (üleksitten sentezlenen) verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı)

Soğutma sıcaklıkları  $10^\circ C$ ,  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$ ,  $65^\circ C$ ,  $80^\circ C$  noktalarda alınmış ve soğutma sıcaklıklarının her bir noktası için deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı şeklinde alınmıştır. Bu her bir soğutma sıcaklığı için ayrı ayrı reaksiyon verimleri hesaplanmıştır. Sıcaklık azatlıkça Çinko Borat verimi artış göstermiştir. Deney verilerinden elde edilen sonuçlar Şekil 7.13’de görülmektedir.



Şekil 7.13 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat (üleksitten sentezlenen) verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı,  $95^\circ C$ )

## 7.2.2 Boraks dekahidrattan çinko borat üretimi

Borakstan Çinko Borat üretiminde ilk kademe olarak Borik Asit üretimi yapılmıştır. Optimum koşullarda elde edilen Borik Asitle Çinko Borat üretimine geçilmiştir. Çinko Borat üretiminde, optimum noktayı belirlemek için; reaksiyon süresi, aşı, Borik Asit:çinko oksit

reaktan miktarı ve reaksiyon suyu parametrelerin Çinko Borat reaksiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler üç defa tekrar edilmiş olup ortalaması alınmıştır.

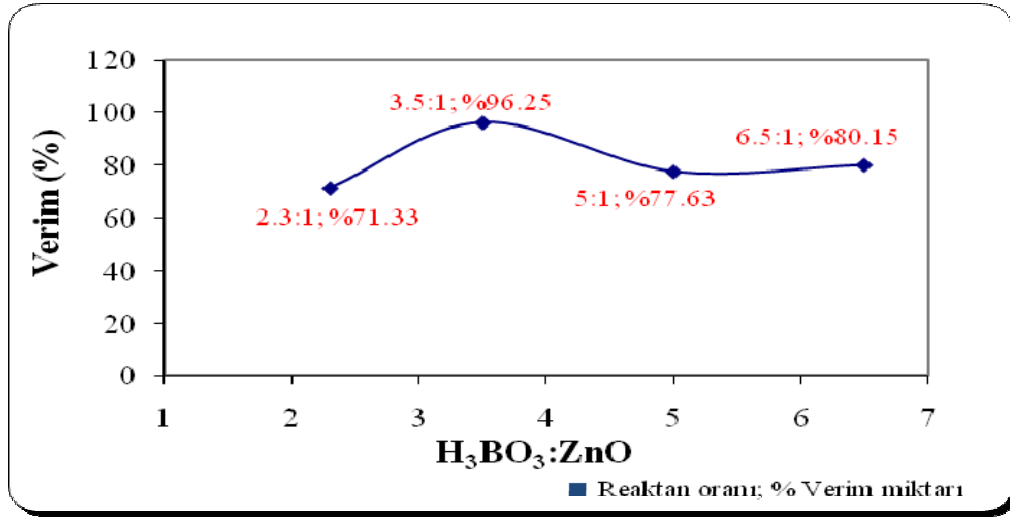
### 7.2.2.1 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO reaktan oranının verim üzerine etkisi

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranları 2.3:1, 3.5:1, 5:1, 6.5:1, şeklinde alınmış, XRD, FT-IR ve % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizlerine ve oluşan ürünün verimine göre sonuçlar değerlendirilmiştir.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranı 2.3:1 miktarına göre; 3 saat, % 0.5 aşı, 95°C sıcaklıktaki deney koşullarında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda sentezlenen Çinko Borat, standart Çinko Borat ile karşılaştırılmış ve elde edilen ürün renginin hafif yeşilimsi olduğu görülmüş ve buradan içeriğinde ZnO maddesi içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar aynı deney koşulları altında sentezlenen ürünün Şekil Ek 4.9'da verilen XRD analizi ile de desteklenmiştir. XRD analizi, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD analizine göre, sentezlenen ürünün yapısında reaktanların varlığı tespit edilmiştir.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 5:1, 3 saat, % 0.5 aşı deney koşullarında sentezlenen Çinko Boratın Şekil Ek 4.11'da verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Bu analize göre, bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısının reaktan içermediği ve yapının istenilen Çinko Borat yapısında olduğu tespit edilmiştir. Ancak, bu noktada gerçekleşen reaksiyonun verim sonucu istenilen değere ulaşamamasından dolayı, bu noktadaki Çinko Borat yapısı dikkate alınmamıştır.

Yapılan deneylerde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 3.5:1 reaktan oranı yüksek verimde ve daha iyi sonuçlar verdiği için optimum nokta için 3.5:1 alınmıştır. Şekil 7.14'de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranlarının Çinko Borat reaksiyonunun verimi üzerine etkisi görülmektedir. Bu grafiğe göre, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 3.5:1 reaktan oranının optimum noktası açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 3.5:1, 3 saat, % 0.5 aşı deney koşullarında sentezlenen Çinko Boratın Şekil Ek 4.10'da verilen XRD analizi ile desteklenmiştir. XRD analizi, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Bu analize göre, bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısının reaktan içermediği tespit edilmiştir. Elde edilen optimum değeriyle; reaksiyon süresi, su ve aşı parametrelerin etkisini incelemek üzere geçilmiştir.



Şekil 7.14 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO oranlarının çinko borat (boraks dekahidrattan sentezlenen) verimi üzerine etkisi  
(Deney koşulları: 3 saat, % 0.5 aş, 95°C)

#### 7.2.2.2 Reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO reaktan oranının verim üzerine etkisinin Üleksit ile yapılan deneylerden optimum reaktan oranı noktası 3.5:1 elde edildikten sonra; reaksiyonun bu reaktan oranlarında reaksiyon süresi etkisinin verim üzerine etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar 2-5 saat zaman aralığında yapılarak optimum nokta belirlenmiştir. Reaksiyon süresi etkisi, Üleksit kullanılarak yapılan Çinko Borat reaksiyonlarında olduğu gibi; süre arttıkça verim belli bir noktadan sonra sabitlenmiştir. Bu sonuç Şekil 7.15’de görülmektedir.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 3.5:1, % 0.5 aş ve 95°C sıcaklıktaki deney koşullarında, 2 saat reaksiyon süresi alınarak, reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon verimi ortalama % 81.02 olarak bulunmuştur. Bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısı Şekil Ek 4.12’de verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Bu analize göre, sentezlenen Çinko Borat yapısının birden çok form içerdiği tespit edilmiştir.

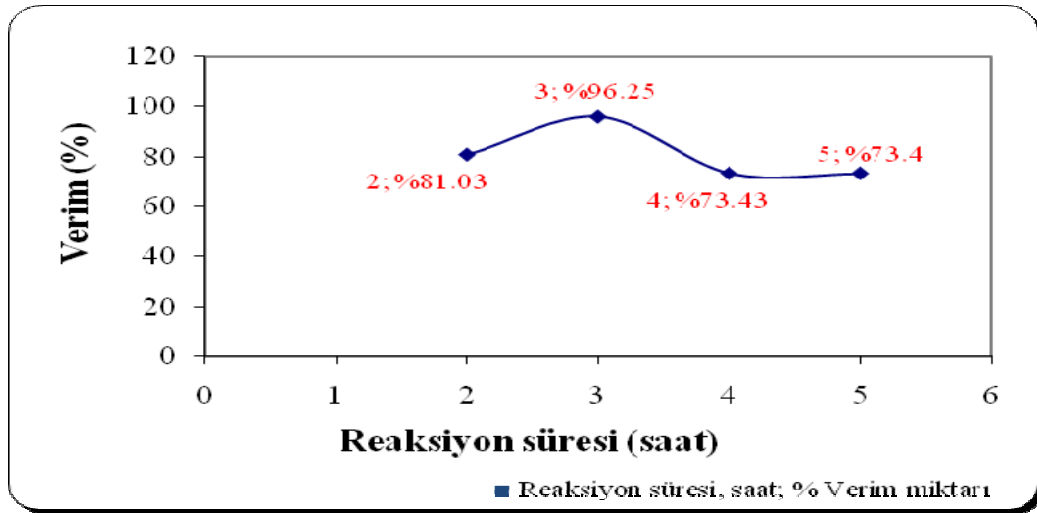
Aynı deney koşullarında (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO 3.5:1, % 0.5 aş ve 95°C), 4 saatlik reaksiyon sonucunda, reaksiyon verimi % 73.43 olarak bulunmuştur. Bu değer, 2 saatlik gerçekleştirilen reaksiyon veriminden daha düşüktür. Ayrıca bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısı Şekil Ek 4.13’de verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi, 0-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Bu analize göre, sentezlenen Çinko Borat yapısının paralel olarak 2 saatlik

reaksiyon noktasında sentezlenen Çinko Borata paralel olarak, birden çok form içerdiği tespit edilmiştir.

Aynı deney koşullarında ( $H_3BO_3:ZnO$  3.5:1, % 0.5 aşısı ve  $95^\circ C$ ), 5 saatlik reaksiyon sonucunda, reaksiyon verimi 4 saat gerçekleştirilen reaksiyona yakın olarak % 73.40 olarak bulunmuştur. Bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısı Şekil Ek 4.14’de verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi,  $0-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Bu analize göre, sentezlenen Çinko Borat yapısının paralel olarak 2 ve 4 saatlik reaksiyon noktalarında sentezlenen Çinko Borat yapılarına paralel olarak, birden çok form içerdiği tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresi arttıkça verimin düşmesi, deney koşullarında reaksiyon süresinin de mekanik karıştırıcı ile etkileşimi sonucu çekilmesi ve yeterli karışma belli bir zaman sonra ermesi ile reaksiyon olumsuz yönde etkileşim göstermiştir ve optimum nokta 3 saat olarak bulunmuştur.

Reaksiyon optimum süresinin 3 saat olması bu koşullarda reaksiyonun maliyetini de olumlu yönde desteklemektedir. Öte yandan, Baran Acaralı vd., (2009) Çinko Borat üretimi üzerine yapılan çalışmada; Çinko Borat sentezinde, reaksiyon süresinin verim üzerine etkisinde optimum reaksiyon süresi 2 saat bulunmuştur. Bu çalışmada, Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan sentezlenen Borik Asit yapısındaki %  $B_2O_3$  oranının önemli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.15 Reaksiyon süresinin çinko borat (boraks dekahidrattan sentezlenen) verimi üzerine etkisi

(Deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , % 0.5 aşısı,  $95^\circ C$ )

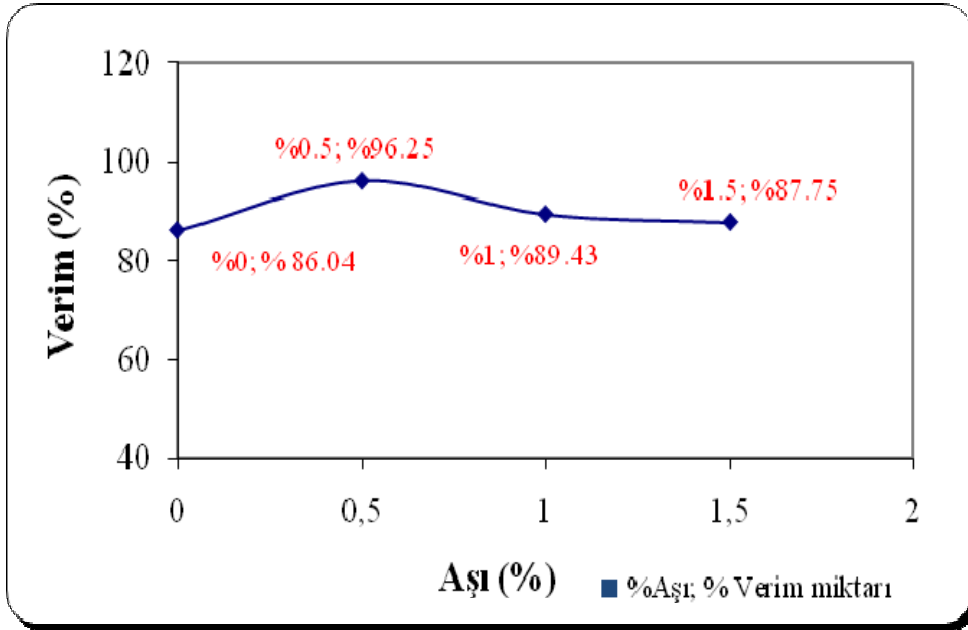
### 7.2.2.3 Aşı miktarının verim üzerine etkisi

Bu çalışmadaki Çinko Borat deneylerinde de aşı olarak standart Çinko Borat kullanılarak reaksiyona  $H_3BO_3$  miktarı üzerinden; optimum deney koşullarında ( $H_3BO_3:ZnO$  3.5:1 ve  $95^\circ C$ ), % 0, % 0.5, % 1, % 1.5 oranlarında standart Çinko Borat aşı olarak reaksiyona katılmış ve Çinko Borat verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçları ile elde edilen Şekil 7.16'e göre aşı ilavesinin Çinko Borat verimi üzerine etkisi incelendiğinde, reaksiyona katılan  $H_3BO_3$  miktarının % 0.5'i reaksiyon verimini ortalama % 96.25 değerlerinde tutarak optimum noktayı vermektedir. Bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısı Şekil Ek 4.10'de verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi,  $0-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tütünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir.

Aynı deney koşulları altında % 1 aşılı reaksiyon sonucunda sentezlenen Çinko Borat XRD analizi Şekil Ek 4.16'da verilmiştir. XRD analizi,  $0-85^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiş ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tütünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir.

Bu analize göre, sentezlenen Çinko Boratın yapısı, % 1 aşılı reaksiyon yapısına benzerlik göstermektedir. Aşı miktarının belli bir orana kadar artırılması ve daha ileriye gidilmemesinin en önemli nedeni ise reaksiyon maliyetini arttırılmak istenilmemesidir.

Boraks Dekahidrat kullanılarak yapılan deneylerde, aşısız olarak Çinko Borat reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve ortalama % 86.04 verim elde edilmiştir. Ayrıca bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısı Şekil Ek 4.15'de verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi,  $0-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tütünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Bu analize göre, sentezlenen Çinko Borat yapısının standart Çinko Borat yapısına paralellik gösterdiği, fakat elde edilen verimin beklenen değerden daha az oluşu, reaksiyona aşı katılmasını gerekli kılmıştır.



Şekil 7.16 Aşı ilavesinin çinko borat (boraks dekahidrattan sentezlenen) verimi üzerine etkisi (Deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat,  $95^\circ C$ )

#### 7.2.2.4 Reaksiyon su miktarı etkisi

100 g madde miktarı referans alınarak yapılan reaksiyondan elde edilen 3 saatlik, % 0.5 aşı ve 3.5:1 reaktan oranı optimum koşulları altında, Çinko Borat reaksiyon su miktarı kademeli olarak arttırılmış ve reaksiyon verimi açısından sonuçları izlenmiştir. Reaksiyondaki su miktarı azaldıkça,  $95^\circ C$  sıcaklıktaki su ile reaksiyona katılan borik asit çözünürlüğü derişik olduğu gözlenmiştir. Bu durum reaksiyonu olumsuz etkilemiştir.

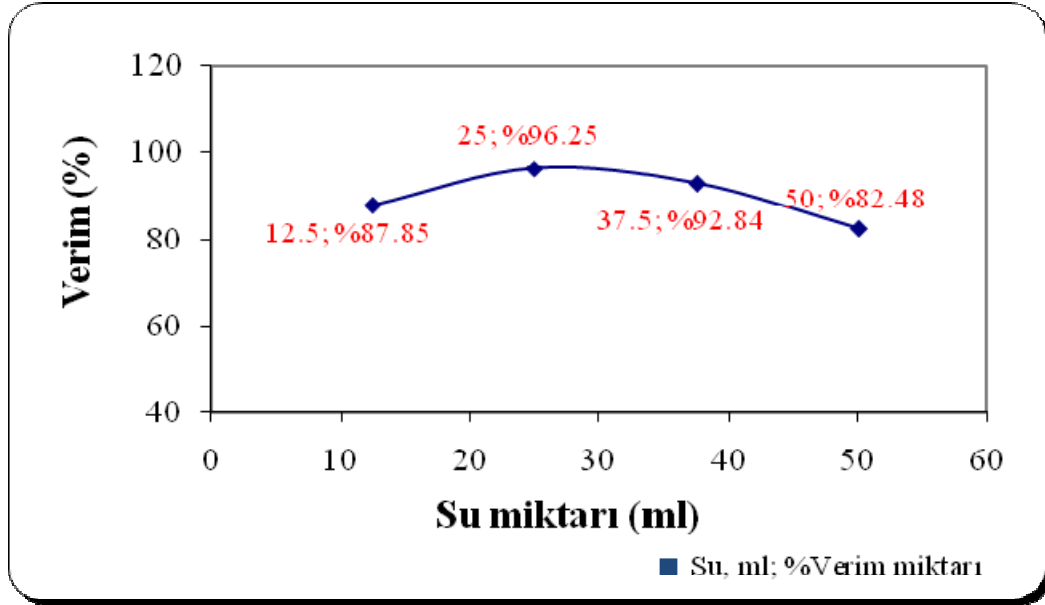
Reaksiyondaki su miktarının temel amacı Borik Asidin suda çözünerek ZnO ile reaksiyona katılmasıdır. Reaksiyon su miktarının, reaksiyon üzerine etkisinde; Borik Asit çözünürlüğünün dengede olduğu nokta belirlenmeye çalışılmıştır. Deney süresince, diğer belirlenen optimum parametrelerle birlikte 4 noktada; 12.5, 25, 37.5, 50 ml reaksiyon su etkisi incelenmiş ve verim sonuçları incelenmiştir.

Deney koşulları  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ C$  sıcaklıktaki 12.5 ml noktasında reaksiyona katılan Borik Asit doygun çözelti halindedir. Bu noktada sentezlenen Çinko Boratın reaksiyon verimi % 87.85'dir. Ayrıca bu noktanın XRD analizi  $0-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Şekil Ek 4.17'da XRD analizinin grafiği verilmiştir.

Aynı deney koşullarında ( $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ C$ ), 37.5 ml su ile gerçekleşen reaksiyon verimi ortalama % 92.84'dür. Bu noktada sentezlenen Çinko Borat yapısı Şekil Ek 4.18'de verilen XRD analizi sonucu incelenmiştir. XRD analizi,  $0-80^\circ$

aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir ve X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde  $\text{CuK}\alpha$  tütünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre reaksiyon su miktarı 25 ml olan noktada, Çinko Borat verimi en fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Şekil 7.17'da görölmektedir.



Şekil 7.17 Reaksiyon su miktarının çinko borat (boraks dekahidrattan sentezlenen) verimi üzerine etkisi

(Deney koşulları:  $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{ZnO}=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ\text{C}$ )

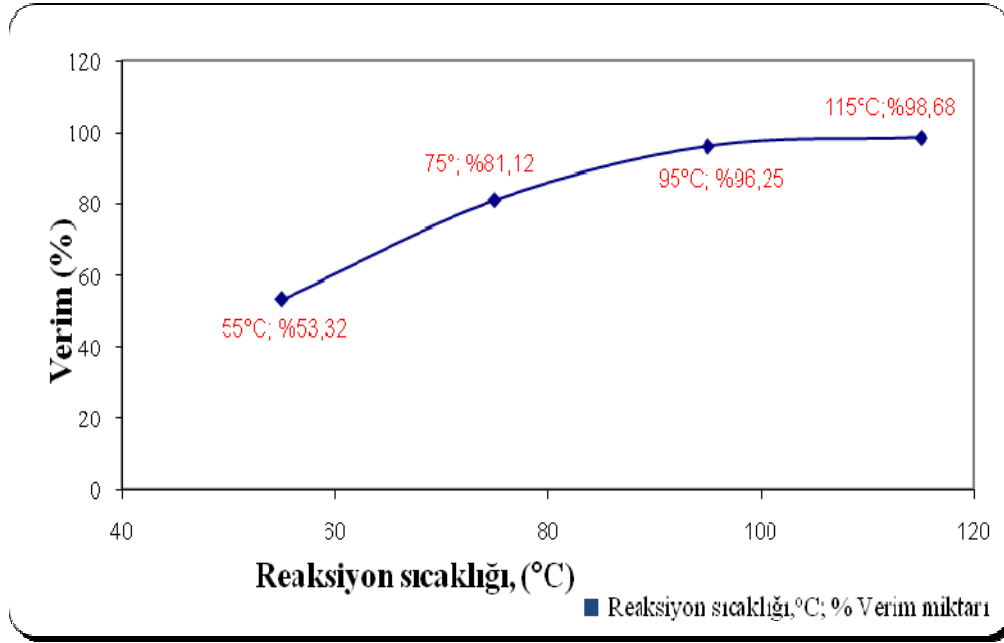
#### 7.2.2.5 Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi

Bu tez çalışmasında,  $95^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı referans alınarak, ayrıca reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi (deney koşulları:  $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{ZnO}=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı) incelenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için; Borik Asitin çözünme sıcaklığı göz önünde tutulmuş ve çalışmalara  $55^\circ\text{C}$  ile başlanmıştır.  $55^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında, reaksiyon veriminin % 53.32 olduğu görölmüştür. Reaksiyon verimini arttırmak için, reaksiyon sıcaklığı  $75^\circ\text{C}$ ,  $95^\circ\text{C}$ ,  $115^\circ\text{C}$  olarak alınmış ve bu noktadaki verim değerleri incelenmiştir.

Elde edilen bu noktalardan, tez çalışmasında referans alınan  $95^\circ\text{C}$ 'nin optimum koşulları sağladığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktörde, su kaybı önlenmiş ve sıcaklıklar hassas olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.18’de reaksiyon sıcaklık parametresinin Çinko Borat reaksiyon veriminin değişimi verilmiştir. Bu grafiğe göre 95°C reaksiyon sıcaklığının optimum nokta olduğu görülmektedir.

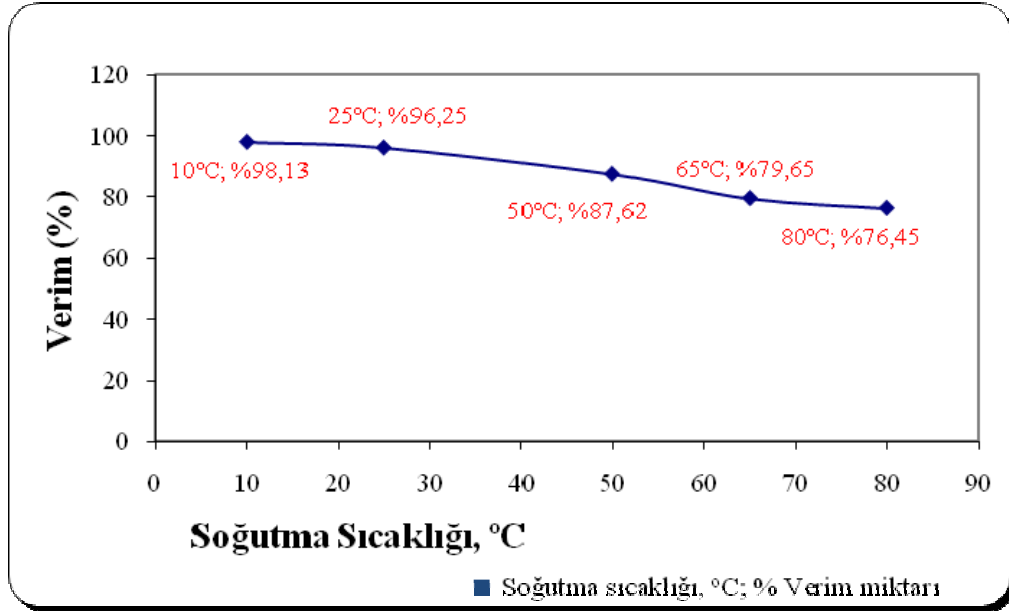


Şekil 7.18 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat (boraks dekahidrattan sentezlenen) verimi üzerine etkisi

(Deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı)

Reaksiyonun sıcaklık parametresi ile ilgili olarak, bu çalışmada ele alınan diğer bir konu ise; reaksiyonun soğutma sıcaklığı ile ilgilidir. Bu çalışma, reaksiyonun 95°C’de sonlandırıldığında, reaksiyon sonucu elde edilen sulu ürünün optimum süzme sıcaklığını bulmak için yapılmıştır.

Soğutma sıcaklıkları 10°C, 25°C, 50°C, 65°C, 80°C noktalarda alınmış ve soğutma sıcaklıklarının her bir noktası için deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı ve 25 ml su şeklinde alınmıştır. Bu her bir soğutma sıcaklığı için ayrı ayrı reaksiyon verimleri hesaplanmıştır. Sıcaklık azatlıkça Çinko Borat verimi artış göstermiştir. Bu sonuçlar, deney verilerinden elde edilen Şekil 7.19’de görülmektedir.



Şekil 7.19 Reaksiyon sıcaklığının çinko borat (boraks dekahidrattan sentezlenen) verimi üzerine etkisi

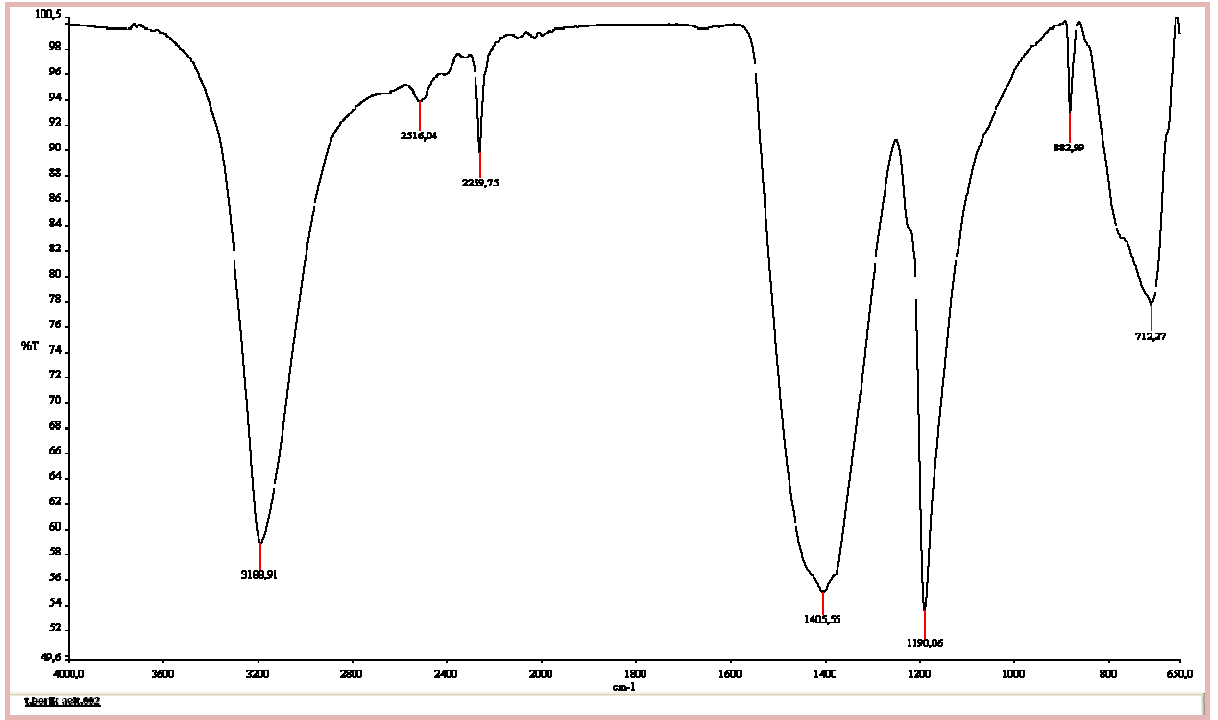
(Deney koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su)

### 7.3 Karakterizasyon

#### 7.3.1 Üleksitten ve boraks dekahidrattan elde edilen borik asitin karakterizasyonu

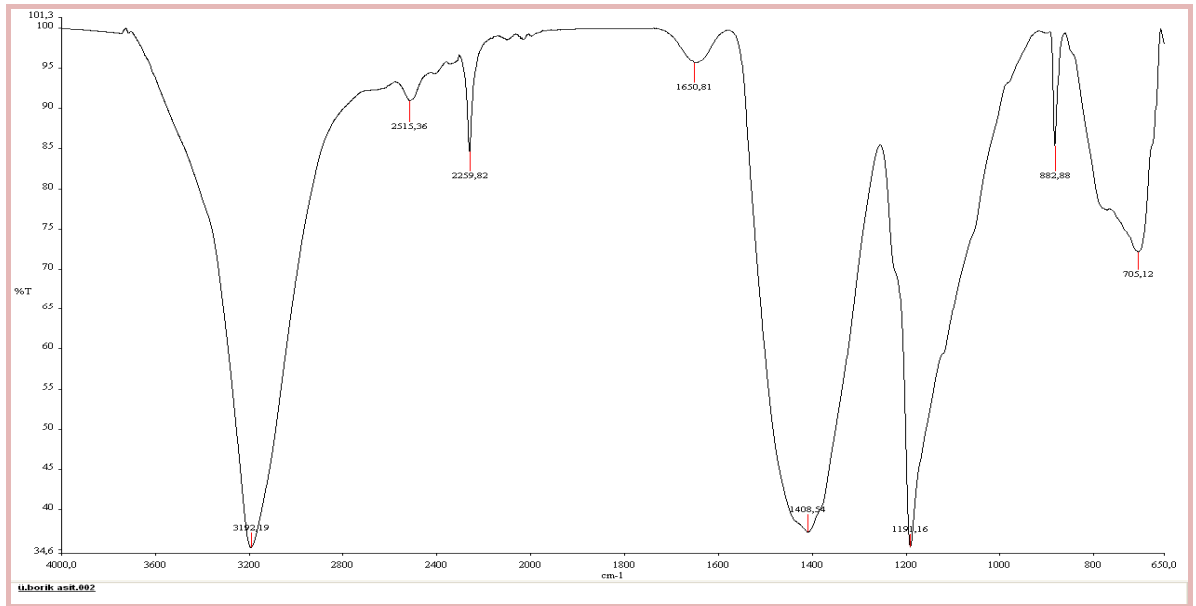
Borik Asitteki kimyasal bağları karakterize etmek için FT-IR Perkin Elmer Spektroskopisi Spectrum One kullanılmıştır. Analizden önce kristal yüzey her bir analiz için temizlenmiş ve referans değer her bir analiz için doğrulanmıştır. Analizi yapılacak her bir katı malzeme, ATR Genel kristal yüzeyindeki küçük kristal alan üzerine yerleştirilmiştir. Kristal yüzey üzerine baskı uygulanması yöntemiyle kuvvet uygulandıktan sonra FT-IR spektroskopisi oluşturulmuştur. Analizi yapılan her bir numune için FT-IR spektroskopisi,  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  bantları arasında oluşturulmuştur.

Bu çalışmada, Boraks Dekahidrattan ve Üleksitten üretilen Borik Asitin kimyasal bağlarını karakterize etmek için; Eti Maden İşletmeleri'nden alınan standart Borik Asit ( $H_3BO_3$ ) (safılık: %99.9) FT-IR spektroskopisi ve XRD analizi ile karakterizasyonu yapılarak karşılaştırılmıştır.



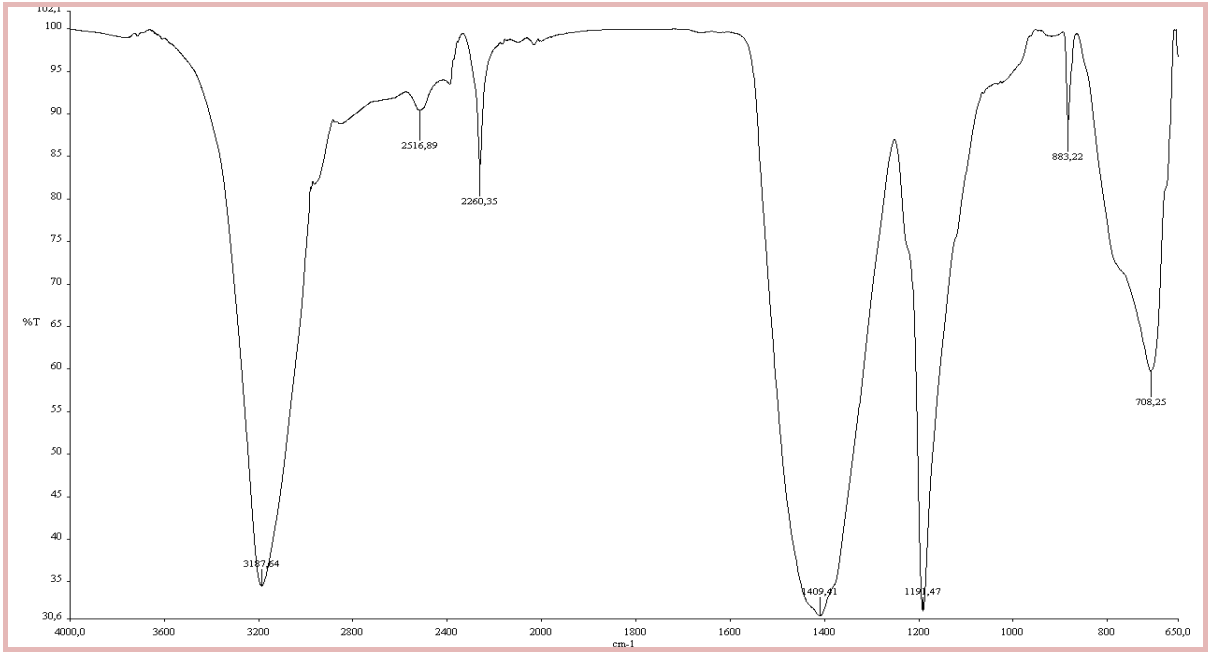
Şekil 7.20 Standart borik asidin FT-IR spektroskopisi

Şekil 7.20’ de Eti Maden İşletmeleri’nden alınan standart Borik Asit ( $H_3BO_3$ ) (saflık: %99.9) FT-IR spektroskopisi görülmektedir.



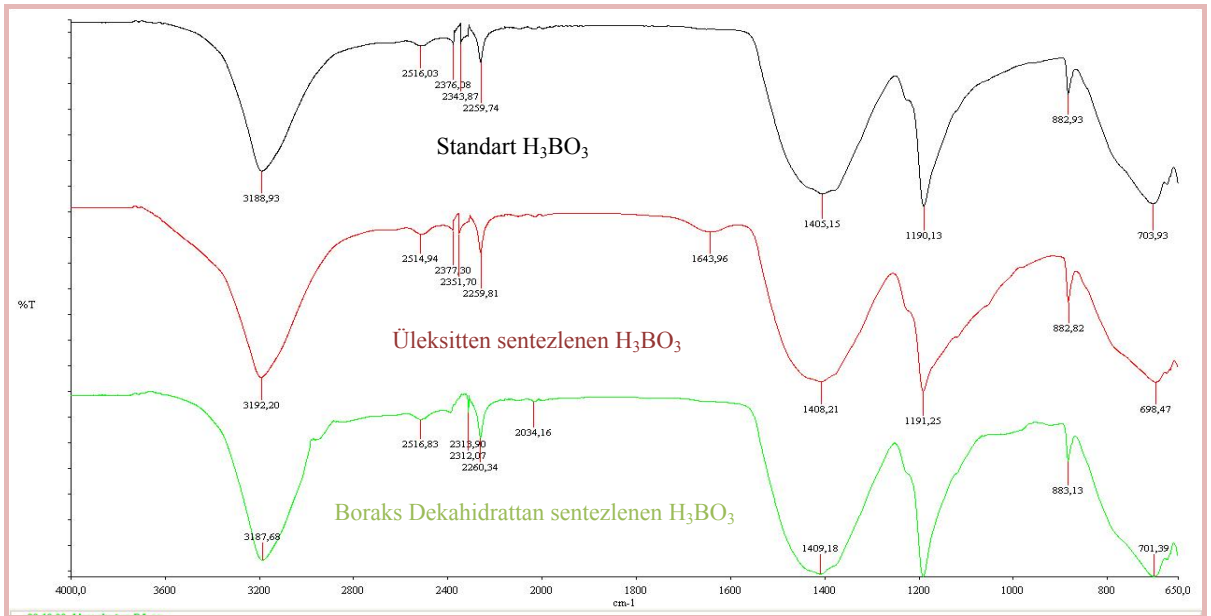
Şekil 7.21 Üleksitten üretilen optimum koşullardaki borik asidin FT-IR spektroskopisi

Şekil 7.21’de Üleksitten optimum deney koşullarında (Deney koşulları: Üleksit:su=5:1, 3 ml  $H_2SO_4$ , 4 saat, aşısız) sentezlenen Borik Asitin FT-IR spektroskopisi görülmektedir.



Şekil 7.22 Boraks dekahidrattan sentezlenen optimum koşullardaki borik asidin FT-IR spektroskopisi

Şekil 7.22’de Boraks Dekahidrattan optimum deney koşullarında (Deney koşulları: Boraks Dekahidrat:su=1:2, 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 saat, aşısız) sentezlenen Borik Asidin FT-IR spektroskopisi görülmektedir.



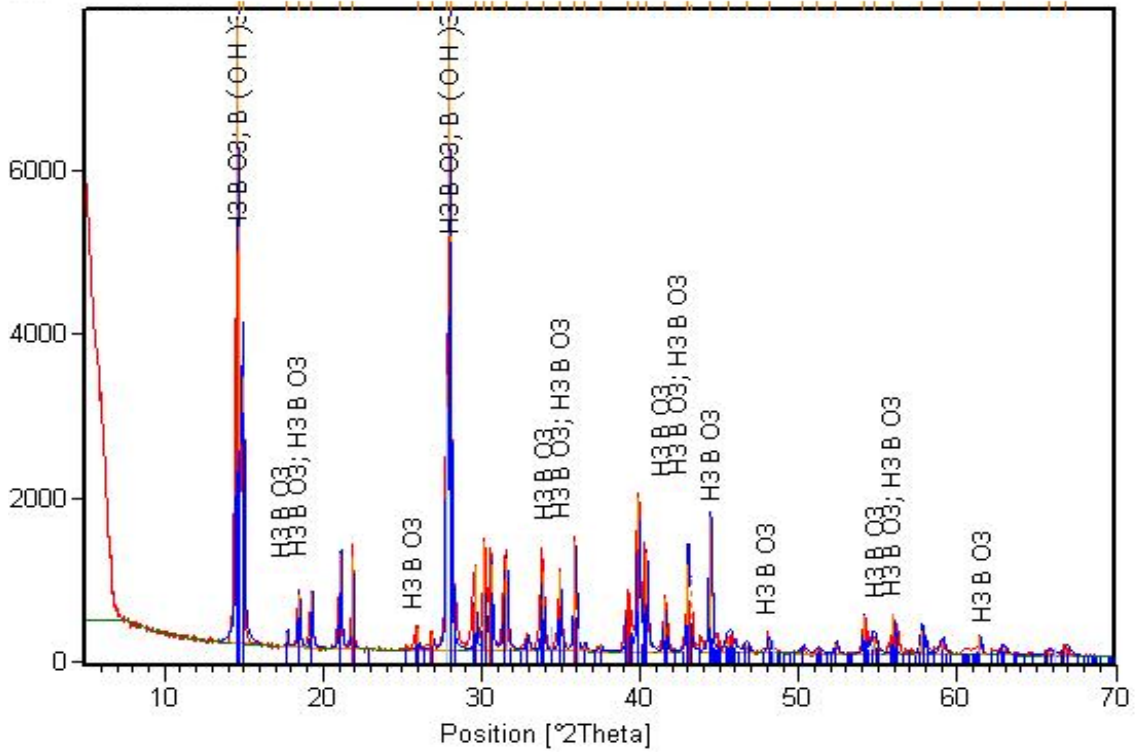
Şekil 7.23 Optimum koşullardaki üleksitten ve boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile standart borik asit paralel olarak FT-IR spektroskopisi

Şekil 7.23’de FT-IR spektroskopi analizleri yapılan optimum koşullardaki Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan sentezlenen Borik Asidin, Eti Maden İşletmeleri’nden alınan standart Borik Asit ile paralel olarak kıyaslaması görülmektedir.

Çizelge 7.1 Standart borik asit ile üleksitten ve boraks dekahidrat bazlı optimum koşullarda üretilen borik asitin FT-IR verilerinin kıyaslanması

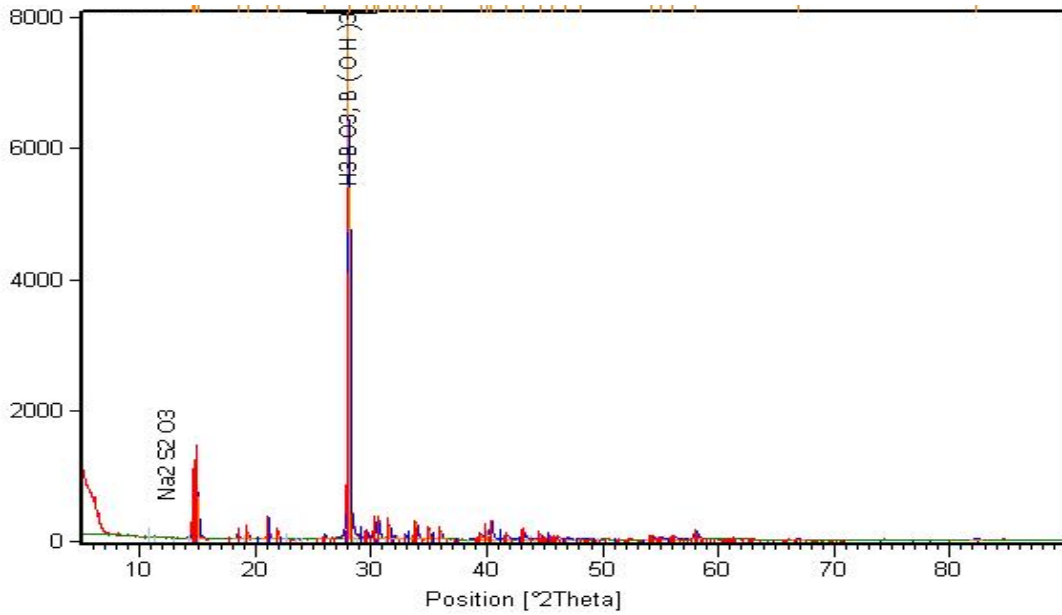
Standart Borik Asit	Üleksitten üretilen Borik Asit	Borakstan üretilen Borik Asit
O-H Gerilim bağları=3188.91 $\text{cm}^{-1}$	O-H Gerilim bağları 3192.19 $\text{cm}^{-1}$	O-H Gerilim bağları=3187.64 $\text{cm}^{-1}$
$\text{BO}_2$ 'deki asimetrik B-O gerilim bantları=2259.75 ve 2516.04 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_2$ 'deki asimetrik B-O gerilim bantları=2259.82 $\text{cm}^{-1}$ , 2515.36 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_2$ 'deki asimetrik B-O gerilim bantları=2260.35 $\text{cm}^{-1}$ ve 2516.89 $\text{cm}^{-1}$
$\text{BO}_3$ 'deki asimetrik B-O gerilim bantları=1405.55 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_3$ 'deki asimetrik B-O gerilim bantları=1408.54 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_3$ 'deki asimetrik B-O gerilim bantları= 1409.41 $\text{cm}^{-1}$
OH bağlarının yerleşimi=1190.06 $\text{cm}^{-1}$	OH bağlarının yerleşimi=1191.16 $\text{cm}^{-1}$	OH bağlarının yerleşimi= 1191.47 $\text{cm}^{-1}$
$\text{BO}_4$ 'deki asimetrik B-O gerilim bağları=882.99 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_4$ 'deki asimetrik B-O gerilim bağları=882.88 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_4$ 'deki asimetrik B-O gerilim bağları= 883.22 $\text{cm}^{-1}$
$\text{BO}_4$ 'deki B-O simetrik gerilme bandı=712.27 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_4$ 'deki B-O simetrik gerilme bandı=705.12 $\text{cm}^{-1}$	$\text{BO}_4$ 'deki B-O simetrik gerilme bandı=708.25 $\text{cm}^{-1}$

Şekil 7.20'deki standart Borik Asit ile Şekil 7.21'deki Üleksitten sentzlenen ve Şekil 7.22'deki Boraks Dekahidrattan sentezlenen optimum koşullardaki Borik Asidin FT-IR spektroskopisi sonuçlarına göre oluşturulan Çizelge 7.1'deki tablodan görüleceği gibi standart Borik Asit ile karşılaştırılan sentez Borik Asit bağ yapıları birbirine paralellik göstermiştir. Üleksitten üretilen Borik Asit yapısında, 1650.81  $\text{cm}^{-1}$  bandında serbest su bağları tespit edilmiştir. Bu sonuç ile Üleksitten sentezlenen Borik Asitin %  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranının düşük olduğu açıkça görülmektedir.

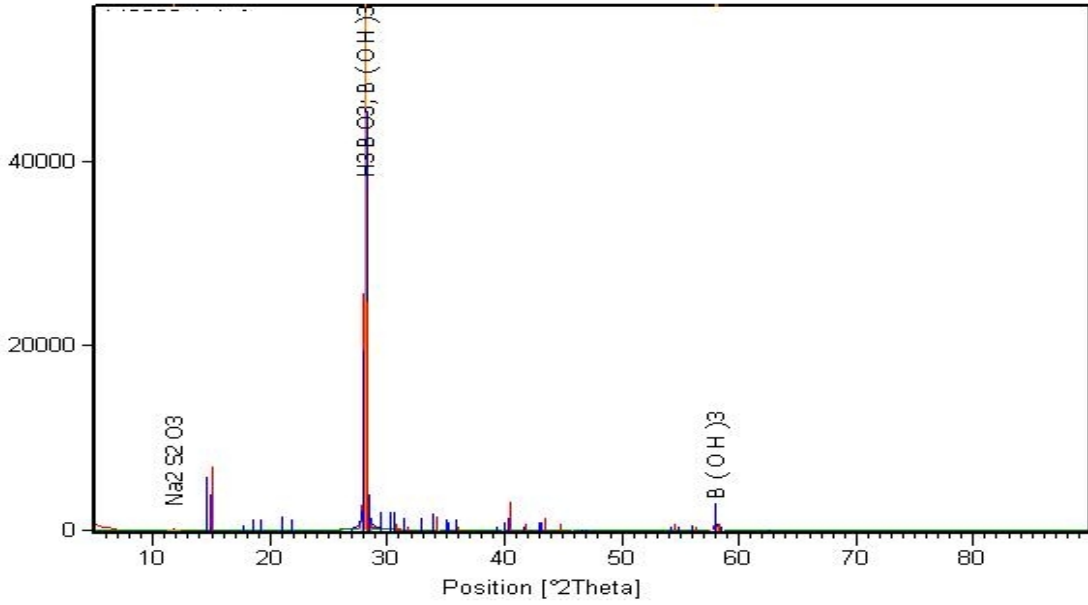


Şekil 7.24 Standart borik asitin XRD analizi

Şekil 7.24’de Standart Borik Asitin XRD analiz grafiğine göre; standart Borik Asidin özellikleri 0-70° aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. X-Işınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD diyagramına göre Boraks Dekahidratın % 100’lük pikinin yaklaşık olarak 14.62° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir.



Şekil 7.25 Boraks dekahidrat bazlı optimum noktadaki borik asidin XRD analizi



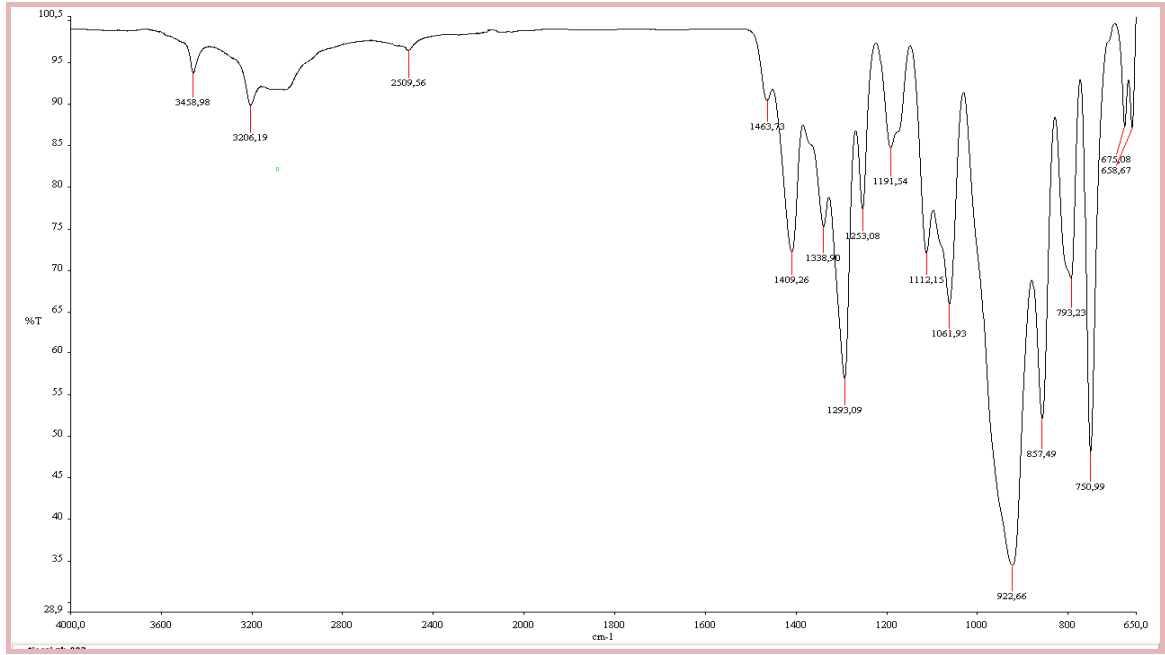
Şekil 7.26 Üleksit bazlı optimum noktadaki borik asidin XRD analizi

Bu çalışmada Şekil 7.25’de ve Şekil 7.26’da görüldüğü gibi; Boraks Dekahidrattan ve Üleksitten optimum noktalarda sentezlenen Borik Asit 0- 80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen XRD analiziyle incelenmiştir. X-Işınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’ Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. XRD diyagramına göre % 100’lük pikinin yaklaşık olarak Boraks Dekahidrattan üretilen Borik Asit=28.0808°, Üleksitten üretilen Borik Asit=28.3122° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir.

### 7.3.2 Çinko borat karakterizasyonu

Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan sentezlenen Çinko Boratın kimyasal bağları karakterize etmek için FT-IR Perkin Elmer Spektroskopisi kullanılmıştır. Çinko Borat örneklerini FT-IR spektroskopisine hazırlamak için KBr disk metodu kullanılmıştır. Yaklaşık 4 mg Çinko Borat örneklerinden alınmış ve 200 mg ağırlığına KBr maddesi ile tamamlanmış agar tavanda iyice karıştırılmış ve 8 ton basınç ile pellet haline getirilmiştir.

Analizden önce kristal yüzey her bir analiz için temizlenmiş ve referans değer her bir analiz için doğrulanmıştır. Analizi yapılacak her bir katı malzeme, ATR Genel kristal yüzeyindeki küçük kristal alan üzerine yerleştirilmiştir. Kristal yüzey üzerine baskı uygulanması yöntemiyle kuvvet uygulandıktan sonra FT-IR spektroskopisi oluşturulmuştur. Analizi yapılan her bir numune için FT-IR spektroskopisi 4000-650  $cm^{-1}$  bantları arasında oluşturulmuştur.



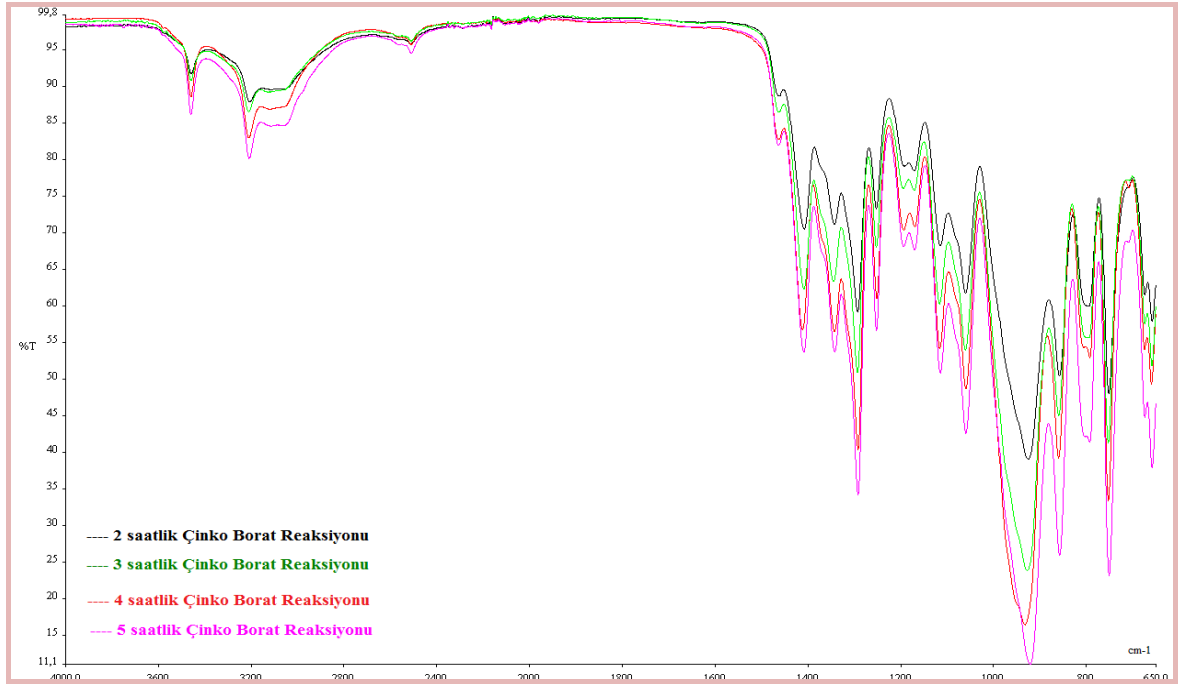
Şekil 7.27 Standart çinko boratın FT-IR spektroskopisi

ZnO.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' in ana pik bandı 3458.98-3209.29 cm<sup>-1</sup> civarlarında Şekil 7.27'de açıkça görülmektedir. 922 ve 1409.26 cm<sup>-1</sup> arasındaki bütün pik bandları Çinko Boratın diğer karakteristik olarak adlandırılan bağlarıdır. Tetrahedral (BO<sub>4</sub>) ve trihedral (BO<sub>3</sub>) borat gruplarının karakteristik pikleri açıkça sırasıyla 1100-800 cm<sup>-1</sup> arasında ve 1458.98–1293.09 cm<sup>-1</sup> bantları arasında açıkça görülmektedir. Trihedral borat gruplarının karakteristik pikleri 857.49–658.67 cm<sup>-1</sup> bölgesinde de gözlenmektedir.

### 7.3.2.1 Üleksitten üretilen çinko borat karakterizasyonu

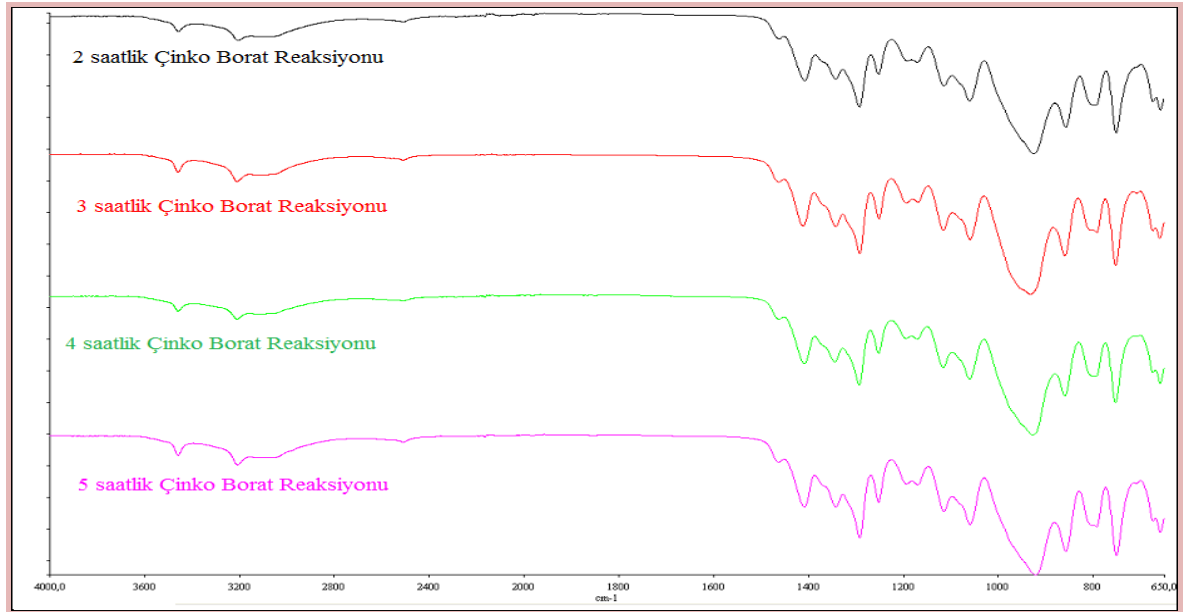
Üleksitten Çinko Borat sentez reaksiyonunda; reaksiyon süresi, aşı miktarı, Borik Asit: çinko oksit reaktan miktarı, reaksiyon su miktarı gibi parametrelerin, reaksiyon verimi üzerine etkisini karakterize etmek için FT-IR ve XRD analizleri yapılmış ve istenilen sonuçlara paralelliği açıklanmıştır.

Reaksiyonlar süreleri 2, 3, 4, 5 saat şeklinde yapılarak, her birinin verim sonucu incelenerek optimum nokta belirlenmiştir. Reaksiyon süresi etkisi, Üleksit kullanılarak yapılan Çinko Borat reaksiyonlarında olduğu gibi; süre arttıkça verim belli bir noktadan sonra sabitlendiği görülmüştür. Şekil 7.28'deki FT-IR Spektroskopisi deney verilerinin karşılaştırma sonuçlarından görüleceği gibi elde edilen sonuçlar birbirine ve referans alınan standart Çinko Boratın karakteristik bağlara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7.28 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyon süresi etkisi FT-IR çakıştırma spektroskopisi

(Optimum noktalardeki deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aş,  $95^\circ C$ )

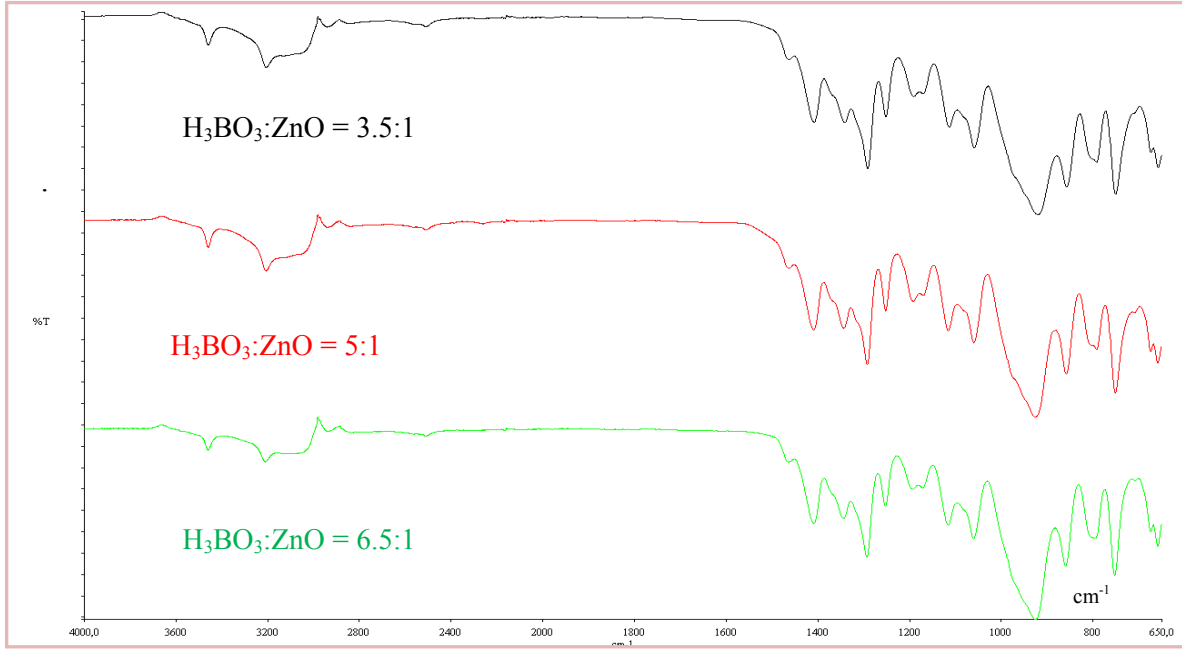


Şekil 7.29 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyon süresi etkisi FT-IR spektroskopisi

(Optimum noktalardeki deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , % 1 aş,  $95^\circ C$ )

Şekil 7.29'de ayrı ayrı incelenen deney verilerinin  $ZnO.B_2O_3$ 'in ana pik bandı  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  civarlarında ve  $900$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bütün pik bantları Çinko

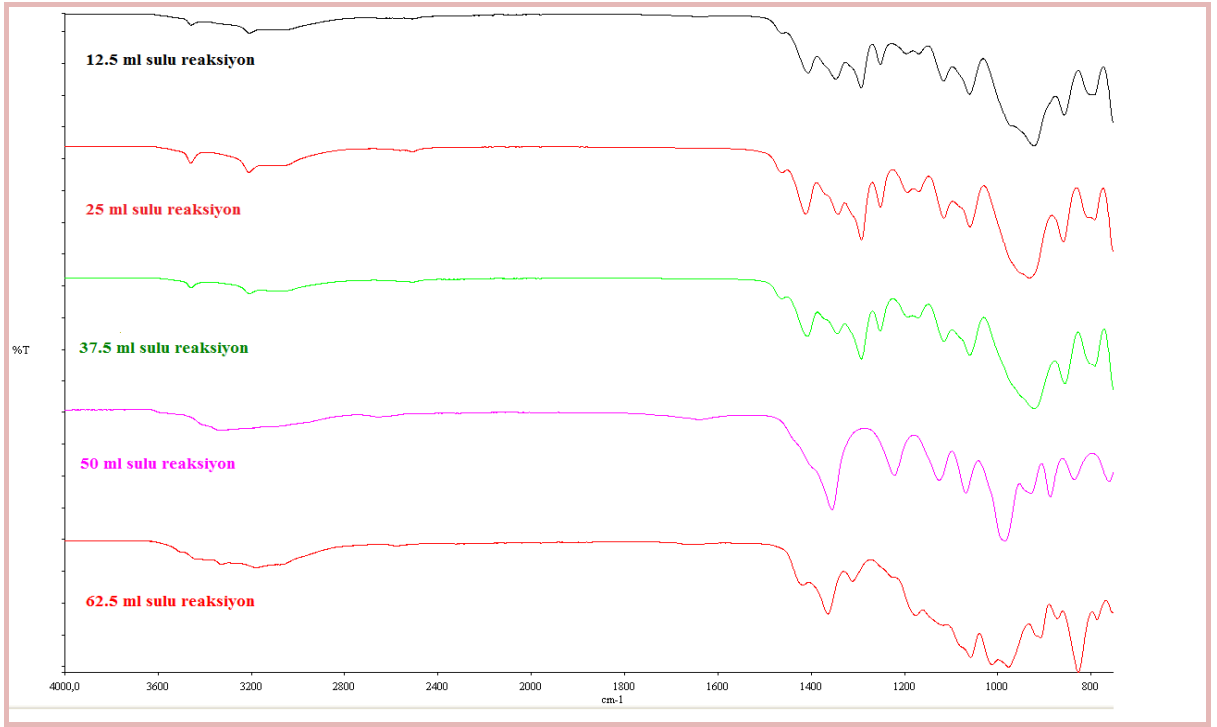
Boratin diğerkarakteristik olarak adlandırılan bağları gibi burada da yapılan çalışmalarda bu karakteristik bağlara rastlanmaktadır



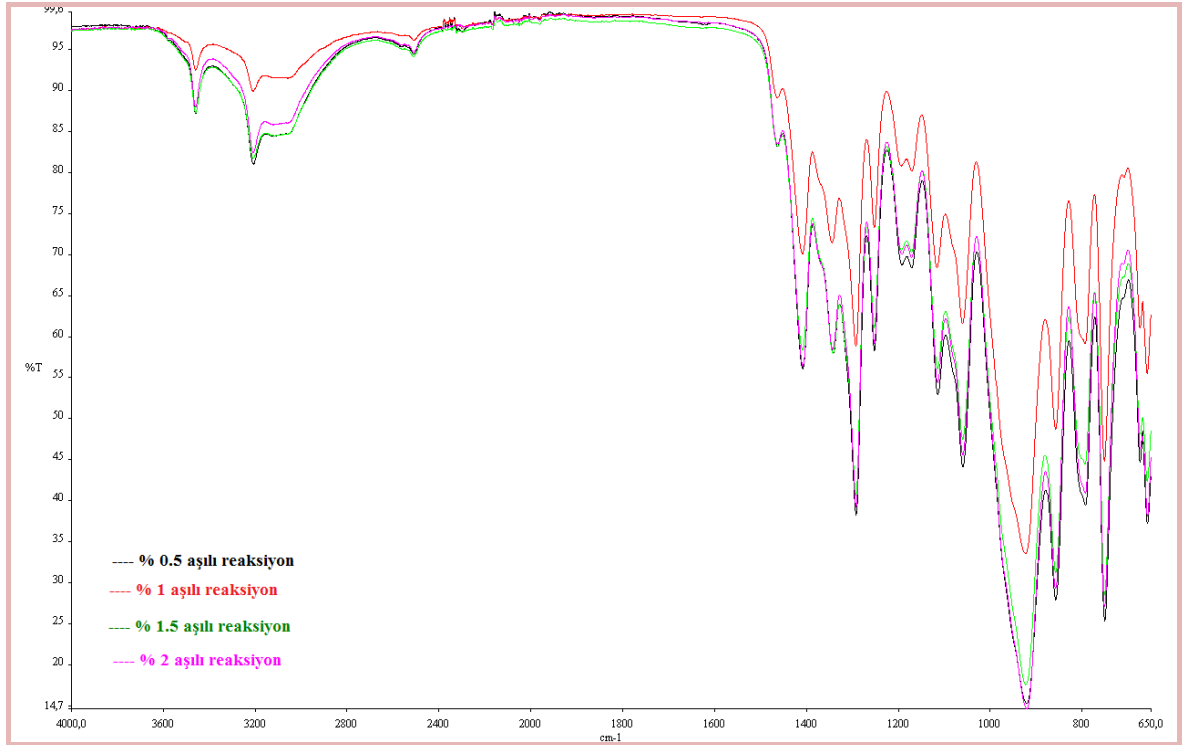
Şekil 7.30 Üleksitten çinko borat reaksiyonuna reaktan etkisi FT-IR spektroskopisi (Optimum noktalaradaki deney koşulları= % 1 aşı, 3 saat, 95°C)

$H_3BO_3:ZnO$  oranları 3.5:1, 5:1, 6.5:1 şeklinde yapılan deney sonuçları FT-IR spektroskopisinde (Şekil 7.30) incelenmiştir. Standart Çinko Boratın FT-IR spektroskopisinde ortaya çıkan bağları ile paralellik gösterdiği açıkça görülmektedir. Burada,  $ZnO.B_2O_3$ 'in karakteristik bağ bantları yaklaşık  $3400\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarlarında görülmüş ve standart Çinko Borata yakın bir yapı göstermiştir. Standart Çinko Boratın FT-IR spektroskopisinden (Şekil 7.27) anlaşıldığı üzere diğerkarakteristik pik bantları  $900\text{ cm}^{-1}$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  arasında sıralanmıştır.

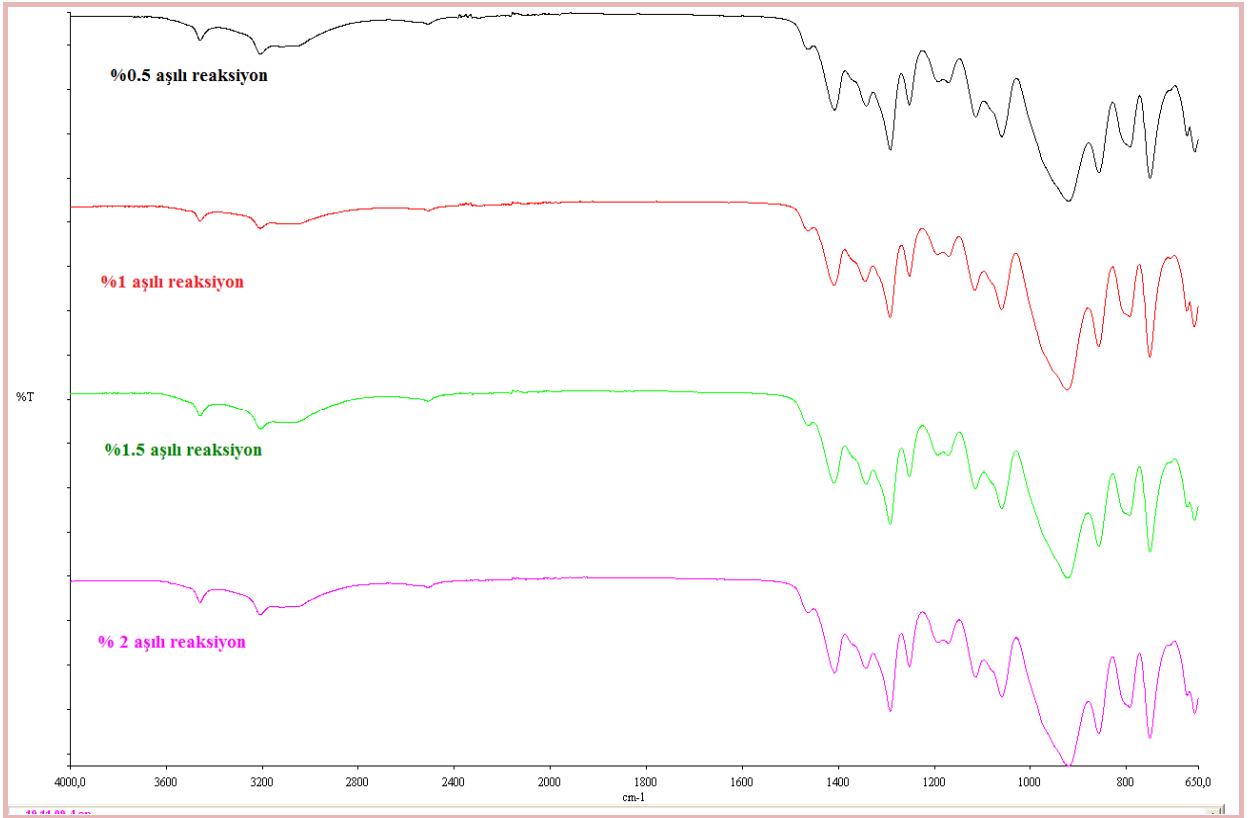
Üleksitten optimum noktalarındaki deney koşullarındaki ( $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aşı, 95°C) Çinko Borat reaksiyonunda, su miktarı belirli noktalarda alınmış ve her bir nokta için reaksiyon verimi açısından sonuçları FT-IR spektroskopisi incelenmiştir. Her bir noktada sentezlenen Çinko Borat FT-IR spektroskopisi Şekil 7.31'de görülmektedir.  $3400\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarlarında olan  $ZnO.B_2O_3$ 'in karakteristik bağ bantlarının reaksiyon su miktarı arttıkça değişiklik gösterdiği görülmüştür. Aynı durum diğerkarakteristik Çinko Borat bağları için de görülmektedir.



Şekil 7.31 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyonuna su etkisi FT-IR spektroskopisi  
(Optimum noktalardaki deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aş,  $95^\circ C$ )



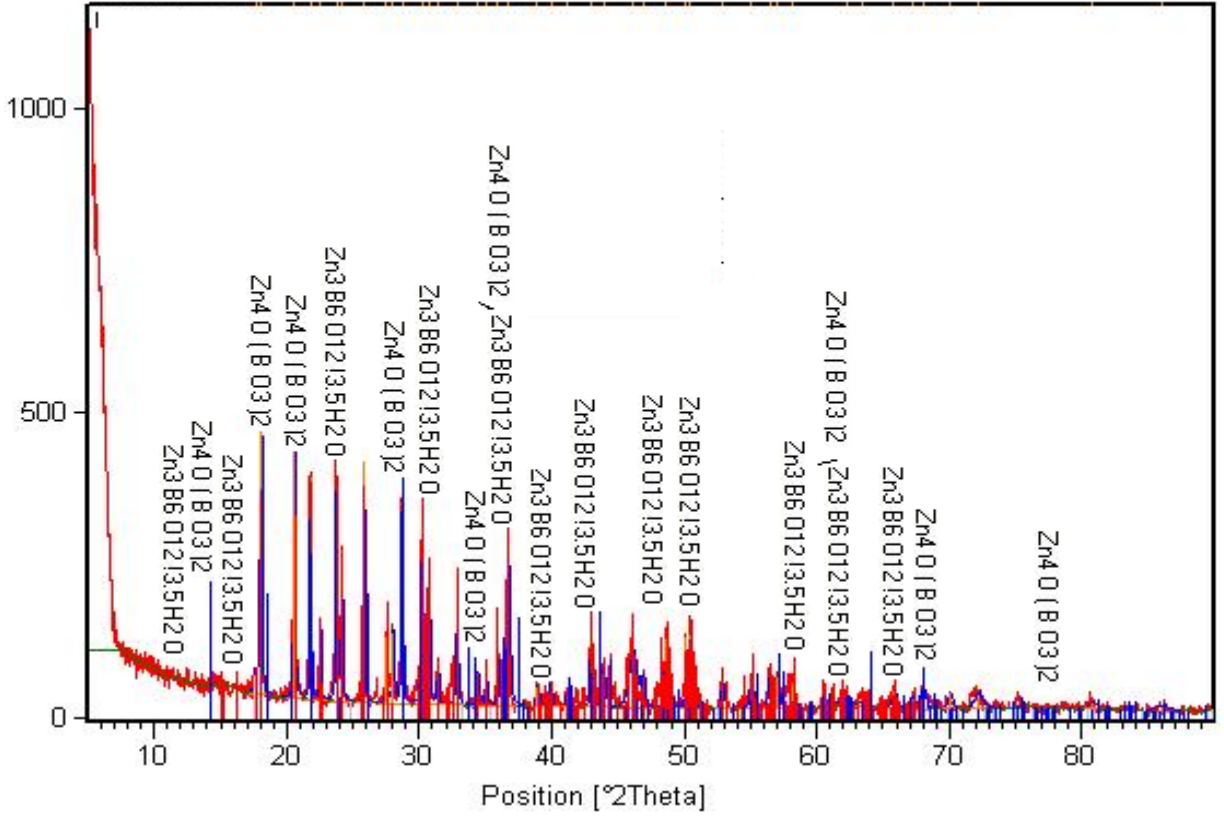
Şekil 7.32 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyonuna aş etkisi FT-IR karşılaştırma spektroskopisi  
(Optimum noktalardaki deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat,  $95^\circ C$ )



Şekil 7.33 Üleksit bazlı çinko borat reaksiyonuna aşı etkisi FT-IR spektroskopisi  
(Optimum koşullarda deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat,  $95^\circ C$ )

Üleksitten optimum noktalardaki deney koşullarındaki ( $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat,  $95^\circ C$ ) Çinko Borat reaksiyonunda,  $H_3BO_3$  miktarı üzerinden % 0.5-2 aralığında standart Çinko Borat aşısı olarak reaksiyona katılmış her bir nokta için reaksiyon verimi açısından sonuçları FT-IR spektroskopisi incelenmiştir.

Çinko Borat verimi üzerine etkilerinin sonuçları Şekil 7.33'de paralel olarak, Şekil 7.32'de ise karşılaştırma şeklinde FT-IR spektroskopisi verilmiştir. Burada,  $ZnO.B_2O_3$ 'ün karakteristik bağ bantları yaklaşık  $3400\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarlarında, ayrıca diğer diğer karakteristik pik bantları  $900\text{ cm}^{-1}$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  arasında sıralandığı görülmüş ve standart Çinko Borata yakın bir yapı göstermiştir. Her alınan aşısı miktarlarının sonucun karakteristik Çinko Borat bağları birbirine paralel şekilde benzer olduğu açıkça görülmektedir.

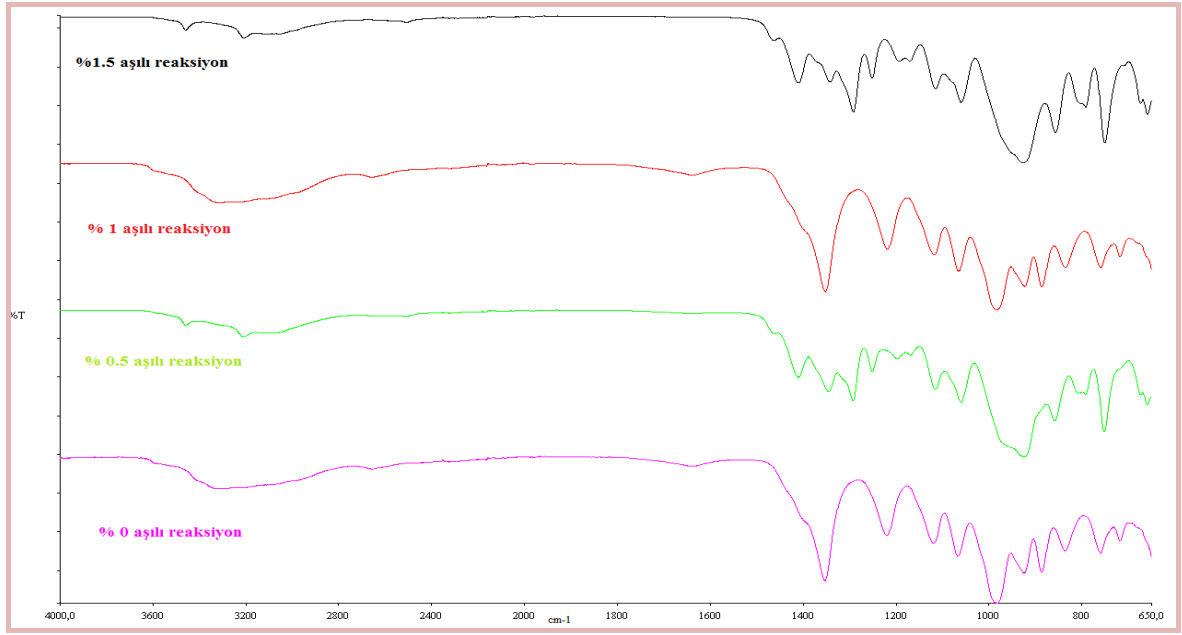


Şekil 7.34 Üleksit bazlı optimum koşullardaki Çinko Borat XRD analizi  
(Optimum noktalarındaki deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 1 aş,  $95^\circ C$ )

$H_3BO_3:ZnO$  oranı 3.5:1, 25 ml su, % 1 aş ve 3 saat reaksiyon süresi ve  $95^\circ C$  sıcaklıktaki optimum koşullarda Üleksitten sentezlenen Çinko Borat,  $0-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen XRD analiziyle incelenmiştir. X-Işınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde  $CuK\alpha$  tüpünde üretildiği Philips Panalytical X' Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir. Şekil 7.34'de verilen XRD diyagramına göre % 100'lük pikinin yaklaşık olarak  $46.1291^\circ$  difraksiyon açısında olduğu görülmektedir.

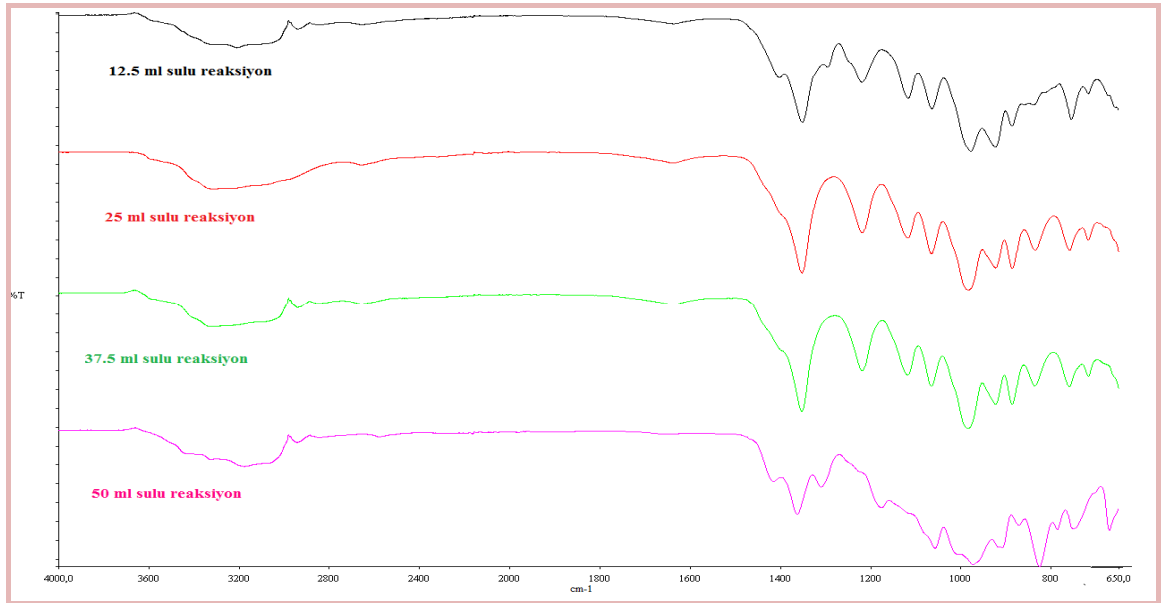
### 7.3.2.2 Boraks dekahidrat ile üretilen çinko borat karakterizasyonu

Burada, Boraks Dekahidrat üretilen Çinko Borat üretiminde optimum noktayı belirleyebilmek için reaksiyon süresi, Borik Asit üzerinden aş, Borik Asit:çinko oksit reaktan miktarı, reaksiyon su etkilerinin deney sonuçları FT-IR ve XRD analizleri yapılmış ve istenilen sonuçlara paralelliği açıklanmıştır.



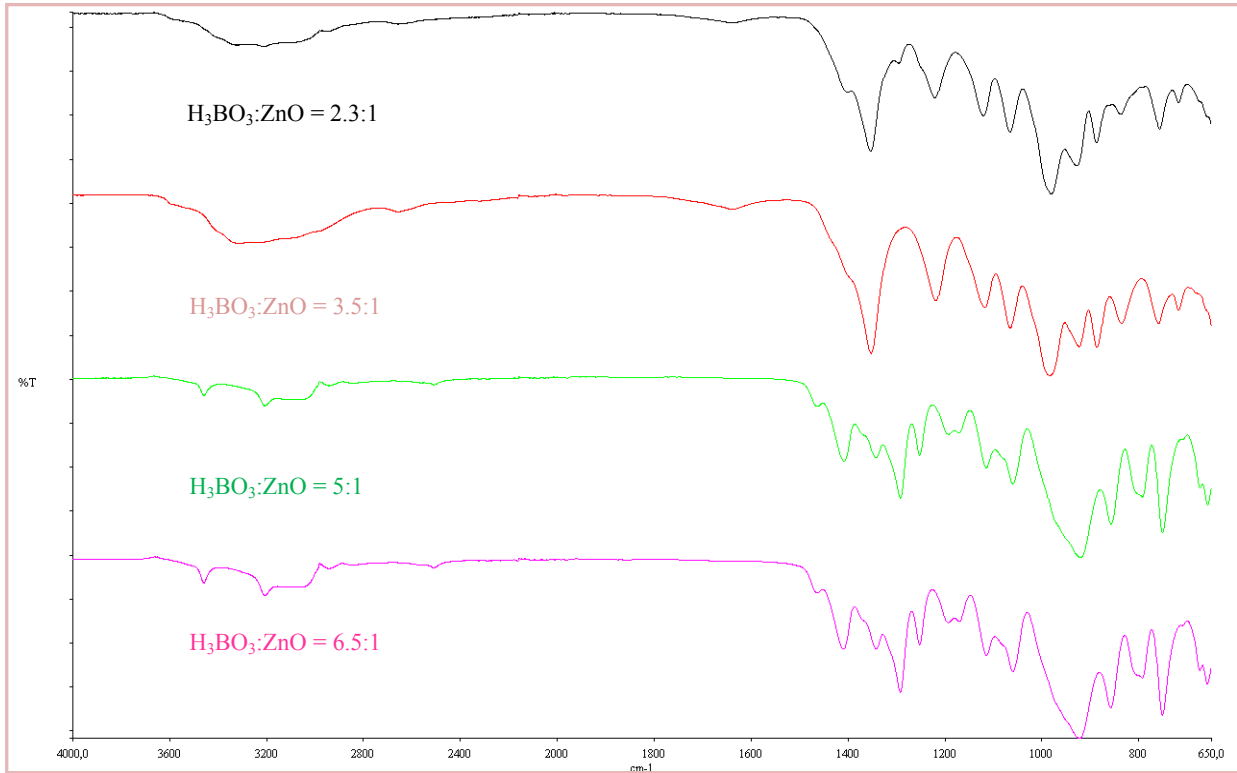
Şekil 7.35 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat reaksiyonuna aşı etkisi FT-IR spektroskopisi  
(Optimum noktalandaki deney koşulları=  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat,  $95^\circ C$ )

$H_3BO_3$  miktarı üzerinden % 0, % 0.5, % 1, % 1.5 kadar standart Çinko Borat aşısı olarak optimum noktalarda reaksiyona katılmış ve Çinko Borat verimi üzerine etkilerinin sonuçları Şekil 7.35’de FT-IR spektroskopisi grafiğinde görülmektedir. Burada  $3500\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarlarında olan  $ZnO \cdot B_2O_3$ ’in karakteristik bağ bantlarının sadece % 1.5 aşılı reaksiyonda bağ yapılarının benzerlik gösterdiği, diğer incelenen aşılı reaksiyonların Üleksitten farklılık gösterdiği açıkça görülmektedir (Baran Acaralı vd., 2009).



Şekil 7.36 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat reaksiyonuna su etkisi FT-IR spektroskopisi  
(Optimum noktalandaki deney koşulları =  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, %0.5 aşısı)

$H_3BO_3:ZnO$  oranı 3.5:1, % 1 aşı ve 3 saat reaksiyon süresi ve  $95^\circ C$  sıcaklıktaki optimum koşullarda Boraks Dekahidrattan Çinko Borat sentez reaksiyonu için su miktarı kademeli olarak azalttırılıp arttırılmış ve reaksiyon verimi açısından sonuçları Şekil 7.36’da verilen FT-IR spektroskopisi görülmektedir. Üleksitten sentezlenen Çinko Borat yapısında olduğu gibi  $3500\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarlarında olan  $ZnO.B_2O_3$ ’in karakteristik bağ bantlarının reaksiyon su miktarı arttıkça değişiklik gösterdiği paralel olarak tespit edilmiştir. Aynı durum diğer yapılan Çinko Borat çalışmalarındaki karakteristik Çinko Borat bağları için de görülmektedir (Eltepe, 2004; Baran Acaralı vd., 2009).



Şekil 7.37 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat reaksiyonu reaktan etkisi FT-IR spektroskopisi (Optimum noktalarındaki deney koşulları = 25 ml su, 3 saat, % 0.5 aşı)

$H_3BO_3:ZnO$  oranları 2.3:1, 3.5:1, 5:1, 6.5:1 şeklinde yapılan deneylerin sonuçları FT-IR spektroskopisinde incelenmiştir. Şekil 7.37’de görüldüğü üzere Çinko Boratın FT-IR spektroskopisinde ortaya çıkan bağları açıkça görülmektedir.  $ZnO.B_2O_3$ ’in karakteristik bağ bantları yaklaşık  $3500\text{ cm}^{-1}$  ve  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarlarında bulunmuş ve  $H_3BO_3:ZnO$  oranları 2.3:1, 3.5:1 ile gerçekleşen deneylerin bağ yapıları Üleksit minerali ile yapılan deneylere göre sapma göstermiştir. Diğer  $H_3BO_3:ZnO$  oranları 5:1, 6.5:1 ile yapılan deneylerin FT-IR analizleri standart Çinko Borata yakın bir yapı göstermiştir ve diğer karakteristik pik bantları  $900$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  arasında sıralanmıştır.



Çizelge 7.2 Standart çinko borat  $B_2O_3$ -ZnO- $H_2O$  miktarları (Eltepe, 2004)

Madde	% minimum madde miktarı
ZnO	38.45
$B_2O_3$	47.05
$H_2O$	14.5

Çizelge 7.3 Üleksit bazlı çinko borat üretimi için deney koşulları

Deney No	Deney koşulları
1	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 1 aşısı, 12.5 ml su
2	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 1 aşısı, 37.5 ml su
3	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 1 aşısı, 50 ml su
4	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 1 aşısı, 62.5 ml su
5	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 2 aşısı, 25 ml su
6	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su
7	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 1 aşısı, 25 ml su
8	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 3 saat, % 1.5 aşısı, 25 ml su
9	$H_3BO_3$ :ZnO= 8:1, 3 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su
10	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 2 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su
11	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 4 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su
12	$H_3BO_3$ :ZnO= 3.5:1, 5 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su
13	$H_3BO_3$ :ZnO= 5:1, 3 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su
14	$H_3BO_3$ :ZnO= 6.5:1, 3 saat, % 0.5 aşısı, 25 ml su

Çizelge 7.4 Üleksit bazlı çinko borat numunelerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-H<sub>2</sub>O miktarları

Deney No	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZnO (%)	H <sub>2</sub> O (%)	Formül
1	45.05	45.39	9.56	2.6ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2.5H <sub>2</sub> O
2	47.28	42.64	10.08	2.3ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2.5H <sub>2</sub> O
3	41.18	37.86	20.96	2.3ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5.9H <sub>2</sub> O
4	31.17	41.98	26.85	3.5ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O
5	45.71	33.69	20.60	1.9ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5.2H <sub>2</sub> O
6	36.70	37.84	25.46	2.7ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O
7	41.66	37.82	20.52	2.3ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O
8	47.11	29.79	23.10	1.6ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5.7H <sub>2</sub> O
9	41.39	32.49	26.12	2ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7.3H <sub>2</sub> O
10	38.97	32.31	28.72	2ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .8.6H <sub>2</sub> O
11	45.04	31.99	22.97	1.8ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5.9H <sub>2</sub> O
12	39.41	29.67	30.92	1.9ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .9.1H <sub>2</sub> O
13	44.44	29.62	25.94	1.7ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6.8H <sub>2</sub> O
14	48.69	26.88	24.43	1.4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5.8H <sub>2</sub> O

Teorik olarak Çizelge 7.2'deki Standart Çinko Borat yapısını referans aldığımızda ve yapısındaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ZnO ile kıyasladığımızda tespit edilen analiz sonucunda; ZnO (%) miktarı % 40.5'den ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) miktarı % 45'den büyük olanlar standart Çinko Borat yapısı ile paralellik göstermektedir. Çizelge 7.4'deki sonuçlar için, Deney No. 1. ve 2. olan analiz sonuçları, yapıya en uygun olarak paralellik göstermektedir.

### 7.3.3.2 Boraks dekahidrattan elde edilen çinko borat numunelerinin $B_2O_3-ZnO-H_2O$ Miktarları

%  $B_2O_3$  analizi ile yapılan deneyler Çizelge 7.5’de deney koşulları verilen sonucunda elde edilen Çinko Borat yapıları Çizelge 7.6’de verilmiştir.

Çizelge 7.5 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat üretimi için deneyleri koşulları

Deney No	Deney koşulları
1	$H_3BO_3:ZnO= 2.3:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
2	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
3	$H_3BO_3:ZnO= 5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
4	$H_3BO_3:ZnO= 6.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
5	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 2 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
6	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 4 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
7	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 5 saat, % 0.5 aşı, 25 ml su
8	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 12.5 ml su
9	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 37.5 ml su
10	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı, 50 ml su
11	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3 saat, % 0 aşı, 25 ml su
12	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3saat, % 1 aşı, 25 ml su
13	$H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , 3 saat, % 1.5 aşı, 25 ml su

Çizelge 7.6 Boraks dekahidrat bazlı çinko borat numunelerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-H<sub>2</sub>O miktarları

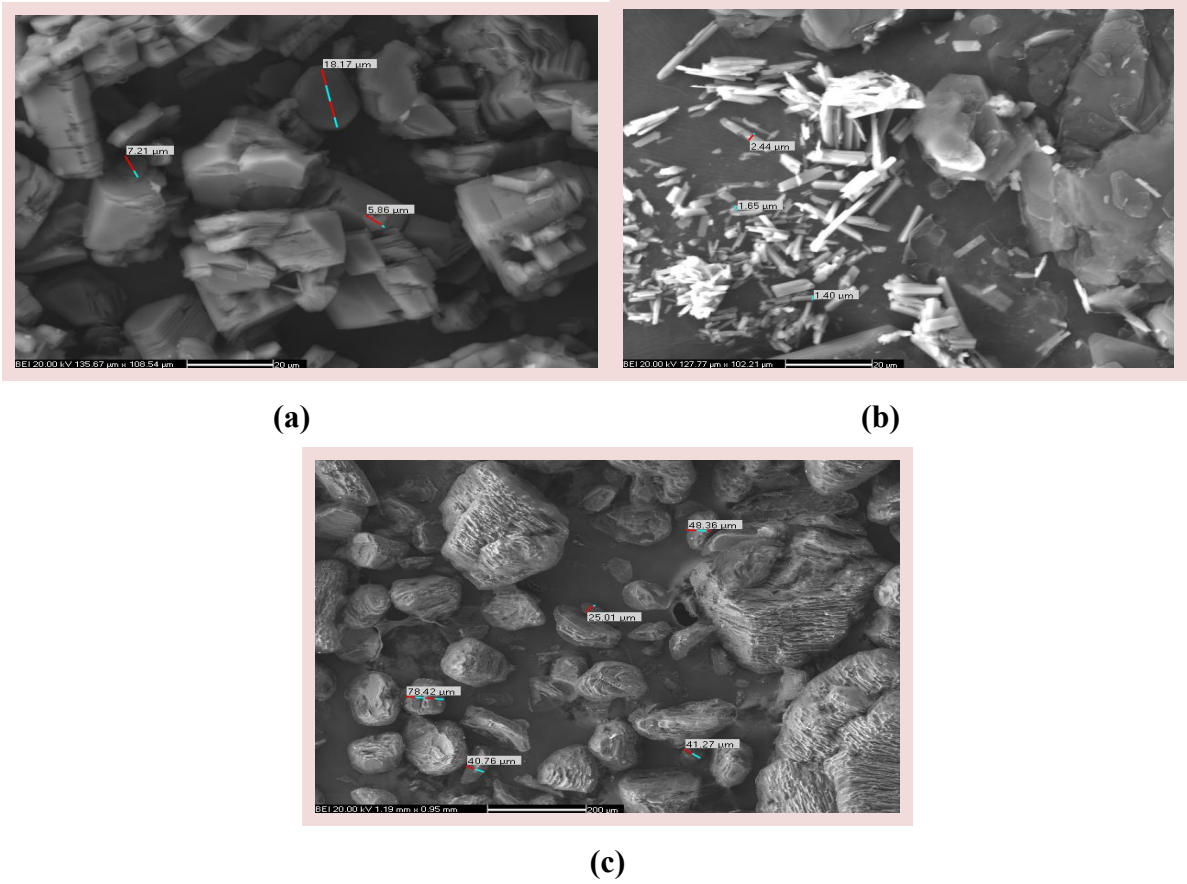
Deney No	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZnO (%)	H <sub>2</sub> O (%)	Formül
1	24.35	37.79	37.86	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O
2	35.88	37.16	26.96	2.7ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .8.7H <sub>2</sub> O
3	44.20	35.06	20.74	2ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5.5H <sub>2</sub> O
4	55.80	30.83	13.37	1.4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2.8H <sub>2</sub> O
5	30.38	41.68	27.94	3.5ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .11H <sub>2</sub> O
6	46.04	33.62	20.34	1.9ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
7	45.49	37.31	17.20	2ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4.4H <sub>2</sub> O
8	39.24	35.07	25.69	2.3ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7.6H <sub>2</sub> O
9	29.36	35.00	35.64	3ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .14H <sub>2</sub> O
10	31.44	37.56	31.00	3ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O
11	32.12	35.06	32.82	2.8ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O
12	46.83	37.56	15.61	2ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3.9H <sub>2</sub> O
13	41.62	33.65	24.73	2ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6.9H <sub>2</sub> O

Teorik olarak Çizelge 7.2'deki Standart Çinko Borat yapısını referans aldığımızda ve onun yapısındaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ile kıyasladığımızda deney sonucu olarak ZnO (%) miktarı % 40.5'den ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) miktarı % 45'den büyük olanlar standart Çinko Borat yapısına yakın çıkmaktadır. Çizelge 7.6'daki sonuçlar için 12. deneyin sonucu yapıya en uygun olarak görülmektedir.

### 7.3.4 SEM analizi

#### 7.3.4.1 Borik asit SEM analizi

Optimum deney koşullarında, Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan sentezlenen Borik Asit ile standart Borik Asit SEM mikro fotoğrafları Şekil 7.39’da verilmiştir.



Şekil 7.39 Üleksitten ve boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile standart borik asit SEM mikro fotoğrafları

**(a)** Boraks dekahidrattan optimum koşullarda sentezlenen borik asit (**x** 1800), **(b)** Üleksitten optimum koşullarda sentezlenen borik asit (**x** 1800), **(c)** Standart borik asit (**x** 1800

Optimum deney koşullarında (Boraks Dekahidrat:Su 1:2, 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 saat) Boraks Dekahidrattan sentezlenen Borik Asitin ortalama partikül boyutu, CAM Scan Apollo 300 SEM cihazı ile 20 kV’da yapılmıştır. Sentezlenen optimum Borik Asitin partikül boyutunun 20 μm’e kadar olduğu bulunmuştur.

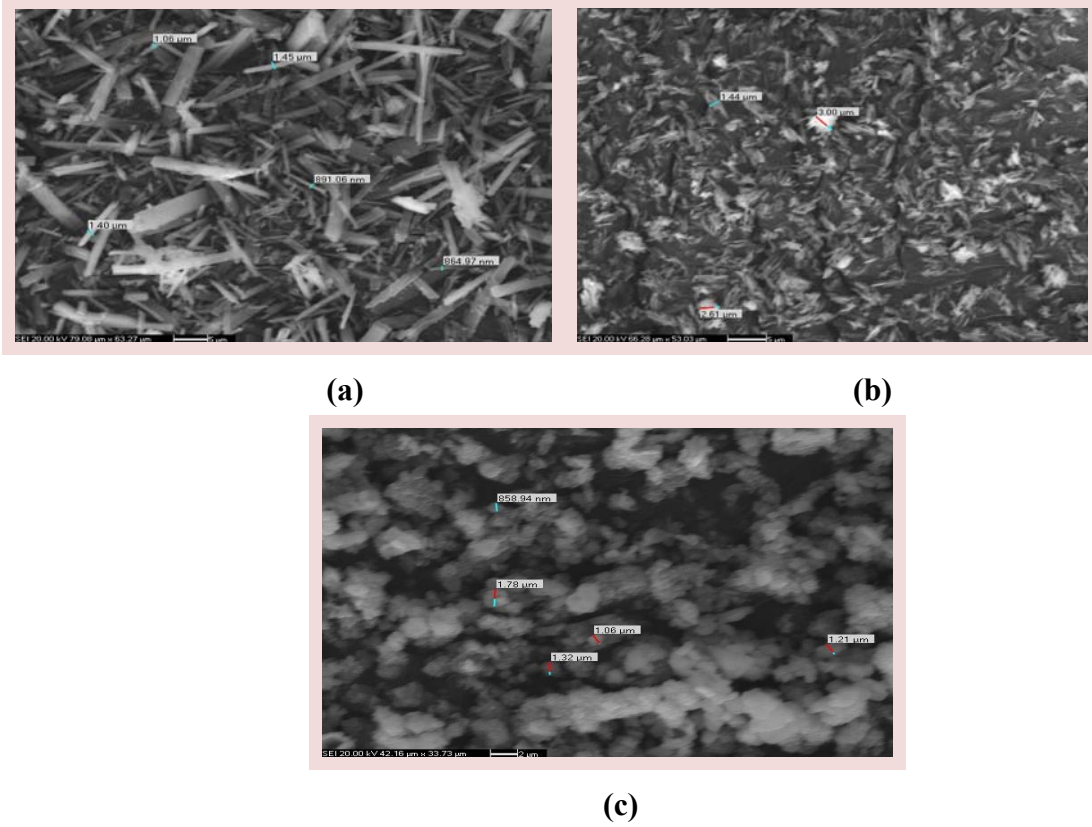
Optimum deney koşullarında (Üleksit:Su 1:5, 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 saat), üleksitten sentezlenen Borik Asitin ortalama partikül boyutu, CAM Scan Apollo 300 SEM cihazı ile 20 kV’da incelenmiştir. Sentezlenen optimum Borik Asitin partikül boyutunun 20 μm’e kadar olduğu bulunmuştur.

Referans alınan standart Borik Asitin partikül boyutu CAM Scan Apollo 300 SEM cihazı ile 20 kV’da incelenmiştir. Standart Borik Asitin partikül boyutunun en fazla 200 μm’ye kadar

olduğu tespit edilmiştir.

### 7.3.4.2 Çinko borat SEM analizi

Optimum deney koşullarında, Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan sentezlenen Çinko Borat ile standart Çinko Borat SEM mikro fotoğrafları Şekil 7.40'da verilmiştir.



Şekil 7.40 Üleksitten ve boraks dekahidrattan sentezlenen çinko borat ile standart çinko borat SEM mikro fotoğrafları

(a) Boraks dekahidrattan optimum koşullarda sentezlenen çinko borat (x) 1800, (b) Üleksitten optimum koşullarda sentezlenen çinko borat (x) 1800, (c) Standart çinko borat (x) 1800

Optimum deney koşullarında ( $H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , % 0.5 aş, 3 saat,  $95^\circ C$ ) Boraks Dekahidrattan sentezlenen Çinko Boratın ortalama partikül boyutu, CAM Scan Apollo 300 SEM cihazı ile 20 kV'da yapılmıştır. Sentezlenen optimum Çinko Boratın partikül boyutunun 1-5  $\mu m$  aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Optimum deney koşullarında ( $H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , % 1 aş, 3 saat,  $95^\circ C$ ), üleksitten sentezlenen Çinko Boratın ortalama partikül boyutu, CAM Scan Apollo 300 SEM cihazı ile 20 kV'da incelenmiştir. Sentezlenen optimum Çinko Boratın partikül boyutunun 1.44-5  $\mu m$ 'e aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Referans alınan standart Çinko Boratın partikül boyutu CAM Scan Apollo 300 SEM cihazı ile 20 kV'da incelenmiştir. Standart Çinko Boratın partikül boyutunun 0.8-2  $\mu m$  aralığında olduğu tespit edilmiştir.

## 8. SONUÇLAR

- Bu tez çalışmasında farklı bor mineraller olarak Üleksit ve tinkalın ticari kullanım hali olan Boraks Dekahidrat kullanılarak başarıyla Çinko Borat sentezlenmiştir. Üleksit ve Boraks Dekahidrat ile gerçekleşen reaksiyonlar, 2-6 saat reaksiyon süresi aralığında, reaksiyondaki  $H_3BO_3$  üzerinden % 0.5-2 aşısı miktarı, 2.3:1-6.5:1  $H_3BO_3:ZnO$  reaktan oranı ve 12-62.5 ml reaksiyon su miktarı aralıklarındaki parametrelerde yürütülmüştür.
- Üleksiten ve Boraks Dekahidrattan Çinko Borat sentezi için, öncelikle Borik Asit sentezi yapılmış ve reaksiyon suyu miktarı, reaksiyon süresi, asit miktarı, kristalizasyonu arttırmak için aşısı miktarı parametreleri incelenerek verimin en fazla olduğu optimum koşullar bulunmuştur. Üleksitten Borik Asit sentez reaksiyonu için optimum koşullar: Üleksit:Su 1:5, 3 ml  $H_2SO_4$ , 4 saat, aşısız; Boraks Dekahidrattan Borik Asit sentez reaksiyonu için optimum koşullar; Boraks Dekahidrat:Su 1:2, 3 ml  $H_2SO_4$ , 3 saat, aşısız olarak bulunmuştur.
- Üleksiten ve Boraks Dekahidrattan Borik Asit reaksiyonunda aşısı olarak  $Na_2SO_4$  aşısı olarak kullanılmış, her iki maddenin reaksiyonunda ortalama olarak % 5 oranda verime artış sağlamıştır.
- Yapılan çalışmalarda, Üleksitten Çinko Borat sentez reaksiyonu için optimum koşullar;  $H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , % 1 aşısı (reaksiyondaki  $H_3BO_3$  miktarı üzerinden), 3 saat reaksiyon zamanı ve  $95^\circ C$  reaksiyon sıcaklığı olarak bulunmuştur. Bu koşullarda en yüksek verim ortalama % 98.13 olarak bulunmuştur.
- Boraks Dekahidrattan Çinko Borat sentez reaksiyonu için optimum koşullar;  $H_3BO_3:ZnO= 3.5:1$ , % 0.5 aşısı (reaksiyondaki  $H_3BO_3$  miktarı üzerinden), 3 saat reaksiyon süresi ve  $95^\circ C$  reaksiyon sıcaklığı olarak bulunmuştur. Bu koşullarda en yüksek verim ortalama % 96.25 olarak bulunmuştur.
- Çinko Borat sentezi için; Üleksit ve Boraks Dekahidrat ile yapılan reaksiyonların aşısı miktarının verim üzerine etkisinde Üleksitten Çinko Borat reaksiyonu için %1, Boraks Dekahidrat reaksiyonu için % 0.5 bulunmuştur. Bu farklılık Boraks Dekahidrattan sentezlenen Borik Asitin %  $B_2O_3$  oranının daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir.
- Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan optimum deney koşullarında sentezlenen Çinko Borat verim değerlerinin her birinin %  $B_2O_3$  oranları standart Çinko Borat ile paralellik göstermiştir.
- Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan optimum deney koşullarında sentezlenen Çinko Borat verim değerlerinin her birinin XRD analizleri, standart Çinko Borat ile kıyaslandığında pik açılarının benzerlik gösterdiği görülmüştür. Üleksitten sentezlenen Çinko Boratın

XRD analiz sonucundaki % 100'lük piki  $46.1291^\circ$ , Boraks Dekahidrattan sentezlenen Çinko Boratın XRD analiz sonucundaki % 100'lük pikinin yaklaşık olarak  $28.6224^\circ$  olduğu tespit edilmiştir. Standart Çinko Boratın XRD analizinde ise yapı pikleri  $5-60^\circ$  arasında belirginlik göstermiştir.

- Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan optimum deney koşullarında sentezlenen Çinko Borat çalışmasının her birinin FT-IR spektroskopisi, standart Çinko Borat ile kıyaslandığında karakteristik pik bantlarının benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Hem Üleksit hem de Boraks Dekahidrat ile gerçekleştirilen Çinko Borat reaksiyonlarında reaksiyon süresinin optimum süre olan 3 saatten sonraki artışı sonucunda sentezlenen ürünün, verim azalmasına rağmen FT-IR spektroskopi analizlerinde Çinko Borat yapısı standart Çinko Borat yapısına benzerlik göstermektedir.
- Üleksitten ve Boraks Dekahidrattan sentezlenen optimum Çinko Boratın partikül boyutunun  $1-5 \mu\text{m}$  aralığında olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi yapılan standart Çinko Boratın partikül boyutu ise  $0.8-2 \mu\text{m}$  arası tespit edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Akgün Kaya, E., (2007), “Karbon Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Kalsine Üleksitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (87) 1-7, Erzurum.
- Arslan, O., Aktaş, Ö. ve Kiraz, N., (2006), Bor Kimyası, Akdeniz Üniversitesi Yayınları, 4, Antalya.
- Ataman, G. ve Baysal, O., (1995), Türkiye’de Yeni Bir Bor Minerali: Kernit ve Oluşumunun Tartışması, Yerbilimleri Bölümü Yayınları, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Baran Acaralı, N., Möröyör Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2009) “The Effect of Process Parameters on Yield for Zinc Borate Production”, 1st Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials (CEAM) Virtual Forum, November 23rd-December 8th, Naples, Italy.
- Bobkova, N.M., ve Khotko, S. A., (2005) “Structure Of Zinc-Borate Low-Melting Glasses Derived From IR Spectroscopy Data”, Journal of Applied Spectroscopy, 72, 6.
- Demir, C., (2006), “Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (54) 11-50, Konya.
- DPT, (2000), Kimya Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu ISBN 975 – 19 – 1187-7.
- Eltepe, H., (2004), “The Development of Zinc Borate Production Process”, Yüksek Lisans Tezi, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Eltepe, H., Balköse, D. ve Ülkü, S., ( 2007), “Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium”, Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 2367-237
- Eti Maden İşletmeleri, (2009), Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü.
- Gülensoy, H., ve Kocakerim, M., (2006), “Üleksit Mineralinin Karbondioksitli Sulardaki Çözünürlüğü” İstanbul Üniversitesi Yayınları, 4, İstanbul.
- Helvacı, C., (2004), “Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası”, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- Hısım, S., (2009), “Bor Minerallerinden Çıkılarak Çeşitli Borik Asit Esterlerinin Sentezlenmesi Ve Yapılarının Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (87) 1-7, Antalya.
- Kılıç, B., (2005), “Borik Asit Üretimi”, Lisans Tezi, YTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, (104) 26-77, İstanbul.
- Mergen, A., Demirhan, M., ve Bilen, M., (2003), “Processing Of Boric Acid From Borax By A Wet Chemical Method” Advanced Powder Technol., (14), 3, 279– 293
- Pişkin, S., (2009a), Termal Analizin Endüstriyel Uygulamaları Ders notları, YTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Piskin, M., (2009b), “Investigation Of Sodium Borohydride Production Process: Ulexite Mineral As A Boron Source” International Journal of Hydrogen Energy 3477 – 4779
- Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. ve Delobel, R., (2007) “Effect Of Zinc Borate On The Thermal Degradation Of Ammonium Polyphosphate”, Thermochemica Acta 456 134–144.
- Schubert David, M., Alam F, Visi Mandana, Z. ve Knobler Carolyn, B., (2003), “Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate,  $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ ”,

Chemistry of Materials., 15, 866-871

Sevim, F., Demir, F., Bilen, M. ve Okur, H., (2006), “Kinetic Analysis Of Thermal Decomposition Of Boric Acid From Thermogravimetric Data”, Korean Journal of Chemical Engineering., 23(5), 736-740.

Shete Aparna, V., Sawant Sudhir, B. ve Pangarkar Vishwas, G., (2004), “Kinetics Of Fluid–Solid Reaction With An Insoluble Product: Zinc Borate By The Reaction Of Boric Acid And Zinc Oxide” Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79:526–532

Shi, X., Xiao, Y., Li M., Yuan, L. ve Sun, J. (2007) “Synthesis Of An Industrially Important Zinc Borate,  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , By a Rheological Phase Reaction Method”, Powder Technology xx (2008)xxx

Tektaş, E. ve Mergen, A., (2003), Çinko Borat Ön Fizibilite Etüdü, Eti Holding A.Ş. Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı

Tian, Y., Yi.He, L., Yu Y., Deng, Y., Zheng, F., Sun, Z. ve Liu Wang, Z., (2008) “In Situ And One-Step Synthesis Of Hydrophobic Zinc Borate Nanoplatelets”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 312 99–103

Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo W., Gang, F., (2008a) “Preparation, Characterization Of Nano-Zinc Borate By A New Method”, Journal of Materials Processing Technology, S0924-0136(08)00710-3,

Ting, C., Jian, D., Cheng, W., Shuo, L., Fan, Y., Gang, F., (2008b) “Synthesis Of A New Netlike Nano Zinc Borate”, Materials Letters 62 2057–2059.

Vural, A., (2006), “Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (87) 1-7, Balıkesir.

Yiğitbaşıoğlu, H., (2006), “Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor”, Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara.

**İNTERNET KAYNAKLAR**

- [1] [www2.itu.edu.tr/~maden/muze/Borlar1.htm](http://www2.itu.edu.tr/~maden/muze/Borlar1.htm) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [2] [http://www.redbor.pl/mineraly/kernit\\_01.jpg](http://www.redbor.pl/mineraly/kernit_01.jpg) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [3] <http://kimya.us/elementler/pandermit-priseit-5.html> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Boracite> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Kernite> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Colemanite> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [5] <http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/hidrobor.html> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [6] <http://www.tirebor.com/bor-madenleri-makale/prof-dr-a-nusret-bulutcu-ozellestirmenin-golgesindeki-borlarimizin-durumu.html> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [7] [http://www.etimaden.gov.tr/tr/0\\_sayfa\\_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4\\_sayfa\\_a\\_1](http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_1) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Boric-acid-3D-balls.png> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [9] [www.nuhpanel.com.tr](http://www.nuhpanel.com.tr) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [10] <http://www.forumnettr.com/forum/full-bor-nedir-nerelerde-kullanilir> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [11] [http://www.daijo.com.tw/image/A01-008\\_1.jpg](http://www.daijo.com.tw/image/A01-008_1.jpg) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [12] [http://www.kurutma.net/akiskan\\_yatakli\\_kurutucu.html](http://www.kurutma.net/akiskan_yatakli_kurutucu.html) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [13] <http://www.indiamart.com/transpek-silox/other-products.html> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [14] <http://www.boren.gov.tr/proje/cinkoborat.pdf> [Erişim Tarihi: 01.08.2010]
- [15] [http://www.etimaden.gov.tr/tr/0\\_sayfa\\_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4\\_sayfa\\_a\\_5\\_6](http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_5_6) [Erişim Tarihi: 01.08.2010]

**EKLER**

- Ek 1 Üleksitten Sentezlenen Borik Asit İçin Deney Koşulları
- Ek 2 Boraks Dekahidrattan Sentezlenen Borik Asit İçin Deney Koşulları
- Ek 3 Çözünürlük Koşulları
- Ek 4 Farklı Deney Koşullardaki Ürünlerin XRD analizleri

### Ek 1 Üleksitten Sentezlenen Borik Asit Deney Koşulları

Üleksit ile Borik Asit sentezi için her deney 3 defa tekrarlanmış olup, veri olarak ortalaması alınmıştır.

Çizelge Ek 1.1 Üleksitten sentezlenen borik asit deney koşulları

Deney no	Su miktarı (ml)	Reaksiyon süresi (saat)	Asit miktarı (ml)	Aşı (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Kristal verimi (%)	Görünüş
<b>Reaksiyon su analizi</b>							
<b>1</b>	<b>50</b>	4	3	-	82.4	33.28	Beyaz Kristal
<b>2</b>	<b>62.5</b>	4	3	-	87.2	55.66	Beyaz Kristal
<b>3</b>	<b>75</b>	4	3	-	86	39.77	Beyaz Kristal
<b>4</b>	<b>87.5</b>	4	3	-	85	34.96	Beyaz Kristal
<b>Reaksiyon süresi analizi (Aşısız, Asit 3 ml)</b>							
<b>5</b>	62.5	<b>2</b>	3	-	79	58.33	Beyaz Kristal
<b>6</b>	62.5	<b>3</b>	3	-	88.5	77.02	Beyaz Kristal
<b>7</b>	62.5	<b>4</b>	3	-	89	81.93	Beyaz Kristal
<b>8</b>	62.5	<b>5</b>	3	-	89.3	81.85	Beyaz Kristal
<b>Reaksiyon süresi analizi (Aşılı, Asit 3 ml)</b>							
<b>9</b>	62.5	<b>2</b>	3	0.5	75.8	62.76	Beyaz Kristal
<b>10</b>	62.5	<b>3</b>	3	0.5	81	76.28	Beyaz Kristal
<b>11</b>	62.5	<b>4</b>	3	0.5	88.6	79.91	Beyaz Kristal
<b>12</b>	62.5	<b>5</b>	3	0.5	90.3	79.4	Beyaz Kristal
<b>Reaksiyon süresi analizi(Aşısız, Asit 5 ml)</b>							
<b>13</b>	62.5	<b>2</b>	5	-	75.8	31.09	Beyaz Kristal
<b>14</b>	62.5	<b>3</b>	5	-	81	39.33	Beyaz Kristal
<b>15</b>	62.5	<b>4</b>	5	-	88.6	41.63	Beyaz Kristal
<b>16</b>	62.5	<b>5</b>	5	-	90.3	56.55	Beyaz Kristal
<b>Aşı analizi</b>							
<b>17</b>	62.5	4	3	<b>0</b>	75.8	52.66	Beyaz Kristal
<b>18</b>	62.5	4	3	<b>0.5</b>	81	79.91	Beyaz Kristal
<b>19</b>	62.5	4	3	<b>1</b>	88.6	77.56	Beyaz Kristal
<b>20</b>	62.5	4	3	<b>1.5</b>	90.3	76.31	Beyaz Kristal

## Ek 2 Boraks Dekahidrattan Sentezlenen Borik Asit Deney Koşulları

Boraks Dekahidrattan Borik Asit sentezi için her deney 3 defa tekrarlanmış olup, veri olarak ortalaması alınmıştır. Reaksiyonda kristalleşme süresi kendiliğinden 3 saat olduğundan süre traması yapılmamıştır.

Çizelge Ek 2.1 Boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit deney koşulları

Deney no	Su miktarı (ml)	Reaksiyon süresi (saat)	Asit miktarı (ml)	Aşı (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Kristal verimi (%)	Görünüş
<b>Reaksiyon su analizi</b>							
1	<b>11.20</b>	3	2	-	90.2	76.15	Beyaz Kristal
2	<b>22.40</b>	3	2	-	95.6	70.58	Beyaz Kristal
3	<b>33.60</b>	3	2	-	97.8	63.8	Beyaz Kristal
4	<b>44.80</b>	3	2	-	89.6	51.38	Beyaz Kristal
<b>Reaksiyon asit analizi</b>							
5	22.40	3	<b>2</b>	-	96.4	70.58	Beyaz Kristal
6	22.40	3	<b>3</b>	-	97	89.79	Beyaz Kristal
7	22.40	3	<b>4</b>	-	85.3	75.89	Beyaz Kristal
8	22.40	3	<b>5</b>	-	78.6	74.36	Beyaz Kristal
<b>Reaksiyon aşısı analizi</b>							
9	22.40	3	3	<b>0.5</b>	75.8	73.44	Beyaz Kristal
10	22.40	3	3	<b>1</b>	81	90.31	Beyaz Kristal
11	22.40	3	3	<b>1.5</b>	88.6	90.19	Beyaz Kristal
12	22.40	3	3	<b>2</b>	90.3	86.7	Beyaz Kristal

### Ek 3 Çözünürlük Koşulları

#### Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'ın Çözünürlüğü:

Anhidrit maddenin gram olarak 100 g suda çözünürlükleri aşağıda gösterilmiştir:

Çizelge Ek 3.1 100 g suda belli sıcaklıklardaki Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'ın çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100g suda doymun çözünürlük miktarı (g)	1.3	1.6	2.7	3.9	-	10.5	20.3	24.4	31.5	41	52.5

#### H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün Çözünürlüğü:

Çizelge Ek 3.2 100 g suda belli sıcaklıklardaki H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100g suda doymun çözünürlük miktarı (g)	2.66	3.57	5.04	6.60	8.72	11.54	14.81	16.73	23.75	30.38	40.25

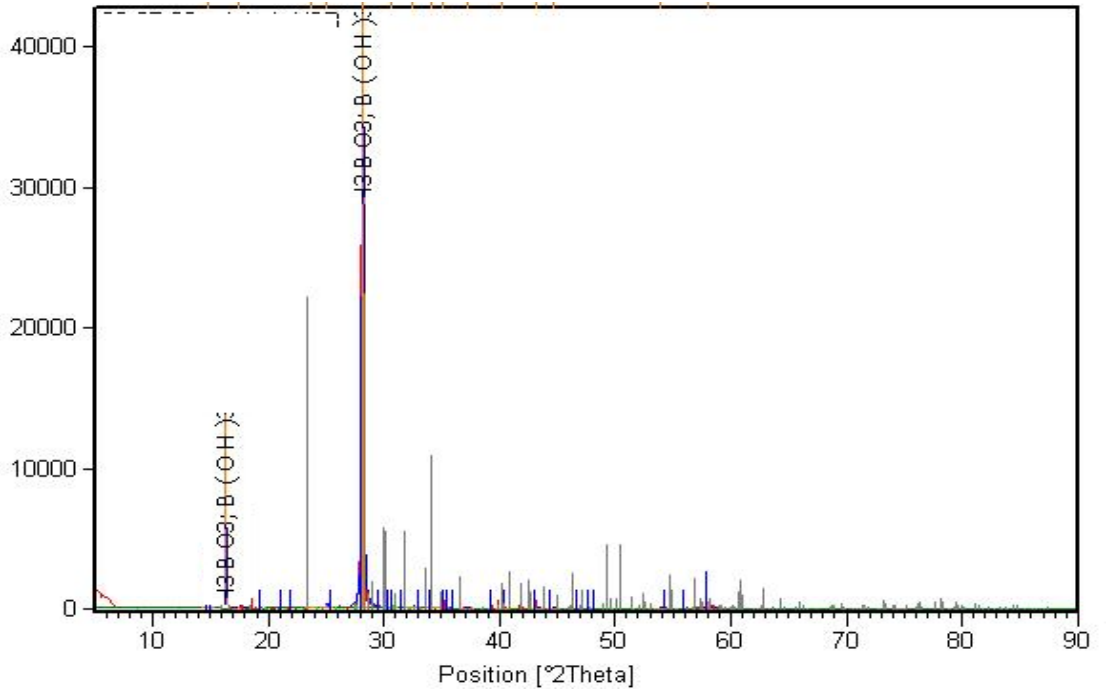
#### Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün Çözünürlüğü:

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün çözünürlüğü 32.5°C da en fazladır, sıcaklık arttıkça biraz azalır.

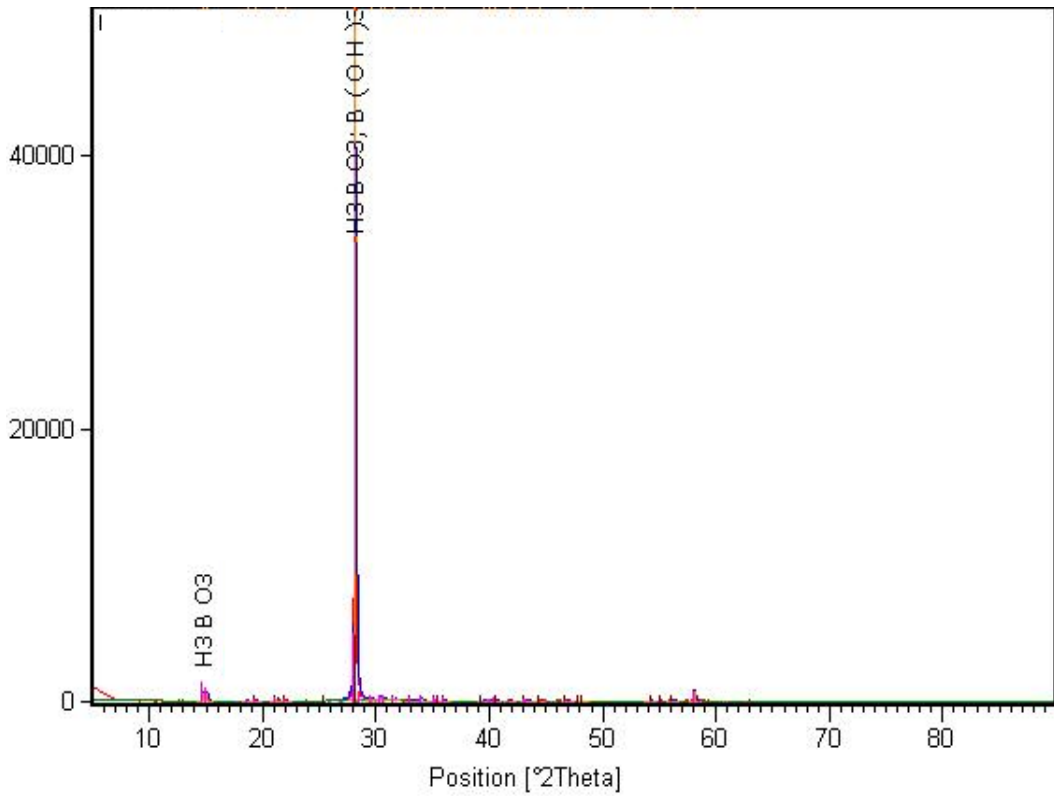
Çizelge Ek 3.3 100 g suda belli sıcaklıklardaki Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100g suda doymun çözünürlük miktarı (g)	5.0	9.0	19.4	40.8	48.8	46.7	45.3	-	43.7	-	42.5

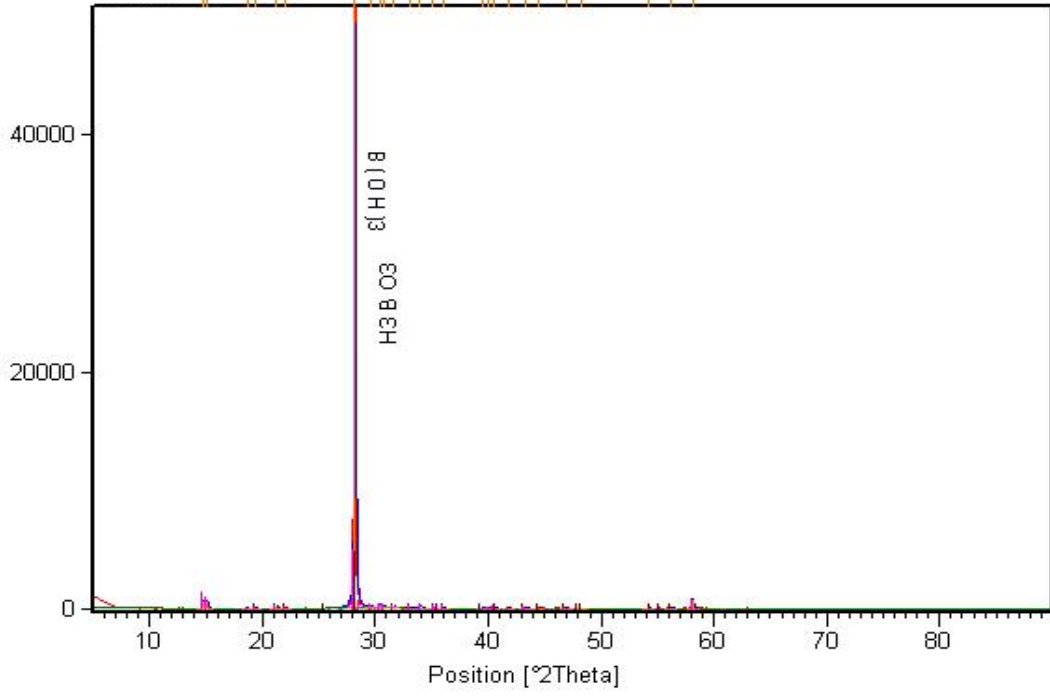
#### Ek 4 Farklı Deneş Koşullardaki Ürünlerin XRD analizleri



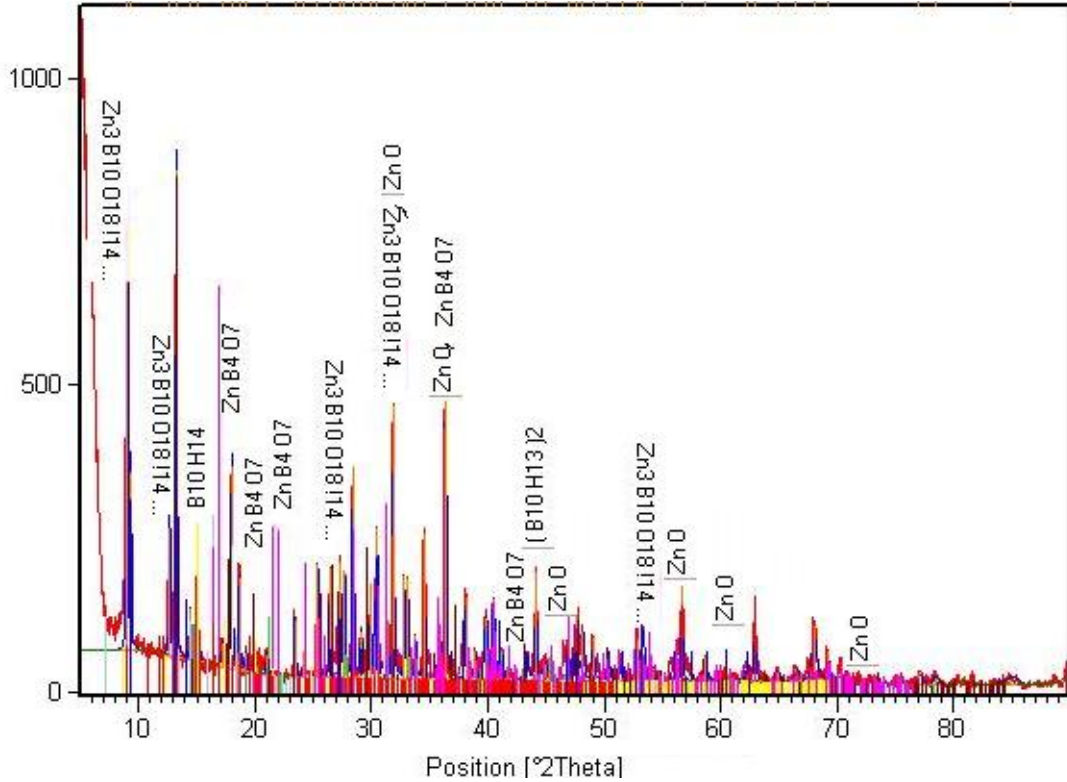
Şekil Ek 4.1 Su miktarının üleksitten sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deneş Koşulları: Üleksit:Su 1:6, 3 ml  $H_2SO_4$ , 4 saat)



Şekil Ek 4.2 Asit miktarının Boraks Dekahidattan sentezlenen borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deneş Koşulları: Boraks Dekahidrat:Su 1:2, 3 ml  $H_2SO_4$ , 3 saat)



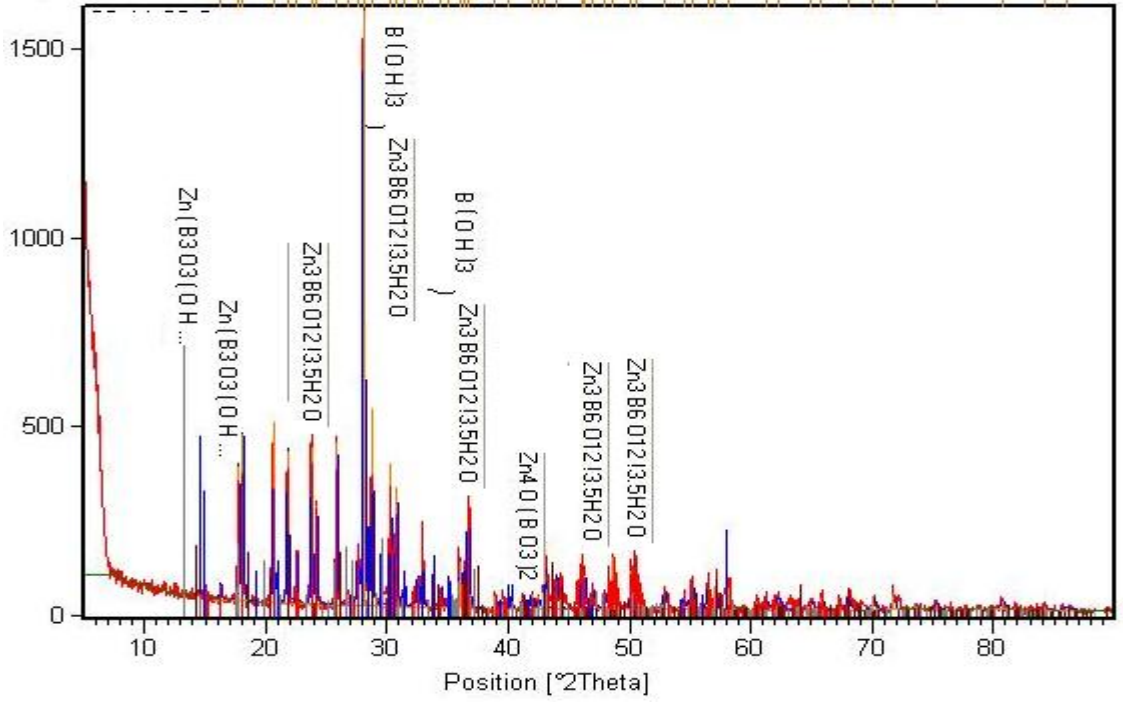
Şekil Ek 4.3 Asit miktarının borik asit verimi üzerine etkisi  
(Deney Koşulları: Boraks Dekahidrat:Su 1:2, 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 saat)



Şekil Ek 4.4 Stokiyometrik oranda üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat  
XRD analizi

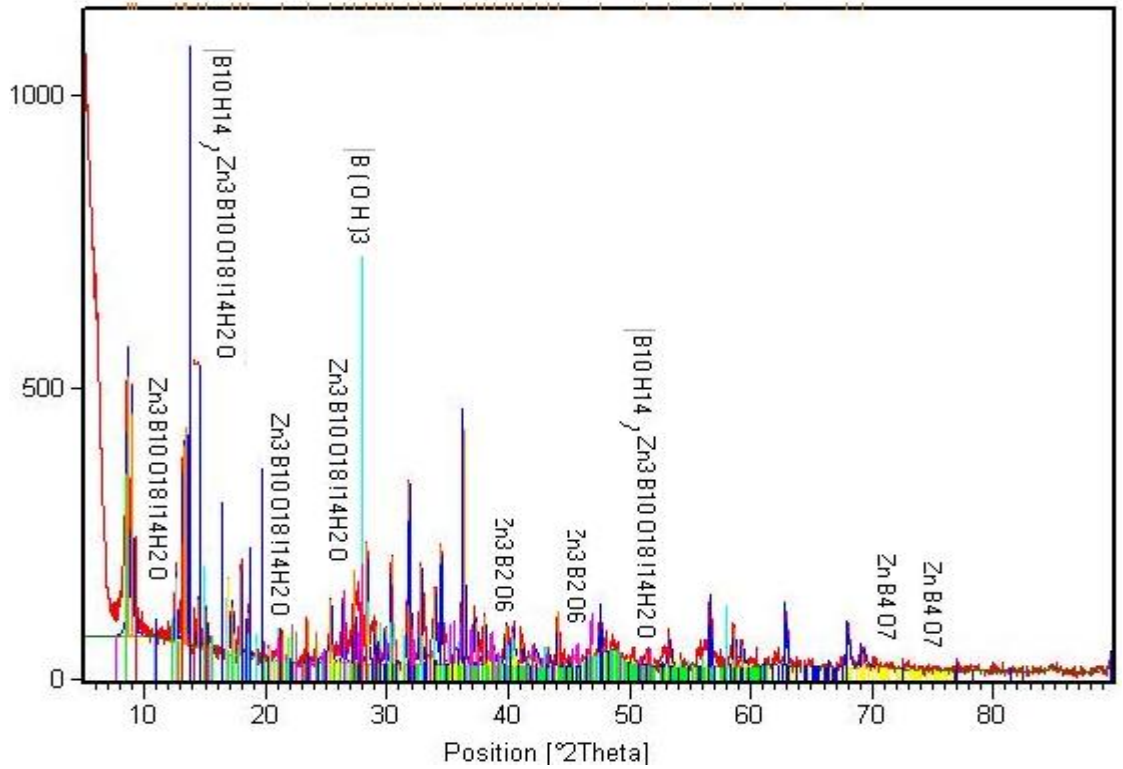
(Deney Koşulları: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:ZnO=2.3:1, 3 saat, % 0.5 aş, 25 ml su)





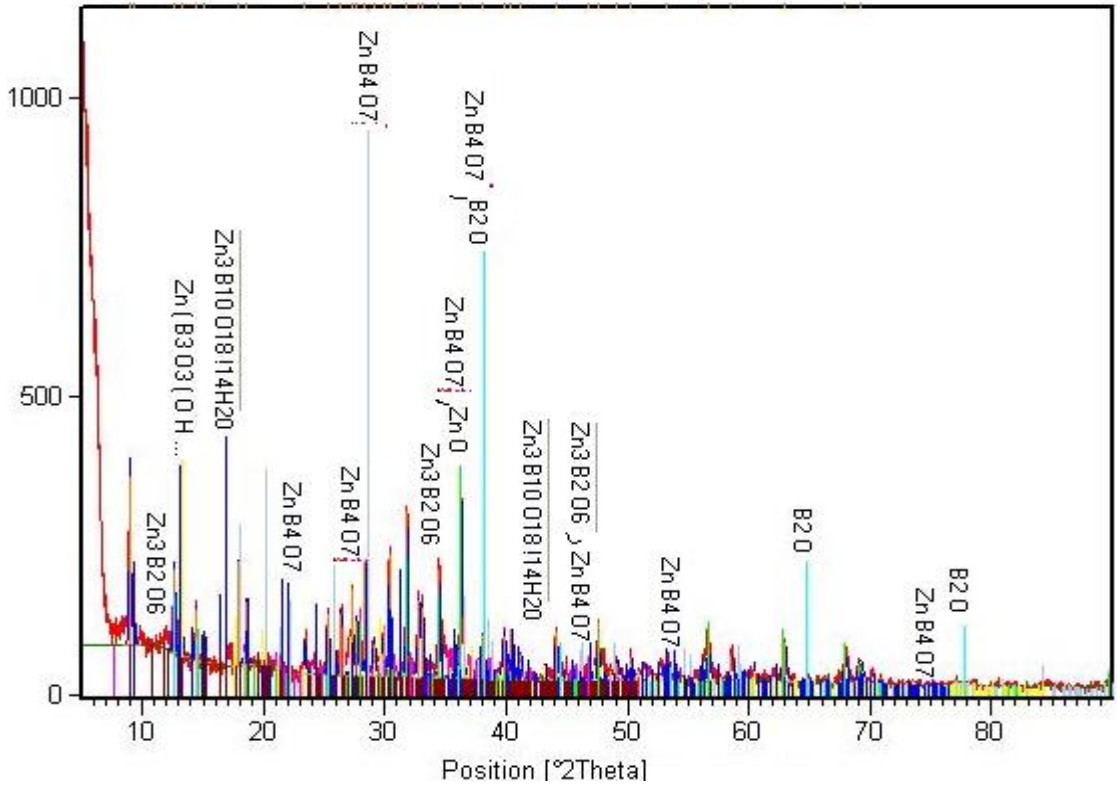
Şekil Ek 4.7 3 saatlik reaksiyon ile üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi

(Deneş Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ C$ )



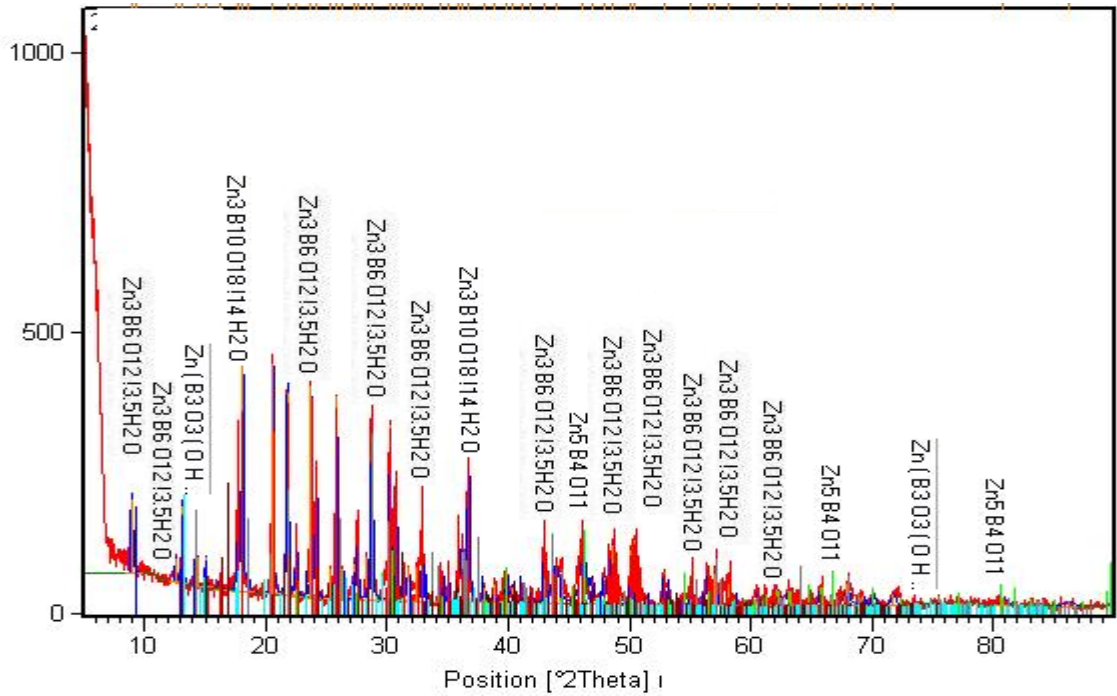
Şekil Ek 4.8 4 saatlik reaksiyon ile üleksitten sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi

(Deneş Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 4 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ C$ )



Şekil Ek 4.9 Reaktan oranı  $H_3BO_3:ZnO=2.3:1$  olan boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi

(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=2.3:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ C$ )



Şekil Ek 4.10 Reaktan oranı  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$  olan boraks dekahidrattan sentezlenen borik asit ile elde edilen çinko borat XRD analizi

(Deney Koşulları:  $H_3BO_3:ZnO=3.5:1$ , 3 saat, % 0.5 aşı,  $95^\circ C$ )









**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	21.03.1981	
Doğum yeri	Gaziantep	
Lise	1995-1999	Büyükçekmece Y.D.A. Lisesi
Lisans	2000-2004	Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı

**Çalıştığı kurum(lar)**

2004-2005	Yükseliş Kozmetik A.Ş. Ar-Ge Mühendisi
2005-2007	Re-Al Kimyasal Değerler A.Ş. Kalite Güvence Sorumlusu.
2009-	Zeytaş İlaç ve Kimyevi Maddeler Ltd. Şti. İş Geliştirme Uzmanı olarak devam ediyor.