

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Na — O — E — S — H — O Sist.
Çözün. İncelenmesi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rasim Özkan

1985

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNİN
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. RASİM ÖZKAN

İSTANBUL 1985

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No 42676

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

comp

$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNİN
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

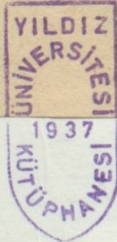
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM.MÜH. RASİM ÖZKAN

İSTANBUL 1985

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 9
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst.
Tarih : 7/9/1937
Fatura : -
Fiatı : 1000T1.
Ayniyat No : 1/6
Kayıt No : 44866
UDC : 54 378.242
Ek :



1

Bu Yüksek Lisans Tezi çalışmaları için gerekli izni veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.DR.Salih DİNÇER'e, eski bölüm başkanı Selahattin GÖKMEN'e, tez konusunu öneren ve çalışma sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Bedri Doğan EMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Rasim ÖZKAN
Haziran 1985

İÇİNDEKİLER

	<u>Sahife No</u>
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iii
SUMMARY	v
1. GİRİŞ	1
2. MATERIAL ve YÖNTEM	3
2.1. Türkiye'de Bor Cevherleri	4
2.2. Borik Asit Üretimi	4
2.2.1. Kolemanitten Borik Asit Üretimi	4
2.2.2. Tinkal-Hidroklorik asit	5
2.2.3. Tinkal Elektroliz Yöntemi	5
2.2.4. Tinkal Sülfirik Asit Prosesi	6
2.2.4.1. Temel Veriler	6
2.2.5. Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	23
3.1. Yapılan Deneyler	23
3.2. Deneysel Sonuçların Hesaplanması	24
3.2.1. Boraks tayini	26
3.2.2. B_2O_3 tayini	30
3.2.3. H_3BO_3 tayini	32
3.2.4. Na_2O/B_2O_3 mol oranlarının hesabı	33
3.2.5. Boraks ve borik asitin birlikte tayini	34
3.3. Deneyler ve sonuçları	36
4. Tartışma ve sonuç	51
4.1. Elde edilen sonuçlar	51
Kaynaklar	
Özgeçmiş	

Ö Z E T

Bu çalışmada $B_2O_3 - Na_2O - H_2O$ sisteminde Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.2 olduğunda (pentaborat çözeltisinde) Na_2SO_4 'ın B_2O_3 çözünürlüğüne etkisi incelenmiştir ve bir temel araştırma mahiyetindedir. Bu çalışmada elde edilen temel veriler, tinkalden H_2SO_4 kullanımı ile H_3BO_3 ve Na_2SO_4 üretim prosesi tasarımıında önemli bir uygulama alanı bulunmaktadır.

$Na_2O - SO_3 - B_2O_3 - H_2O$ sisteminin çözünürlüğü üzerinde çalışmalar sadece Teeple tarafından $28.5^\circ C$ için yapılmıştır ve Na_2O/B_2O_3 mol oranı özel olarak incelenmemiştir. Bu çalışmada ise özel olarak mol oranı 0.2 olan pentaborat çözeltileri üzerinde $25 \pm 0.02^\circ C$ sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Pentaborat sisteminin seçimi Na_2O/B_2O_3 mol oranı: 0 - 0.5 arasında üç kristal katı gaz sisteminin (Borik asit - Sodyum pentaborat - Boraks) olağan koşullarda elde edilebilmesindendir. Sistemin aşırı doygunluğa olağanüstü yatkınlığı stabil kristal formları üzerinde kesin bir hükme varılmasını güçleştirmektedir.

Pentaborat oluşum şartlarında B_2O_3 çözünürlüğüne Na_2SO_4 ın katkısı teknolojik olarak tinkalden sülfürik asit kullanımı ile borik asit ve sodyum sülfat üretiminde tasarlanabilecek çeşitli proses akımları için önemlidir. Bu proses tasarımlarından birisi TBTA tarafından yapılmış ve akım şeması verilmiştir. Bu akım şemasında Na_2SO_4 ın H_3BO_3 den ayrılması B_2O_3 çözünürlüğünün en yüksek olduğu $Na_2O/B_2O_3 = 0.2 - 0.3$ seviyelerinde ve Na_2SO_4 ın çözünürlüğünün en düşük olduğu $10 - 32.5^\circ C$ arasında yapılmaktadır.

Yapılan deneyler büyük miktarda sodyum pentaborat kristalleri üzerinde bir çözeltinin sabit sıcaklıkta karıştırılması ve belli bir süre sonra çözeltiden örnekler

alınarak bariik asit ve sodyum sülfaat yüzdelilerinin kimyasal analizle tayin edilmesidir. Deney sonuçlarına bakıldığında sodyum sülfaat ilavesi sodyum pentaborat çözünürlüğünü Teep- le'deki verilerden de beklendiği gibi düşürmektedir.

SUMMARY

In this work, the effect of Na_2SO_4 on the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ is 0.2 (pentaborate level) is investigated and it has an aspect of basic research. However, the results obtained from this investigation have decisive importance on the industrial process design of the production of H_3BO_3 and Na_2SO_4 from tincal concentration using sulfuric acid.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system is studied by Teeple and particular importance is not given to the $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, mol ratio. In this work, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol ratio 0.2 is particularly selected and the effect of the concentration of Na_2SO_4 at various levels on the solubility of B_2O_3 in 25°F 0.02°C is investigated. The special attention which has been given to the mole ratio 0.2 is that the sodium pentaborate is one of the 3 stable phases (H_3BO_3 , $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in the range of $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol ratio 0 to 0.5. This system is known to produce very persistent metastable solid phases and much effort is devoted to decide whether an obtained crystalline phase is a stable one. For a design of a technological process aiming to produce boric acid and anhydrous sodium sulphate from tincal, the information of the effect of the sodium sulphate on the solubility of the sodium pentaborate is crucial. One of these designs has been devised from TULITAK and the flow sheet is published. In this flow-sheet, separation of Na_2SO_4 from H_3BO_3 is accomplished in $10-32.5^\circ\text{C}$ and at the $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol ratio 0.2-0.3 in which the B_2O_3 solubility is at the maximum and the solubility of Na_2SO_4 is at the minimum.

The laboratory investigations are carried out in this work is intended to quantify the effect of the solubility of Na_2SO_4 to the pentaborate solutions. The experiments are basically, stirring the solution in order to bring the solid phase in equilibrium with the liquid phase and the determination of B_2O_3 solubility as weight percent with chemical analysis.

The results obtained confirms that there is a marked influence of the Na_2SO_4 on the sodium pentaborate solutions and the B_2O_3 solubility is decreasing with the amount of Na_2SO_4 added to the solution.

1. G İ R İ Ş

Dünyadaki bor minerallerinin yarısından fazlası Türkiye'dedir. Türkiye hem en büyük rezervler açısından hem de Dünya tüketici merkezlerine yakınlığı bakımından rakipsizdir. (1)

Türkiye'deki bor bileşiklerinden borik asit ve rafine boraks Üretimine 1967 yılında Etibank tarafından kurulan Bandırma Boraks, Borik asit ve Sülfürik asit Müessesesinde başlanılmıştır. Başlangıçta bu tesislerde kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) cevheri kullanılmaktaydı. Daha sonra Eskişehir Kırka yakınlarında zengin tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) yataklarının bulunmasıyla rafine boraks üretimi için kolemanit kullanımından vaz geçilerek tinkal kullanılmaya başlanılmıştır. Borik asit için halen kolemanit kullanımına devam edilmektedir (1).

Tinkal den sülfürik asit kullanımı ile H_3BO_3 üretim prosesi çok önemlidir. Çünkü bu proseste borik asit üretimi yanında sodyum sülfat gibi değerli bir ürün elde edilmektedir. TBTA tarafından geliştirilmiş olan bu yeni prosesin akım şeması verilmiştir. Bu akım şemasında borik asit ve sodyum sülfatın kristalizasyon ile ayrılmaları önemli bir yer tutar. Yapılan araştırmalar ve deneylerle gerek borik asit ve gerekse sodyum sülfatın kristalizasyon koşulları ve aşamaları belirli koşullarda tanımlanmıştır. Bu çalışmalarda sodyum sülfatın kristalizasyonu işleminde ortamdaki B_2O_3 ün çözünürlüğünün maksimum olması istenilmektedir. Yapılan deneylerle saf sudaki borik asit çözünürlüğü ve doymuş sodyum sülfat çözeltisindeki çözünürlüğü çalışma şartlarında hesaplanmıştır. Arada kalmış olan, doymuş olmayan sülfatlı çözeltilerdeki B_2O_3 çözünürlüğü değerleri kesin olarak bilinmemektedir. Bu çalışmada bu konuya şartların elverdiği ölçülerde açıklık getirilmesi amaçlanmıştır. Literatür araştırmalarında Na_2SO_4

in borik asitteki B_2O_3 çözünürlüğünü arttırıcı, borakstaki B_2O_3 çözünürlüğünü azaltıcı etkide bulunduğu bilinmektedir(2) Çalışmamızda Na_2SO_4 in çözünürlüğünü minimum olması, $\frac{Na_2O}{B_2O_3}$ mol oranı 0,2 olduğunda, penteborat seviyesinde, lineer interpolasyonla bu etkinin minimum olabileceği varsayımını düşündürmektedir.

Bu çalışmamızda verilen koşullarda çözünürlük değerlerine deneysel verilerle cevap getirilmeyi amaçlamış ve bu verilerle TÜBİTAK akım şemasındaki değerler tartışılmıştır.

linal	Na_2O	$2B_2O_3$	$10 H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5	47,5	
linalkonit	Na_2O	$2B_2O_3$	$5 H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47,5	30,5	
kerat	Na_2O	$2B_2O_3$	$4 H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	54,5	26,5	
uleksit	Na_2O	$2CaO$	$5B_2O_3$	$15 H_2O$	$Na_2Ca_2B_6O_{15} \cdot 15H_2O$	33,5	35,5
kolemanit	$20CaO$	$5B_2O_3$	$5H_2O$	$5Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	39,5	21,5	
hancermi	$40CaO$	$5B_2O_3$	$7H_2O$	$Ca_4B_6O_{19} \cdot 7H_2O$	41,5	19,5	
priserit	$50CaO$	$5B_2O_3$	$7,5H_2O$	$Ca_5B_6O_{21} \cdot 7,5H_2O$	41,5	19,5	
borax	$5Na_2O$	$2B_2O_3$	$7H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 7H_2O$	52,5	18,5	

Bu çalışmamızda verilen koşullarda çözünürlük değerlerine deneysel verilerle cevap getirilmeyi amaçlamış ve bu verilerle TÜBİTAK akım şemasındaki değerler tartışılmıştır.

Bu çalışmamızda verilen koşullarda çözünürlük değerlerine deneysel verilerle cevap getirilmeyi amaçlamış ve bu verilerle TÜBİTAK akım şemasındaki değerler tartışılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. TÜRKİYE'DEKİ BOR CEVHERLERİ

Dünya'da bor cevheri olarak nitelendirilen 50'den fazla bileşik vardır. Bor doğada saf olarak bulunmaz, pek çok kayanın yapısında bulunur. Borat cevherlerinin başlıcaları ve bileşimleri aşağıda verilmiştir.

Önemli Bor Cevherleri ve Bileşimleri (1)

İ s i m	B i l e ş i m	F o r m ü l	%B ₂ O ₃	%H ₂
Tinkal	Na ₂ O 2B ₂ O ₃ 10 H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	36.5	47.
Tinkalkonit	Na ₂ O 2B ₂ O ₃ 5 H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ 5H ₂ O	47.8	30.
Kernit	Na ₂ O 2B ₂ O ₃ 4 H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ 4H ₂ O	50.9	26.
Uleksit	Na ₂ O 2CaO 5B ₂ O ₃ 16 H ₂ O	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ 16H ₂ O	43.0	35.
Kolemanit	2CaO 3B ₂ O ₃ 5H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ 5 H ₂ O	50.9	21.
Pandemit	4CaO 5B ₂ O ₃ 7H ₂ O	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ 7H ₂ O	49.8	18.
Priserit	5CaO 6B ₂ O ₃ 7.5H ₂ O	Ca ₅ B ₁₂ O ₂₃ 7.5H ₂ O	50.7	15.
Borasit	5MgO MgCl ₂ 7B ₂ O ₃	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-

Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu tinkal oluşturmaktadır. Büyük rezervleri olan diğer bor cevherleri kolemanit ve uleksittir (1). Dünya bor minerallerinin %70-80'i Türkiyededir. Bunlardan tinkal, dünya bor cevheri tüketiminin %75 ine cevap vermekte olup Eskişehir Kışka'da bol miktarda çıkarılmaktadır. Türkiye'deki tinkal rezervi 514.694.297 ton olarak boraks ve 138 962060 ton B₂O₃ olarak tahmin edilmektedir. Kolemanit yaklaşık 173 000 000 ton tahmin edilmekte olup Balıkesir - Bigadic Bursa Mustafa Kemal Paşa ve Kütahya - Emet bölgelerinde bulunmaktadır. Uleksit cevheri de Türkiye'de bulunmakta olup rezervi büyüklüğü tahmin edilememektedir.

Borun sayısı yüzleri bulan pek çok türevleri vardır.

Ancak bunlardan bazıları çok kullanılmakta ve pazarlarda söz sahibi olmaktadır. Bunlar: Borik Asit (H_3BO_2), Susuz Borik asit (B_2O_3), Borako dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) Borako pentahidrat ve susuz Borako ($Na_2B_4O_7$) dur. (1)

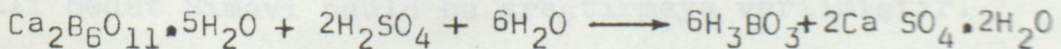
Dünya bor minerallerinin önemli bölümü Türkiye'de bulunmasına rağmen bu durum pek değerlendirilememiş ve ucuz cevher satışları ile yetinilmiştir. Oysa Türkiye'nin hem büyük rezervlere sahip olduğu hem de tüketi merkezlerine yakınlığı bakımından rakipsiz olduğu bilinmektedir(2).

2.2. H_3BO_3 ÜRETİMİ

Borik asit kısaca cam endüstrisinde, emaye üretiminde, ilaç ve kimya endüstrisinde kullanılır. Üretimi genel olarak bor minerallerinin anorganik asitlerle reaksiyonundan elde edilmektedir. Bu genel reaksiyon yanında A.B.D. de Searles gölü sularından ekstraksiyonla elde edilmektedir. Borik asidin magnezyumlu bor minerallerinden üretimi S.S.C.B. için sözkonusudur. Zira magnezyumlu bor cevherlerinin büyük çoğunluğu bu ülkededir.

2.2.1. Kolemanitten H_3BO_3 Üretimi

Türkiye ve Türkiye'den kolemanit ithal eden Avrupa ülkeleri kolemanit kullanımı ile borik asit üretmektedirler. Borik asit üretim prosesi için kullanılacak kolemanit, $600-700^\circ C$ da döner fırınlarda kalsine edilerek reaktiviteleri artırılır ve bundan sonra sülfürik asitle işleme konulur. Reaksiyon:

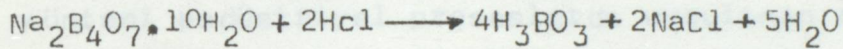


sonucunda oluşan $CaSO_4$ ve H_3BO_3 birbirlerinin sıcakta süzülerek ayrılırlar. Çözeltiye geçen borik asit kristallen-

dirilir, santrifüjle ayrılır ana çözelti devreye iade edilir Borik asit kurutuculardan geçirilerek üretimi tamamlanır. Bandırma'da kurulu ETİBANK BORAKS, BORİK ASİT ve SÜLFÜRİK ASİT İŞLETMELERİ, bu metodla yılda 26.000 ton H_3BO_3 üretimi yapmaktadır.

2.2.2. TİNKAL-HCL

Borik asit üretimi için HCl kullanımı öncelikle ülkemiz için ilginç bir procestir. Türkiye'de NaOH üretimi klor tüketimi yolunun kısıtlı oluşu sebebiyle artırılmamaktadır. Klorun, hidroklorik asit şeklinde tüketilerek borik asit üretilmesi ile bu darboğazın aşılması mümkün olabilmektedir. Tinkalden hidroklorik asit kullanımı ile oluşan reaksiyon



şeklindedir.

Bu proses bor mineralinin bol ve ucuz olması halinde veya hidroklorik asitin bir yan ürün olarak elde edilmesi durumunda ilginç olmaktadır.

Tinkalden hidroklorik asit kullanımı ile borik asit üretiminde ortamdaki NaCl ün ayrılması üzerinde durulmuştur. NaCl ün ayrılıp elektroliz edilip tekrar hidroklorik asit elde edilerek kullanılması düşünülmüştür. Böylelikle hidroklorik asit sarfiyatının önlenmesi düşüncesi oluşmuştur. Ancak bu ana çözeltinin elektroliz edilmesi fikri oluşmuş ve denemeler başarılı olmuştur. En son boraks çözeltisinin doğrudan elektrolizi düşünülmüş ve deneme sonuçları olumlu sonuç verince bu prosese yönelinmiştir. 1981 yılı Sedat Simavi ödülü bu araştırmaya verilmiştir.

2.2.3. Tinkal Elektroliz Yöntemi

Elektroliz yönteminde boraks çözeltisi hazırlanmış

doğru akımda elektroliz edilmiştir. (3). Elektroliz sonucunda borik asit ve sodyum hidroksit elde edilmiş ve bu metodun olumluluğunun saptanması için iki tip endüstriyel yöntem uygulanmıştır. Bunlardan biri Civa katodlu elektroliz yöntemi, diğeri katyon değiştirici membran kullanılarak elektroliz yöntemidir.

Katyon değiştirici membran yönteminde platin kaplanmış titan anot ve katod olarak paslanmaz çelik plakaları kullanılmıştır. Plakalar arası mesafe 4 cm. alınmış olup anot ve katod bölmeleri bir katyon değiştirici membran ile ayrılmıştır. Deneylerde 4,5 volt sabit gerilim veren bir doğru akım jeneratörü seri halde bir ampermetre aracılığıyla anot ve katoda bağlanmıştır. Deney sıcaklığı 20°C alınmış daha sonra 60°C ta deneyler tekrarlanmıştır.

Laboratuar sonuçlarına göre, civa katodlu elektroliz yöntemi endüstriyel proseslerde uygulanan akım yoğunluğuna eşdeğer bir akım yoğunluğundadır. Analiz sonuçlarına göre boraks çözeltisinden yüksek verimle NaOH ve borik asit üretimi ancak yüksek akım yoğunluğunda çalışmakla uygulanabilir. Uygulanan akım yoğunluğu klor alkali fabrikalarında uygulanan akım yoğunluğuna eşdeğerdir.

Klor alkali prosesi ile boraks elektrolizi prosesi- nin ekonomik kıyaslaması yapıldığında tüm girdi çıktı maliyetleri göz önüne alınarak gerçek satış ve alış fiyatları üzerinden boraks elektroliz prosesinin hemen hemen iki kat daha fazla ekonomik olacağı tahmin edilmektedir. Membran yöntemi ile çalışan bir pilot tesis Etibank-TÜBİTAK işbirliği ile kurulma aşamasındadır

2.2.4. TINKAL H_2SO_4 PROSESİ

Tinkalden sülfürik asit kullanımı ile borik asit ve sodyum sülfat prosesine geçmeden önce bazı temel verilerin incelenmesi gerekmektedir.

2.2.4.1. $Na_2B_4O_7$ 'ın çözünürlüğü:

Boraks çözeltileri 60°C a kadar $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ katı

fazı karşısında ve daha yüksek temperaturde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karşısında bulunur.

Anhidr maddenin gram olarak 100 g suda çözünürlükleri aşağıda gösterilmiştir. (5)

0°C	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90 °	100°
1,3	1,6	2,7	3,9	-	10,5	20,3	24,4	31,5	41	52,5

2.2.4.2. H_3BO_3 in çözünürlüğü (5)

0°C	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90 °	100°
2,66	3,57	5,04	6,60	8,72	11,54	14,81	16,73	23,75	30,38	40,25

2.2.4.3. Na_2SO_4 ın çözünürlüğü (5)

0°C	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
5,0	9,0	19,4	40,8	48,8	46,7	45,3	-	43,7	-	42,5

2.2.4.4. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_3\text{BO}_3$ Karışımının Çözünürlüğü

Boraks çözeltisine borik asit katılması ile çözünürlük artmaktadır. $\text{Na}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ oranı 0,2 civarında maksimum çözünürlüğe ulaşılır. Yaklaşık $\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_{17}$ (pentaborat) formülüne uyan bu karışımın temperaturle çözünürlüğü büyük ölçüde artar. Şekil 9 da karışımın çözünürlük diyagramı görülmektedir (6).

Bu diyagram tınkali çözmek için en iyi ortamın, $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ oranının 0,2 ile 0,25 arasında tutulması ile sağlanabileceğini belirtmektedir.

2.2.4.5. $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Sistemi: (7)

Sodyum sülfat katkısı borik asidin sudaki çözünür-

lüğünü biraz artırmaktadır.

Çözünürlükler ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir.

	0°C	10°	20°	25°	30°	35°	75°
Na_2SO_4	4.3	9.5	17.5	24.1	32.4	31.9	28.2
H_3BO_3	2.7	4.1	5.6	6.3	6.75	7.9	17.2

2.2.4.6. $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ Sistemi (8)

Boraks katkısı sodyum sülfatın çözünürlüğünü yüksek sıcaklıkta bir miktar azaltmaktadır. 50°C dan daha aşağı sıcaklıklarda önemli bir etki yoktur.

Aşağıdaki tabloda önemli değişim noktalarından iki tanesinin denge durumu verilmiştir.

t°C	% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	% Na_2SO_4
31.9	1.4	32.28
49.3	4.58	29.25

2.2.4.7. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Sistemi:(7)

Bu sistem tıkal çözünürleştirmesi için, özellikle kapalı devre çalışılması sırasında en yararlı olmasına rağmen, veriler sadece 28.5 °C için mevcuttur. Bu sıcaklıkta sodyum sülfat, dekahidrat halinde stabildir. 35°C da ise anhidr halinde gözlenmiştir. Böylece sodyum sülfatın oluşumunda önemli bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır.(Şekil 1)

Boraks- Bor ile asit sisteminde belirtilmiş olan pentaborat teşekkülü burada da ortaya çıkmıştır. Katı fazda H_3BO_3 ile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bir arada görülmemektedir. H_3BO_3 i

fazla çözeltiye karşıt katı fazda $\text{Na B}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3$ karışımı bulunmakta ve boraksın artırılması ile boraks-pentaborat karışımı meydana gelmektedir.

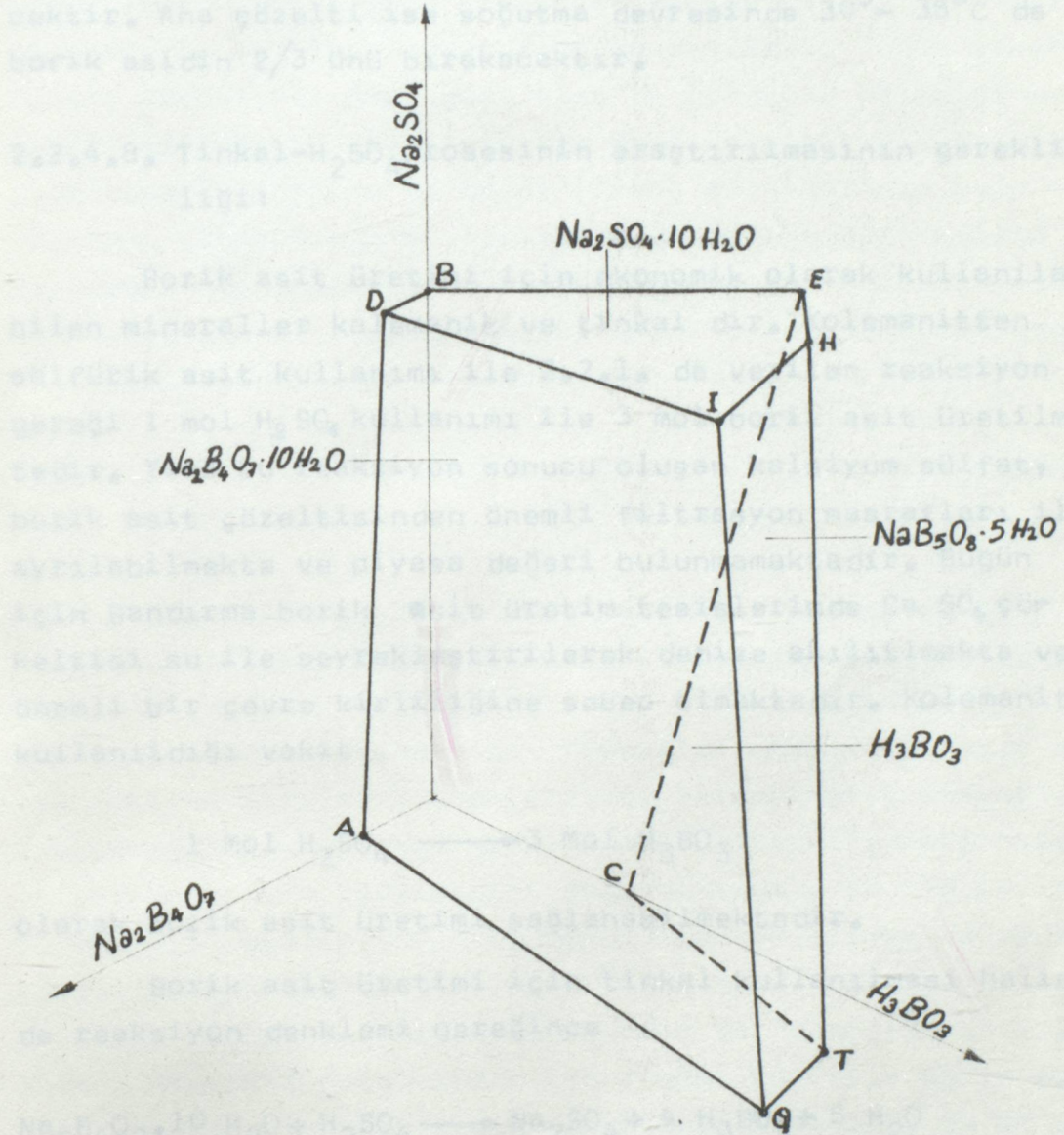
Çözeltideki toplam B_2O_3 'ün yüksek olması öngörüldüğü takdirde en verimli ortamın G noktası olduğu görülür. Na_2SO_4 ile çözeltinin doyurulması ise toplam B_2O_3 miktarını yarıya yakın düşürmektedir.

Aşağıdaki tabloda şekil 1'e ait çözünürlükler beher 1000 mol H_2O karşılık mol olarak verilmiştir.

Nokta	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	H_3BO_3	Na_2SO_4	K a t ı F a z
A	3.3	-	-	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
B	-	-	46.2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
C	-	18.4	-	H_3BO_3
D	1.5	-	45.8	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
E	-	30.9	59.9	H_3BO_3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
"F	6.3	43.2	-	H_3BO_3 $\text{Na B}_5\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
E	12.0	47.0	-	$\text{Na B}_5\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
H	1.5	35.3	60.6	H_3BO_3 $\text{Na B}_5\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
I	6.4	30.7	54.6	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Yukarıdaki verileri şekil 9 da maksimum çözünürlüklerle kıyasladığımızda, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının 0.2 ile 0.25 arasında olması her iki halde de en verimli çözünürlleştirme ortamına uymadığı görülmektedir.

I noktasında doymuş bir çözeltinin tam asitlenmesi ile E noktasına geleceği düşünülürse, bu sürede 25 mol H_3BO_3 'ün kristalleneceği ve Na_2SO_4 'ün çökemeyeceği de be-



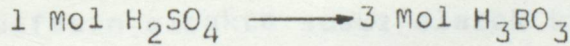
Sekil:1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2SO_4 - H_3BO_3 - H_2O sisteminin 28.5°C 'de doygunculuk izotermi

lirtililebilir.

0 halde Na_2SO_4 ayrışması için geçerli işlem evaporasyondur. 75°C 'da H_3BO_3 çözünürlüğü 91.0 mol ve Na_2SO_4 65.5 mol/1000 H_2O olmaktadır. Böylece suyun 2/3 ü buharlaştığı takdirde Na_2SO_4 'ın da yaklaşık 2/3 ü ayrışabilecektir. Ana çözelti ise soğutma devresinde $30^\circ - 35^\circ\text{C}$ de borik asidin 2/3 ünü bırakacaktır.

2.2.4.8. Tinkal- H_2SO_4 prosesinin araştırılmasının gerekliliği:

Borik asit üretimi için ekonomik olarak kullanılabilen mineraller kalemanit ve tinkal dir. Kulemanitten sülfürik asit kullanımı ile 2.2.1. de verilen reaksiyon gereği 1 mol H_2SO_4 kullanımı ile 3 mol borik asit üretilmektedir. Yine bu reaksiyon sonucu oluşan kalsiyum sülfat, borik asit çözeltisinden önemli filtrasyon masrafları ile ayrılabilmekte ve piyasa değeri bulunmamaktadır. Bugün için Bandırma borik asit üretim tesislerinde Ca SO_4 çökeltilisi su ile seyrekleştirilerek denize akıltılmakta ve önemli bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Kulemanit kullanıldığı vakit



olarak borik asit üretimi sağlanabilmektedir.

Borik asit üretimi için tinkal kullanılması halinde reaksiyon denklemi gereğince



sodyum sülfat ve borik asit oluşmaktadır. Borik asit yanında elde edilen sodyum sülfat kıymetli bir üründür. Bu proses sonucunda artık olarak sadece mineralin safsızlığı olarak sisteme giren çok az bir madde kalacaktır.

Böylece denizin kirlenmesi sorunu da ortadan kalkacaktır. Tinkal kullanımı halinde devreye giren sülfürik asit



olarak borik asit üretimi sağlanmaktadır. Dolayısı ile borik asit üretimi için kolemanit yerine tinkal kullanılırsa sülfürik asitten tasarruf sağlanmaktadır. Bunun yanında öğütme masrafları gibi güçlükler de gözönüne alındığında tinkal kullanımı prosesinin çok daha ekonomik olduğu görülmektedir. Türkiye'de geniş tinkal yataklarının bulunmasından sonra Bandırma tesislerinde rafine boraks için kolemanit kullanımından vazgeçilmiş, tinkal kullanılmasına başlanmıştır. Borik asit üretiminde ise halen kolemanit kullanımına devam edilmektedir (2).

2.2.5. TINKAL KONSANTRESİNDEN BORİK ASİT VE SODYUM SÜLFAT ÜRETİMİ

Tinkalden sülfürik asit kullanımı ile borik asit ve sodyum sülfat üretimi üzerine verilmiş patentler genel olarak iki kısma ayrılmaktadır. Her iki patentin pek çok ortak yönü olması yanında esas farklılık sodyum sülfatın borik asitten ayrılması şamalarıdır. Birinci grup patentler sodyum sülfatın sıcakta susuz olarak kristallendirilmesi ve borik asitten ayrılmasını öngörmektedir. Bu tip proseslerde borik asidin çözünürlüğünün sıcakta artması sodyum sülfat çözünürlüğünün ise 32,4 °C ye kadar artması bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasından faydalanılmaktadır. İkinci gruptaki patentlerde ise sodyum sülfatın borik asit süzöntüsünden soğukta ayrılmasını öngörmektedir. Bu patentlere göre sodyum sülfatın çözünürlüğü soğukta daha az olduğu için ana sular ile daha az sodyum sülfat devreye taşınacak ve daha saf borik asit elde edilebilecektir.(2)

Sodyum sülfatın sıcak ortamda çözeltiye alınması proseslerinde, çözeltideki sodyum sülfatın çözünürlüğü

30°C nin üzerinde azalıyorsa da, 30°C dan aşağı sıcaklıklarda bu daha düşmektedir.

Bunun yanında suyun bir kısmı evaporasyonla buharlaştırılırken eğer fazla su evapore edilirse çöken sodyum sülfat yanında borik asit çökebilir. Bu tür prosesde çözeltilerin asitli olması evaporasyon işleminde malzeme yönünden zorluklar çıkarabilmektedir. Bu tür zorluklar nedeniyle sodyum sülfatın sıcakta ayrılması prosesleri üzerinde çalışmalar yapılmamıştır. Sodyum sülfatın borik asitten soğukta ayrılması üzerinde tasarım yapılmıştır.

Çalışmalarda sodyum sülfatın dekahidrat halinde kristallendiği ve ana suların sistemin başlangıcına gönderildiği prosesler üzerinde durulmuştur. Bu yapılan çalışmalar TBTA tarafından iki ana ayrı olum şeması üzerinde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu çalışmamızda uygunluğu daha iyi olan ikinci ana olum şeması üzerinde durulmuştur. İncelenen bölümler ve veriler bu akım şemasına aittir.

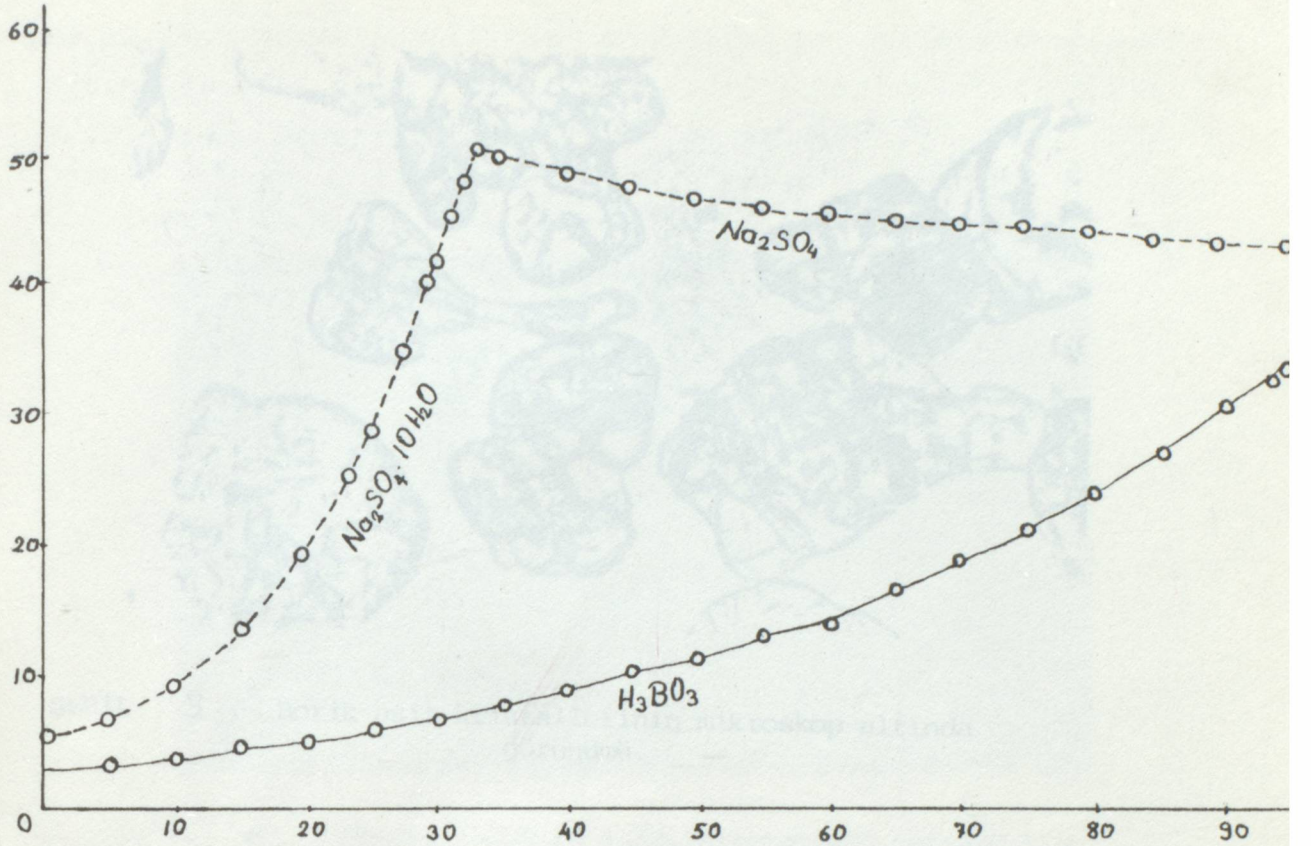
2.2.5.1. Tinkalin çözeltiye alınması işlemi ve safsızlıkların giderilmesi:

Tinkal içerisinde safsızlıklar dolomit, montmorillonik ve volkanik küf kalıntılarından ibarettir (2). Bu safsızlıklardan özellikle dolamitin asitli ortamda çözünmesi prosesin diğer aşamalarında sorun yaratmaktadır. Bu yüzden asitli ortama gelinmeden safsızlıkların ayrılması gereklidir. Böylelikle alkali veya nötral ortamda çalışmak uygun olacaktır. Nötral ortamda çalışıldığında demir iyonları hidroksitleri halinde çöker, bunun yanında bu ortamda B_2O_3 çözünürlüğü artar. Teep'teki verilerden Na_2O/B_2O_3 (mol oranı) = 0,25 olduğunda B_2O_3 çözünürlüğünün hızlandığı görülmektedir. Safsızlıkların çözeltide ince dağılarak bir süspansiyon oluştururlar. Uzun zincirli polielektrolit çözeltileri olan flokülan çözeltideki süspansiyon ha-

lindeki safsızlıkların çökmesini sağlar. Çok sayıda flo-
külan mevcuttur. En uygun flokülan tesbiti için yapılan
deneyler sonunda Farbwerke Hoechst Bozefloc A-42 anyonik
flokülan süspansiyon floküle edilerek oluşturulabileceği
ve çökeltinin vakum filtrasyonu ile rahatça filtre edile-
bileceği anlaşılmıştır. Filtrasyondan gelen çözelti ana çö-
zelti ile beraber borik asit üretim reaktörüne gönderilir.

2.2.5.2. Borik Asit Kristalizasyonu

Ham borik asit üretim devresi borik asit üretim re-
aktörü ve kristalizatöründen ibarettir. Ham borik asit re-
aktörüne filtrasyondan gelen çözelti $PH = 3 - 3.2$ ye geti-
rilerek borik asit üretilir. Bu kısımda ortamda borik asit
yanında diğer ürün olan sodyum sülfat bulunmaktadır. Borik
asit kristalizörüne gönderilen çözeltinin kristalizasyonu
için uygun şartları belirleyen deneyler yapılmıştır. Borik
asitin kristalizasyon safhasında istenen sodyum sülfatın
çözeltide maksimum, borik asidin ise minimum olmasıdır.
Bu amaçla kristalizasyon sıcaklığı olarak sodyum sülfatın
çözünürlüğünün yaklaşık maksimum olduğu (Şekil 2) $35^{\circ}C$ a-
lınmıştır. Bu sıcaklıkta kristalizatörden alınan çözelti
santrifüje verilir. Santrifüjden ayrılarak alınan borik
asit kristalleri soğukta yıkama yapılarak kurutucuya gön-
derilir. Yıkama suyu sistemin başına geri gönderilir. San-
trifüjden ayrılan süzöntü ise sodyum sülfat devresine gönde-
rilir. Borik asitin kristalizasyon veriminin incelenmesi
için yapılan deneylerde ; borik asitin kontrolsüz soğuma
ile kristalizasyon süresine bağlı olarak tayin edilmesi
amaçları ile yapılmıştır.



Şekil.2 Borik asit ile Sodyum sülfatın çözünürlüğü

Yapılan araştırmalar sonucunda 35°C ta 30 dakikalık kristalizasyon süresi bile borik asidi yüksek verimle elde etmeye yeterlidir (2). Borik asitin sodyum sülfatlı çözeltilerinde kristalizasyonu üzerinde verilmiş bir literatür bilgisi bulunmamaktadır. Emir ve Balkın tarafından saf borik asit çözeltisinde 35°C ta kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi çalışmalarında, borik asitin metastabil olan genişliğinin az olduğu, aşırı doyuğunluğa yatkın olmadığı görülmüştür. Borik asit kristalizasyonu için gerek karıştırılmalı ve dışarıdan soğutmalı kristalizörler, gerekse vakum kristalizörleri uygundur.

Borik asitin saf su içinde ve doymuş sodyum sülfat çözeltisi içinde çözünürlüğü bilinmektedir. Tasarımı yapılan proses ise doymuş olmayan sülfatlı çözeltilerdir. Bu çözeltilerde borik asidin 35°C deki çözünürlüğü tayin edilmemiştir. Genelde sodyum sülfatın ve borik asitin çözünürlüğü bilinmektedir.

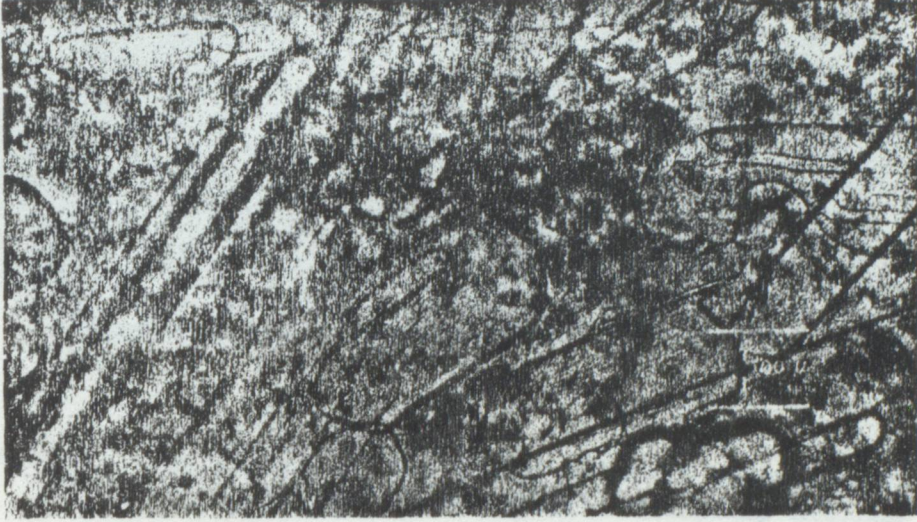


ŞEKİL 3 . Borik asit kristallerinin mikroskop altında görünümü.

2.2.5.3. Sodyum-Sülfat Dekahidratın Kristalizasyonu

Sodyum sülfat devresinde kullanılan borik asit kristalizasyonundaki süzüntü, pentaborat bileşimine tekabül eden bir çözelti içinde selektif olarak kristalizasyonu incelenmiştir(2). Sodyum sülfat dekahidrat kristalizörü giriş çözeltisi sentetik olarak elde edilerek tartılmıştır. alınan numune 0,1 N HCl ile PH-4,5 a kadar titre edilerek Na_2O , manitol ilavesi ile PH-8,5'e kadar 0,1 N NaOH ile titre edilerek toplam B_2O_3 ve gravimetrik olarak sodyum sülfat tayini yapılarak bileşimi belirlenmiştir. Çözelti laboratuvar vakum kristalizöründe 10 mm. mutlak basınçta 10°C ye getirilmiş, 30 dakika 10°C de kristallendirilmiş, bu kristaller santrifüjde ayrılıp çözelti ve çökelti ayrı ayrı tartılmıştır. Deneylerden sonra çözelti ve çökeltide Na_2O , B_2O_3 ve Na_2SO_4 ve B_2O_3 ün çökelti ve çözeltide dağılımı incelenmiş sodyum sülfat dekahidratın beraberinde sodyum pentaborat kalıp kalmadığı belirlenmiştir. Daha sonra 5°C da

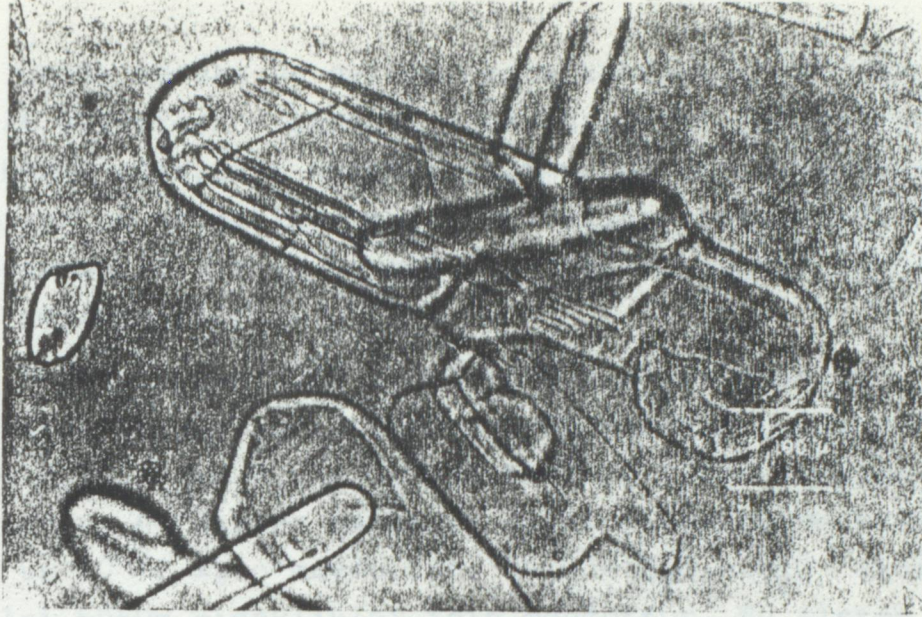
Na_2SO_4 ın kristallendirilmesi öngörülen proseste sodyum sülfatın selektif olarak kristalizasyonu incelenmiştir. kütle akımları bu değerlere göre hesaplanmıştır(2).



ŞEKİL 4 . $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 kristalleri karışımının mikroskop altında görünümü

Verilen akım şemasının en önemli özelliklerinden birisi borik asit ana çözeltisinin nötralleştirilmesi işlemidir. Borik asit çözüntüsü adyabatik vakum kristalizöründe 10°C ye soğutularak Glauber tuzu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{Nem}$) kristallendirilir. Sodyum pentaborat ve çözelti proses evaporatörüne geri gönderilir. Bu evaporatörde tüm yıkama ve reaksiyon suları uzaklaştırılır ana su tınkal çözme kazanına geri gönderilir. Daha sonra Glauber tuzu indirek ısıtmalı bir reaktörde 60°C de eritilerek Na_2SO_4 üretilcektir.

Proseste borik asit süzüntüsünün nötralleştirilmesi işlemi boraks ile yapılmıştır. En uygun boraks ilavesi tesbit edilmiştir. Buna göre çok fazla boraks ilavesi ile PH'nın çok yükseltilemeyeceği görülmüştür. Yapılan deneylerde ilave edilen boraks Na_2O şeklinde tamamen çözeltide kalmış $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{BO}_3$ ile çökmektedir. Boraks ilavesi sodyum sülfatın aşırı doygunluğunu azalttığı bilinmekte dolayısıyla çöken sodyum sülfat miktarı artırılmaktadır(2).



ŞEKİL 5 . $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun 5°C 'de selektif kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin mikroskop altında görünümü

Sodyum sülfatın selektif kristalizasyonunda borik asit süzöntüsüne sodanın etkisi gözlenmiştir. Deney sonunda Na_2O in tamamen çözeltide kaldığı, kristallerin tamamının $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dan oluştuğu görülmüştür. Daha sonra deneyler 5°C için yapılmış ve sonuçları verilmiştir. Literatörde boraksdan sülfürik asit kullanımı ile borik asit ve sodyum sülfat üretimi için yapılmış olan çalışmalara göre $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nun selektif olarak kristallendirilmesi Burke tarafından $24,2^\circ\text{C}$ ta sodyum pentaboratlı (9) ve 15°C ta Kabatschnik tarafından sodyum tetraboratlı ortamda gerçekleştirilmiştir (10).

Bu çalışma çerçevesinde tasarımı yapılan akım şemasının uygulanması halinde ise, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nun selektif olarak kristallendirildiği sıcaklığın, pentaborat seviyesinde 5°C ye düşürülebileceği ortaya konulmuştur. Böylece yapılan üretim deneyleri ile de sodyum sülfatın saflığının % 99,41, borik asidin ise % 99,98 gibi yüksek saflıkta borik asit ve sodyum sülfat elde edilmesi olanağı görülmüştür. (2)

Gerek boraks ve gerekse soda katılmasından amaç borik asit süzüntüsüne tekabül eden çözeltiyi nötralleştirmektir. Asidik çözeltiyi nötralleştirmekten amaç evaporatörde kullanılan bu çözeltinin asitik olmasının getireceği sorunları ortadan kaldırmak ve geri döndürülen akımın nötral olmasını sağlamaktır(2).

Borik asidin 35°C da santrifüjlenmesinden elde edilen borik aside doymuş çözeltiden sodyum sülfata geçilirken $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin iyice incelenmesi gerekmektedir. Bu sistem hakkında bilgi literatürde sadece $28,5^{\circ}\text{C}$ ve 10°C için mevcuttur. $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi için bilgi bütün sıcaklıklar için mevcuttur. Bu sistem gözönünde tutulduğunda maksimum B_2O_3 çözünürlüğünün ($\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$) mol oranının az civarında olduğu görülür. Na_2SO_4 ilavesinin bu kritik noktayı ne şekilde değiştirdiğini anlamak için $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin 10°C daki çözünürlük izotermi TBTA tarafından verilmiştir(4). Bu çalışmada maksimum B_2O_3 çözünürlüğü $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı = 0,179 olarak bulunmuştur. Bu kritik nokta PH olarak 6,95'e tekabül etmektedir. Aynı mol oranının 35°C ta PH olarak karşılığı 7,08 dir. Bu yüzden santrifüj filtratının PH sı ihtiyatlı davranırsak 7 ye ayarlanmıştır. Bu kritik nokta aşıldığında boraks çökeceğinden elde edilecek kristaller pentaborat glauher tuzu ve boraks karışımı olacaktır. Bu proseste borik asit süzüntüsü %48 lik NaOH çözeltisi ile PH 7 olacak şekilde nötralleştirilmiştir. Bu durumda, filtratdaki borik asit aşağıdaki reaksiyonla pentaborat seviyesine getirilmiştir.



Bu reaksiyon denklemini tümüyle gerçekleştirecek kadar NaOH ilave edildiğinde çözeltinin PH sı 7,2 ye gelmektedir. Pentaborat seviyesindeki çözelti freon-12 ile çalışan soğuk su üretici ile sıcaklığı 10°C a getirilmiştir. Filtratındaki bileşimler ve kalan çözelti bileşimleri hesaplan-

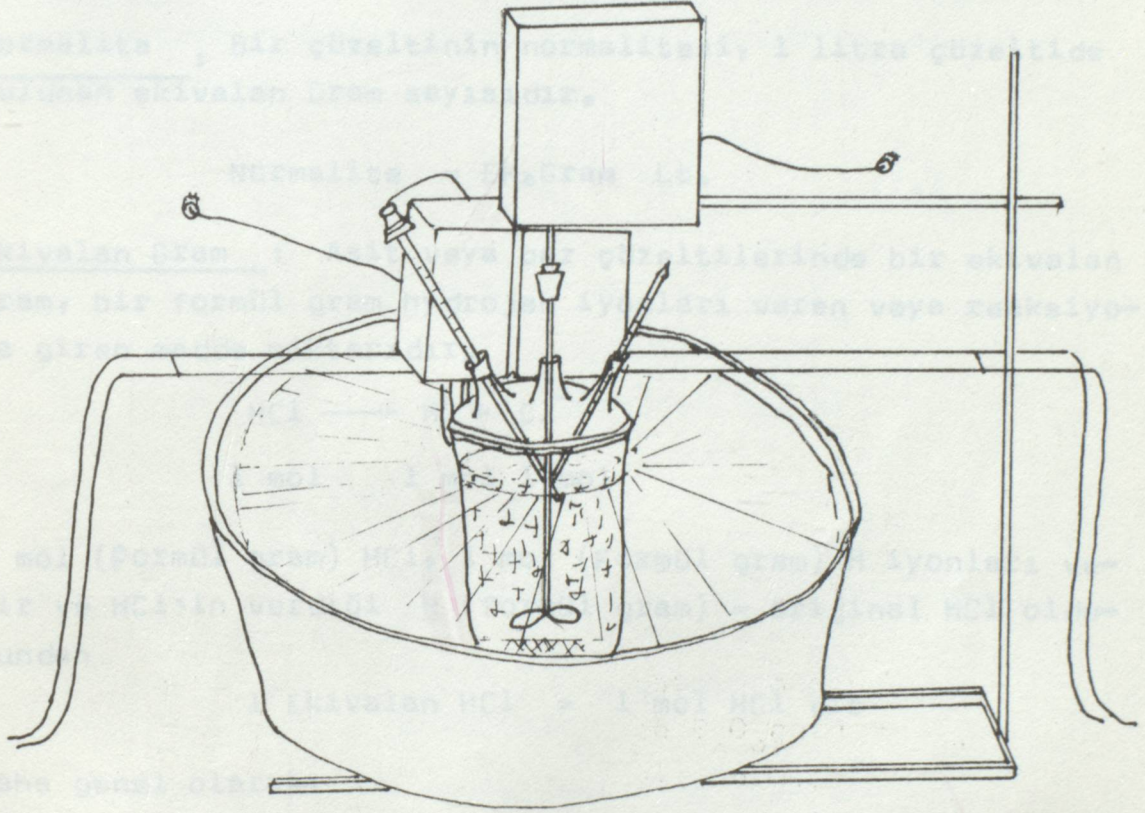
miştir. Hesaplanan bu değerler Şekil 9'a uygulandığında 10 °C da glauber tuzu ile borik asitın kristallenmesinin kaçınılmaz olduğu belirtilmiştir(4)

2.2.5.4. Sodyum Sülfat Kristalizasyonu

Bir miktar borik asit içeren glauber tuzu kristalleri yaklaşık 55 °C da kendi molekül suyunda çözülmüş ve santirifüjlenmiştir. Elde edilen sodyum sülfatın deneysel ve teorik bileşimi verilmiştir(4).

3.1. YAPILAN DENEYLER

DeneYler şekil 8'deki akım şemasının kütle değerlerinin verilen şartlarda tam olarak hesaplanmasına yardımcı olması amacıyla yapılmıştır. Çözeltide B_2O_3 çözünürlüğünün incelenmesi için yapılan deneylerde bir termostatik su banyosu ve bir karıştırıcılı reaktör kullanılmıştır. Reaktör sabit sıcaklıkta $25 \pm 0,002$ °C da çalıştırılmıştır(şekil 8).



Şekil.8 Deney Cihazı

DeneYlerde kullanılmak üzere boraks ve borik asidin stoluometrik olarak karışımı ile saf sodyum pentaborat pentahidrat ($NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$) kristalleri üretilmiştir. Üretilen bu kristaller destile su ile birlikte reaktöre konulmuş termostat çalıştırılmış ve bilinen Na_2SO_4 porşiyonları eklenerek

doğunluğa erişinceye kadar, 24 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda ağzı pamuk ile kaplı bir pipet ile çözeltiden numuneler alınmış, analitik olarak B_2O_3 , H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$, SO_4 tayinleri yapılmıştır.

3.2. Deneysel Sonuçların Hesaplanması:

Deneysel çalışmalarda kullanılan bazı temel kavramların açıklanması,

Normalite : Bir çözeltinin normalitesi, 1 litre çözeltide bulunan ekivalan Gram sayısıdır.

$$\text{Normalite} = \text{Ek. Gram Lt.}$$

Ekivalan Gram : Asit veya baz çözeltilerinde bir ekivalan gram, bir formül gram hidrojen iyonları veren veya reaksiyona giren madde miktarıdır.



$$1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol}$$

1 mol (formül gram) HCl, 1 mol (formül gram) H iyonları verir ve HCl'in verdiği H (formül gram) = orijinal HCl olduğundan

$$1 \text{ Ekivalan HCl} = 1 \text{ mol HCl dir}$$

Daha genel olarak:

$$1 \text{ Ek. gram} = \frac{1 \text{ formül gram (F.G)}}{\text{Verilen H sayısı}} \quad \text{veya} \quad \frac{1 \text{ F.G. (mol)}}{\text{verilen OH sayısı}}$$

$$HCl \quad F.G. = 36,5 \quad Ek.g. = \frac{F.G.}{1} = 36,5 \text{ (g) dir.}$$

$$H_2SO_4 \quad F.G. = 98,075 \quad Ek.g. = \frac{F.G.}{2} = 49,0375 \text{ gr. dir.}$$

$$NaOH \quad F.G. = 40,00 \quad Ek.g. = \frac{40}{1} = 40 \text{ g.}$$

Faktör : Teorik normaliteyi hakiki normaliteye çeviren bir çarpım faktörüdür.

$$N_h = N_t \times F \quad (3.1)$$

N_h : Hakiki normalite

N_t : Teorik normalite

F : Faktör

Ekivalans : Titrasyon son noktası. Bu noktada titrantın ekivalan gram miktarı, titre edilenin ekivalan gram miktarına eşittir.

$$N_{h1} \times S_1 = N_{h2} \times S_2 \quad (3.2)$$

$$N_{t1} \times F_1 \times S_1 = N_{t2} \times F_2 \times S_2$$

$$N_{t1} = N_{t2} \quad (\text{Örneğin } 0,1 \text{ N})$$

$$S_1 \times F_1 = S_2 \times F_2$$

veya

$$E_1 = E_2 \quad (\text{Ortamda mevcut ekivalan gram mik.})$$

$$E_1 = \frac{E \cdot g \cdot 1}{1000 \text{ (ml)}} \times S_1 \text{ (ml)} \times F_1$$

E_1 : Birinci gözeltide mevcut ekivalan gram miktarı

$$E_2 = \frac{E \cdot g \cdot 2}{1000 \text{ (ml)}} \times S_2 \text{ (ml)} \times F_2$$

E_2 : İkinci gözeltide mevcut ekivalan gram miktarı

$$\frac{E \cdot g \cdot 1}{1000} \times S_1 \times F_1 \text{ (titrant)} = \frac{E \cdot g \cdot 2}{1000} \times S_2 \times F_2$$

$$E_2 = \frac{E \cdot g \cdot 2}{1000} \times S_1 \times F_1 \quad \text{olarak bulunur (3.4)}$$

Burada:

S_1 : titrantın sarfiyatı

F_1 : " faktörü

S_2 : Titre edilenin sarfiyatı

F_2 : " " faktörü

E.g.1 : Çözeltiyi hazırlamak için kullanılan **titrant** ekivalan gram miktarı

E.g.2 : Çözeltiyi hazırlamak için kullanılan titre edilenin ekivalan gram miktarı.

Gram miktarına geçerse:

$$g_2 = \frac{M_2 \times S_1 \times F_1}{\begin{array}{l} \text{H proton veya hidroksil sa-} \\ \text{OH yısı=tesir değeri} \end{array} \times 1000}$$

$$g_2 = \frac{M_2}{T \times D \times 1000} \times S_1 \times F_1 \quad (3.5)$$

şeklinde olur.

Burada:

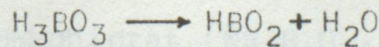
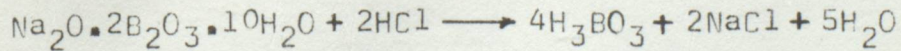
M_2 : İkinci (titre edilenin) Molekül tartısı
(Formül ağırlığı)

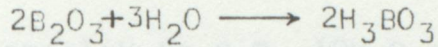
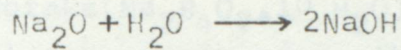
g_2 : Titre edilenin gram miktarı

T.D.: Titre edilenin tesir değeri

3.2.1 BORAKS TAYİNİ

a-) Asit İle Titre Edildiğinde:





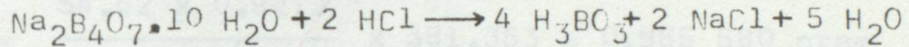
$$1 \text{ E.g. Boraks} = 2 \text{ E.g. HCl}$$

$$\frac{1}{2} \text{ E.g. " } = 1 \text{ " " T.D.} = 2$$

(3.5) denkleminde:

$$g_{\text{Boraks dehidrat}} = \frac{M}{2} \frac{1}{10^4} \times S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}} \quad (3.6.a)$$

veya gram olarak hesaplanırsa:



$$1 \text{ Mol Boraks} = 2 \text{ Mol HCl' e ekivalan}$$

$$\text{Harcanan HCl gram miktarı } 0.1 \text{ N için} = \frac{0.1 \times M_{\text{HCl}} (\text{gr})}{1000 \text{ ml}} \times S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}}$$

$$B_{\text{BO}} (\text{gr}) = 2 \times M_{\text{HCl}} (\text{gr}) \text{ ekivalan}$$

$$g_{\text{BO}} = \frac{0.1 \times M_{\text{HCl}}}{1000} \times S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}} (\text{gr})$$

$$g_{\text{BO}} = \frac{0.1 \times M_{\text{HCl}}}{1000 \times 2 \times M_{\text{HCl}}} \times S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}} \times M_{\text{BO}} \quad (3.6.b)$$

$$g_{\text{BO}} = \frac{S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}}}{2 \times 10^4} \times M_{\text{BO}}$$

Burada:

B_{BO} : Boraks dehidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

g_{BO} : Titre edilen numunedeki boraks gram miktarı

S_{HCl} : Titrant olarak kullanılan 0.1 N HCl in mililitre cinsinden sarfiyatı

F_{HCl} : 0.1 N HCl in faktörü

M_{BO} : Boraks($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) mol tartısı(formül gr)
 M_N : Alınan numune gram miktarı

Deney 1-2) 1 gramlık $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ numunesi alınmış gerekli işlemlerden sonra PH-4,5 oluncaya kadar 0,1 N HCl ve $F = 0,9272$ olan gözeltiden 54,63 ml. sarfedilmiştir. Boraks dekahidrat %'si?

(3.6.a , 3.6.b) eşitliklerinden:

$$g_{BO} = \frac{S_{HCl} \times F_{HCl}}{2 \times 10^4} \times M_{BO}$$

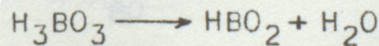
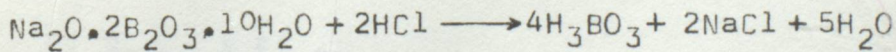
$$g_{BO} = \frac{54,62 \times 0,9272}{2 \times 10^4} \times 381,363 = 0,965 \ 680 \text{ gram}$$

$$\%Na \ B \ O \cdot 10H \ O = \frac{g_{BO} \ (g) \times 100}{M_N} = \frac{0,96508}{1} \times 100 = \%96,57$$

b) Baz ile Titre Edildiğinde:

Boraksın asitle reaksiyonundan oluşan borik asidin sodyum hidroksit ile olan sarfiyatından gidilmesiyle hesaplanabilir.

Oluşan reaksiyonlar:



1 mol NaOH = 1 mol H_3BO_3 'e ekivalan = $\frac{1}{4}$ mol Boraksa ekivalan

1 mol NaOH = $\frac{1}{4}$ mol Boraksa ekivalan

$$\text{Harcanan NaOH gram miktarı} : \frac{0.1 \times M_{\text{NaOH}} (\text{gr})}{1000 \text{ ml.}} \times S_{\text{NaOH}} (\text{ml}) \times F_{\text{NaOH}} (\text{gr})$$

$$1 M_{\text{NaOH}} \text{ gr.} \equiv \frac{1}{4} M_{\text{BO}} \text{ gr. miktarına ekivalan}$$

$$\frac{0.1 \times M_{\text{NaOH}}}{1000} \times S_{\text{NaOH}} \times F_{\text{NaOH}} \quad g_{\text{BO}}$$

$$g_{\text{BO}} = \frac{0.1 \times M_{\text{NaOH}} \times S_{\text{NaOH}} \times F_{\text{NaOH}}}{4 \times M_{\text{NaOH}} \times 1000} \times M_{\text{BO}} (\text{gram})$$

$$g_{\text{BO}} = \frac{S_{\text{NaOH}} \times F_{\text{NaOH}}}{4 \times 10^4} \times M_{\text{BO}}$$

S_{NaOH} : 0.1 N Sodyum Hidroksit ml. sarfiyatı

F_{NaOH} : " " " faktörü

M_{NaOH} : Sodyum hidroksit mol tartısı (gram)

Deney 1-b) 0.4742 gramlık bir boraks dekahidrat numunesi alınmıştır. Gerekli çözme işleminden sonra H_3BO_3 için yeterli miktarda asit ilave edilmiştir. Daha sonra faktörü 1.0379 olan 0.1 N NaOH ile PH = 8.5 oluncaya kadar titre edilerek 45 ml. sarfedilmiştir.

$$g_{\text{BO}} = \frac{S_{\text{NaOH}} \times F_{\text{NaOH}}}{4 \times 10^4} \times M_{\text{BO}}$$

$$g_{\text{BO}} = \frac{45 \times 1.0379}{4 \times 10^4} \times 381.363 = 0.4453 \text{ gram}$$

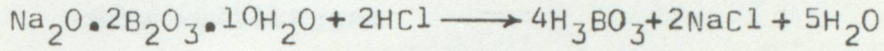
$$\% \text{BO} = \frac{0.4453}{0.47} \times 100 = \%94$$

%BO: numunede hesaplanan boraks yüzdesi

3.2.2. B₂O₃ Tayini

Gerek asit üzerinden gerekse baz üzerinden hesapları yapabiliriz.

a-) Asit ile titre edildiğinde:



2 Mol B₂O₃ = 2 Mol HCl 'e ekivalan

$$\text{Harcanan } 0.1 \text{ N HCl miktarı} = \frac{0.1 \times m_{\text{HCl}}(\text{gr})}{1000 (\text{ml})} \times S_{\text{HCl}}(\text{ml}) \times F_{\text{HCl}}$$

1 m_{B₂O₃} gram $\equiv$ 1 m_{HCl} gramına ekivalan

$$g_B = \frac{0.1 \times m_{\text{HCl}}(\text{gr})}{1000} \times S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}}$$

$$g_B = \frac{0.1 \times m_{\text{HCl}} \times S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}}}{1000 \times m_{\text{HCl}}} \times m_B$$

$$g_B = \frac{S_{\text{HCl}} \times F_{\text{HCl}}}{10^4} \times m_B \quad (3.8) \quad \%B = \frac{g_B \times 100}{m_N} \quad (3.9)$$

B : B₂O₃

g_B : B₂O₃ gram miktarı

m_B : B₂O₃ mol tartısı (gram)

m_N : Alınan boraks numunesi gram miktarı

%100 saf Teorik Na₂B₄O₇ · 10H₂O daki B₂O₃ yüzdesi

$$\% B O \text{ (teorik)} = \frac{2 \times m_B}{m_{BO}} \times 100 = \frac{2 \times 69.619}{381.363} \times 100 = \%36.51$$

Deney 2-a) Deney 1-a'daki boraks numunesinin içerdği B_2O_3 miktarını hesaplayalım:

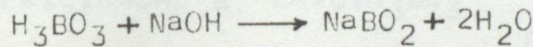
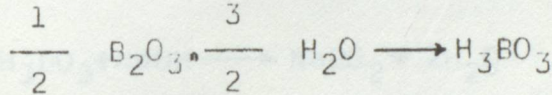
(3.8) nolu eşitlikten:

$$g_B = \frac{54.62 \times 0.9272}{10^4} \times 69.619 = 0.35257 \text{ gram}$$

(3.9) nolu eşitlikten:

$$\% B = \frac{2 \times 0.35257}{1000} \times 100 = \% 35.257$$

b-) Baz İle Titre Edildiğinde



$$\frac{1}{2} \text{ Mol} = 1 \text{ Mol } H_3BO_3 \text{ 'e ekivalan} = 1 \text{ Mol NaOH 'a ekivalan}$$

$$\frac{1}{2} M_{B_2O_3} \text{ gramı} = 1 M_{H_3BO_3} \text{ grama ekivalan} = 1 M_{NaOH} \text{ grama ekivalan}$$

$$\text{Harcanan } 0.1 \text{ M NaOH gram miktarı} = \frac{0.1 \times M_{NaOH}(\text{gr})}{1000 \text{ ml.}} \times S_{NaOH}(\text{ml}) \times F_{NaOH}$$

$$\frac{1}{2} M_{B_2O_3} \quad 1 M_{NaOH} \text{ 'e ekivalan}$$

$$g_E = \frac{0.1 \times M_{NaOH}}{1000} \times S_{NaOH} \times F_{NaOH} \text{ gramı}$$

$$g_B = \frac{0.1 \times M_{NaOH} \times S_{NaOH} \times F_{NaOH}}{2 \times M_{NaOH} \times 1000} \times M_{B_2O_3}$$

$$g_B = \frac{S_{NaOH} \times F_{NaOH}}{2 \times 10^4} \times M_B \quad (3.10)$$

Deney: 2-b) Deney 1-b'deki boraks numunesinin içerdiği B_2O_3 miktarını hesaplayalım:

$$(3.10) \text{ nolu eşitlikten: } g_B = \frac{45 \times 1.0379}{2 \times 10^4} \times 69.6 = 0.1625$$

$$(3.9) \text{ nolu eşitlikten: } \%B = \frac{0.1625}{0.4742} \times 100 = \% 34.2$$

32.3. H_3BO_3 TAYİNİ

Borik asit titre edilirken PH'nın 4.5 dan 8.5 oluncaya kadar harcanan NaOH miktarı üzerinden hesaplanır:



$$Ek.g.NaOH \equiv Ek.g.H_3BO_3$$

$$\text{Harcanan } 0.1 \text{ N NaOH gram miktarı} = \frac{0.1 \times m_{NaOH}(\text{gr})}{1000 \text{ ml}} \times S_{NaOH} \times F_{NaOH}$$

$m_{H_3BO_3}$ gram

m_{NaOH} gram ekivalana

g_{HB}

$$\frac{0.1 \times m_{NaOH}}{1000} \times S_{NaOH} \times F_{NaOH}$$

$$g_{H_3BO_3} = \frac{0.1 \times m_{NaOH} \times S_{NaOH} \times F_{NaOH}}{m_{NaOH} \times 1000} \times m_{H_3BO_3}$$

$$g_{HB} = \frac{S_{NaOH} \times F_{NaOH}}{10^4} \times m_{HB} \quad (3.11) \quad \% HB = \frac{g_{HB}}{m_N} \quad (3.12)$$

HB : Borik asit (H_3BO_3)

m_{HB} : Borik asit mol tartısı (gr), (Formül gramı)

g_{HB} : Borik asit gram miktarı

Deney 3. Deney 1-b'deki boraks numunesinden oluşan borik asit miktarını ve numunedeki yüzdesini bulalım:

$$(3.11) \text{ Nolu eşitlikten: } g_{HB} = \frac{45 \times 1.0379}{10^4} \times 61.8314 = 0.2887 \text{ gr.}$$

$$(3.12) \text{ Nolu eşitlikten: } \%HB = \frac{0.2887}{0.4742} \times 100 = \% 60.8$$

$$3.2.4 \frac{Na_2O}{B_2O_3} \text{ (mol oranı) } 0.2 \text{ olması için miktarların hesabı:}$$

Amacımız; çalışma şartlarından biri olan $\frac{Na_2O}{B_2O_3} = 0.2$ mol oranında alınması gerekli olan $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ve H_3BO_3 miktarlarının hesabıdır. Böylelikle çözünürlük çalışması yapacağımız kristalleri (Pentaborat kristalleri) için verileri elde edebiliriz. Pilot reaktörümüzde verilen çalışma aralığında, oranların küçültülerek, biri seçildiğinde diğerini hesap yoluyla bulunması yöntemi uygulanır.

$$n_1 = \frac{T_1}{M_1} \quad Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O = \text{Boraks dekahidrat}$$

n_1 : T_1 gramında alınması istenen numunenin boraks mol sayısıdır.

T_1 : Boraks dekahidrat gram miktarı

M_1 : " " mol tartısı (gr)

$$n_1 = n_{Na_2O} \quad (1) \text{ 1 mol boraks dekahidrat içinde 1 mol } Na_2O \text{ vardır.}$$

$$2n_1 = n_{B_2O_3} \quad (1) \text{ 1 mol boraks dekahidrat (veya } Na_2O) \text{ alındığında 2 mol } B_2O_3 \text{ alınmış olur. } n_1 \text{ mol kadar boraks dekahidratta } 2n_1 \text{ kadar } B_2O_3 \text{ bulunur.}$$

$$n_2 = \frac{T_2}{M_2}, \quad \frac{3}{2} H_2O + \frac{1}{2} B_2O_3 \rightarrow H_3BO_3$$

n_2 : T_2 gramında alınması gereken borik asit mol sayısıdır.

T_2 : Borik asit gram miktarı (gr)

M_2 : Borik asit mol tartısı (gr)

$$n_2 = n_{H_3BO_3} \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} n_2 = n_{B_2O_3} \quad (2) \quad 1 \text{ mol } H_3BO_3 \text{ alındığında } \frac{1}{2} \text{ mol } B_2O_3 \text{ alınmış olur.}$$

$$n_2 \text{ mol } H_3BO_3 \text{ alındığında } \frac{n_2}{2} \text{ mol } B_2O_3 \text{ alınır}$$

$$\text{mol } B_2O_3(1) = 2n_1$$

$$\text{mol } B_2O_3(2) = \frac{1}{2} n_2$$

$$\text{Toplam } (B_2O_3) = 2 n_1 + 0.5 n_2$$

$$\frac{\text{Toplam } Na_2O}{\text{Toplam } B_2O_3} = \frac{n_1}{2n_1 + 0.5n_2} = \frac{\frac{T_1}{M_1}}{2\frac{T_1}{M_1} + 0.5\frac{T_2}{M_2}} = 0.2 \text{ olmasını istiyoruz (3.13)}$$

$$\frac{Na_2O}{B_2O_3} = \frac{T_1}{2T_1 + 0.5T_2 \frac{M_1}{M_2}} = 0.2 \quad (3.13.a)$$

Örnek: 0.5 gram Boraks dekanhidrat alındığında Na_2O B_2O_3 mol oranı 0.2 olması için alınması gerekli H_3BO_3 gram miktarı?

(3.13.a) eşitliğinden:

$$\frac{0.5}{2 \times 0.5 + 0.5 \times T_2 \times \frac{381.363}{61.8314}} = 0.2 \Rightarrow 0.5 = 0.2 + 0.61677885 T_2$$

$$T_2 = 0.486397998 \text{ gr } H_3BO_3 \text{ alınmalıdır}$$

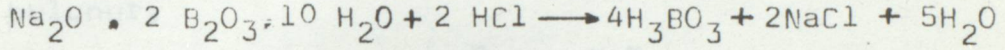
$$T_2 = 0.4864 \text{ gr.}$$

3.2.5 $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ve H_3BO_3 çözeltisinin birlikte tayini

Boraksın, borik asitle birlikte çözeltisinde tayini

için önce boraks asitle, ortamda bulunan borakstaki B_2O_3 PH : 4.5 oluncaya kadar titre edilir. Bu yolla boraks içindeki B_2O_3 borik aside dönüştürülür. Daha sonra toplam borik asit için titrasyon yapılır. Borik asit zayıf asit olduğu için ortamına mannitol ilave edilir. Mannitol ilavesi ile dönüşüm noktaları daha net görülür.

Ortamdaki boraks:



reaksiyonu 0.1 N HCl ile PH : 4.5 oluncaya kadar titre edilir. Bu reaksiyon ile boraks içindeki B_2O_3 borik aside dönüştürülür. Sarfiyat bulunduğunda boraks miktarına (1) eşitliklerinden geçilir. Mannitol ilavesi ile PH = 8.5 oluncaya kadar toplam borik asit 0.1 N NaOH ile titre edilir. Borik asitin bir kısmı başlangıçta ilave edilmiş, diğer kısmı ise boraks dekahidratın HCl ile reaksiyonu gereği oluşmuştur. Bu nedenler ortamda bulunan borik asidin ne kadarının borakstan geldiği bulunmalıdır. Bunun için boraksın 0.1 N HCl ile titre edilmesiyle elde edilen sarfiyatın ne kadar borik aside eşdeğer olduğu hesaplanır.

(3.6.a) ve (3.6.b) eşitliklerinden :

$$g_{BO} = \frac{S_{HCl} \times F_{HCl}}{2 \times 10^4} \times M_{BO}$$

Boraks dekahidrat'a geçilir:

$$S_{NaOH \text{ Toplam}} = S_{NaOH_{HB}} + S_{NaOH_{BO}}$$

Eşitliğinde toplam sodyum hidroksit sarfiyatı bilindiğine göre, boraks dekahidrattan gelen borik asitin harcadığı sarfiyatı hasaplarsak başlangıçtaki borik asit için NaOH sarfiyatı bulunur.

(3.3) eşitliğinden:

$$S_{NaOH_{BO}} \times F_{NaOH} = S_{HCl} \times F_{HCl} \text{ (0.1 N HCl ve NaOH için)}$$

$$S_{NaOH_{BO}} = \frac{S_{HCl} \times F_{HCl}}{F_{NaOH}}$$

eşitliğinden borakstan oluşan borik asitin harcadığı 0.1 N NaOH sarfiyatı hesaplanır. Buradan:

$$S_{NaOH_{HB}} = S_{NaOH_T} - S_{NaOH_{BO}} \quad (3.14)$$

eşitliğinden başlangıçta ortama koyulan borik asit için sarfiyat bulunur.

$$(3.11) \text{ eşitliğinden: } g_{HB} = \frac{S_{NaOH_{HB}} \times F_{NaOH}}{10^4} \times M_{HB}$$

borik asit miktarı hesaplanır.

S_{NaOH_T} : Tüm borik asit için harcanan toplam 0.1 N NaOH ml. sarfiyatı.

Daha sonra tüm çözeltideki B_2O_3 toplanır ve numunedeki % B_2O_3 çözünürlüğüne geçilir:

$$g_{B_T} = g_{B_{Boraks}} + g_{B_{Borik\ asit}}$$

g_{B_T} : Toplam B_2O_3 miktarı (gram)

$g_{B_{Boraks}}$: Borakstan gelen B_2O_3 (gram)

$g_{B_{Borik\ asit}}$: Borik asitten gelen B_2O_3 (gram)

$$(3.15) \% B = \frac{g_{B_T} \times 100}{M_N} \quad M_N: \text{Alınan numune miktarı (gr)}$$

3.3. SONUÇLAR

$Na_2O / B_2O_3 = 0.2$ olacak şekilde toplam 500 gr. boraks ve borik asit alınarak pentaborat şeklinde kristallendirilmiştir.

DENEY NO: 1 Saf Pentaboratın Çözünürlüğü:

Hazırlanan pentaborat kristalleri Şekil 8 de gösterilen reaktöre konularak düzenek hazırlanmıştır. Bu yapılan

deneyde hiç sodyum sülfat ilave edilmeden saf pentaborat çözünürlüğü $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ için yapılmıştır. Tüm deneyler süresince ilk 24 saat (30-40 dev dak karıştırma hızı ile) sonunda 5 numune çekilmiş ve deneysel çalışma yapılmıştır. Hesaplamalarda ilk 5 veri 24 saatlik karıştırma sonucundaki değerler olup 6 ncı veri ise 48 saatlik bir süre sonraki çözünürlük değerini göstermektedir. Deneylerde hesaplamalar alınan numunenin ağırlığı üzerinden yapılmıştır.

$$K + M = 13.8338$$

$$K = 6.1189$$

$$M = 7.7149$$

K : Boş kap tartısı (gram)

K + M : Boş kap ve numune miktarı (gram)

M : Çekilen numune miktarı (gram)

M Numune miktarı 250 mililitreye seyreltilmiş ve bu hazırlanan bu çözeltiden 50 mililitre çekilerek çözeltideki B_2O_3 tayini yapılmıştır. Tayin için 50 ml. çekilen çözelti behere konulup $\text{PH} = 4.5$ oluncaya kadar 0.1 N HCl ile titre edilmiştir. Sarfedilen 0.1 N HCl mililitre sarfiyatından borakstan çözeltiye geçen B_2O_3 gram miktarı hesaplanmıştır.

$$S_{\text{HCl}} = 9.31 \text{ ml.}$$

$$(3.8) \text{ eşitliğinden: } g_B = \frac{9.31 \times 0.999}{10^4} \times 69.619 = 0.0647504 \text{ gr.}$$

Borakstan çözeltiye geçen B_2O_3 hesaplandıktan sonra aynı çözeltiye mannitol ilave edildikten sonra $\text{PH} = 8.5$ oluncaya kadar 0.1 N NaOH ile titre edilir. ve sarfiyattan borakstan gelen B_2O_3 için harcanan sarfiyat çıkarılarak borik asitten gelen B_2O_3 için harcanan sarfiyat bulunur. Bu sarfiyattan da B_2O_3 gram miktarına geçilir.

$$S_{\text{NaOH}_T} = 43.875 \text{ ml}$$

$$S_{\text{NaOH}_{\text{BO}}} \times F_{\text{NaOH}} = S_{\text{HCl}_{\text{BO}}} \times F_{\text{HCl}}$$

$$S_{\text{NaOH}_{\text{BO}}} = \frac{9.31 \times 0.999}{0.9600} = 9.6882187 \text{ ml (Borakstan gelen } \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ için harcanan)}$$

(3.14) eşitliğinden:

$$S_{\text{NaOH}_{\text{HB}}} = 43.875 - 9.6882187 = 34.18678 \text{ ml.}$$

(3.11) eşitliğinden:

$$g_{\text{B}_T} = \frac{34.18678 \times 0.96}{2 \times 10^4} \times 69.619 = 0.1142423 \text{ gr}$$

$$g_{\text{B}_T} = 0.0647504 + 0.1142423$$

$$g_{\text{B}_T} = 0.1789927 \text{ gram} / 50 \text{ ml}$$

$$g_{\text{B}} = \frac{0.178997 \times 5}{250 \text{ ml}} = \frac{0.178997 \times 5 \text{ (gram } \text{B}_2\text{O}_3\text{)}}{7.7149 \text{ (gr. } \text{çözeltide)}}$$

$$\% \text{B} = \frac{0.178997 \times 5}{7.7149} \times 100$$

$$\% \text{B} = \% 11.600454 = X_1$$

2) Aynı yöntemlerle 1 nolu deneyin ikinci numunesi için çözünürlük hesapları yapılmıştır:

$$m = 8.6223$$

$$S_{\text{HCl}} = 12.98 \text{ ml}$$

$$S_{\text{NaOH}_T} = 46.90 \text{ ml.}$$

$$\text{Borakstan gelen B} = g_{\text{B}} = \frac{12.98 \times 0.999}{10^4} \times 69.619 = 0.090275 \text{ gr.}$$

$$\text{Borik asitten gelen B: } S_{\text{NaOH}_{\text{BO}}} = \frac{12.98 \times 0.999}{0.8600} = 13.507312 \text{ ml}$$

$$S_{\text{NaOH}_{\text{HB}}} = 46.90 - 13.507312 = 33.392688 \text{ ml.}$$

$$g_{\text{B}} = \frac{33.392688 \times 0.9600}{2 \times 10^4} \times 69.619 = 0.1115887 \text{ gram.}$$

$$g_{\text{B}_T} = 0.090275 + 0.1115887 = 0.2018637 \text{ gram}$$

$$\% B = \frac{0.2018638 \times 100}{8.6223} \times 5 = \% 11.705907 = X_2$$

$$3) M = 9.1231 \text{ gr çözelti} / 250 \text{ ml} = \frac{9.1231}{5} \text{ gr çözelti} / 50 \text{ ml}$$

$$S_{HCl} = 11.44 \text{ ml.}$$

$$S_{NaOH_T} = 50.31 \text{ ml.}$$

$$\text{Borakstan gelen B: } g_B = \frac{11.44 \times 0.999}{10^4} \times 69.619 = 0.0795644 \text{ gr.}$$

$$\text{Borik asitten gelen B: } S_{NaOH_{BO}} = \frac{11.44 \times 0.999}{0.9600} = 11.90475 \text{ ml.}$$

$$S_{NaOH_{HB}} = 50.31 - 11.90475 = 38.40525 \text{ ml.}$$

$$g_B = \frac{38.40525 \times 0.9600}{2 \times 10^4} \times 69.619 = 0.1283392 \text{ gr.}$$

$$g_{B_T} = 0.2079036 \text{ gr.}$$

$$\% B = \frac{0.2079036 \times 5}{0.1231} \times 100 = \% 11.394355 = X_3$$

$$4) M = 11.7449 \text{ gr çözelti} / 250 \text{ ml} = \frac{11.7449}{5} \text{ gr. çözelti} / 50 \text{ ml}$$

$$S_{HCl} = 17.77 \text{ ml.}$$

$$S_{NaOH_T} = 64.50 \text{ ml.}$$

$$\text{Borakstan gelen B: } g_B = \frac{17.77 \times 0.999}{10^4} \times 69.619 = 0.1235876 \text{ gram}$$

$$\text{Borik asitten gelen B: } S_{NaOH_{BO}} = \frac{17.77 \times 0.999}{0.950} = 18.686557 \text{ ml.}$$

$$S_{NaOH_{HB}} = 64.50 - 18.686557 = 45.813443 \text{ ml.}$$

$$g_B = \frac{45.81343 \times 0.9500}{2 \times 10^4} \times 69.619 = 0.1514979 \text{ gr}$$

$$g_{B_T} = 0.1514979 + 0.1235876$$

$$g_{B_T} = 0.2750855$$

$$\% B = \frac{0.2750855 \times 100}{11.7149} \times 5 = \% 11.740838 = X_4$$

$$5) M = 10.0325 \text{ gr. } \frac{10.0325 \text{ gr } \text{çözelti}}{5} \quad 50 \text{ ml}$$

$$S_{HCl} = 14.98 \text{ ml}$$

$$S_{NaOH_T} = 56.10 \text{ ml.}$$

$$\text{Borakstan gelen B: } g_B = \frac{14.98 \times 0.999}{10.325} \times 69.619 = 0.1041848 \text{ gr.}$$

$$\text{Borik asitten gelen B: } S_{NaOH_{BO}} = \frac{14.98 \times 0.999}{0.9500} = 15.752652 \text{ ml.}$$

$$S_{NaOH_{HB}} = 56.1 - 15.752652 = 40.34734 \text{ ml.}$$

$$g_B = \frac{40.34734 \times 0.9500}{2 \times 10^4} \times 69.619 = 0.1334247$$

$$g_{BT} = 0.1038372 + 0.1334247$$

$$g_{BT} = 0.2372619 \text{ gr.}$$

$$\% B = \frac{0.2372619 \times 100}{10.0325} \times 5 = \% 11.824667 = X_5$$

$$6) M = 11.9492 \text{ gr.}$$

$$S_{HCl} = 17.30 \text{ ml.}$$

$$S_{NaOH} = 65.3 \text{ ml.}$$

$$\text{Borakstan gelen B: } g_B = \frac{17.30 \times 0.999}{10^4} \times 69.619 = 0.1203204 \text{ gr.}$$

$$\text{Borik Asitten gelen B: } S_{NaOH_{BO}} = \frac{17.30 \times 0.999}{0.9500} = 18.192315$$

$$S_{NaOH_{HB}} = 65.3 - 18.192315 = 47.107684 \text{ ml}$$

$$g_B = \frac{47.107684 \times 0.9500}{2 \times 10^4} \times 69.619 = 0.1557805 \text{ gr.}$$

$$g_{BT} = 0.1203204 + 0.1557805$$

$$g_{BT} = 0.2761009 \text{ gr.}$$

$$\% B = \frac{0.2761009 \times 100}{11.9492} \times 5 = \%11.553113 = X_6$$

Çözeltide Çözünen B_2O_3 Ortalaması (11)

$$\bar{X} = \frac{(X_i)}{n} \quad (3.16)$$

$\bar{X}$: Çözünürlük değerlerinin aritmetik ortalaması

X_i : Çözünürlük değerleri

n : Yapılan deney sayısı

$$\bar{X} = \frac{11.600456 + 11.705907 + 11.394355 + 11.740838 + 11.824667 + 11.553113}{6}$$

Ortalamanın Standart Sapması: (Sest) (11)

$$Sest. = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (3.17)$$

$$Sest. = \sqrt{\frac{(11.600456 - 11.636556)^2 + (11.705907 - 11.636556)^2 + (11.394355 - 11.636556)^2 + (11.740838 - 11.636556)^2 + (11.824667 - 11.636556)^2 + (11.553113 - 11.636556)^2}{6 - 1}}$$

$$Sest. = \frac{0.1179973}{5} \quad Sest. = 0.1536211$$

Ortalamanın standart hatası: (Standart error : S.e.) (11)

$$S.e = \frac{Sest}{\sqrt{n}} \quad (3.18)$$

$$S.e = \frac{0.1536211}{\sqrt{6}} = 0.0627155$$

t dağılımı %95 güvenirlilik sınırı (μ)

$$\mu = \bar{x} \pm t_{95} \times S.e$$

$$df = n - 1 \text{ (Serbestlik derecesi)}$$

$$df = 6 - 1 \Rightarrow 5 \text{ için } t_{95} = 2.571 \text{ (11)}$$

$$\mu = 11.636556 \pm 2.571 \times 0.0627155$$

$$\mu = 11.636556 \pm 0.1612415$$

$$\mu_u = 11.797797$$

$$\mu_s = 11.475314$$

Bu deneyde saf pentaborat kristallerin çözünürlüğü incelendiği için ortama hiç Na_2SO_4 konulmamıştır. Bu nedenle burada gravimetrik olarak Na_2SO_4 tayini yapılmamış bilahare bundan sonraki deneylerde bilinen Na_2SO_4 porsiyonları ilave edilip ayrı ayrı tayinleri yapılmıştır.

Sülfat tayini :

Çözünürlük deneyi yapılmak üzere hazırlanan numunelerden belli miktar çekilir sıcak ortamda hidroklorik asit ile vesiyle (kaynama durumunda) 0,1 N BaCl_2 çözeltisi ile ortamdaki sülfatın BaSO_4 halinde çöktürülür. Çökelti süzülür. Ve sıcak su ile yıkanarak gravimetrik olarak sülfat tayini yapılmıştır.

T = Boş kroze gram miktarı

T + M_N (Kroze Sülfat) gram miktarı

M_N = Sülfat gram miktarı / çekilen numune gram miktarı (M)

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \frac{N}{M} \quad .1100$$

Deney Sonuçlarında Kullanılan Simgeler

M	: Çözünürlük deneyi yapılması için çekilen numune gram miktarı
S_{HCl}	: 0,1 N HCl mililitre sarfiyatı
S_{NaOH_T}	: 0,1 N NaOH toplam mililitre sarfiyatı
$S_{NaOH_{BO}}$	: Borakstan gelen borik asit için 0,1 N NaOH mililitre sarfiyatı
$S_{NaOH_{HB}}$	: Başlangıçta ortama konulan H_3BO_3 için 0,1 N NaOH mililitre sarfiyatı
$g_{B_{BO}}$	: Borakstan gelen B_2O_3 gram miktarı
$g_{B_{HB}}$	: Borik asitten gelen B_2O_3 gram miktarı
g_{B_T}	: Toplam B_2O_3 grammiktarı
% B	: Çözünen B_2O_3 yüzdesi
% Na_2SO_4	: Çözeltiye geçen Na_2SO_4 yüzdesi
B	: B_2O_3
HB	: H_3BO_3
BO	: $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$
$\bar{X}$	: B_2O_3 çözünürlük değerleri aritmetik ortalaması
S_{est}	: Çözünürlük değerleri için standart sapma
S_e	: Çözünürlük değerleri için standart hata
μ	: t dağılımı % 95 güvenirlik sınırı değeri
$\mu_{\bar{u}}$	: t dağılımı %95 güvenirlik sınırı üst değeri
μ_a	: t dağılımı % 95 güvenirlik sınırı alt değeri
% $Na_2SO_4_{ort}$	: Çözünen Na_2SO_4 yüzdesi ortalaması

DENEY 2

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3:0.2$ ilave edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4:5\text{gr}$, sıcaklık:25 0.02°C , karışma süresi:24-48 saat'teki B_2O_3 çözünürlüğü

No	M	S_{HCl}	S_{NaOH_T}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{BO}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{BO}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{HB}}}$	g_{B_T}	$\% \text{B} = \text{X}$	$\% \text{Na}_2\text{SO}_4$
1	9.0375	10.98	50.28	10.854085	39.425915	0.075119	0.136425	0.211544	11.70	0.97
2	10.1346	11.70	57.00	11.565888	45.434171	0.080045	0.157221	0.237266	11.70	
3	7.8062	9.50	43.20	9.390570	33.808942	0.064994	0.116992	0.181987	11.65	
4	7.6187	9.51	43.52	9.634512	33.885487	0.065062	0.113236	0.175294	11.50	
5	9.8481	11.99	53.60	11.852502	41.747490	0.082025	0.144459	0.226484	11.49	0.91
6	10.6282	13.41	57.23	13.256218	43.973782	0.091744	0.152166	0.243910	11.47	

DENEY 3

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3:0.2$, ilave edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4:10\text{gr}$, sıcaklık:25 0.02°C , karıştırma süresi:24-48 saat'teki B_2O_3 çözünürlüğü

No	M	S_{HCl}	S_{NaOH_T}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{BO}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{BO}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{HB}}}$	g_{B_T}	$\% \text{B} = \text{X}$	$\% \text{Na}_2\text{SO}_4$
1	9.6063	12.70	51.80	12.480290	39.313710	0.086887	0.132743	0.219630	11.43	
2	8.3990	11.10	45.80	10.232237	35.367763	0.075940	0.120095	0.196035	11.67	1.82
3	8.3867	10.08	48.46	10.211975	38.248024	0.068962	0.129145	0.198107	11.81	
4	8.3831	11.22	45.36	11.366901	33.993098	0.076755	0.114778	0.191533	11.42	
5	7.3618	9.58	39.48	9.705429	29.774571	0.065541	0.100534	0.166075	11.27	
6	9.5044	12.67	51.60	12.835885	38.764114	0.086681	0.130888	0.217569	11.44	1.89

DENEY 4

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3:0.2$, ilave edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4:15\text{gr}$ sıcaklık: $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$, karıştırma süresi: 24 saatteki B_2O_3 çözünürlüğü

No	M	S_{HCl}	S_{NaOH_T}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{BO}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	g_{BO}	g_{HB}	g_{BT}	%B-X	% Na_2SO_4
1	8.8429	10.70	46.80	10.577296	36.222704	0.073204	0.125345	0.198549	11.22	2.56
2	11.8929	13.97	63.40	13.809726	49.590200	0.095573	0.171597	0.267170	11.23	
3	10.6633	12.67	54.16	12.524704	41.635290	0.086675	0.144041	0.230716	10.81	2.67
4	11.8096	14.28	61.82	14.116241	47.703750	0.097689	0.165074	0.262763	11.12	
5	11.6607	13.56	61.60	13.499911	47.800080	0.092767	0.165408	0.258175	11.07	
6	8.8029	10.65	46.70	10.527869	36.172131	0.072862	0.125170	0.198032	11.24	

DENEY 5

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3:0.2$, ilave edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4:40\text{ gr.}$ sıcaklık: $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$, karıştırma süresi: 24-48 saatteki B_2O_3 çözünürlüğü

No	M	S_{HCl}	S_{NaOH_T}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{BO}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	g_{BO}	g_{HB}	g_{BT}	%B-X	% Na_2SO_4
1	10.6857	12.10	52.00	12.724105	40.275894	0.084154	0.133188	0.217341	10.16	7.37
2	10.3964	12.08	50.95	12.703073	38.24692	0.084009	0.126479	0.210488	10.12	
3	10.8322	12.10	54.95	12.724105	36.230890	0.084148	0.139653	0.223802	10.33	7.54
4	11.0215	11.71	53.45	11.388972	42.061028	0.0801134	0.147935	0.228048	10.34	
5	11.5383	11.79	55.77	11.466779	44.303222	0.080661	0.155822	0.236482	10.24	
6	12.1267	12.26	58.42	11.923894	46.496107	0.083876	0.163533	0.247410	10.20	

DENEY 6

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3:0.2$, ilave edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4:80\text{gr}$, sıcaklık:25 0.02°C , karıştırma süresi:24-48 saat'teki B_2O_3 çözünürlüğü

No	M	S_{HCl}	S_{NaOH_T}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{BO}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{BO}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{HB}}}$	g_{B_T}	%B=X	% Na_2SO_4
1	11.4521	11.80	55.08	11.476504	43.603496	0.080792	0.153360	0.234089	10.22	
2	10.5209	10.60	50.20	10.309402	39.890597	0.072519	0.140301	0.212821	10.37	11.96
3	8.6399	9.07	41.12	8.970931	32.149069	0.062086	0.111249	0.173335	10.03	
4	10.6346	10.96	50.81	10.659532	40.150467	0.074982	0.141215	0.216197	10.16	11.91
5	9.8479	10.30	46.25	10.181883	36.068116	0.070467	0.124810	0.195277	9.91	
6	10.2445	10.38	48.86	10.260965	38.599034	0.071014	0.133568	0.204582	9.98	

46

DENEY 7

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3:0.2$, ilave edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4:120\text{gr}$, sıcaklık:25 0.02°C , karıştırma süresi:24-48 saat'teki B_2O_3 çözünürlüğü

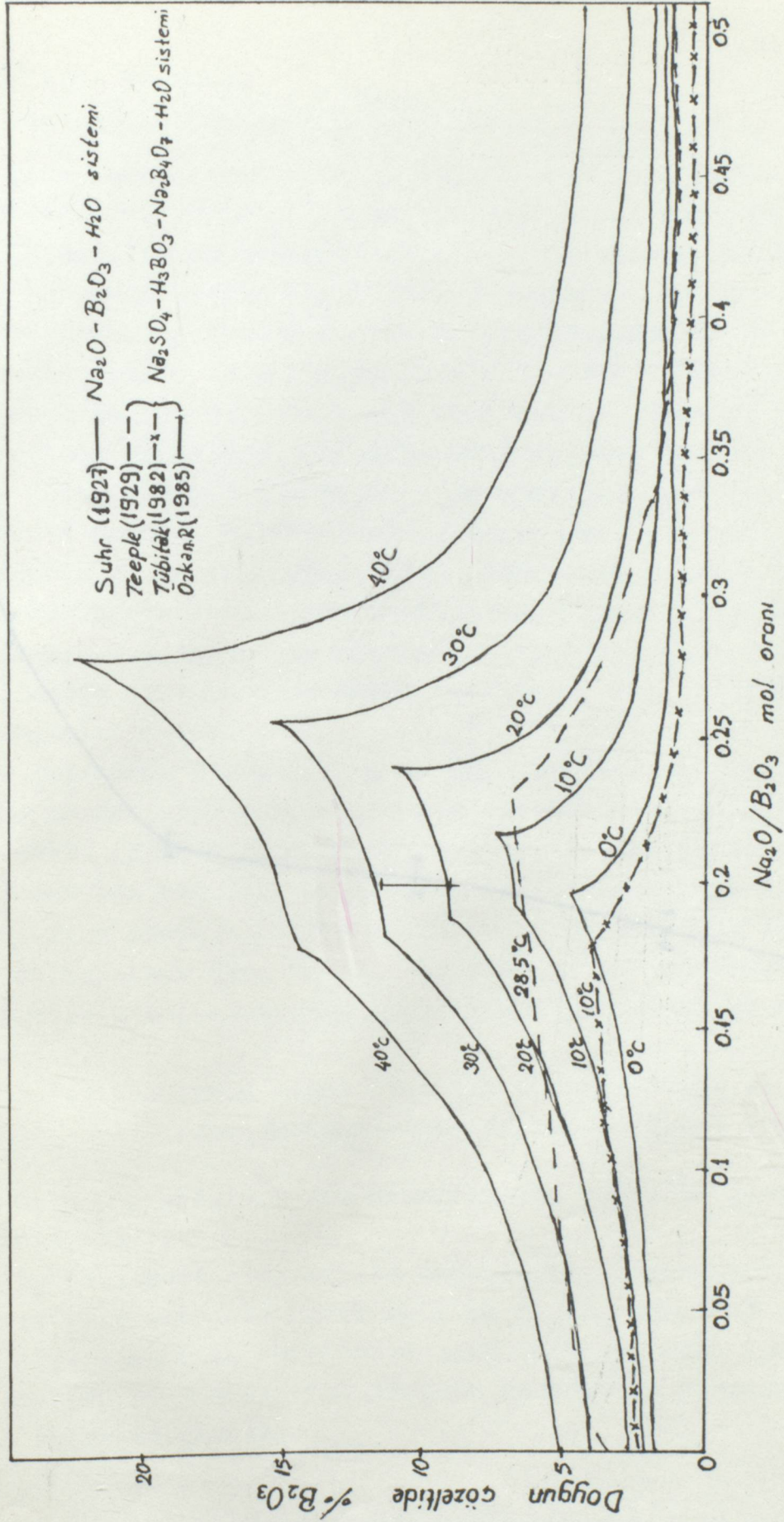
No	M	S_{HCl}	S_{NaOH_T}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{BO}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{BO}}}$	$\text{g}_{\text{B}_{\text{HB}}}$	g_{B_T}	%B=X	% Na_2SO_4
1	10.9590	11.27	52.50	10.961034	41.538965	0.077103	0.146099	0.223202	10.18	12.41
2	11.1962	11.41	51.87	11.097196	40.772893	0.078061	0.143404	0.221465	9.89	
3	11.4562	11.63	54.32	11.311164	43.008835	0.079566	0.151268	0.230834	10.07	12.65
4	10.1741	10.17	47.00	9.891190	37.108809	0.069557	0.130517	0.200095	9.83	
5	10.0486	10.40	46.20	10.280736	35.919263	0.071151	0.124295	0.195446	9.72	
6	7.3257	7.48	33.60	7.394222	26.205778	0.051174	0.090682	0.141856	9.68	

DENEY 8

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 : 0.2$, ilve edilen $\text{Na}_2\text{SO}_4 : 160\text{gr.}$ sıcaklık: 25 0.02°C. karıştırma süresi: 24,48 saatteki

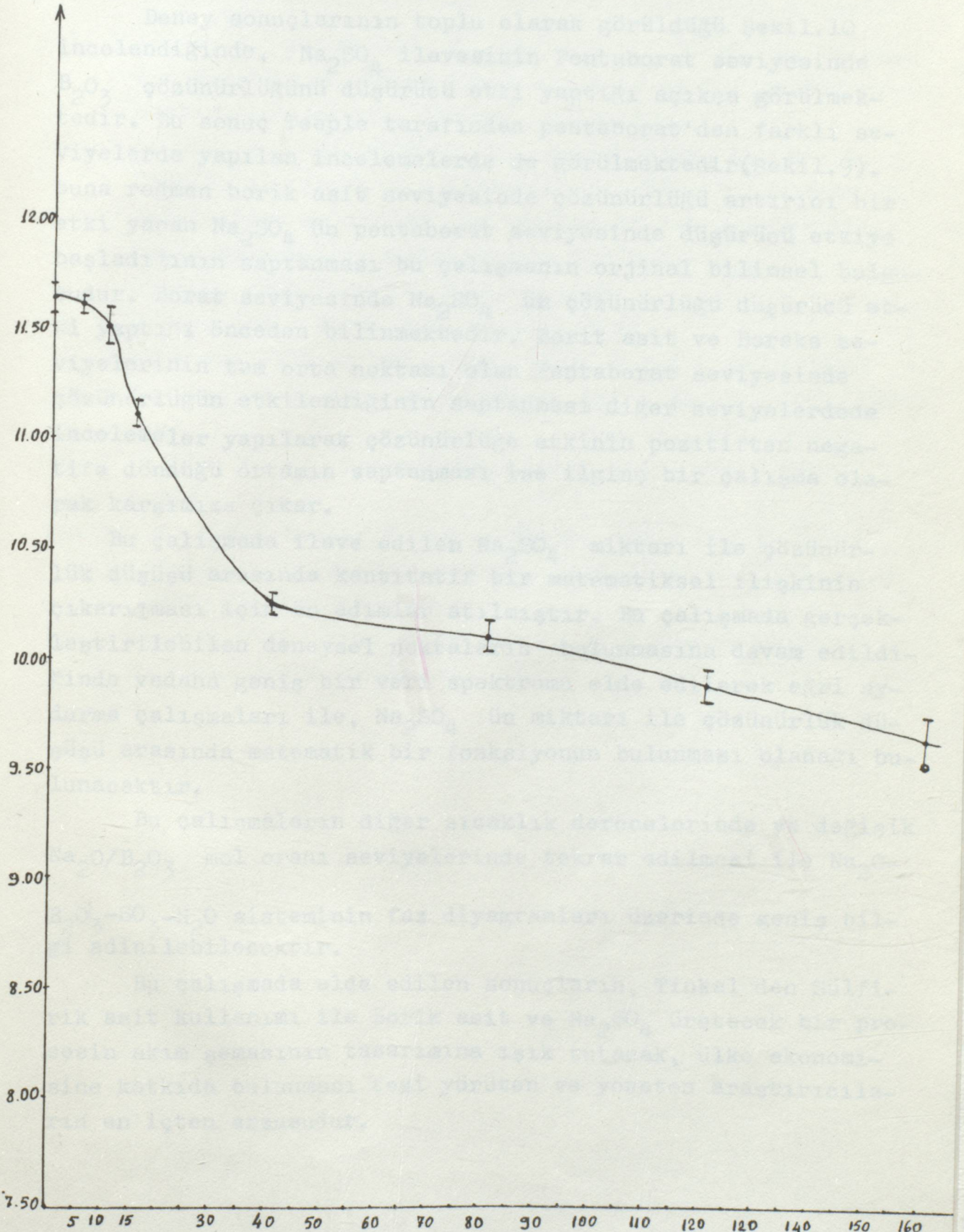
B_2O_3 çözünürlüğü

No	M	S_{HCl}	S_{NaOH}	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{Bo}}}$	$\text{S}_{\text{NaOH}_{\text{HB}}}$	9_{BO}	9_{HB}	9_{BT}	$\%B=X$	$\%Na_2SO_4$
1	10.6123	10.20	47.90	9920368	37979632	0.069782	0.133580	0.203362	9.58	13.91
2	7.9126	8.00	35.14	7.908258	27-251741	0.054731	0.094302	0.149033	9.417	14.18
3	15.3250	18.13	67.50	19.065126	49.434870	0.1260869	0.163476	0.289563	9.44	
4	14.8033	16.45	69.48	17.298473	52.181527	0.114405	0.172562	0.286967	9.75	
5	11.0705	12.08	50.95	12.703073	38.246920	0.084009	0.1264788	0.210488	9.50	
6	11-2760	11-54	54.11	11-223632	42.886368	0.078950	0.150838	0.229788	10-19	



Sekil: 9 ; 0, 10, 20, 28.5, 30, 40°C deki çözünürlük izotermeleri

%B₂O₃
Gözünürlüğü



ŞEKİL.10 Deney sonuçları grafiği

İlave edilen Na₂S

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. Elde Edilen Sonuçların İncelenmesi

Deney sonuçlarının toplu olarak görüldüğü Şekil.10 incelendiğinde, Na_2SO_4 ilavesinin Pentaborat seviyesinde B_2O_3 çözünürlüğünü düşürücü etki yaptığı açıkça görülmektedir. Bu sonuç Teeple tarafından pentaborat'dan farklı seviyelerde yapılan incelemelerde de görülmektedir(Şekil.9). buna rağmen borik asit seviyesinde çözünürlüğü artırıcı bir etki yapan Na_2SO_4 ün pentaborat seviyesinde düşürücü etkiye başladığının saptanması bu çalışmanın orjinal bilimsel bulgusudur. Borat seviyesinde Na_2SO_4 ün çözünürlüğü düşürücü etki yaptığı önceden bilinmektedir. Borit asit ve Boraks seviyelerinin tam orta noktası olan Pentaborat seviyesinde çözünürlüğün etkilendiğinin saptanması diğer seviyelerdede incelemeler yapılarak çözünürlüğe etkinin pozitiften negatife döndüğü ortamın saptanması ise ilginç bir çalışma olarak karşımıza çıkar.

Bu çalışmada ilave edilen Na_2SO_4 miktarı ile çözünürlük düşüşü arasında kantitatif bir matematiksel ilişkinin çıkarılması için ön adımlar atılmıştır. Bu çalışmada gerçekleştirilebilen deneysel noktaların bulunmasına devam edildiğinde vedaha geniş bir veri spektrumu elde edilerek eğri uyurma çalışmaları ile, Na_2SO_4 ün miktarı ile çözünürlük düşüşü arasında matematik bir fonksiyonun bulunması olanağı bulunacaktır.

Bu çalışmaların diğer sıcaklık derecelerinde ve değişik $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı seviyelerinde tekrar edilmesi ile $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin faz diyagramları üzerinde geniş bilgi edinilebilecektir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların, Tinkal den Sülfirik asit kullanımı ile Borik asit ve Na_2SO_4 üretecek bir prosesin akım şemasının tasarımına ışık tutacak, ülke ekonomisine katkıda bulunması tezi yürüten ve yöneten araştırmacıların en içten arzusudur.

KAYNAKLAR

- 1-) TOLUN, R., Anorganik Bor Bileşikleri
- 2-) EMİR, B.D, TOLUN, R., Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, TÜBİTAK, 0718017801 Kocaeli, Mart 1979
- 3-) YALAZ, N., KOCAKUŞAK, S., EMİR, B.D., TOLUN, R., Tinkal' den Elektroliz Yöntem ile Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi (Ön Rapor), TÜBİTAK, 0718018001
- 4-) AKOĞLU, K., KALAFATOĞLU, E., AYOK, T., YÜZER, H., SAYIN, I., BALKAN, A., INCE, E., KARAKALE, B., BAY, Z., Boraks çözeltisinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi Pilot Tesis Çalışmaları Sonuç Raporu TÜBİTAK 07 1801 7801 Kocaeli, Haziran 1983
- 5-) PERRY, J.H., Chem. Eng. Hndb. (1963)
- 6-) KIRK and OTHMER, Enc. Chem. Tech. Vol.3 , 617 (1964)
- 7-) Gmelins Hndb. der. Anorg. Chem. Na. , Eb. 5, 1922 (1970)
- 8-) Ibid Na., 21, 671 (1928)
- 9-) TAYLOR, D. S., Borax Consolidated Ltd., USP 2746841 (1956)
- 10-) U.S. Borax Research Corp., ADAMS, R.M., (Ed.), Boron, Metallo-Boron and Boranes 82, John WILEY and Sons, N.y. (1964) (Yayınlanmamış)
- 11-) HARPER, W.M., Statistics The M. & E HANDBOOK SERIES Mac DONALD and EVANS Ltd. 1977

ÖZGEÇMİŞ

1662 yılında Trabzon'un Tonya ilçesinde doğdum. İlk öğrenimimi Tonya'da , orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1979 yılında İ.D.M.M.A. Galatasaray Mühendislik Fakültesine girip 1983 yılında bitirdim. Aynı yıl Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladım. 1984 yılında Y.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Temel İşlemler ve Termodinamik Ana Bilim Dalında uzman olarak çalışmaya başladım. Halen bu görevimi sürdürmekteyim. Yabancı dilim Fransızcadır.

