



**BORLU AMONYUM VE BAKIR TÜREVLERİNDEN
BİR KISMININ PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU
İLE ÜRETİLMESİ**

Yaver SAKA

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
Doç. Dr. Fatih DEMİR**

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BORLU AMONYUM VE BAKIR TÜREVLERİNDEN BİR
KISMININ PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU İLE ÜRETİLMESİ**

Yaver SAKA

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**BORLU AMONYUM VE BAKIR TÜREVLERİNDEN BİR KISMININ
PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU İLE ÜRETİLMESİ**

Doç. Dr. Fatih DEMİR danışmanlığında, Yaver SAKA tarafından hazırlanan bu çalışma, **27.06/2019** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Soner KUŞLU

Üye : Doç. Dr. Fatih DEMİR

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İ. Hakkı KARATAŞ

İmza :

İmza :

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **11.07/2019** tarih ve **25.../...74** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BORLU AMONYUM VE BAKIR TÜREVLERİNDEN BİR KISMININ PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU İLE ÜRETİLMESİ

Yaver SAKA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih DEMİR

Bu çalışmada, daha önce akışkan yatak, sabit yatak, elektrik ark ve soğutmalı kalsilatörlerde çalışılan; bakır, bor ve azot içeren bileşiklerin bir kısmını; daha ekonomik, hızlı ve ürün verimi yüksek olan püskürtmeli kurutucu sistemi ile üretilmeye çalışılmıştır. Farklı NH_4OH ve H_3BO_3 molar besleme oranlarında, farklı besleme ve akışkan hızlarında, farklı sıcaklık parametreleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Ürünler, XRD ve TG-DTA yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Deney çalışmalarında elde edilen ürünleri analitik titrasyon yöntemi ile bor tayini, Kjeldahl yöntemi ile azot tayini ve kompleksometrik titrasyon yöntemi ile bakır tayini yapılmıştır. Püskürtmeli kurutucunun deney sistemi olarak kullanıldığı bu çalışmada % 96.5 saflıkta amonyum pentaborat tozları 66 dakika gibi kısa sürede sentezlenmiştir. Aynı sürede %98.2 saflıkta bakır diborat, %97.45 saflıkta amonyum tetraborat, %89,64 saflıkta amonyum borat sentezlenmiştir. Bu yöntemle, borlu amonyum ve bakır türevi bileşiklerinin yüksek verimle, daha verimli ve ekonomik olarak üretilebileceği söylenebilir.

2019, 96 sayfa

Anahtar Kelimeler: Püskürtmeli kurutucu, NH_4OH , H_3BO_3 , Bor bileşikleri

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION OF A PART OF BORON AMMONIUM AND COPPER DERIVATIVES

Yaver SAKA

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Department of Chemical Technology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih DEMİR

In this study, previously studied in fluidized bed, fixed bed, electric arc and cooled calcillators; copper, boron and nitrogen-containing compounds; more economical, faster and high product efficiency spray dryer system was tried to be produced. Experiments have been carried out using different temperature parameters at different feed and fluid velocities at different molar ratios of NH_4OH and H_3BO_3 . The products were characterized by XRD and TG-DTA methods.

Boron determination by analytical titration method, nitrogen determination by Kjeldahl method and copper determination by complexometric titration method were performed. In this study where spray dryer was used as test system, 96.5% purity ammonium pentaborate powders were synthesized in a short time like 66 minutes. At the same time, 98.2% purity copper diborate, 97.45% purity ammonium tetraborate, 89.64% purity ammonium borate were synthesized. With this method, it can be said that boron ammonium and copper derivative compounds can be produced with high efficiency, more efficient and economical.

2019, 96 pages

Keywords: Spray drier, NH_4OH , H_3BO_3 , Boron compounds

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her türlü desteğini ve yardımını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Atatürk Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Fatih DEMİR'e, teşekkür ederim.

Eğitimimin temelini oluşturan Öğretmenim Sayın İlhami AKSAÇ, Lisans eğitimim sürecinde bana mühendisliği sevdiren Sayın Prof. Dr. Fikret TÜMEN, Sayın Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN ve rahmetli Sayın Prof. Dr. Memnune BİLDİK hocalarıma teşekkür etmeyi borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana inancıyla destek veren değerli eşim Mualla SAKA ve oğlum Muhammed Emin SAKA, hayatımın her safhasında şahsıma sağladığı maddi ve manevi destekleri sebebiyle bana güç veren babam Hanefi SAKA'ya, aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Yaver SAKA

Haziran, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti	2
1.2. Çalışmanın Amaç ve Önemi.....	10
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Bor Elementi.....	12
2.1.1. Bor elementinin özellikleri.....	12
2.1.2. Borun üretimi	14
2.2. Bor Madenciliğinin Tarihçesi.....	16
2.3. Bor Rezervleri	16
2.4. Başlıca Bor Mineralleri	18
2.4.1. Bor mineralinin kullanım alanları	21
2.4.2. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	25
2.5. Bor Cevherlerinden Elde Edilen Temel Bileşikler.....	25
2.5.1. Borik asit	25
2.5.2. Boratlar	30
2.5.2.a. Sodyum boratlar	30
2.5.2.b. Potasyum boratlar	31
2.5.2.c. Amonyum boratlar.....	32
2.5.2.d. Lityum boratlar	33
2.5.2.e. Kalsiyum boratlar	33
2.5.2.f. Baryum boratlar	34
2.5.2.g. Çinko boratlar	35
2.5.2.h. Bakır boratlar	35

2.6. Kurutucular.....	36
2.6.1. Kurutma sistemi tipleri.....	36
2.6.1.a. Morötesi radyasyon kurutma.....	36
2.6.1.b. İletimle kurutma.....	37
2.6.1.c. İnfrared (kızılötesi) radyant kurutma.....	37
2.6.1.d. Dondurarak kurutma.....	37
2.6.1.e. Vakumda kurutma.....	37
2.6.1.f. Karıştırılmalı yatakta kurutma.....	37
2.6.1.g. Akışkanlaştırılmış yatakta kurutma.....	38
2.6.1.h. Kızgın buhar atmosferinde kurutma.....	38
2.6.1.i. Flaş kurutma.....	38
2.6.1.i. Tünel kurutucu.....	38
2.6.1.j. Püskürtmeli kurutucular.....	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1. Kullanılacak Olan Kimyasalların Hazırlanması ve Ayarlanması.....	40
3.1.1. 0,5 M Borik asit çözeltisinin hazırlanması.....	40
3.1.2. 0,5 M Amonyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması.....	40
3.1.3. 0,5 M Bakır nitrat çözeltisinin hazırlanması.....	40
3.1.4. 0,1 M NaOH hazırlanması ve ayarlanması.....	40
3.1.5. 0.1 M EDTA çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması.....	41
3.1.6. Erio T (Eriokromblack T) indikatörünün hazırlanması.....	41
3.1.7. pH metrenin kalibrasyonu.....	41
3.2. Deney Sistemi.....	42
3.3. Deneyin Yapılışı.....	43
3.4. Analizler.....	44
3.4.1. Termogravimetrik yöntemler.....	44
3.4.1.a. Termalgravimetri.....	44
3.4.1.b. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	45
3.4.2. XRD (X-Işınları kırınımı) yöntemi.....	46
3.4.2.a. Elektromanyetik spektrum.....	46
3.4.2.b. XRD spektrumları.....	47
3.4.2.c. Difraksiyon şekillerinin yorumlanması.....	47

3.4.3. Kjeldahl yöntemi	48
3.4.4. Kompleksometrik titrasyon	49
3.4.5. B ₂ O ₃ analizi	50
3.4.6. Taguchi yöntemi.....	51
3.4.6.a. Taguchi deney tasarımı.....	53
3.5. Tayinler	54
3.5.1. Bor tayinleri.....	54
3.5.2. Amonyak tayini	54
3.5.3. Bakır tayini	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	56
4.1. Deney Sıcaklığının Belirlenmesi.....	56
4.2. Değişken Hacimsel Besleme Oranlı Deneylerin Yapılışı	61
4.2.1. NH ₄ OH / H ₃ BO ₃ ; 3/1 oranla karşımı.....	61
4.2.2. NH ₄ OH / H ₃ BO ₃ ; 1/4 oranla karşımı.....	66
4.2.3. NH ₄ OH / H ₃ BO ₃ ; 1/5 oranda karşımı.....	70
4.2.4. Cu(NO ₃) ₂ / H ₃ BO ₃ ; 1/2 oranla karşımı.....	75
4.2.5. Cu(NO ₃) ₂ / H ₃ BO ₃ 3/2 oranla karşımı	81
5. SONUÇ.....	86
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	94
EK 1.....	94
EK 2.....	95
ÖZGEÇMİŞ	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	Varyans Analizi
APB	Amonyum pentaborat oktahidrat
C	Konsantrasyon
D _f	Düzeltilme Faktörü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
eV	Elektrovolt
g	Gram
Hz	Frekans
m	Kütle
M	Moleküler Ağırlık
N	Değişken Parametre Analizi
°C	Santigrat Derece
Olmsz	Olumsuz
SN _L	Maksimum değere ulaştıracak optimum parametre seviyesi
SN _S	Minimum değere ulaştıracak optimum parametre seviyesi
TG	Termogravimetri
XRD	X Işını Difraktometresi
Θ	Işının gelme açısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Amonyum pentaboratın XRD görünümü	3
Şekil 1.2. Amonyum penta boratın XRD mukayesesi a) referans ürün, b) deneysel ürün.....	4
Şekil 1.3. Potasyum tetraborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı	5
Şekil 1.4. Amonyum biborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı.....	6
Şekil 1.5. Amonyum pentaborata ait TG –DTA	8
Şekil 1.6. (1) NH ₄ B ₅ O ₈ pentaborat ve safsızlık fazları için deneysel, (2) hesaplanmış ve (3) fark kırınım spektrumları.....	9
Şekil 2.1. Bor oksidin üzerine Mg ve C etkileri	15
Şekil 2.2. H ₃ BO ₃ 'ün kristal yapısı	26
Şekil 2.3. Borik asidin bazı tepkimeleri.....	27
Şekil 2.4. Borik asit üretimi akım şeması	29
Şekil 2.5. Borat yapılarının temel yapıları	30
Şekil 2.6. {Cu ₄ O[B ₂ O ₃ 2(OH) ₈]}-6 kompleksinin yapısı.....	35
Şekil 2.7. Püskürtmeli kurutucuların çalışma prensibi	39
Şekil 3.1. Püskürtmeli kurutucu ile APB üretimi	42
Şekil 3.2. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı	45
Şekil 3.3. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı.....	46
Şekil 3.4. Kjeldahl yöntemi	48
Şekil 4.1. Deney 9 numunesi XRD spektrumu	57
Şekil 4.2. Deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu.....	58
Şekil 4.3. 9 nolu deneye ait termal gravimetri	59
Şekil 4.4. 9 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz	60
Şekil 4.5. Deney 3 numunesi için XRD grafiği	62
Şekil 4.6. 3 nolu deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu	63
Şekil 4.7. 3 nolu deneye ait termal gravimetri	64
Şekil 4.8. 3 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz	65
Şekil 4.9. Deney 5 numunesi için XRD grafiği	67
Şekil 4.10. 5. deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu.....	67

Şekil 4.11. 5 nolu deneye ait termal gravimetri	68
Şekil 4.12. 5 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz	69
Şekil 4.13. Deney 5 numunesinin XRD spektrumu	71
Şekil 4.14. Deney 5 numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu.....	72
Şekil 4.15. 5 nolu deneye ait termal gravimetri	73
Şekil 4.16. 5 nolu Deneye TG-DTA grafiği	73
Şekil 4.17. 5 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz	74
Şekil 4.18. Deney 3 numunesi için XRD spektrumu	77
Şekil 4.19. Deney 3 numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu.....	77
Şekil 4.20. 3 nolu deneye ait TG - DTA	78
Şekil 4.21. 3 nolu deneye ait termal gravimetri	79
Şekil 4.22. 3 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz	80
Şekil 4.23. Deney 3 numunesi XRD spektrumu	82
Şekil 4.24. Deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu.....	82
Şekil 4.25. 3 nolu Deneye ait termalgravimetre	83
Şekil 4.26. 3 nolu Deneye ait TG - DTA	83
Şekil 4.27. 3 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik yapısı.....	13
Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri	13
Çizelge 2.3. Bor elementinin kimyasal özellikleri.....	14
Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri	17
Çizelge 2.5. Türkiye bor rezervleri	17
Çizelge 2.6. Önemli bor oksijen bileşikleri	18
Çizelge 2.7. Önemli bor oksijen bileşikleri	19
Çizelge 2.8. Çeşitli alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri.....	20
Çizelge 2.9. Borat mineralleri.....	21
Çizelge 2.10. Bor minerallerinin kullanım alanları	24
Çizelge 2.11. Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	25
Çizelge 2.12. Borik asidin farklı sıcaklıklarda boz. buhar basıncındaki değişim.....	27
Çizelge 2.13. Kristal borik asidin termodinamik özell	28
Çizelge 2.14. Borik asidin sulu çözeltileri	28
Çizelge 4.1. Çalışma şartları belirleme deneyleri	56
Çizelge 4.2. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{BO}_3$; 3/1 oranla karşımı	61
Çizelge 4.3. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{BO}_3$; 1/4 oranla karşımı	66
Çizelge 4.4. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{BO}_3$; 1/5 oranla karşımı	70
Çizelge 4.5. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$; 1/2 oranla karşımı	76
Çizelge 4.6. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$; 3/2 oranla karşımı	81

1. GİRİŞ

Ekonomik parametreler üzerinde gelişmişlik savaşlarının ve ayakta kalma mücadelelerinin radikalleştiği günümüzde; maliyetler, alternatif enerji kaynakları, ürünün yaşam süresinin artırılması, güvenilirlik sınırları içerisinde, üretim sürecini maksimum hıza ulaştıran teknolojik gerçeklere olan ihtiyaç kaçınılmaz olmuştur.

Yaşam kalitesindeki önemi her geçen gün artan, yeni dünyanın petrolü borun yerini tutabilen aynı ucuzluk ve aynı kalitede bir ürünün olmayışı bor mineralini stratejik anlamda özgünleştirmiş ve özelleştirmiştir. Öz kaynaklarımızı daha etkin, daha uzun ömürlü ve daha basit kullanımla insanlığa sunmak hedeflenmelidir.

Dünya toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında tahmin edilen rezervin yaklaşık %73'ü olan 756 milyon tonu ülkemizde; %13'ü olan 81 milyon tonu Rusya ve ABD rezervlerindedir. Bu tahminler eşliğinde Türkiye dünyanın bor talebini tek başına 400 yıl karşılayabilirken, ABD ve Rusya birlikte 70 yıl karşılayabilmektedir. Bu rakamlar dikkate alındığında akademik camiada, her ne kadar da bilim dünyasında hak ettiği değeri görmese de; bu konuda çalışmaların ne kadar önemli olduğunu ortaya çıkmaktadır (Kalafatoğlu ve Örs 2000).

Bor bileşikleri birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Nükleer teknolojiden, refrakter, katalizör ve seramik gibi ısı-dirençli malzemelere, yüksek kalitede çelik üretiminden, tarım ve hayvancılık, ilaç ve deterjan sanayisine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle bor bileşiklerinin üretimine yönelik çalışmaların hızlı bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Çalışma ürünlerinden amonyum pentaborat, amonyum tetraborat, bakır biborat endüstriyel sanayide geniş ticari kullanım alanı bulmuştur. Amonyum pentaborat; elektrik devre yoğunlaştırıcısı, elektrik kondansatörleri yapımında, kâğıt ve selülozik

ürün kaplamada, deniz altı çalışmalarının kontrolünde, fungusit özelliği sayesinde çürümeye karşı mükemmel direnç sağlayan, yanmaz ürün üretiminde kullanılmaktadır.

Yüksek sıcaklık ve yangın riski taşıyan ortamlarda, yanmaya karşı dirençli elbise üretiminde kullanılan amonyum tetraborat, iş sağlığı ve güvenliği alanında mükemmel dönütler sağlamaktadır. Amonyum tetraborat aynı zamanda nötralleştirme maddeleri üretiminde ve formaldehit reçine üretiminde kullanılmaktadır.

Bakır diborat, ağaçların ve ahşap ürün veya yarı ürünlerin yanmaya karşı direncini artırmada, sümme hastalığı tedavisinde ve seramik boyalarının üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca bakır diborat sıvı mühür üretiminde petrol boyası olarak kullanılmaktadır.

Amonyum pentaborat, amonyum tetraborat ve bakır diborat daha önce akışkan ve sabit yataklı kalsinatörler, sıvı yatak, elektrik ark ve soğutmalı ortamlarda üretilmektedir. Genellikle %85 - %90 saflıkta ürün alınan yöntemlere daha kısa sürede, daha saf ürün elde edilebilen bu yöntem kullanılabilir.

1.1. Literatür Özeti

Berker vd. (1994), amonyum pentaborat oktahidratın, sıvı yataktaki kalsilasyonu ile granüle boroksit üretimini incelendiği çalışmada, 150 °C - 600 °C aralığında termal darvanışı gözlemlenmiş ve yapısındaki suyun % 75'ini uzaklaştırırken, amonyağın sadece % 1 'ini kaybettiğini bildirmiştir.

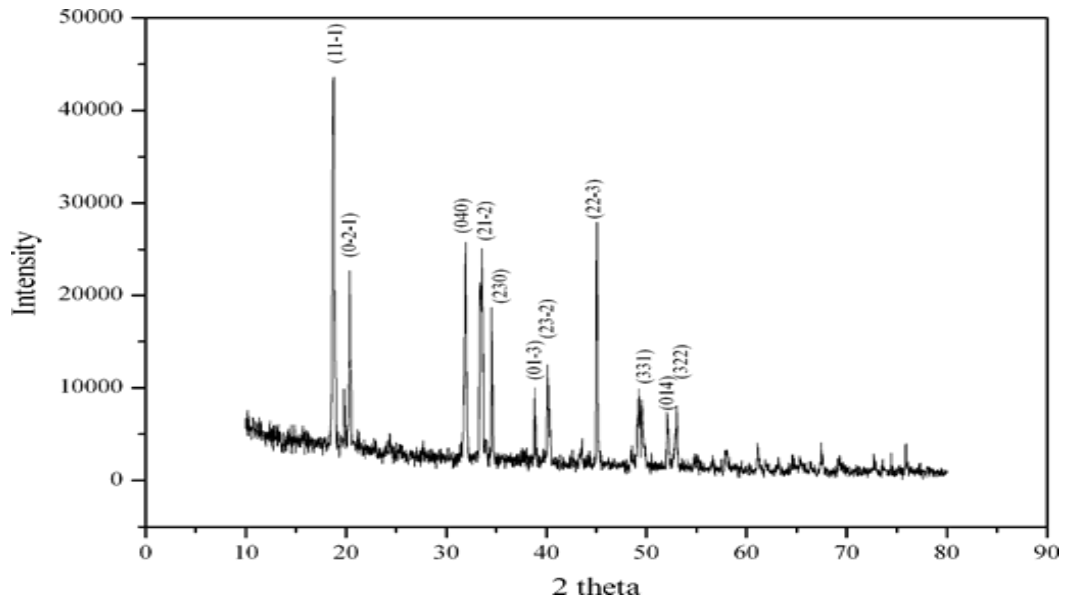
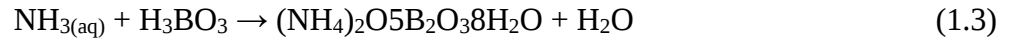


Berker vd. (1994), akışkan ve sabit yataklı kalsilatörlerde, NH_4OH / H_3BO_3 molar oranları $1/5$ ve $1/4$ olarak denenmiş ve sırasıyla $(NH_4)_2O5B_2O_3.8H_2O$ ve $(NH_4)_2O4B_2O_3.6H_2O$ ürünleri elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada akışkan yataklı

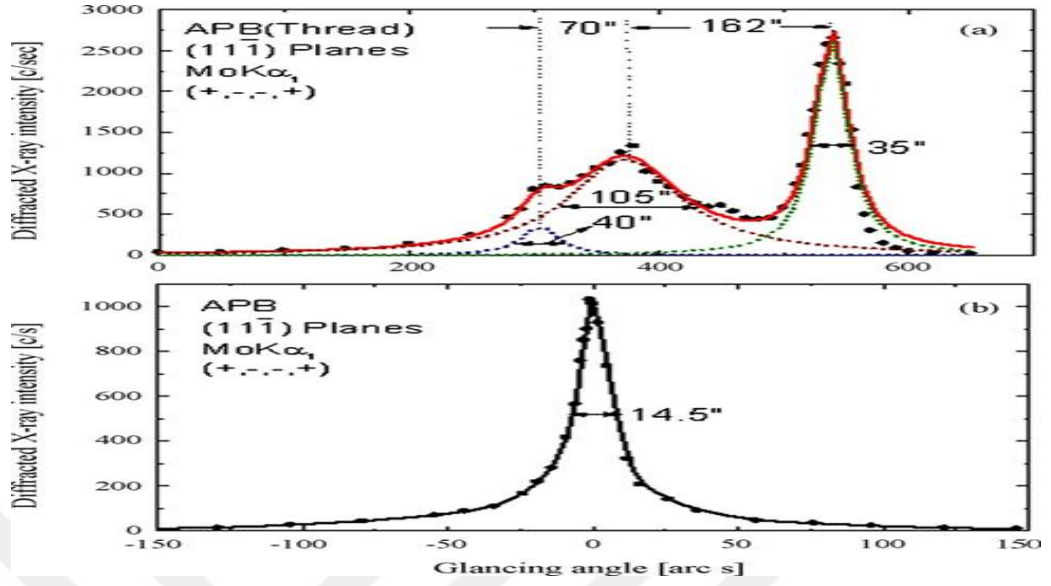
kalsilatörde daha hızlı kalsinasyon oluşmuştur. Sonrasında yapılan kalsilasyon çalışmasında ise 350 °C üzerinde aglomerasyon olmuştur.

Şahin vd. (2003), Amonyum pentaborat octahidrat kristallerinin sıvılaştırılmış akışkan yatakta süper doymasının incelendiği bir başka çalışmada ise, 30 °C sıcaklıkta, aşağıdaki reaksiyon gereğince Amonyum pentaborat oktahidrat üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Şahin vd. (2003), akışkan ve sabit yataklı kalsilatörlerde yaptığı bir diğer çalışmada ise akışkan yataklı kalsilatörde daha hızlı kalsinasyon oluşmuştur. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{BO}_3$ oranları 1/5 ve 1/4 olarak denenmiş ve sırasıyla $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ürünleri elde edilmiştir. 30 °C sıcaklıkta amonyum pentaborat oktahidrat üretimi gerçekleştirmiştir.



Şekil 1.1. Amonyum pentaboratın XRD görünümü

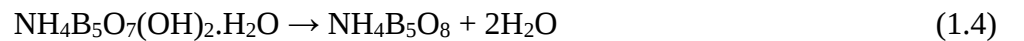


Şekil 1.2. Amonyum penta boratın XRD mukayesesi a) referans ürün, b) deneysel ürün

Amonyum pentaborat oktahidrat tozları için çekilen XRD spektrumundaki piklerde $2.d.\sin(\theta)/\lambda$ değerinin tam sayı olmadığı sahte piklerin olduğu gözlemlenmiştir. Piklerin altında kalan alanın karakteristik özelliği nedeniyle kalitatif ve kantitatif analizleri değerlendirilmiştir.

Wang Jiang *et al.* (2004), amonyum boratın termal davranışını incelediği çalışmalarında $(\text{NH}_4)_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$, 2,5/1 ve 1/3 molar oranlarda beslemelerde sırasıyla $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oluşumunu gözlemlemişlerdir.

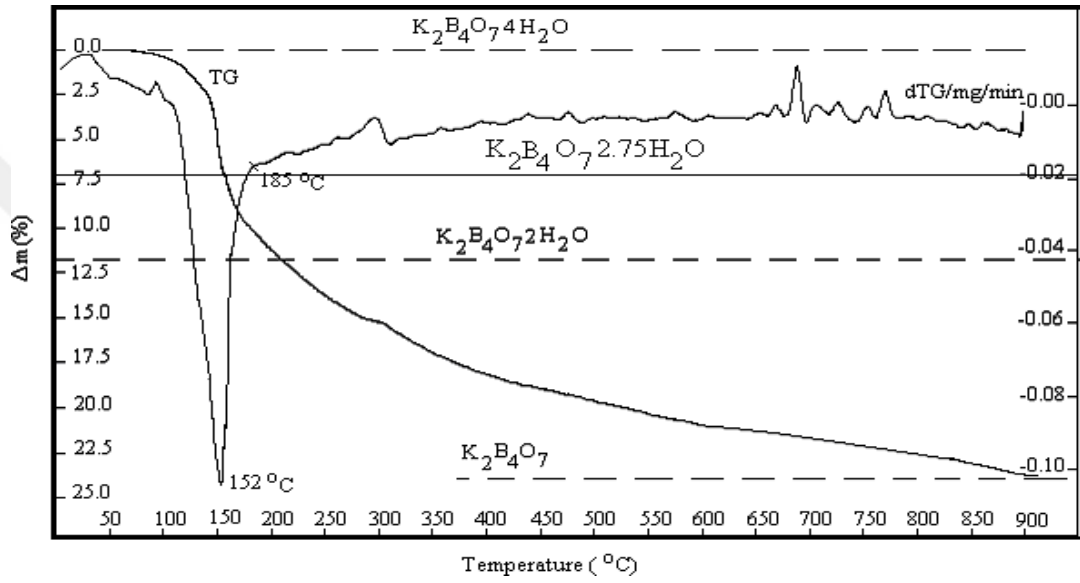
Bubnova *et al.* (2005), bir çalışmalarında 240°C - 300°C aralığında (1.4) nolu reaksiyonun gerçekleştirilebilirliği izlenmiştir. 290°C sıcaklıkta, kristal yapıya zarar vermeden suyun uzaklaştırılabilir olduğu gözlemlenmiştir



E. Sabri Cennetkuşu (2006), potasyum tetraborat tetrahidratın akışkan yataкта kurutma teknikleri çalışmalarına; 250°C yüksek sıcaklıklarda yapışmanın gerçekleştiği ve

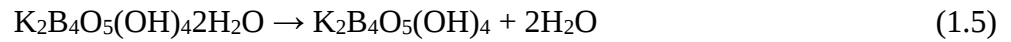
150°C'den düşük sıcaklıklarda ise potasyum tetraborat tetrahidrat üretimi gerçekleşmiştir.

Dehidratasyon aşaması ve dekompozisyon aşaması olmak üzere iki aşamalı termogravimetrik davranışa dair TG eğrisi Şekil 1.3'deki gibidir.



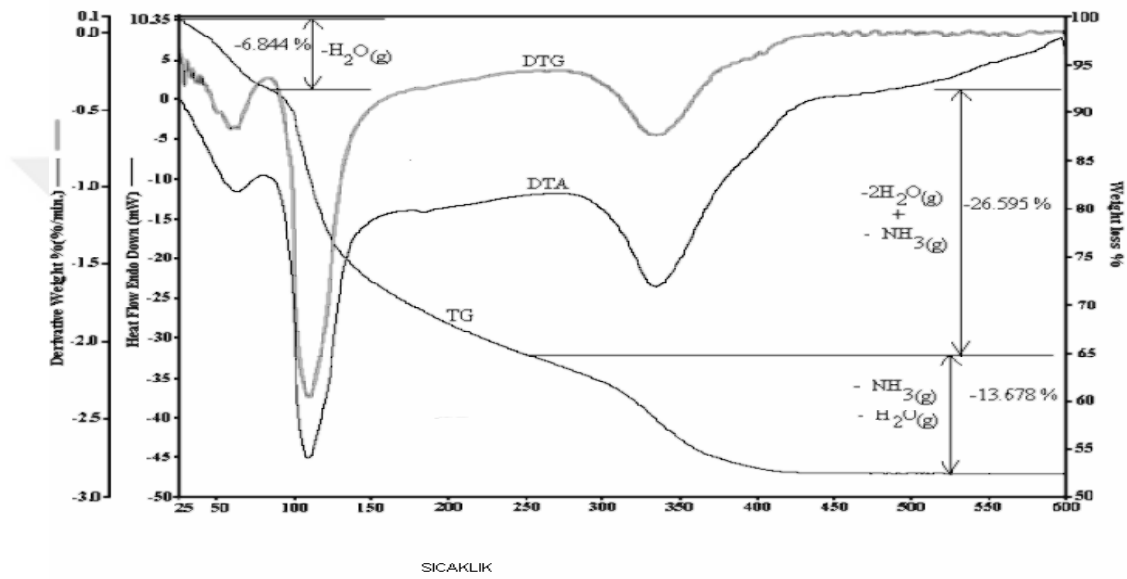
Şekil 1.3. Potasyum tetraborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı

Dehidratasyon aşaması 100°C–200°C sıcaklıkları arasında 2 molekül su ve 200°C – 900°C sıcaklık arasında gerçekleşen dekompozisyon aşamasında ise 2 molekül su kaybı gerçekleşmiştir.

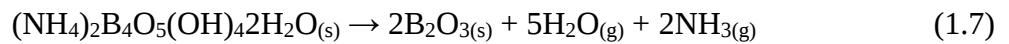


Isıl karakter analizi olarak bilinen DTA ve TG'lerde pik alanları hesaplanarak, DTA'sı bilinen maddelerin eğrileri ile mukayese edilmek kaydıyla malzemenin saflık yüzdesi belirlenebilmektedir.

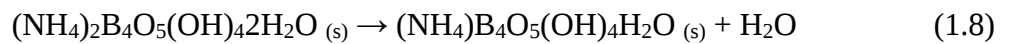
Fıratoğlu (2007), Amonyum biborat tetrahidrat'ın termal kalsilasyonunun akışkan yataklı bir kalsilatörde incelendiği bir başka çalışmada; $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formilize edilebilen amonyum biborat tetrahidratın $25^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ arasında % 47,12 kütle kaybının gerçekleştiği termal gravimetrik görünümü aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmiştir.

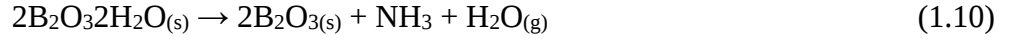
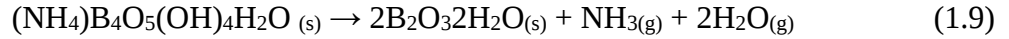


Şekil 1.4. Amonyum biborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı



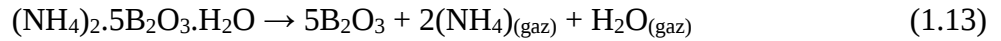
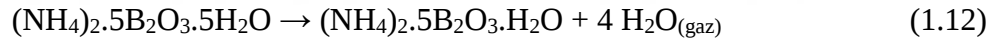
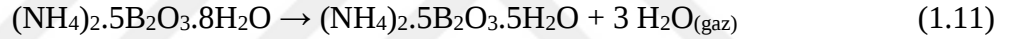
Şekil 1.4'teki termal gravimetrik analiz incelendiğinde dehidratasyon diyebileceğimiz birinci kısım, $70,6^\circ\text{C}$ 'de bitmekte olan $59,3^\circ\text{C}$ sıcaklıkta keskin pikte 1 mol kristal su kaybı, gerçekleşmiştir. Dekompozisyon diyeceğimiz ikinci kısım 250°C 'de bitmekte olan 110°C sıcaklıktaki 2. endotermik pikte 1 mol amonyum ve 2 mol su kaybı gerçekleşmiştir. Deamminasyon diyeceğimiz üçüncü kısım olan 450°C 'ye kadar olan 335°C sıcaklıktaki en geniş pikte ise 1 mol amonyum ve 1 mol su kaybı gerçekleşmiştir (Fıratoğlu 2007).



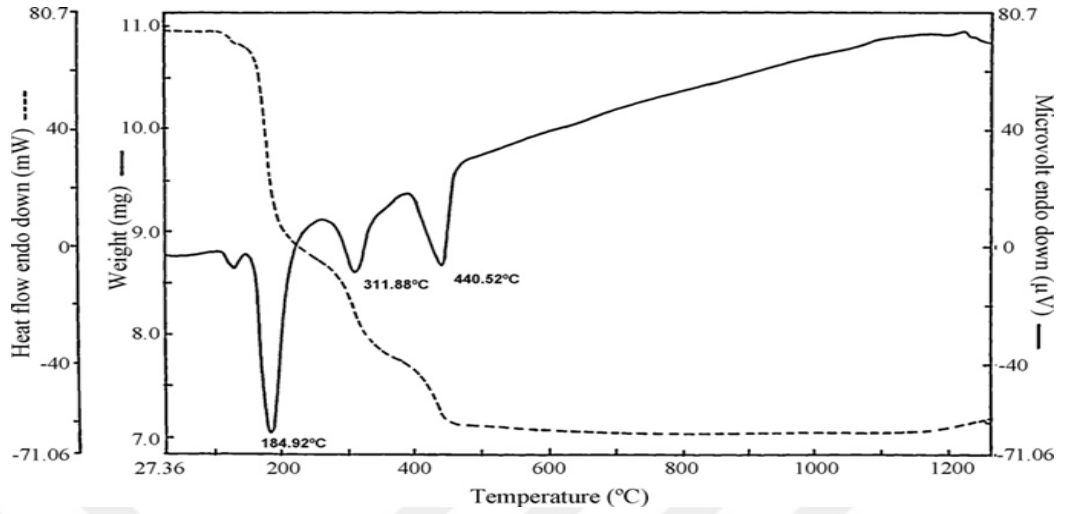


Termal davranışı dehidratasyon, dekompozisyon ve deamminasyon olmak üzere üç aşamada incelenen amonyum biborat tetrahidrat en fazla bozulma 110°C’de gerçekleşmiş, 120 dakikalık 300°C akışkan yatakta müdahalede % 87 saflıkta B₂O₃ üretimi gerçekleşmiştir. Aynı çalışma 450°C sıcaklıkta 120 dakika olarak gerçekleştirildiğinde ise % 99 saflıkta B₂O₃ elde edilmektedir (Fıratoğlu 2007).

Balakrishnan vd (2008), yaptığı araştırmasında, amonyum pentaborat için termal ayrışmasını aşağıdaki gibi yazmıştır.



Lineer olmayan tek çekirdekli kristal yapısı monoklinik olan amonyum pentaborat oktahidrat’ın soğutma yöntemi ile yapılan termal değişiminin izlediği çalışmaya göre toplamda 4 aşamalı endotermik grafiğe ulaşılmıştır. Bu pikler bize dehidratasyon, dekompozisyon ve deamminasyon şeklinde üç aşamalı bir termal bozunumun varlığını göstermektedir. 165°C sıcaklıkta nihayete eren stabilite 288°C’ye kadar 3 molekül su, 333°C’ye kadar 4 molekül su ve 445°C’ye kadar 2 molekül amonyak kaybı ve 1 molekül su kaybı; 185°C’de ikinci Endotermik pik, 312°C üçüncü endotermik pik ve 440°C’de son endotermik pik ile doğrulanmıştır (Balakrishnan *et al.* 2008).



Şekil 1.5. Amonyum pentaborata ait TG –DTA

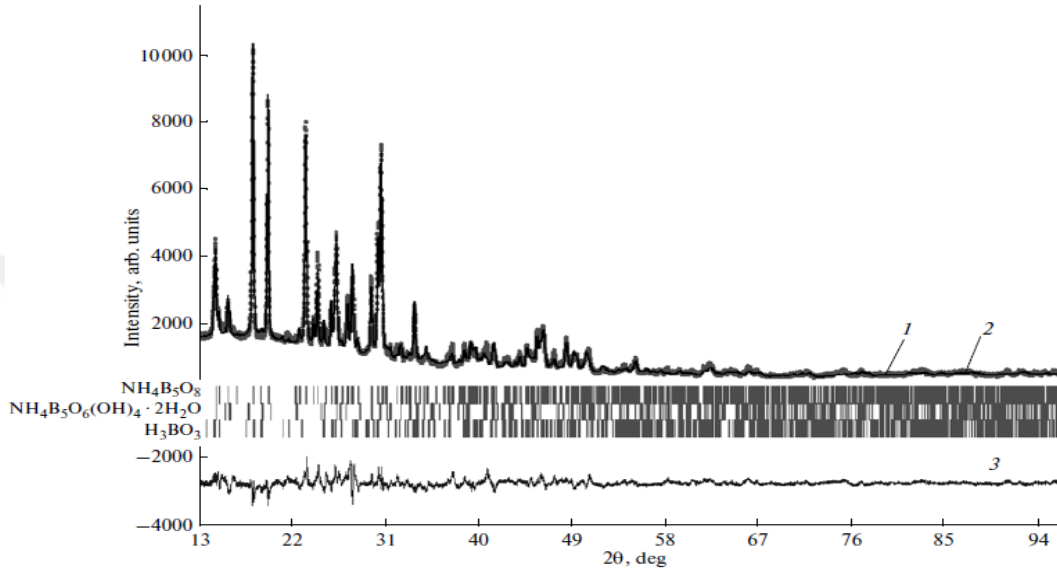
Abdullah Yılmaz vd (2009), yaptıkları çalışmada amonyum pentaborat oktahidratın borokside kalsilasyonunun akışkan yataklı bir kalsilatörde incelenmiş ve 275°C sıcaklığın üstünde aglomerasyon yaşanmıştır. 120°C sıcaklıkta kalsilasyon yaşanmamıştır. 220°C sıcaklık ta ise kalsilasyonun verimi en yüksek seviyeye çıkmış ve % 90 saflıkta B₂O₃ üretimi gerçekleşmiştir.

Bubnova *et al.* (2009), bir başka çalışmada ise NH₄B₅O₇(OH)₂H₂O polikristalinin elektrik şarjlı fırında 7 saat süre ile 290°C sıcaklıkta termal değişiminin incelenmiş ve 30°C'den 360°C'ye kadar izlenmiş ve 330°C'ye stabil bir görünümün devam ettiği ve bozulmanın olmadığı, 340°C ise amorf hale geldiği gözlemlenmiştir.



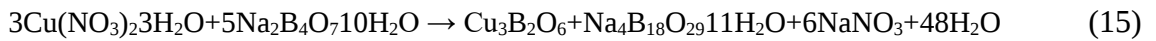
25°C hava sıcaklığında, anot ışını olarak Cu, (2θ) ışın açısı 13° - 52° aralığında, 0,22° adım aralığında X Işını Kırınımına uğratılmıştır. Ge monokramatörlüğünde alınan XRD Şekil 1.6'da verildiği gibidir.

Literatürde mevcut çalışmalarda Cu anot ışını etkisinde, $14,70^\circ$, 2θ açısında bor mineralinin pik verdiği ve 30° 'lik 2θ açısında bakır için pik verdiği görülmüştür. Bu çalışmada alınan XRD spektrumları bu bilgiler eşliğinde dikkatle incelenmiştir.



Şekil 1.6. (1) $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ pentaborat ve safsızlık fazları için deneysel, (2) hesaplanmış ve (3) fark kırınım spektrumları

Nanometrik boyuta getirilerek oluşturulan homojen dispersiyon çözeltileri yardımıyla kaygınlık özelliği sağlayan ve makine ekipmanının aşınmaya direncini artırıp ömrünü uzattığı gibi (Adams *et al.* 1964), kereste ve diğer selülozik malzemenin mantar ve küflenmesine engel olan $(\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ formasyonu kristal suyu uzaklaştırılan $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ formuyla yağ pigmenti olarak kullanılır (Kirk *et al.* 1978).



Yukarıda stokiometrik reaksiyonu verilerek $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ içeren 81°C sıcaklıkta ki ortamda oluşan ürünün yıkama ve doğal kuruma işlemi sonucu piyasa arz edilen ürün yağ, ahşap ve selüloz sanayinde kullanılmaktadır (Hu *et al.* 1999).

Taguchi metodu ile yapılmış bazı optimizasyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Yartaşı (1999), NH_3 çözeltilerinde oksitli bakır cevherlerinin liçingi ile ilgili Taguchi metodunu kullanmış ve optimizasyon çalışmaları sonucunda Sıcaklık 55°C , katı-sıvı oranı 0,1 g/ml, amonyak konsantrasyonu 6 M, reaksiyon süresi 90 dk. Ve tane boyutu 300 μm olarak optimum şartları belirlenmiştir.

Yeşilyurt (2004), kolemanit cevherinin HNO_3 çözeltileri ile borik asit ekstraksiyonu için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Optimum şartlar partikül boyutu 2,4 mm, katı – sıvı oranı 0,25, asit konsantrasyonu 2,2 M, karıştırma hızı 500 devir/dk., reaksiyon sıcaklığı 94°C ve reaksiyon süresi 11 dk olarak bulunmuştur. Bu şartlarda borik asidin %99,66'sını çözebilmiştir.

Küçük (2006), üleksitin NH_4Cl çözeltilerinde çözünmesinin optimum şartlarını incelemiştir. Sıcaklık, katı-sıvı oranı, konsantrasyon, süre tane boyutu parametre olarak seçilmiş ve optimum şartlar sıcaklık 87°C , katı sıvı oranı 0,1 g/ml konsantrasyon 4 M, tane boyutu (-300+212) Mn, süre 18 dk. olarak tespit edilmiştir. Çözünme verimi %98,3 olarak elde edilmiştir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Önemi

Türkiye’de üretilen bor minerallerini ham cevher olarak çok ucuz bir maliyetle yurt dışına ihraç etmek yerine, bu cevherleri işleyerek yeni ürünler elde etmek ülkemizin ekonomisine büyük bir katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada, amonyum penta borat, bakır diborat ve amonyum borat’ın püskürtmeli kurutucuda üretimi için optimum şartlar incelenmiştir. Sıcaklık, akışkan besleme hızı, hava besleme hızı, farklı NH_4OH ve H_3BO_3 molar besleme oranları parametre olarak seçilmiştir. Bu parametreler kullanılarak, ticari üretim süreçleri daha güvenli olan püskürtmeli kurutucu ile % 96,2 saflıkta amonyum pentaborat, % 89,64 amonyum borat ve % 83 saflıkla bakır diborat üretimi gerçekleştirilmiştir.

Daha önce akışkan yataklı kalsilatörde, sabit yataklı kalsilatörde, elektrik arklı ve soğutmalı kalsilatörde yaklaşık % 85 saflıkla, üretimi gerçekleştirilen amonyum pentaborat ilk kez daha hızlı ve yüksek verimle püskürtmeli kurutucuda elde edilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bor Elementi

Periyodik tablonun IIIA grubundaki tek ametali olan Bor (B) elementi, 10,81 g/mol atom ağırlığına sahip olup, 5 atom numarası ile grubundaki diğer elementlerden ziyade daha çok Karbon (C) ve Silisyuma (Si) benzer. Doğada %19,10-20,31 oranında bulunan 10 B ve %79,69 - 80,90 oranında bulunan 11 B olmak üzere iki kararlı bor izotopu vardır. Ağırlıklı kısmı ülkemizde olan 10 B izotopu, maden cevherinin çoğu Türkiye ve Kaliforniya'dan elde edilir. 8 B, 12 B ve 13 B izotopları ise bir saniyeden daha az yarılanma ömrüne sahiptir. Termal nötronların absorpsiyonu için gerekli geçiş bölgeler 10 B izotopunda çok fazla bulunur ($3.835 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$ (3835 barn)). Bu nötron absorpsiyonu α - partiküllerini oluşturur. (Taşçıoğlu)

2.1.1. Bor elementinin özellikleri

Elementel bor başlıca üç durumdan etkilenen kompleks bir kimyaya sahiptir. Bunların ilki, bor yüksek bir iyonlaşma enerjisine sahiptir. 1. iyonlaşma potansiyeli 8,296 eV, 2. iyonlaşma potansiyeli 23,98 eV, 3. iyonlaşma potansiyeli 37.75 eV'tur. İkinci durum bor küçük boyutlu bir atomdur. Üçüncü olarak borun elektronegatifliği (2,0), elektronegatifliği 2,5 olan karbon ve 2,1 olan hidrojene benzer sonuçlar verir.

Borun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir ve 3 değerlik elektronuna sahiptir. Diğer IIIA grubu elementlerine gelince yüksek iyonlaşma enerjisinden dolayı tek değerlikli bileşikler hakkında bilgi yoktur. Bor trikovalent bileşikler oluşturur (BX_3 , X = halojenler, alkiler gibi). Bu bileşikler 120°C'lik bağ açısına sahiptir. Bu bileşikler, borun boş p orbitallerinin elektron çifti alıcı yani Lewis asidi gibi davranmasıyla oluşur. Alüminyum alkil ve halojenürleri elektron eksikliğini doldurmak için dimerleşir. Ancak bor atomu güçlü bir şekilde koordine olamayacak kadar küçüktür (Etibor A.Ş. 2018).

Bor oksijen içeren boratlar, poliboratlar, borosilikatlar, peroksoboratlar vb gibi bileşikler için yüksek aktifliğe sahiptir. Bor diğer bor bileşiklerini ve borik asidi oluşturmak için 100°C'nin üstünde bir sıcaklıkta suyla tepkime verir.

Bor karbona nazaran elektronu eksik olduğu için, bir elmas kafesinde karbonla yer değiştirdiğinde kafeste elektron boşluklarına (hollerine) neden olur. Bu kafes boşluklarını doldurmak için elektronlar hareket ettiğinden dolayı, elmas infrared ışığı absorplar. Böylece Hope elması ve diğer mavi renkli elmaslardaki mavi renk bu şekilde oluşur.

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik yapısı (BOREN 2018)

Atomik Yapısı	
Atomik Çapı	1.17 Å
Atomik Hacmi	4.6 cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² 2p ¹
İyonik Çapı	0.23 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² 2p ¹

Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri (BOREN 2018)

Fiziksel Özellikler	
Atomik Kütlesi	10.811
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E - 12 106/cm Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk:	2.34 g/cc @ 300K

Çizelge 2.2. (devam)

Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal	
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa	
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C	
Buharlaştırma Entalpisi	480 kJ/mole	
Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers: 49000 MN m-2
Buharlaştırma Isısı	489.7kJ/mol	
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F	
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mole	
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı	
Spesifik Isısı	1.02 J/gK	

Çizelge 2.3. Bor elementinin kimyasal özellikleri (BOREN 2018)

Kimyasal Özellikler			
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr		
Elektronegativite (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298	İkinci: 25.154	Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		

Mohs skalasına göre 9.3'lük bir sertliğe sahip olan bor, ışın kırıcı bir katı olarak kullanılır. Elektrik iletkenliği $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak oldukça düşüktür. Bu sebepten ötürü yarı iletkenler sınıfında yer alan bir α -rombohedraldir (Fıratoğlu, 2007).

2.1.2. Borun üretimi

Elementel bor dünya bilim tarihinde ilk kez İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy ile Fransız Kimyacı Gay-Lussac ve Baron Louis Thenard'ın bağımsız olarak 1808 yılında yaptıkları çalışmalarda bulunmuştur. Aşağıdaki yöntemin takibiyle bor oksit potasyumla indirgenerek bor elde edilmiştir.



Diğer metotlar ise: BCl_3 un hidrojenle (H_2) indirgenmesiyle elde edilir.



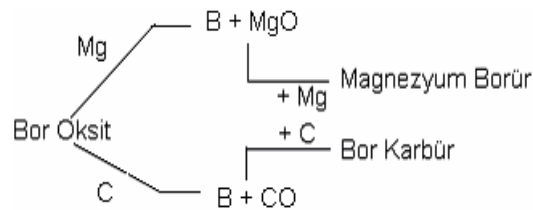
Metalik sodyum ile Potasyum tetrafloroborat'ın (KBF_4) reaksiyonu saf bor ürünü oluşturuken; KBF_4 un elektrolizi ile de oldukça saf bor elde edilir.



Havasız ortamda bor oksit ile magnezyum reaksiyonunda amorf bor verir.



Bor oksidin üzerine Mg ve C etkileri aşağıdaki Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.1. Bor oksidin üzerine Mg ve C etkileri

Bor üretiminin en yaygın ticari proseslerinden biriside Moissan prosesi ile magnezyum ile borik asidin indirgenmesidir. Moissan prosesinde kalsiyum ve potasyum gibi bir çok reaktif kullanılabileceği gibi magnezyum ile %92 saflıkta ürün elde edilebilir. Asidik ortamda bir kaç kez yıkanıp kurutularak %97 saflığa çıkarılabilir. Borik asit yerine diboran veya bor hidrür kullanılarak (başlangıçta hidrojen varlığından dolayı) daha saf bor elde edilebilmektedir (Callery Chemical 1988).

2.2. Bor Madenciliğinin Tarihçesi

Bilinen bor madenciliği yaklaşık 400 yıl önce uzak doğudan ithal ederek altın elde etmeye çalışan Babiller ile başlamaktadır. Tibet göllerinden getirdiklerini kullanan Mısırlılar mumyalama, tıp ve metalürjide; Himalayalar'dan getirdiklerini Romalılar temizlikte kullanırken Araplar ise ilaç olarak kullanmışlardır.

Endüstriyel manada bor ise 1771'de İtalya, 1852'de Şili, Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakları işleyen ABD dünya bor ihtiyacını karşılayan ilk ülke olmuştur. 1861'de imzalanan Maadin Nizamnamesi ile Fransız firmalara verilen imtiyazla ülkemizde bor endüstrisinin bir parçası olmuştur.

Böylelikle 1702'de laboratuvar ölçeğinde üretimi başlatılan borik asit üretimi, 1830'da tesisleşmiştir. 1852'de Şili'de başlayan bor madenciliği, 1864'de Kalifornia'da, 1685'de Fransız firması aracılığıyla Türkiye'de gelişmiştir. 1877'de ülkemizde Sultançayır'da Charles Hanson & Co., Aziziye'de Compaigne Industriel des Mazures ve the Borax Company ile üretim hızlandırılmıştır. 1951 yılında ülkemizde bor üretiminde özel sektöre üretim izni verilmiştir. 1954'de BCL Madencilik A.Ş. kurulmuş ve 1959 yılında ilk kez cevher ihracı yapılmıştır. 1960 yılında millileşen bor madenciliği, 2004 yılında Kırka, Bandırma, Emet ilçelerinde onlarca üretim tesisi ile taçlandı (Ediz 2001).

2.3. Bor Rezervleri

Dünya bor rezervleri 3 kuşakta toplanmaktadır. Rezervin büyüklüğüne göre sıralamak gerekir ise Türkiye'yi de içine alan güney – orta orojenik kemeri, Güney Amerika And dağları ve Amerika güney – batı Mojeve çölü diyebiliriz.

Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri (BOREN 2018)

Ülke	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	TOPLAM REZERV (% B ₂ O ₃)
Türkiye	953.300	72,8
Rusya	100.000	7,6
A.B.D.	80.000	6,1
Çin	47.000	3,6
Şili	41.000	3,1
Sırbistan	24.000	1,8
Peru	22.000	1,7
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,1
Arjantin	9.000	0,7
TOPLAM	1.310.300	100,0

Dünya rezervlerinde tekel oluşturan ülkemiz rezervleri ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.5. Türkiye bor rezervleri (BOREN 2018)

EMET (Kolemanit-Üleksit)	1.815.291.000
KIRKA (Tinkal)	832.676.000
BİĞADİÇ (Kolemanit-Üleksit)	631.865.000
KESTELEK (Kolemanit)	5.555.000
TOPLAM	3.285.087.000

2.4. Başlıca Bor Mineralleri

Çizelge 2.6. Önemli bor oksijen bileşikleri (BOREN 2018)

1. Kristal Suyu İçeren Boratlar	
Kernit(razorit) : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tercit : $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit : $\text{Na}_2\text{BB}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ginorit : $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Boraks(tinkal) : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Pinnoit : $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Sborgit : $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kaliborit : $\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit : $\text{Na}_4\text{BB}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Kurnakavit : $\text{Mg}_2\text{BB}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Propertit : $\text{NaCaBB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	İnderit : $\text{Mg}_2\text{BB}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Üleksit : $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Predorazhenskit : $\text{Mg}_3\text{BB}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Nobleit : $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidroborasit : $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Growerit : $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	İnderborit : $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit:	Larderellit : $(\text{NH}_4)_2\text{BB}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_3\text{BB}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Flovorit : $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit : $\text{Ca}_2\text{BB}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Veatçit : $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit : $\text{Ca}_2\text{BB}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	P-Veatçit : $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
İnyoit : $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Preseit(pandermit) : $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2. Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya diğer Tuzlar İle)	
Teepleit : $\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$	Szaybelit : $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Bandilit : $\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$	Sülfoborit : $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hilgardit : $\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$	Borasit : $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit : $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$	Lüneburgit : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{BB}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hambergit : $\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$	Kahnit : Ca_2Bas
Suseksit : MnBO_3H	Viserit : $\text{Mn}_4\text{BB}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})$

Çizelge 2.7. Önemli bor oksijen bileşikleri

3. Susuz Boratlar	
Jenemejevit : $\text{Al}_6\text{BO}_{15}(\text{OH})_3$	Nordenskiöldine : CaSnB_2O_6
Kotoit : $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$	Rodozoit : $\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$ Varvikit :
$(\text{Mg,Fe})\text{TiB}_2\text{O}_8$	
4. Borofluoritler	
Avagadrit : $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$	Ferruksit : NaBF_4
5. Borosilikat Mineralleri	
Homolit : $(\text{Ca,Fe})_3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ Akzinit grubu	
$:(\text{Ca,Mn,Fe,Mg})_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$	Howlit : $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ Bakerit
$:\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$	Danburit : $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Kapelenit: $(\text{Ba,Ca,Ce,Na})_3$	Grandidiyerit : $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$
$(\text{V,Ce,La})_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_3\text{O}_9$	
Karyoserit : Melanoseritin toryumca Manondonit : $\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	
zengin türüdür.	
Serendebit	Melanoserit : $\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12}(\text{OH})$
$:\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Fe})_9(\text{Si,Al})_6\text{SiO}_4$	
Datolit : CaBSiO_4OH	Dumortiyerit: $\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$
Kornerupin	Searlesit : $\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
$:\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{Sr,Al,B})_5\text{O}_{21}(\text{OH})$	
Hyalotekit	
$:(\text{Pb,Ca,Ba})_4\text{BSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH,F})$	
6. Turmalin Grubu mineralleri	
Tritom :	
$(\text{Ce,La,YTh})_5(\text{Si,B})_3(\text{O,OH,F})_{13}$	
İdokreyz (Vezüvyanit):	
$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$	

Çizelge 2.8. Çeşitli alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri (BOREN 2018)

Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %					
	0	10	20	25	30	40
$\text{Na}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	5,77	7,90	10,55	12,20	13,72	7,50
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	1,18	1,76	2,58	3,13	3,85	6,00
$\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	14,5	17,0	20,0	21,7	23,6	27,9
$\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	1,56	2,11	2,82	3,28	3,80	5,12
$\text{K}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$		9,02	12,1	13,6	15,6	19,4
$\text{K}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	42,3	43,3	44,0	45,0	46,1	
$\text{K}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.2,5\text{H}_2\text{O}$	1,58	2,0	2,67	3,10	3,58	4,82
$(\text{NH}_4)_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	3,75	5,26	7,63	9,00	10,8	15,8
$(\text{NH}_4)_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	4,00	5,38	7,07	8,03	9,10	11,4
$\text{Li}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	20,88	24,34	27,98	31,7	36,2	41,2
$\text{Li}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	3,50	3,76	4,08	4,35	4,75	5,17
$\text{Li}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	7,84	8,43	9,43	10,5	11,8	13,4
$\text{Na}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	21,72	26,88	32,25	38,1	44,3	51,0
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	9,55	15,90				
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4,67\text{H}_2\text{O}$		16,4	19,49	23,3	28,37	34,63
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$		14,82	17,12	19,8	23,31	28,22
$\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$		38,3	40,7	43,7	47,4	52,4
$\text{K}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	6,88	9,05	11,7	14,7	18,3	22,3
$\text{K}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	24,0	28,4	33,3	38,2	43,2	48,4
$\text{K}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.2,5\text{H}_2\text{O}$	46,1	47,2	48,2	49,0	50,3	
Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %					
	50	60	70	80	90	100
$\text{Cs}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	6,4	8,31	10,5	13,8	18,0	23,45
$(\text{NH}_4)_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	21,2	27,2	34,4	43,1	52,7	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	14,4	18,2	22,4	26,4	30,3	
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	9,55	15,90				
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4,67\text{H}_2\text{O}$		16,4	19,49	23,3	28,37	34,63
$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$		14,82	17,12	19,8	23,31	28,22
$\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$		38,3	40,7	43,7	47,4	52,4
$\text{K}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	6,88	9,05	11,7	14,7	18,3	22,3
$\text{K}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	24,0	28,4	33,3	38,2	43,2	48,4
$\text{K}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.2,5\text{H}_2\text{O}$	46,1	47,2	48,2	49,0	50,3	
$\text{Rb}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	6,52	8,69	11,4	14,3	18,1	23,75
$\text{Cs}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	6,4	8,31	10,5	13,8	18,0	23,45
$(\text{NH}_4)_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$	21,2	27,2	34,4	43,1	52,7	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$	14,4	18,2	22,4	26,4	30,3	

Çizelge 2.9. Borat mineralleri (Boren 2018)

Mineral	Bileşik Formülü	% B ₂ O ₃ (ağırlıkça)
Sassolit	B(OH) ₃	56,3
Boraks (tintal)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36,5
Tinkakonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4,67H ₂ O	48,8
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	50,9
İnyonit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37,6
Meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46,7
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	50,8
Prikeit (pandermit)	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	49,8
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43,0
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	49,6
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50,5
İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37,3
Szaibelit (asharit)	2MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	41,4
Datolit	2CaO.B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .H ₂ O	21,8
Hawlit	2CaO.5B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .5H ₂ O	44,4

2.4.1. Bor mineralinin kullanım alanları

Uzay teknolojisinin lokomotifi roket yakıtı, günlük temizliğimizin diş macununa kadar her alanda kullanılan bor, sanayinin tuzu olarak adlandırılabilir. Hayatımızda “olmazsa olmaz” diye nitelendirilen bor mineralleri ısıya dayanıklılık camlarda, motor yağlarında (sürtünmeye dayanımını artırmada), çelik jantlarda, araba boyalarında (parlaklık verip çizilmeyi engellemekte), çelik telleri güçlendirmede, bilgi teknolojilerinin vazgeçilmezi bilgisayar, cep telefonu ve kasetçalarda nanoteknolojinin gelişiminde kullanılmaktadır. Bilgisayarların içerisinde optik liflerin güçlendirilmesinde kullanılmaktadır. Tarım sanayiinde verim artıran gübre, ahşap sanayiinde ömrü uzatan, seramikte parlaklık ve sertlik, çamaşırdaki beyazlık, ateşe dayanıklı yanmayan kumaş, yüksek sıcaklık gerektiren gıda sanayiinde kullanılmaktadır. Tıpta yanık kremi, yakıt sanayiinde itme gücünden dolayı roket, füze savaş uçağı yakıtı olarak kullanılmaktadır (Fıratoğlu 2007).

Dünya bor rezervlerinin bor asit bazlı (B₂O₃) tüketim tonaj sıralaması aşağıdaki gibidir.

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici maddeler
- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Yakıt
- Diğer kullanım alanları

a. Cam Sanayi: Sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanıldığı bu sektörde, pencere camı, sise camı vb. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit, çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bu sektörde bor türevlerinden, viskozite, yüzey sertliği, dayanım, artırma ve ısıya karşı yalıtım yeteneğinden yararlanılmaktadır.

b. Seramik Sanayi: Bu sektörde emayenin viskozitesini artırıp, dolgunlaşma ısını azaltmak için borik oksit kullanılabilmektedir. Bu uygulama esnasında susuz boraks kullanımı paslanmazlık kazandırıp, yüzey pürüzsüzlüğü katmaktadır. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş gibi soy metaller kaplayan emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Bu sebepten ötürü mutfak aletlerinin çoğu, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar vb. Susuz borakslı emaye ile kaplanır.

c. Temizleme ve Beyazlatma Sanayi: Bor mineralleri türevlerinden boraks dekahidrat ve sodyum perboratın; sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı ve beyazlatıcı etkisinden yararlanılmaktadır. Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Aşırı tüketimi atık sularda beslenen balıklarda mankafa hastalığı yapmaktadır.

d. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler: Bu sektörde ise flüorboratların tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozda su moleküllerini uzaklaştırmasından dolayı ileri yanmayı engellemesinden yararlanır. Son yıllarda inşaat sanayiinin vazgeçilmezi PVC

malzemede yanmayı önlemek için çinko borat, bakır borat, baryum metaborat, borfosfat ve amonyum fluroboratlar kullanılmaya başlamıştır.

e. Tarım: Bu sektörde suda çözülmüş olan sodyum pentaborat ve disodyum oktaboratin bitkiye sıkılması suretiyle yumru köklü bitkiler (özellikle seker pancarı) kaba yoncalar, alfa alfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk gibi ürünlerde üretim verimliliği ve ürün kalitesinin artırılmasında kullanılmaktadır. Aynı zamanda sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesinin gerektiği sterilizasyon işlemlerinde kullanılmaktadır.

f. Metalürji: Yüksek sıcaklıklarda üretimin kaçınılmaz olduğu metalurjide pürüzsüz, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle koruyucu cüruf oluşturan ve ergitme hızını artıran fluroboratlar kullanılmaktadır. Amonyum penta borat elektrolit kaplama sanayinde, borik asit nikel kaplamada, fluroboratlar ve fluroborik asitler ise; kalay kursun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak ve sertleştirici olarak kullanılmaktadır. En belirgin örneği son zamanlarda önemi giddikçe artan ferrobordur.

g. Nükleer Uygulamalar: 10B ve 11B izotoplarının nötron emme gücünün yüksekliği, dimetil eter, elementel bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya ferro borona dönüşümünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında kullanılmaktadır. 10B ise koruyucu kabuk olarak kullanılmaktadır.

h. Enerji Depolama: Bu sektörde boraks dekahidratın güneş enerjisini emme ve Termal storage pillerinde depolanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, boraks dekahidrat, demir ve nadir toprak elementleri bileşimi (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır.

i. Otomobil Hava Yastıkları, Antifriz: Araçlarda kaza anında elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımının reaksiyon süresinin saniyeden az bir zaman da gerçekleşmesinden faydalanılmaktadır.

k. Sağlık: Beyin kanserinde sağlıklı hücrelere minimum zararlarla hasta hücrelerin imhasında BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kullanılmaktadır.

l. Yakıt: Bu sektörde ise sodyum tetraborat uçuş yakıtı, diboran ve pentaboran (B_2H_6 ve B_5H_9) gibi bor hidrürler; uçaklarda, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel acıdan uygun olmamasına rağmen, yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak kullanılmaktadır (Gany and Netzer 1986).

m. Diğer Kullanım Alanları: Amonyum penta borat, sodyum oktaborat bu sektörde ahşap malzemeyi korumak için kullanılmıştır. Korunması için sodyum okta borat kullanılır. Silisyum üretiminde esterleşme ve alkilleme işlemlerinde katalizör, bor karbür dökümünde yüksek sıcaklığa dayanıklı refrakter, malzeme püskürtme memelerinde aşınmaya dayanıklı abrasif malzeme olarak kullanılmaktadır. Nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

Çizelge 2.10. Bor minerallerinin kullanım alanları (BOREN 2018)

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf bor ve kristal bor	Askeri piro teknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor filamentleri	Havacılık için kompozitler, spor mlzm., komp.
Bor halidleri	İlaç sanayi, katalizörler, elektronik parçalar, bor filamentleri ve fiber optikler
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, “finishing” bileşikler, deterjan ve temizlik mlzm, yangın geciktirici, gübre ve zirai araçlar
Fluoborik asit	Kaplama solüsyonları, fluroborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Bor esterleri	Polimerizasyon reak. için katalizör, polimer stabilizatorleri, yangın geciktiricileri
Kalsiyum bor cevheri	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, kolemanit, nükleer atık muhafazası
Sodyum bor cevheri (üleksit ve probertit)	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geç., naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, cam, emaye
Susuz Boraks	Gübre, cam, cam elyafı, metalürjik, cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaç, fotoğraf, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

2.4.2. Ticari önemi olan bor mineralleri

Çizelge 2.11. Ticari öneme sahip bor mineralleri (Roskill 1995; Garrett 1998)

Yapı	Mineral Adı	Kimyasal Formül	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Sodyum borat	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4 H ₂ O	51,0	Kırka, ABD, Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ . 5 H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, ABD
	Pandernit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7 H ₂ O	49,8	Sultancayır, Bigadiç
Sodyum kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8 H ₂ O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjnt
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5 H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, ABD
Magnezyum kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6 H ₂ O	50,5	Emet

2.5. Bor Cevherlerinden Elde Edilen Temel Bileşikler

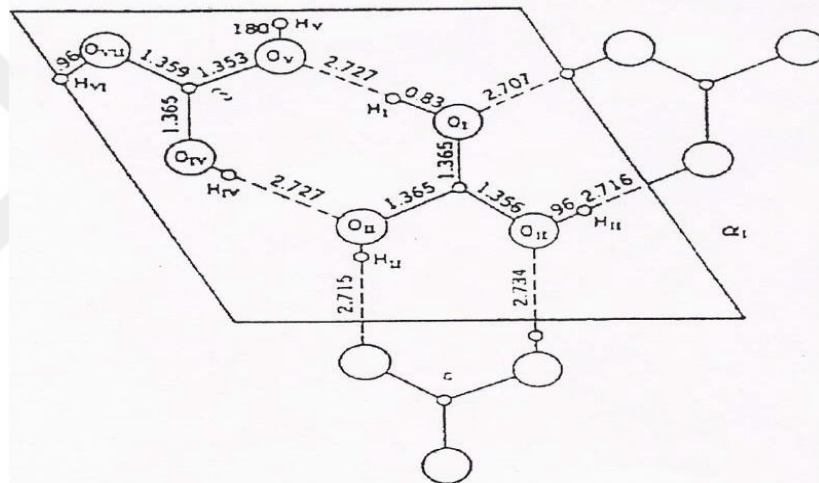
2.5.1. Borik asit

Borik asit endüstride bol miktarda kullanılan bir bor bileşiğidir. Formülü H₃BO₃'dür. %56,30 B₂O₃ ve %43,70 H₂O içerir. Molekül ağırlığı 61,84, özgül ağırlığı 1,435 g/cm³'dür. Açıkta havada 180°C'de ısıtıldığında suyunu tamamen kaybederek metaborik asite dönüşür (Bor ve Bileşikleri Kimyada Sektör Araştırması).

Uygulamada en çok tinkal ve kernitten üretilmesine rağmen, kolemannit ve üleksitten de kalsine edilerek elde edilebilir. Ögütülerek yüzeyi genişletilen cevher %96'lık H₂SO₄

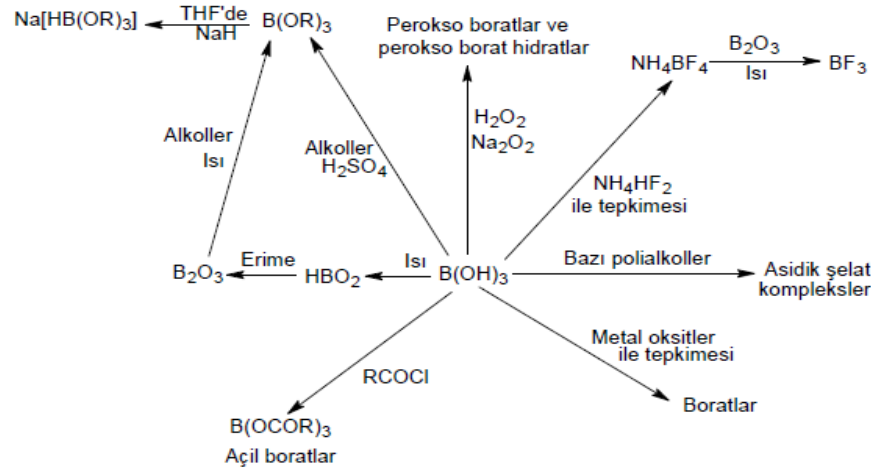
ile 95°C'nin altında reaksiyona sokulan cevherden yapay ürün jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çökelek, basınçlı kaplarda süzildikten sonra H_3BO_3 kristalizatörlerde soğutularak kristalize halde piyasaya arz edilir. Ülkemizde ise aynı işlem ile kolemanitten üretilmektedir (Erdoğan 2001).

Borik asit ismi Ortorombik borik asit ile ilgili ve ticari değeri olan yapı bu olup doğada da Sasolit mineralleri olarak bulunur. Metaborik asidin 3 farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Borik asidin bu yapıları boroksit hidratları, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ortorombik asit) ve metaborik asit için $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak görülebilir.



Şekil 2.2. H_3BO_3 'ün kristal yapısı

Emaye malzemede yüzey pürüzsüzlüğü, naylon – PVC – kozmetik malzemede yangına karşı direnç sağlayan borik asit ve boratlar selülozik maddelerde tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırdığı için yüzeyde yanmayı kısıtlaması ve yangına karşı dayanım özelliği kazanımı için kullanılır (Bor tuzları, Madencilik Endüstriyel Hammaddeler Özel İhtisas Komisyonu Raporu).



Şekil 2.3. Borik asidin bazı tepkimeleri

Ortorombik asit, $B(OH)_3$, formül ağırlığı 61,3 g/mol, beyaz olarak sulu kristallerinde çözünen, erime noktası $170,9^\circ C$ olan bir borik asittir. Fakat ısıtıldığında suyunu kaybederek formül ağırlığı 41,83 ve 3 kristal yapıdan biri olan metaborik aside (HBO_3), dönüşmektedir. Ortorombik HBO_3 - III veya α - formu ($d = 1,784$ g/mL, erime noktası $176^\circ C$) $130^\circ C$ 'de oluşmakta ve aşamalı olarak HBO_2 -II monoklinik veya β - formuna ($d = 2,045$ g/mL, erime noktası $200,9^\circ C$) dönüşmektedir. Bu yapıların dönüşümü ile ilgili buhar basıncı değişimi Çizelge 2.12'deki gibidir (Thermochemical Tables 1971).

Çizelge 2.12. Borik asidin farklı sıcaklıklarda boz. buhar basıncındaki değişim

Sıcaklık, $^\circ C$	$B(OH)_3$ üzerindeki suyun kısmi buhar basıncı	
	HBO_2 -III, kPa	HBO_2 -II, kPa
25	0,048	0,16
100	8,4	16
130	39,9	62,5
150	102	143

Çizelge 2.13. Kristal borik asidin termodinamik özell. (Thermochemical tables, 1971)

Sıcaklık, K	C [°] p, J/(kg. K)	S [°] , J/K	H [°] - H [°] 298, J/mol
0	0	0	-13393
100	35,92	28,98	-11636
200	58,74	61,13	-6866
298	81,34	88,74	0
400	100,21	115,39	9284

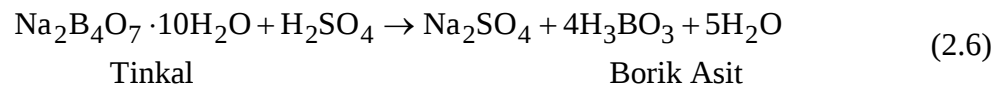
$$\Delta H = [22062 - 222 m + 976e - 1230m] \text{ kJ/mol} \quad (2.5)$$

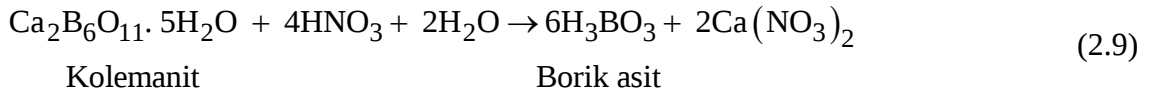
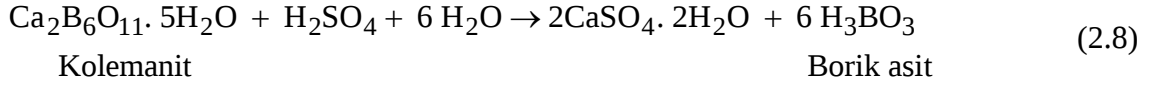
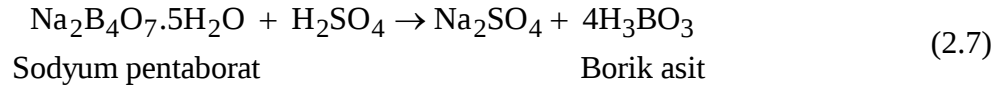
Çizelge 2.14'den de görüldüğü gibi çözünürlüğü sıcaklıkla hızlı artan borik asidin çözünme ısısı bu nedenle konsantrasyona bağlıdır. 0,03-0,9 molal borik asit çözeltisinin çözünme ısısı aşağıdaki eşitlikle verilebilir (Smisko and Mason 1950).

Çizelge 2.14. Borik asidin sulu çözeltileri

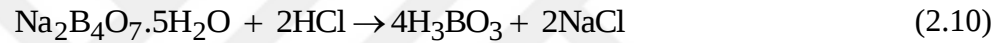
Sıcaklık, °C	-0,76	0	10	20	30	40	50
B(OH) ₃ (% kütle)	2,47	2,52	3,49	4,72	6,23	8,08	10,27
Sıcaklık, °C	60	70	80	90	100	100.3	
B(OH) ₃ (% kütle)	12,97	15,75	19,10	23,27	27,53	29,27	

Genellikle sülfürik asit kullanılmak üzere, bor minerallerinden sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak aşağıdaki reaksiyon kinetiğine bağlı olarak üretilir.

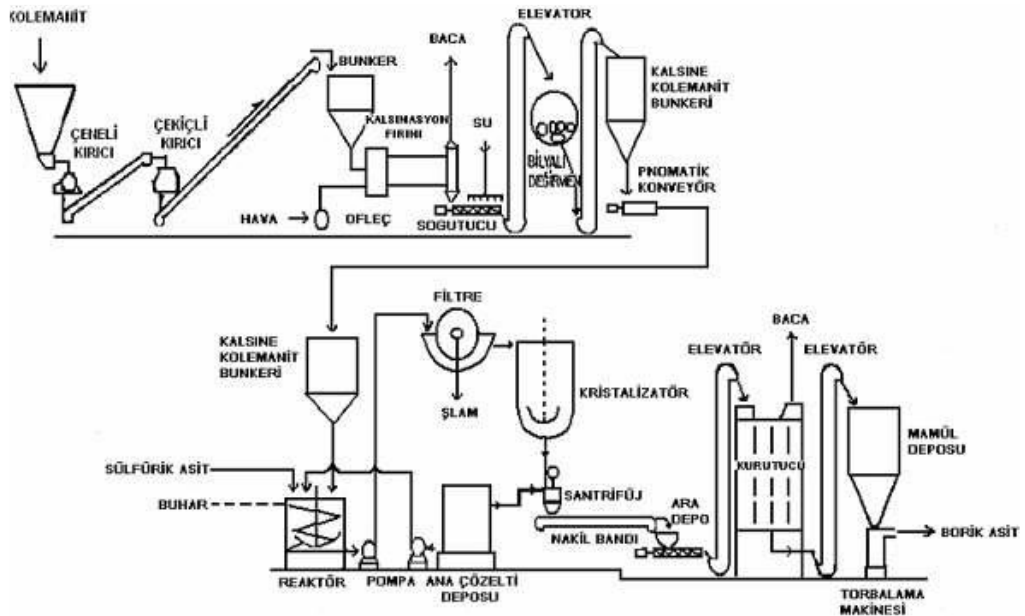




Diğer bir üretim sekli ise boraksın HCl ile muamelesi sonucu üretilmesidir.



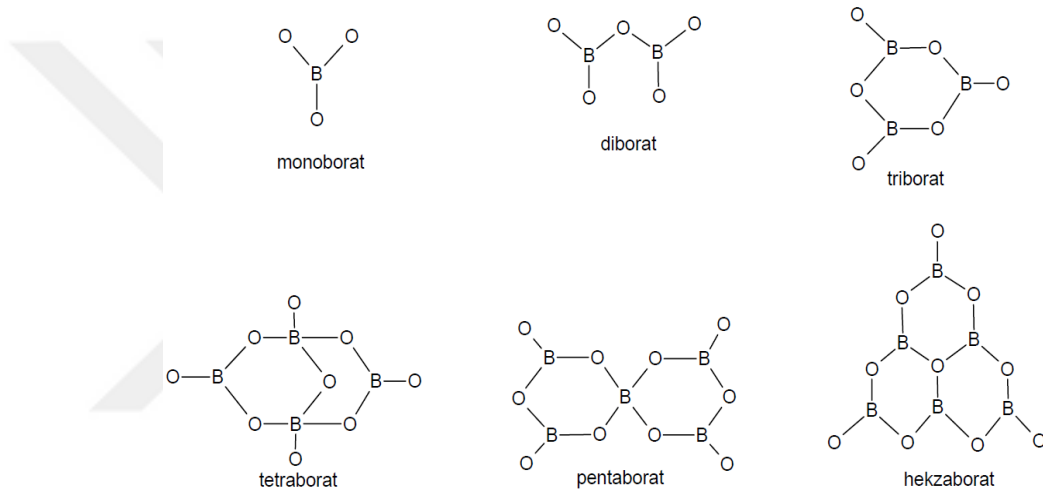
Bandırmada bulunan üretim tesisinde de uygulanan yukarıda yazılı olan reaksiyon kinetiğinde boraks pentahidrat düşük bir hızla %25'lik HCl muamele edildikten sonra, dinlendirilip, su ile yıkandıktan sonra kristalize halde piyasaya arz edilir (DPT 2001).



Şekil 2.4. Borik asit üretimi akım şeması

2.5.2. Boratlar

Sıcak su kaynakları ve volkanların fümerol depoları gibi evaporitik ortamlarda bulunan $(\text{BO}_3)_3^-$ veya $(\text{BO}_4)_5^-$ sınıfı anyon grupları genellikle beyaz renkli olup, zincir veya tabaka şeklinde bağlanırlar. Sertliği azolan bu gurubun kırılma indisi zayıftır. Kristal yapılarındaki karmaşık bor – oksijen polianyonlarına göre üçgen, dört yüzlü vs. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere çeşitli sınıflarda gruplandırılabilir.



Şekil 2.5. Borat yapılarının temel yapıları

Düşük sıcaklık fazında çok iyi bir lineer olmayan optik meteryal olan baryum metaborat (BaBO_2), tek kristali piezo elektriği için hareket haberleşmesinde kullanılan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gibi laboratuvarlarda sentezlenen metal boratların var olduğu bor dünyasında, ferroelektrik özelliklere sahip kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) gibi doğal metal boratlarda mevcuttur (Jun *et al.* 1997).

2.5.2.a. Sodyum boratlar

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ formüllü zasyonuna sahip, molekül ağırlığı 381,6 g, kristal yapısı monoklinik, spesifik ısısı 1,611 kJ/(kg.K) (25°C - 50°C) boraks minerali olarak doğada bulunan Disodyum tetraborat dekahidrat, kristal yapısı ve

nükleasyonu büyüme hızı inorganik ve yüzey aktif organik maddelere karşı oldukça hassas, 60,6°C'nin altına soğutularak kristalle dirilebilen (pentahidrata ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kristallenir) bir boraks dekahidrattır (Randolph and Puri 1981).

Monoklinik yapıya sahip, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ formasyonuna sahip, formül ağırlığı 295,11 g/mol olan doğada sborgite minerali şeklinde bulunan sodyum pentaborat pentahidrat kolaylıkla kristalle dirilebilen bir türdür (Merlino and Sartori 1972).

Toz deterjan sanayisinde ve çamaşır ağartmada sık kullanılan, Si, C, Mg, Ca ve organik bileşikler gibi safsızlıklara karşı oldukça hassas olan sodyum pentaborat tetrahidratlar sodyum metaboratın sulu hidrojen peroksitle reaksiyonun sonucu çözeltinin kristalizasyonu ile üretilir.

2.5.2.b. Potasyum boratlar

Ortorombik kristal yapıya sahip, 65°C sıcaklıkta kristal suyunu kaybetmeden kurutulabilen, molekül ağırlığı 305,49 g olan, ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) formasyonuna sahip Dipotasyum tetraborat tetrahidrat 85°C ve 115°C'de atmosferdeki suyun kısmi buhar basıncına bağlı olarak bozulmaya başlar. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat ile ilgili termogravimetrik çalışmalar 112°C ile 140°C arasında iki mol su, 200°C-230°C arasında bir mol su, ve en son 250°C-290°C'de kalan son bir mol suyu kaybettiği gözlemlenmiştir (Haladjian and Carpeni 1960). X-Ray çalışmalarında ise boraks borat iyonu ile aynı yapıda olduğu gözlemlenmiştir (Marezio *et al.* 1963).

Yağlayıcı olarak (Kazuhiro and Takeo 2004), cam aksamalarda (Toyoyuki and Hiroaki, 2003), dezenfektan olarak, lenslerin bakımında (Dchris and Joseph 2000) ve deterjanlarda (Andrea and Guy 1994) kullanım alanı bulan $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kapalı formülüne sahip potasyum tetraborat tetrahidratın açık formülü ise $\text{K}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir.

Yağlama yağlarında katkı maddesi olarak, reçine, kil ve betonlarda yangın geciktirici olarak kullanılabilir. Sıvı deterjanlarda, metal boyalarında (Wolk 2007), özel B camlarda, deodorantlarda, kristallerinde ortorombik prizma yapıya sahip, 293,20 g formül ağırlığı olan $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ formül yapısındaki potasyum pentaborat tetrahidrat kullanımı uygundur (Haladjian and Carpeni 1960).

Katı hal formülü sodyum pentaborat pentahidrata (Heller and Boschke 1984) benzerlik gösteren $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a göre; H_3BO_3 ve KOH 'in sulu ortamda reaksiyonunun $\text{B}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ mol oranının 5/1 olduğu aşağıda yazılı olan reaksiyon kinetiğine göre üretilen (Randolph and Puri 1981) $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ normal şartlar altında daha stabil olup, suyun kısmi buhar basıncına göre farklılıklar arz edebilir. (Andrea and Guy 1994).



2.5.2.c. Amonyum boratlar

Monoklinik kristal yapıya sahip, molekül ağırlığı 263,37 g, ve özgül ağırlığı 1,58 g/mL olan $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{NH})_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilen suda kolayca çözülebilen kararsız yapıya sahip diamonyum tetraborat tetrahidratın konsantrasyondan bağımsız pH'sı 8.8 dir. X-Ray ile belirlenen, amonyağın buhar basıncına bağlı karalılığa sahip diamonyum pentaborat tetrahidratın yapı formülü $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dur (Janda and Pickardt 1981).

Molekül ağırlığı 273,13 g, spesifik ağırlığı 1,567 g, ortorombik a- formu, monoklinik P-formu olmak üzere iki ayrı kristal yapıya sahip olan amonyum pentaborat tetrahidratın yapısal formülü $(\text{NH}_4)_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. A-formu kristalizasyonla elde edilip, ticari piyasaya arz edilirken, P-formu şeklinin kristalizasyonu çok yavaştır. Termogravimetrik olarak incelendiğinde 100°C ile 230°C arasında suyunun %75'ini kaybederken amonyağının %1'ini kaybeden amonyum pentaborat tetrahidrat geniş bir sıcaklık aralığında ısı kapasitesine haizdir (Gürbüz Berker 1994).

Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapıdaki bütün amonyak ve su buharlaşarak bor okside dönüşen amonyum pentaborat tetrahidratın X-Ray ile belirlenen yapısı Na ve K bileşiklerine benzemekte olup $[B_5O_6(OH)_4]$ şeklindedir (Dchris and Joseph 2000). a- formunun yapısal formülü $NH_4[B_5O_6(OH)_4].2H_2O$, P- formunun yapısal formülü ise $NH_4[B_5O_8].4H_2O$ şeklindedir (Solans and Workers 1983).

2.5.2.d. Lityum boratlar

Tekrar şarj edilebilen pillerin üretiminde (Zhang and Meijie 2002), lityum iyon pillerinde, cam ve seramik sanayinde, silikat analizinde ve inorganik polimerlerin hazırlanmasında kullanım alanı bulan lityum boratlar kristal yapısı hekzagonal olan $LiBO_2.8H_2O$ veya $Li_2O.B_2O_3.16H_2O$ formları ile karşımıza çıkmaktadır. 1,825g/ml yoğunluğuna sahip olan $LiBO_2.8H_2O$ (36,9°C'nin altında) veya $Li_2O.B_2O_3.16H_2O$ formları X-Ray ve TG-DTA gravimetrik olarak incelendiğinde 70°C'ye kadar altı mol suyunu, kalan iki mol suyunu ise 140°C-280°C arasında kaybettiği gözlemlenmiştir (Nabuyoshi and Takahide 2006).

Ticari öneme sahip bir diğer form ise $Li_2B_4O_7.3H_2O$ veya $Li_2O.2B_2O_3.3H_2O$ yapısal formülüne sahip, H_3BO_3 içeren ortamda aşırı doygun çözeltiyle uzun süre kaynatılan $LiOH$ 'in zorlukla kristalleşen jelatimsi, 180°C'ye kadar stabil, 320°C'de susuz ve 800°C'de eriyen dilityum tetraborat trihidratıdır.

2.5.2.e. Kalsiyum boratlar

Molekül ağırlığı 411,08 g, monoklinik kristal yapıda, 2,42 g/ml özgül ağırlığı olan $CaB_6O_{11}.5H_2O$ veya $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ yapısal formülüne sahip dikalsiyum hegzaborat pentahidrat, suda 250°C'de %0,1, 100°C'de %0,38 çözünen doğal bir mineraldir. (Gurevich and Sokolov 1976)

Anyon kısmı $[B_3O_4(OH)_3]^-$ $2n$ şeklinde gösterilen kolemanit iyonit ($2CaO.3B_2O_3.13H_2O$) $480^\circ C$ 'de sıcaklıkta hızlı bir şekilde bozularak suyunu kaybeder ve düşük döküm yoğunluklu susuz bir yapıya dönüşür.

Triklinik kristal yapılı, 450,23 g formül ağırlığında, 1,95 g/ml özgül ağırlığında $NaCaB_5O_3.8H_2O$ veya $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ formüllü sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat olarak bilinen doğal üleksit; 2,5 litre suda 40 g H_3BO_3 , 100 g boraks, 450 g $CaCl_2$ 110 g $CaB_2O_4(OH)_6$ 'ın kristalizasyonu ile elde edilebilir (Williams 1989).

X-Ray çalışması, üleksit de pentaborat poliamonyumun varlığını tespit etmiş, yapının en iyi şekilde $NaCa[B_5O_8(OH)_6].5H_2O$ formülize edilebileceği anlaşılmıştır. TG – DTA gravimetrik analizi irdelendiğinde ise $80^\circ C - 100^\circ C$ sıcaklık aralığında 4 mol su, $175^\circ C$ 'ye kadar 8,5 mol su ve $450^\circ C$ sıcaklığa kadar 3,5 mol su olmak üzere toplamda 12 mol su kaybı gözlemlenmiştir (Ghose and Clark 1978).

Farklı bir forma haiz $NaCaB_5O_9.5H_2O$ veya $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.12H_2O$ formüllü probertit ise monoklinik kristal yapıya sahiptir. 351,19 g molekül ağırlığına sahip probertit boraks ile 2 katı kadar üleksitin ısıtılması ile hazırlanabilir (Palache and Frondell 1957).

TG – DTA gravimetrik analizlerinde $100^\circ C$ 'ye kadar iki mol su, $180^\circ C$ 'ye kadar dört mol su ve $400^\circ C$ 'ye kadar ise dört mol su olmak üzere toplamda 10 mol su kaybı gözlemlenmiştir (Palache and Frondell 1957).

2.5.2.f. Baryum boratlar

Yanma geciktirici olarak ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde ve selülozik üretiminde küf önleyici olarak kullanılan, baryum metaboratın tetrahidrat, pentahidrat ve $B(OH)_4^-$ anyonu içeren $Ba[B(OH)_4]_2.XH_2O$ üç farklı formu mevcuttur. $25^\circ C$ 'de doymuş çözeltisinde 13,5 g/L $BaO.B_2O_3.4H_2O$ içeren baryum metaborat oda

sıcaklığında kolaylıkla kristalize edilebilip, 140°C sıcaklıkta suyunu tamamen kaybetmektedir (Vimba 1957; 1958).

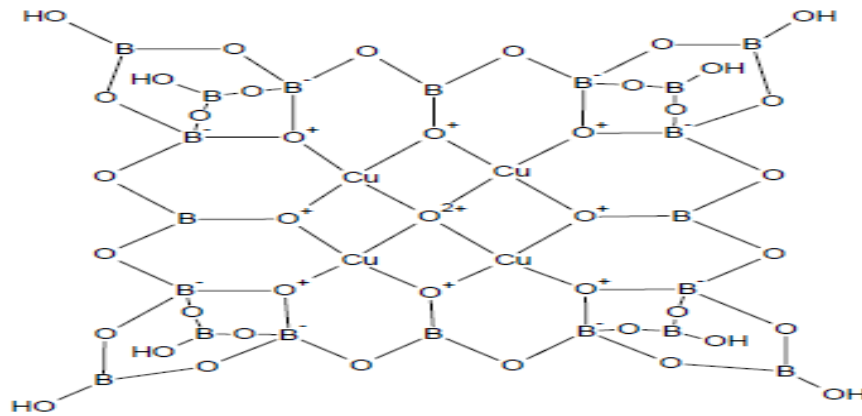
2.5.2.g. Çinko boratlar

Yüksek sıcaklıkta stabilite gerektiren kauçuk ve polimer malzemenin ateşe dayanımını sağlayan $2\text{ZnO}_3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yapısal formülüne sahip çinko borat tek başına kullanılabildiği gibi antimon oksit ve alüminyum trihidrat ile beraber de kullanılabilen düşük sıcaklıklarda suda boraks ile suda çözülebilen çinko tuzlarıdır (Sprague 1979).

X-Ray ışınları altında Ortorombik dizilim gerçekleştiren çinko triborat monohidrat $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve çinko klorür ile sodyum hidroksit çözeltilerinin kristalizasyonu ürünü olan $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $n\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 130-250°C arasında ısıtıldığında hidratasyon sularını kaybedip, 290°C'ye kadar yapılarını korumayı başarabilir (Shen 1980).

2.5.2.h. Bakır boratlar

650°C'nin altında her oranda kolaylıkla reaksiyon veren CuO ve B_2O_3 reaksiyonu oksijenin ortama yaptığı buhar basınç sayesinde kolayca Cu , B_2O_3 ve H_2O verecek şekilde hızla indirgenir (Adams *et al.* 1964).



Şekil 2.6. $\{\text{Cu}_4\text{O}[\text{B}_{20}\text{O}_{32}(\text{OH})_8]\}-6$ kompleksinin yapısı

Bakır klorür çözeltisine boraks ilavesiyle oluşan $3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ iki yıl bekletildiğinde $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuna dönüşür. Bakır diborat $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aslında bandilit minerali gibi tetrahedral $\text{B}(\text{OH})_4^-$ grubu içeren çift tuz şeklinde bulunur. $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CuO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir kristalin sodyum-bakır borat olduğu bildirilmiştir. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği izole edilmiştir (Adams *et al.* 1964).

Yüksek konsantrasyonlarda bakır oksit, borik asit ve amonyak varlığında (mol oranı $\text{CuO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$) kısa sürede oluşan $3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dört aylık bir süre bekletildiğinde mavi saydam yapılı $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşür.

2.6. Kurutucular

Viskoz malzemeden su veya diğer uçucuların uzaklaştırılması olarak tanımlanabilen kurutma işlemi literatürde gazlardan, sıvılardan ve katılardan su ve diğer sıvıların uzaklaştırılması olarak tanımlanmıştır. Kurutma işlemi için birçok sistem tertiplenmiştir. Farklı çalışmalarda kullanılan farklı kurutma sistemi tiplerini kısaca tanıyalım.

2.6.1. Kurutma sistemi tipleri

2.6.1.a. Morötesi radyasyon kurutma

Elektromanyetik radyasyon kullanılarak mor ötesi ışınlarla yapılan kurutma işlemi yüksek yatırım maliyeti gerektirip, monomer yapılı kaplama ve boyar madde kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır.

2.6.1.b. İletimle kurutma

Malzemenin ısıtılan yüzeye teması ile aşırı ısınması önlemek üzere alınmış tedbirlerle uygulanan iletimle kurutma yöntemi yüksek hızlara ulaşamama ve yüksek işletme maliyetlerine rağmen kağıt ürünlerinin kurutulmasında tercih edilmektedir.

2.6.1.c. İnfrared (kızılötesi) radyant kurutma

Kızıl ötesi ışınlar, buhar ısıtmalı kaynaklar ve elektrikle ısıtılmış yüzeylerden kaynaklı termal radyasyonun kullanıldığı bu yöntem yüzeye yakın bölgelerde levha yapılı kağıt ve motif desenli malzemenin kurutulmasında kullanılan düşük verimli bir yöntemdir.

2.6.1.d. Dondurarak kurutma

Isıya duyarlı farmakolojik ürün, serum, bakterik kültür, meyve özü, çay özü gibi ürünleri dondurarak nem alıcı veya düşük sıcaklık yoğunlaştırıcılar ile yüksek vakum marifetiyle süblimleştirilmesi şeklinde uygulanan yavaş yürüyen ve yüksek maliyetli bir yöntemdir.

2.6.1.e. Vakumda kurutma

Kağıt sanayinde kısmen kullanılan bu yöntem düşük basınçlarda düşük sıcaklıklarda buharlaştırılan suyun uzaklaştırıldığı avantajlı bir yöntemdir.

2.6.1.f. Karıştırmalı yatakta kurutma

Sürekli titreşimli konveyör veya delikli rafların kısmi akışkanlaştırılan yatakta hareket ettirilen malzemenin (genellikle tahıl) üniform yapıda başarılı bir kurutma tipidir.

2.6.1.g. Akışkanlaştırılmış yatakta kurutma

Kurutma ortamı akışkanlaştırılmış yatakta tanecikler arasından geçirilen gaz akımı üzerine tasarlanmış olan bu yöntemde kömür, kireçtaşı, şist, fosfat, plastik ilaç tabletleri mükemmel temas ile ısı transfer ortamında tanecikler arasında sıcaklık farkı olmaksızın kaliteli, hızlı ve avantajlı olarak gerçekleştirilmektedir.

2.6.1.h. Kızgın buhar atmosferinde kurutma

Yüksek sıcaklığa ve ısınmaya duyarlı olmayan kimyasallar ve tekstil sanayinde kullanılan yüksek verimli bu yöntemde, sıcak hava ve diğer gazların uzaklaştırdığı nem buharı kitlesel gaz akımına ulaşana kadar durgun bir gaz filminde difüzlenir. Oluşan bu gaz filminin buhar neminin akış hızını düşürmesi ise tek dezavantajıdır.

2.6.1.i. Flaş kurutma

Pigment, reçine, gıda ve kağıt ürünlerinden çok küçük yapılı malzemenin sıcak gaz akımı ile muamelesiyle gerçekleştirilen avantajlı bir yöntemdir.

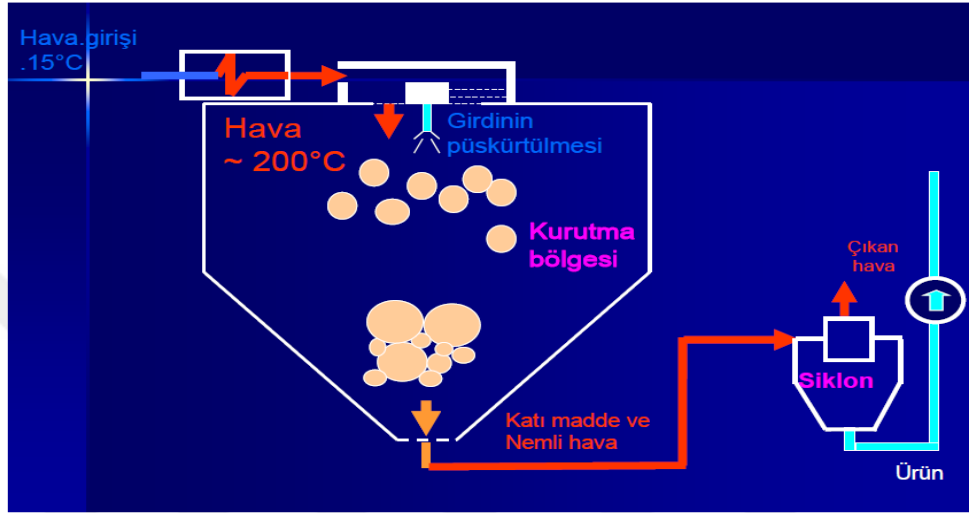
2.6.1.i. Tünel kurutucu

Modifiye edilmiş kompartıman kurutucuyu andıran sürekli veya yarı sürekli olarak çalıştırılan bu yöntemde, sıcak hava ve yanma gazlarının fan yardımıyla sistemde dolaşması ile raf veya bantlardaki malzeme ile hava akımı paralel, zıt akışlı veya her ikisi birlikte kullanılabilir.

2.6.1.j. Püskürtmeli kurutucular

Genellikle süt tozu, kahve, sabun ve deterjan gibi üniform ürünlerin kısa sürelerde (5 – 15 saniye) uygulanabilen ve yüksek verimli bir kurutma yöntemidir. 800°C kadar

yüksek sıcaklıklarda tercih edilen bu yöntemde sıcak hava kılcal püskürtücülerle ortama aktarılır. Sıcak havanın besleme akımı ile paralel veya zıt yönlü olabileceği bu yöntemde; çıkış gazı ile sürüklenebilen toz halindeki malzeme siklon seperatör veya torba filtrelerde tutulur.



Şekil 2.7. Püskürtmeli kurutucuların çalışma prensibi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılacak Olan Kimyasalların Hazırlanması ve Ayarlanması

3.1.1. 0,5 M Borik asit çözeltisinin hazırlanması

110°C sıcaklıkta 2 saat süre ile etüvlenen H_3BO_3 alınıp; 15 dakika desikatörde bekletildikten 0,5 M H_3BO_3 çözeltisi hazırlandı.

3.1.2. 0,5 M Amonyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması

75,8 ml NH_4OH ten alınıp 1 L'ye tamamlanılarak hazırlanan 0,5 M NH_4OH çözeltisi oluşturuldu.

3.1.3. 0,5 M Bakır nitrat çözeltisinin hazırlanması

Kapağı yeni açılmış $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ katısından hassas terazide tartılarak alınan maddemiz az bir miktar saf suda çözüldükten sonra; 0,5 M olarak hazırlanır.

3.1.4. 0,1 M NaOH hazırlanması ve ayarlanması

Sodyum hidroksit oldukça nem çekici ve karbondioksit soğurucu özelliğe sahip olduğundan birincil standart olarak kullanılamaz. Kapağı yeni açılmış analitik amaçlı sodyum hidroksit katısı, %97 saflıktadır. Safsızlık olarak karbonat içeren ayarlı bazlar, titrasyon esnasında metil oranj ve fenolftaleyn dönüm noktası hatası verecektir.

8 gram katı haldeki NaOH hassas bir şekilde tartılıp bir miktar saf suda çözüldükten sonra, 2 L'ye tamamlandı.

Çözeltiyi ayarlamak için 10 ml NaOH alınarak bir behere konulur. İçerisine birkaç damla fenolftaleyn indikatörü damlatılır. Daha sonra ayarlı Merck marka HCl asit ile pembe renkten renksiz olana kadar titre edilir. Bu çalışma yenilendi. Yapılan iki çalışmanın ortalaması alındı.

3.1.5. 0.1 M EDTA çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

Ayarlı EDTA çözeltisi hazırlamak için, suda çözülen tuzu olan $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ primer standartı kullanılır. Etüvde 80°C 'de 2 saat süre ile etüvlenir ve soğutulur. 3,7224 g tartılır ve bir balon jojeye konur. Az miktarda damıtılmış suda çözüldükten sonra litreye tamamlanır.

3.1.6. Erio T (Eriokromblack T) indikatörünün hazırlanması

Eriokromblack T indikatörü katı halde ve çözelti halinde kullanılabilir. 20 gram NaCl tartılıp, havanda dövülür. İyice dövüldükten sonra, 0,1 gram eriokromblack T eklenir ve toz haline gelene kadar havanda dövülür. 0,5 gram alınır ve 100 ml etil alkolde çözülür. Hazırlanan indikatör yaklaşık 1 ay kullanılır. Daha uzun sürelerde tüketilecek ise içerisine az miktarda sodyum borat ilave edilebilir.

3.1.7. pH metrenin kalibrasyonu

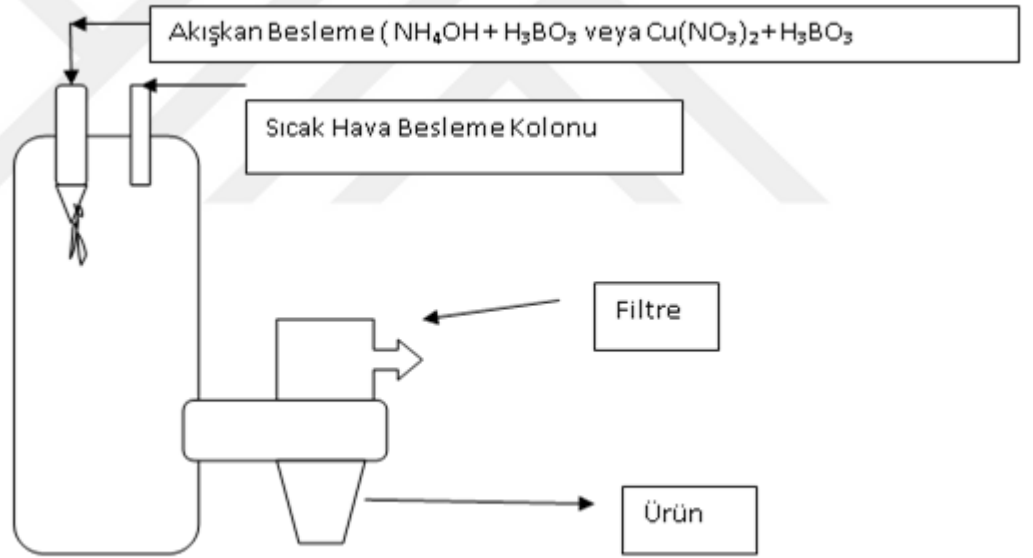
pH metrenin kalibrasyonu için pH'sı 4, 7 ve 10 olan merck marka solüsyonlar kullanılmıştır. pH metre bu çözeltilere tek tek daldırılarak bu değerleri gösterecek şekilde ayarlanmıştır. pH metre belirli aralıklarla bu işlem tekrarlanarak kalibrasyonu güncellenmiştir.

Deneylerimizde kullanılacak kimyasalların nasıl hazırlandığını ve pH metrenin kalibrasyonunu izah ettikten sonra çalışmalarımızı elde edilen ürün içeriğinde ki, B_2O_3 , Amonyak ve Bakır oranları üzerinden takip edeceğimiz için, bu analizlerin nasıl

yapıldığı, kullanılacak yöntemler, analiz sonuçlarının yorumlanabilmesi ve hesaplamaları ve gerekli indikatörler hakkında bilgi vermek uygun olacaktır.

3.2. Deney Sistemi

Deneyisel çalışmalarımızda Şekil 3.1’de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Oda şartlarında tarafımızdan belirlenen stokiometrik oranlarda reaktanlar (NH_4OH , H_3BO_3 , ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) karıştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının sabit kalması için püskürtmeli kurutucu kullanılmıştır. Paralel akım prensibine göre, tarafımızdan ayarlanabilen sıcaklıklarda akışkan ve sıcak hava beslemesi yapılmıştır.



Şekil 3.1. Püskürtmeli kurutucu ile APB üretimi

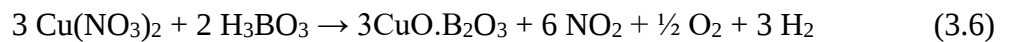
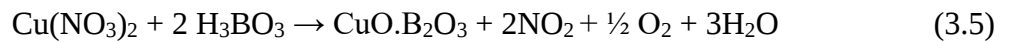
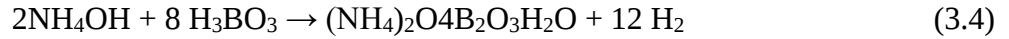
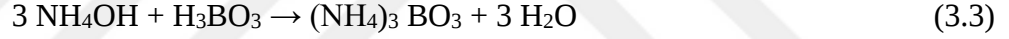
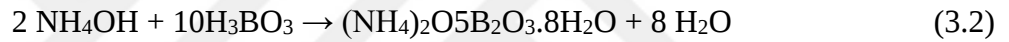
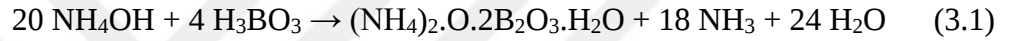
Şekil 3.1’de görülen deney düzeneğinin başlıca elemanları aşağıdaki gibidir.

1. Atomizer
2. Akışkan besleme birimi
3. Sıcak hava besleme birimi

4. Filtre
5. Ürün kutusu

3.3. Deneyin Yapılışı

Literatürden edinilen bilgiler eşliğinde 150°C sıcaklık altında reaksiyona girmediği bilinen reaktanlar, Plant Lab 40 marka püskürtmeli kurutucu reaktöründe, 175°C, 200°C, 225°C ve 250° sıcaklıklarda; 30 ml/dk. ve 40 ml/dk. farklı besleme ve hava hızı versiyonlarında; aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmiştir.



Sabit hızla sıcak hava beslemesi ile ortam sıcaklığı sabitlenmiş ve gönderilen karışımın reaksiyon stokiometrisine uyumu takip edilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen ürünler tartılmıştır. Ürün 110°C sıcaklıkta en az 2 saat etüvlenmiş, etüvlu ürün 1 saat dinlendirilmiş, yeniden tartılmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen ürün zayıf asit olduğundan, mannitol ile hazırlanan kompleks KOH ile titrasyona tabi tutularak %B₂O₃ miktarı hesaplanmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen üründe NH_3 tayininde ise Kjeldahl Yöntemi aşağıdaki gibi uygulanmıştır. Bir miktar ürün alınıp, az miktarda asitle çözülür. Kjeldahl balonuna konulan çözülmüş ürüne, tampon çözelti ve H_2SO_4 eklendikten sonra, kaynama taşları ile beraber, Bek alevi marifetiyle ısıtılır. Soğutma ceketinden geçerek damıtılan $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, fenolftaleyn indikatörlüğünde NaOH ile titrasyona tabi tutulur. Harcanan NaOH miktarı üzerinden $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ miktarı hesaplanır.

Bakır ihtiva eden ürünlerde bakır tayini için Kompleksometrik yer değiştirme titrasyonu yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin uygulaması için üründen alınan numune derişik HCl asit yardımıyla çözdürülmüştür. Tampon ilave edildikten sonra müreksit indikatörlüğü eşliğinde, KOH ile titrasyona tabi tutulmuştur. Harcanan KOH miktarından, ürünün bakır miktarı hesaplanmıştır.

Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin ısı karakterizasyonu için Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetrik yöntemlerinden faydalanılmıştır. Ürün karakterizasyonunda XRD yöntemi kullanılmıştır.

3.4. Analizler

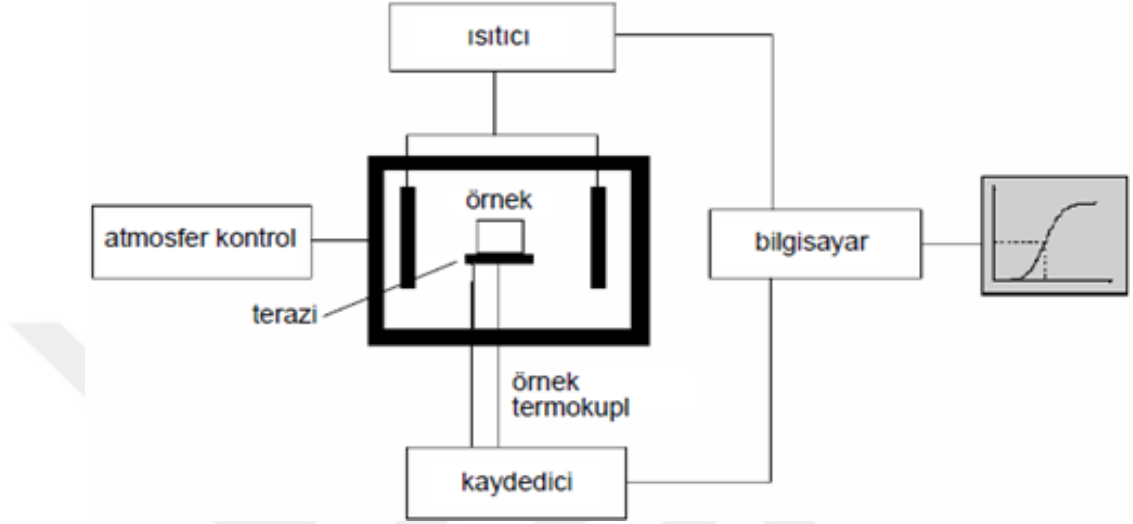
3.4.1. Termogravimetrik yöntemler

3.4.1.a. Termalgravimetri

Normal koşullardan başlayarak 1200°C ' ulaşan sıcaklıklara kadar, belirlenebilen artış hızına karşın malzemenin kütlesindeki değişimin izlenerek kalitatif ve kantitatif olarak karakterize edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Sıcaklık değişimine karşın malzemenin kütlesindeki değişimi irdeleyen grafiğe termogram denilir.

Malzemenin saflığı, bozulma davranışı ve kimyasal kinetiğinin irdelendiği TGA (termalgravimetrik analiz), sıcaklık kontrolü yapılabilen ve programlanabilen bir fırın,

hassas bir terazi ve kaydedicinin, inert ortamda (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) örnek kütledeki değişimin sıcaklığa karşı grafiğidir.



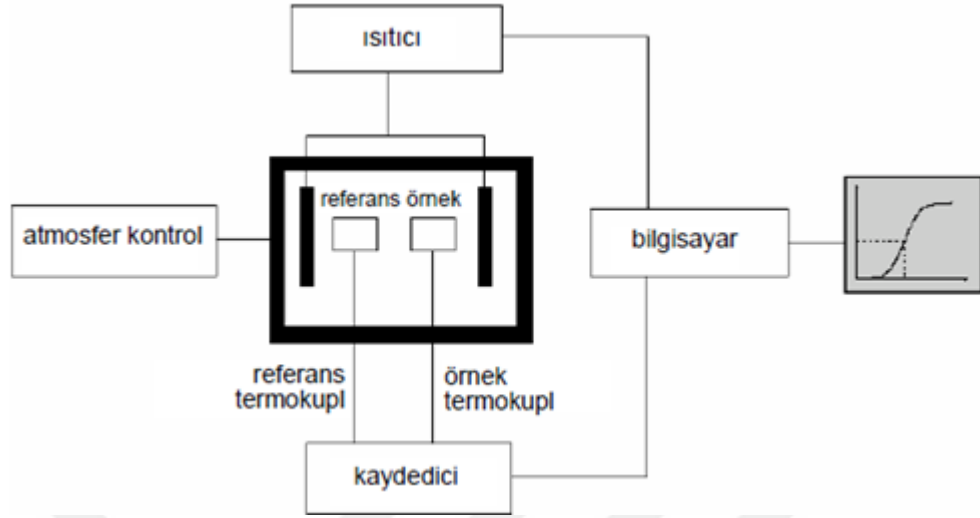
Şekil 3.2. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

3.4.1.b. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Kimyasal bir örnek veya sistemin inert bir referans ile arasındaki sıcaklık farkının ölçümü üzerinden sistemin absorbladığı veya emitlediği ısı farkının fonksiyonu olarak izlenimine diferansiyel termal analiz denir.

Sisteme bağlı programlayıcıyı kontrol eden termokulpun, fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla yükselmesi sonucu seri olarak örneğe bağlanmış olan termokulpun arasındaki doğan akımın programlayıcı kalemindeki konum değişimi kaydedilir. Böylelikle numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkının, numunenin sıcaklığına karşı grafiği çizimi numunenin kalitatif ve kantitatif karakteristiğini ortaya çıkarmaktadır.

Diferansiyel termal analiz yardımıyla bozulan malzemenin uçuculuğu saptanabildiği gibi kristalizasyonu, faz değişimleri, katı hal homojen reaksiyonları ve parçalanma gibi ağırlık değişimine neden olmayan değişimleri de incelenebilir. Ayrıca polimerler gibi kristal malzemenin amorf veya kristalliği de incelenebilmektedir.



Şekil 3.3. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı

Pik alanı hesaplanarak DTA'sı bilinen maddelerin eğrileri mukayese edilerek polimer maddenin kristalleşme yüzdesi ve kalitatif analizi yapılabilmektedir. Çeşitli geçiş sıcaklıklarındaki ısı miktarının ölçümü ile kantitatif olarak malzeme tanımlanabilmektedir. Bu sayede sentetik kauçuk ürün türleri belirlenebilir, alaşımların bileşimi öğrenilebilir, metal levha ve saçlarda yapısal değişim ve yorgunluklar tespit edilebilir, sinterleşme – erime gibi ısı işlemlerdeki yapısal ve kimyasal değişimler incelenebilir.

3.4.2. XRD (X-Işınlari kırınımı) yöntemi

3.4.2.a. Elektromanyetik spektrum

X-ışınlarının emisyonu (yayımı), absorpsiyonu (soğurulması), ve difraksiyonuna (saçılması) dayanan analiz yöntemlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerde geniş bir kullanım sahası bulunan pek çok yönden optik spektroskopiye benzemektedir.

Elektromanyetik ışının elektrik vektörü ile, içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşimi saçılmaya neden olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı

etkiler yaparlar; nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırılmasıyla sonuçlanır.

3.4.2.b. XRD spektrumları

1912 yılında Von Laue'nin X ışını saçılmasını (XRD) bulmasının ardından katı malzemelerdeki düzen ve boşluklar, metal ve polimerik malzemenin fiziksel özelliklerinin yanında steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık yapıların analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir.

Kristal maddelerin XRD'lerinin kendilerine özgü olması, aynı frekansta aynı piki veren bileşiklerin kalitatif olarak kolaylıkla nitelendirilebilmesini sağlamakla beraber bazı karışımlara dair kantitatif verilerinde sağlamaktadır. Hatta diğer yöntemlerde grafit – kömür karışımının grafit miktarı kolaylıkla saptanabilmektedir.

3.4.2.c. Difraksiyon şekillerinin yorumlanması

Öğütülerek homojen toz haline getirilen birçok kristal her yöne yönelmiş durumdayken içerisinden X ışını demeti geçirildiğinde Bragg Kanununa uygun olarak yönelerek oluşan difraksiyon şekli, gönderilen ışının açısı (θ ve 2θ) ve ışın şiddetinden yararlanılarak tanımlanır. Difraksiyon açısı bir kristalin bilinen dalga boyu, bilinen 2θ açısı sayesinde Bragg eşitliği sayesinde d mesafesi kolaylıkla hesaplanır. Atomik yansıtma merkezlerinin cinsine ve sayısına göre değişen hat şiddetleri ASTM (American Society for Testing Materials)'de kayıtları bilinen yaklaşık 10.000 referans kartla mukayese edilir. En şiddetli hattan başlayarak en düşük şiddetli hatta doğru birinci, ikinci, üçüncü vs. hatları (n tamsayıları) sağlayan d mesafesi uyumlu kart bulunur ve referans madde ile aynı madde olduğu kesinleşir.

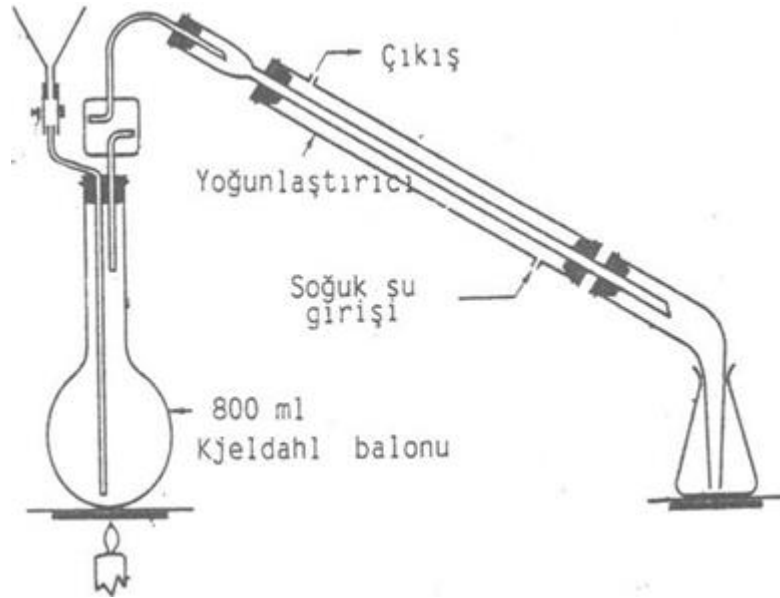
Gama ışınından zayıf ve ultraviyole ışınından daha şiddetli ışın kullanılan XRD spektroskopisi ile farklı açı ve farklı şiddetlerde incelenen kristal madde karışımından

alınan difraksiyon hatlarının şiddetlerinin ölçülüp standartlarla karşılaştırılmasıyla parmak izi hassasiyetinde, çok kısa sürede kantitatif analizler de yapılabilir.

3.4.3. Kjeldahl yöntemi

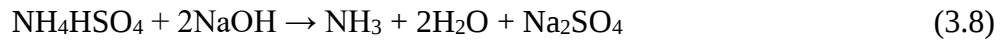
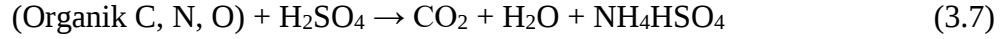
İnsani faaliyetler için nemli olan protein, ilaç, tarım, gübre vs. malzeme ve maddelerin içeriğinde bulunan azot tayini, UV Absorbans, Tübirdimetrik analiz, İnfrared analiz, NMR gibi aletsel olarak incelenebileceği gibi; Dumas metodu, Meulen metodu ve Kjeldahl metoduda kullanılabilir. Mali bütçenin yetersizliği bizi aletsel yöntemlerden uzaklaştırmaktadır.

Bakır II oksit ile muamele edilen ürünün ısıtılarak N_2 dönüşen azotu takip eden Dumas metodunu kullanmaktan uzaklaştırmaktadır. Kullanım alanının genişliği, özel bir araç gereksiniminin olmaması, düzenek kolaylığı üstünlüğü bizi Kjeldahl yöntemi kullanmaya itmiştir.



Şekil 3.4. Kjeldahl yöntemi

Kjeldahl yöntemi ile azot ihtiva eden maddelerde ki NH_3 katalizör eşliğinde H_2SO_4 ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'e dönüşür. NaOH ilavesiyle tampon eşliğinde, ısıtılınca serbest hale geçen NH_3 damıtılarak asitli ortama alınıp nötrleştirilir. Daha sonra metil kırmızısı indikatörü katılarak NaOH ile titre edilir.



3.4.4. Kompleksometrik titrasyon

Metal katyonları ile organik bileşiklerin oluşturdukları komplekslerin birçoğu suda çözülmez. Katyonların karakteristik özelliklerinden biri olan bu durumda yapılabilecek olan gravimetrik analizlerde kompleksleştirme temelli ayırmalar yapılmaktadır. Özellikle spektrofotometrik analizler ve iyon değiştiricilerle yapılan işlemler kompleksleştirmeye örnektir.

Metal iyonları ile kompleks oluşturan maddeye liganddenir. Kompleks merkezi metal iyonu ile bir veya birden fazla ligand arasında kurulan bağ kovalent bağdır. Bu bağlardaki iki elektronda ligantın elektronudur.

Birden fazla serbest elektronu çifti ihtiva eden ligantlar katyonlarla birden fazla bağ yapabilir. Bu tip komplekslere kısıkaçlı (Chelate) kompleksi denir. Kompleks veren birçok metal ayıraçlarla titre edilerek tayin edilebilir.

Titre edilecek olan çözeltiyi belirli bir pH'a sabitleriz. Uygun tampon ile tamponlanır. İndikatör ilavesi yapılır. Kompleksleştirici ayıraçlarla titre edilir. Bu şekilde yapılan

titrasyonlar diğer gravimetrik analizlere göre daha az zamanda, daha kesin sonuçlar vermektedir.

Kompleksometrik ayıraçların en önemlisi diamintetraasedikasittir. Uzun ismi pek kullanılmayan ayıraçın kısa ve bilinen ismi EDTA'dır. Kimyasal denklemlerde dört protonu simgelemesi anlamında H_4Y şeklinde gösterilir.

Normal şartlarda suda çözülmeyen EDTA'nın yapısal gösterimi;



3.4.5. B_2O_3 analizi

Bor tayini için spektroskopik, kromatografik, volumetrik, elektroanalitik ve analitik yöntemler kullanılabilir. Bor tayini için yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntemlerin, H_3BO_3 ve H_2SO_4 bulunan ortamlarda renk girişimi yapması çalışmayı zorlaştırmaktadır. Kompleks oluşumunda kararlılığın sıcaklıktan etkilenmesi ve $Cu(II)$ iyonlarının girişim problemlerinden dolayı tercih edilmemiştir.

Bor tayini için yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntemlerin, H_3BO_3 ve H_2SO_4 bulunan ortamlarda renk girişimi yapması çalışmayı zorlaştırmaktadır. Kompleks oluşumunda kararlılığın sıcaklıktan etkilenmesi ve $Cu(II)$ iyonlarının girişim problemlerinden dolayı tercih edilmemiştir.

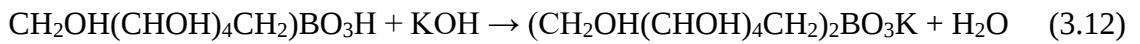
AAS, AES, ICP-AES ve ICP-MS yöntemlerinin çoklu element analizlerinin yapılabilirliği, yüksek duyarlılığı ve analiz sürelerinin kısıllığı avantajlarına karşın, problemli element diye nitelendirilen $Cu(II)$ varlığı ve ekonomik olmaması nedeniyle kullanımından vazgeçilmiştir (Şahin 2007).

Nükleer tepkimelere dayalı analitik yöntemlerin yaygın kullanım alanı bulamaması, bizi duyarlılığı ve geniş kullanım alanının yanı sıra ekonomik olması nedeniyle mannitol ile potansiyometrik analiz yapmaya itmiştir.

Boratlar asidik çözeltilerde çözüldüklerinde, yapıdaki B_2O_3 , ortamda ortoborik asit denilen H_3BO_3 halinde bulunmaktadır. Borik asit sulu çözeltilerinde zayıf asit özellik gösterdiğinden, direkt bir baz ile titrasyona tabi tutulamaz. Titrasyona başlamadan ortama, borik asidi kompleksleştirecek olan, nötr etkiye sahip organik bir polialkol olan mannitol veya gliserin eklenmesi ile titrasyona hazırlanır. H_3BO_3 sulu çözeltilerinde aşağıdaki denge reaksiyonuna göre iyonize olmaktadır.



H_3BO_3 çok zayıf bir asit olduğundan, titrasyon dönüm noktasının belirlemek çok zordur. Onun için çözeltiye mannitol ilave edilerek, (3.11) nolu reaksiyonda oluşan $B(OH)_4^-$, (3.12) nolu reaksiyonda görüldüğü üzere ayrıştırılmaktadır. Bu durumun sonucunda H^+ iyonu serbest H_3BO_3 , bir değerlikli kuvvetli bir asit gibi ayarlı KOH ile tayin edilebilir (Akgün 2007);



3.4.6. Taguchi yöntemi

1920’lerde İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher’in tarım analizlerinde kullandığı “varyans analizi” (AVOVA), elli yıl kadar sonra ancak kimya ve ilaç üretiminde kullanılmaya başlamıştı. 1980’li yıllara gelindiğinde ise Japonya’da profesör Genichi Taguchi’nin önderliğinde geliştirilmiş ve imalat sektöründe ve deney tasarımı kabul görmeyi başardı (Şirvancı 1997).

Taguchi yönteminde hedeflenen, incelenen sistemlerde ki değişimlerin nedenini araştırmak ve sistemin değişim direncini güçlendirmektir. Deney tekniklerini değişkenliği kontrol altına almak kaydıyla, yüksek kalitede düşük maliyetli tekniklerin kullanımı yaygınlaştırılacaktır (Alsaran 2001).

Kontrol altına alınan değişkenlikle, düşük maliyetle, yüksek kalitede deney tasarımı sağlayan bu yöntemlerden biride Japon bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi" dir.

Taguchi yöntemini farklı kılan, deneyi etkileyen faktörleri kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere ikiye ayırması ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla inceleme imkanı bulmasıdır. Amaç ürün ve prosesin ayrı ayrı performans karakteristiği nominal ve hedef değer arasında ki değişebilirliği azaltmaktır. Farklı bir anlatım şekliyle farklı çalışma ortamı ve farklı çalışma zamanlarında belirlenecek optimum çalışma şartlarında değişkenliği minimize edecek olan optimizasyon kriterini sağlanabilmesidir. Taguchi'ye göre böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir (Küçük 2002).

Daha büyük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (3.13)$$

Daha küçük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (3.14)$$

Burada n: tekrar edilen deney sayısı, y: B₂O₃ çözünme kesridir. Bir proseste amaç maksimum değer ulaşmak ise SN_L'yi maksimum yapan parametre seviyeleri

optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmak ise SNs'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Taguchi yönteminde belirlenen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri, $Y_{it} = \mu + x_i + e_i$ eşitliği yardımıyla tahmin edilebilir. Burada Y_{it} : i deneyinin tahmin edilen performans değeri, μ : performans değerinin genel ortalaması x_i : i deneyinde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır. Deney sonuçları yüzde olarak verilmiş ise Y_{it} değeri hesaplanmadan önce yüzde değerleri $\Omega_{db} = -10 \cdot \log (y_i / (1 - y_i))$ formülü yardımıyla debisel değerine çevrilir. Ω_{db} : debisel değer, y_i : i deneyinin çözünme kesridir.

3.4.6.a. Taguchi deney tasarımı

Taguchi'ye göre mükemmel sonuç, ürün ve proses tasarımı için doğru parametre belirlemekten geçmektedir. Parametre formülasyon değeri, boyut, yüzey özelliği gibi üründe oluşabilecek farklılığı minimize ederek imalat ve ürün gelişim sürecinde maliyeti düşürecek veridir (Şirvancı 1997).

Performans değerlerini istenilen değerlere getirmeyi hedef civarındaki değişkenliği ihmal eden klasik istatistiksel tasarımda ise kontrol edilemeyen faktörler incelenmediği için deneylerin yapılabilirliğini sınırlandırır. Deneysel malzemelerde ki heterojenliği ortadan kaldırmak için başvurulacak rastgeleleştirme, beklenmeyen değişkenlerin (basınç, ortam sıcaklığı, ortam nemi vs.) olumsuz etkilerini azaltabilir. Tabii olarak kontrol edilemeyen faktörlerin performans değeri üzerindeki etkisi sabit olmadığından kısmi başarı sağlanırken, tam ve mükemmel sağlıklı sonuçlar elde edilemeyebilir. Deneylerde çok sayıda bileşik etkinin incelenmesi ve performans değer faktörlerin toplanabilirliğinin engellenmesine neden olan istatistiksel kurallara son derece bağlı olması ise diğer dezavantajıdır (Çelik 1996).

Tam faktöriyel tasarım stratejisi; tek faktör değiştirilerek deney yapma stratejisine göre tüm faktörlerin aynı anda değiştirebilirliği yönüyle tüm kombinasyonların incelenmesi

konusunda daha avantajlı kılmıştır. Tek ve en önemli dezavantajı ise faktör ve seviye arttıkça deney sayısının artmasıdır. İkili ve daha yüksek dereceli etkileşimleri ihmal eden düşük maliyetli deney yapılabilirliğini sağlayan kesirli faktöriyel tasarım alternatif olarak kullanılabilir (Çelik 1996).

3.5. Tayinler

3.5.1. Bor tayinleri

Bu çalışmada bor tayini yapmak için potansiyometrik yöntem kullanılmıştır. Bor tayini yapılacak olan numuneden 0,3 gram alınıp, yaklaşık 50 ml destile suda çözölmüştür. Hazırlanmış olan çözeltinin pH'ı, pH metre kullanılarak 7,6 olacak şekilde ayarlanır. İçerisine bir miktar mannitol atılır ve pH tekrar 7,6 oluncaya kadar, 0,158 M KOH ile titre edilir. Harcanan KOH ile aşağıdaki şekilde hesaplama yapılır.

$$\% B_2O_3 = \frac{3,48 \times M \times V \times D_f}{m_{numune}} \quad (3.15)$$

M: Kullanılan KOH titrantının molaritesi

V: Titrasyonda harcanan KOH titrantının hacmi (sarfiyat)

D_f: Kullanılan KOH titrantının düzeltme faktörü

m_{numune}: Titrasyon için alınan katı Ba(BO₂)₂.xH₂O kütlesi (Eaton and Franson 2005)

3.5.2. Amonyak tayini

Amonyak tayini yapılacak olan numuneden 0,3 gram alınıp, yaklaşık 50 ml destile suda çözölmüştür. Üzerine 50 ml 5 M NaOH ve 10 ml tampon çözeltisi eklenir ve Kjeldahl balonuna konulur. Diğer tarafta 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinden 50 ml alınır ve bir erlene konulur. Erlen Kjeldahl sisteminin gaz çıkışı kısmına bırakılır ve balon ısıtılmaya başlar, amonyak geçişi bitince H₂SO₄ tutulan amonyak fenolftaleyn indikatörlüğünde 0,5 M NaOH ile titre edilir ve harcanan NaOH kaydedilir. Aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\% \text{ Azot} = 0,14 * (100 - K) * ((A*N) - (B*N^1)) / 100 * C \quad (3.16)$$

Burada;

C= Örneğin ağırlığı (g)

A = Alınan 0,1 N H₂SO₄ miktarı (ml)

B = Harcanan 0,1 N NaOH miktarı (ml)

N = Asit çözeltisinin normalitesi

N¹ = NaOH çözeltisinin normalitesi

K = % nem

3.5.3. Bakır tayini

Bir erlene, bakır analizi yapılacak çözeltiden 100 mL (bu miktar örneğin derişimi ne göre değişebilir) alınarak üzerine koyu mavi renk oluşuncaya kadar piridin eklenir. Çözeltiye 4-5 damla Pyrocatechol Violet eklendikten sonra ayarlı EDTA çözeltisi ile titrasyona başlanır. Çözeltinin yeşile döndüğü anda titrasyona son verilir. Ve harcanan hacim üzerinden aşağıdaki gibi hesaplanır.

1 mL 0.01 M EDTA 0.6337 mg Cu eşittir.

$$\text{Cu miktarı (mg/mL)} = (V \times 0.6337 \times 1000) \times m \quad (3.17)$$

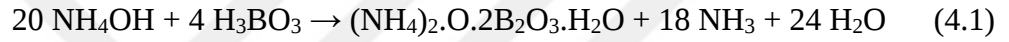
V = Harcanan EDTA çözeltisinin hacmi

m = Alınan örnek miktarı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Deney Sıcaklığının Belirlenmesi

0,5 M H₃BO₃ çözeltisi ve 0,5 M NH₄OH çözeltileri hazırlandı. 150 °C sıcaklığın altında reaksiyona girmeyen, 0,5 M H₃BO₃ çözeltisinden 200 ml ve 0,5 M NH₄OH 1000 ml oda sıcaklığında karıştırılması ile hazırlanan çözeltiler Çizelge 4.1'deki şartlarda püskürtmeli kurutucuda aşağıda yazılan reaksiyon stokiometrisine tabi tutulmuştur.



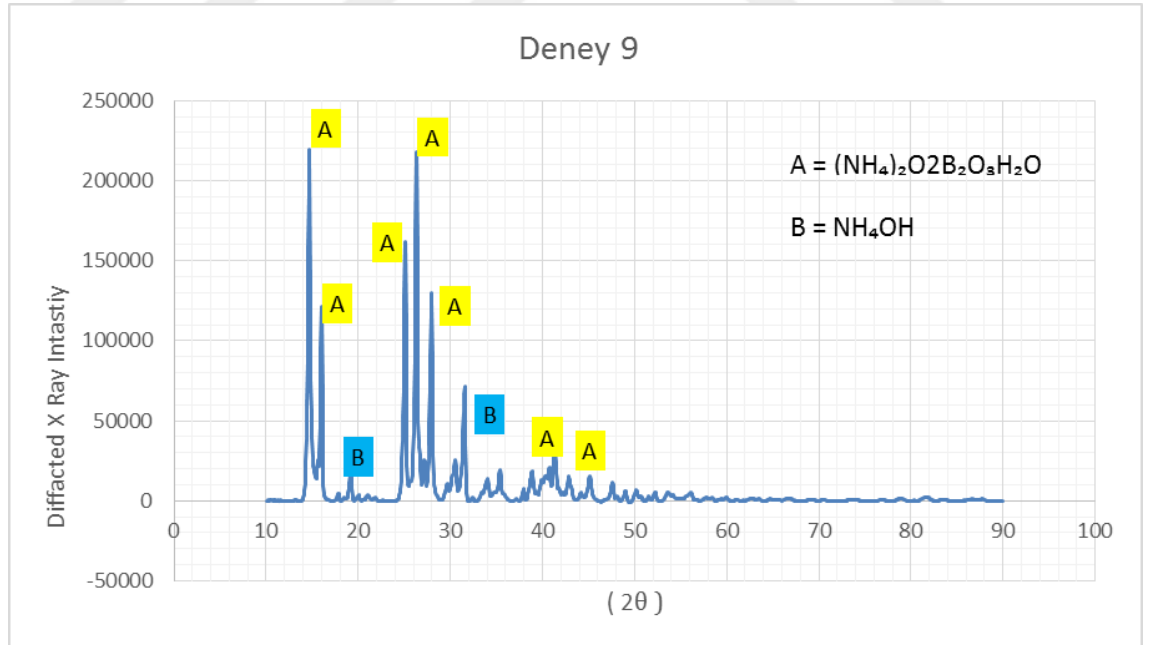
Çizelge 4.1. Çalışma şartları belirleme deneyleri

İstatistik	Kurutma Verileri			Ürün
Deney No	Sıcaklık (°C)	Akışkan Bes. Hızı (ml/dk)	Hava Bes. Hızı (ml/dk)	Numunedeki Bor (%)
1	175	30	30	16,80
2	175	30	40	Kısmen Lapa
3	175	40	40	Kısmen Lapa
4	175	40	30	Kısmen Lapa
5	200	30	30	18,99
6	200	30	40	Kısmen Lapa
7	200	40	40	18,97
8	200	40	30	19,08
9	225	30	30	20,80
10	225	30	40	Kısmen Lapa
11	225	40	40	19,08
12	225	40	30	Kısmen Lapa
13	250	30	30	19,11
14	250	40	40	19,09
15	250	30	40	Kısmen Lapa
16	250	40	30	Kısmen Lapa

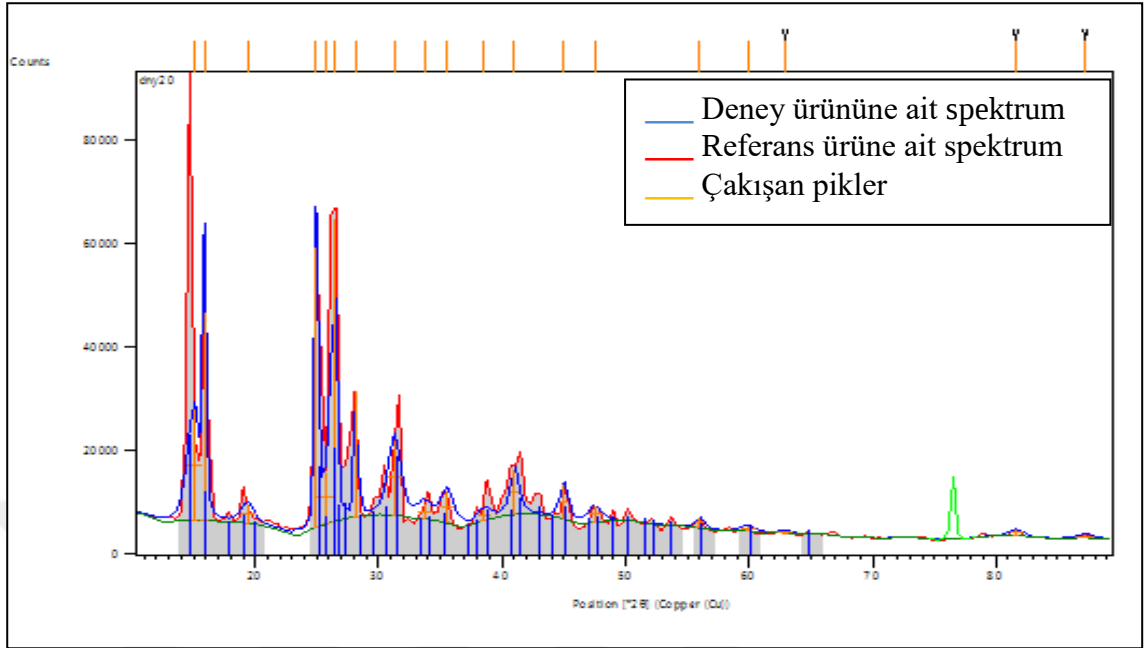
Deneylerde çalışma yapılacak sıcaklık aralığının literatürde 175°C – 250°C olduğu gözlemleri üzerine yapılan çalışmaya ait, tablo değerleri incelendiğinde 175°C sıcaklığın reaksiyon şartlarını sağlamadığı ve eşit besleme hızlarında reaksiyon gerçekleştiği farklı besleme hızlarında reaksiyonun gerçekleşmediği anlaşılmıştır.

175°C, 200°C, 225°C ve 250°C sıcaklıklarda yapılan çalışmalar arasında bor miktarı en fazla olan 225°C sıcaklık 30 ml/dk akışkan ve 30 ml/dk sıcak hava beslemesi ile 66 dakikada gerçekleşen 9 nolu deneye ait ürün XRD, TG ve DTA metotları kullanılarak karakterize edilmiştir.

H₃BO₃ / NH₄OH molar oranı 1/5, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225 °C reaksiyon sıcaklığı şartlarında oluşan ürüne ait spekturum Şekil 4.1’de, (NH₄)₂O₂B₂O₃H₂O’ya ait referans numuneye ait spektrum ise Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Deney 9 numunesi XRD spekturumu

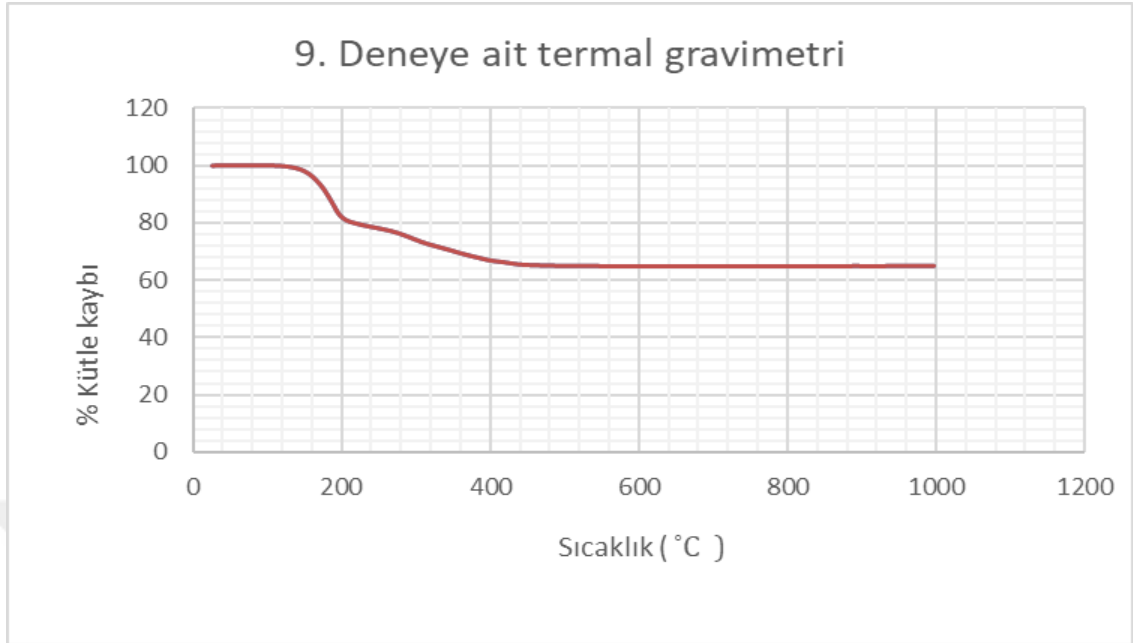


Şekil 4.2. Deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu

Deney sonucu elde edilen etüvlenmiş örnek numunelerimiz 25°C hava sıcaklığında, anot ışını olarak Cu, (2θ) ışın açısı 10° - 90° aralığında, 0,39° adım aralığında PANalytical marka cihaz yardımıyla X Işını Kırınımına uğratılmıştır.

H₃BO₃ / NH₄OH molar oranı 1/5; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında, 9 nolu deney sonucu elde edilen numunemize ait, Şekil 4.1’de spektrumu verilen XRD, 98-009-0001 nolu referans kart eşliğinde incelendiğinde (Şekil 4.2), 14,69°, 14,53°, 25,02°, 26,29°, 31,54°, 41,24° ve 42.83°’lik açılarda referans değerlerle uyumlu pikler vermiştir. Beklenildiği üzere ((NH₄)₂.O.2B₂O₃.H₂O) diamonyum tetraborat tetrahidrat referans kart bilgilerine uyumlu olduğu görülmektedir.

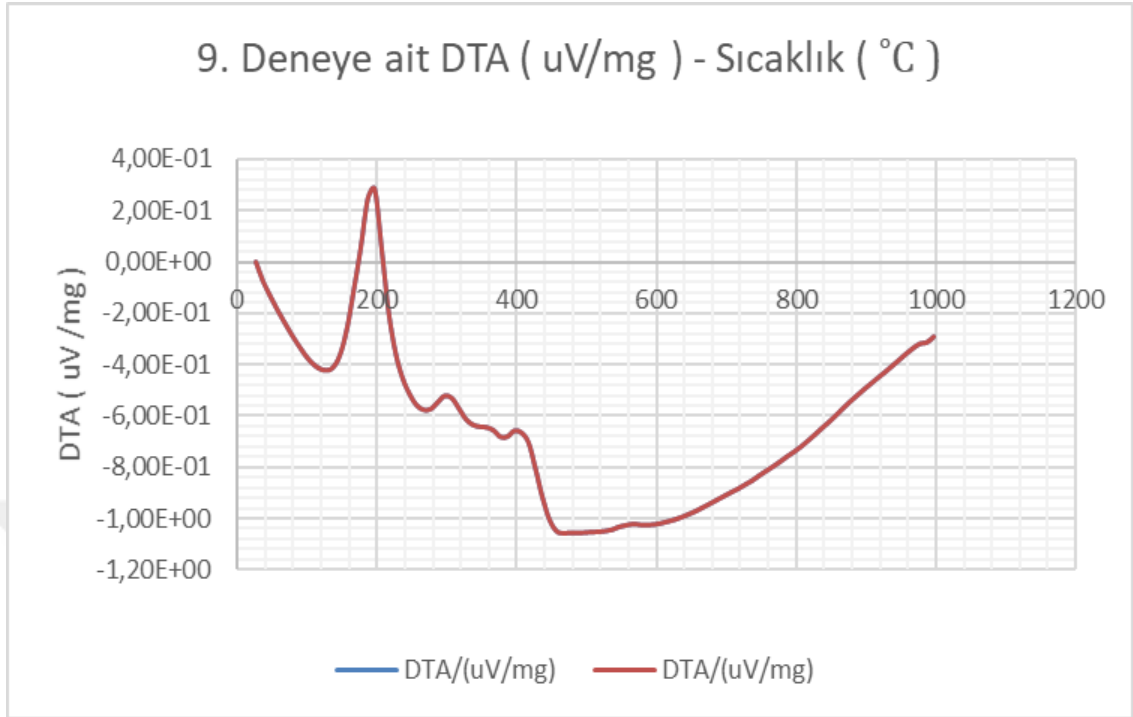
H₃BO₃ / NH₄OH molar oranı 1/5; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait terval gravimetri Şekil 4.3’de verilmiştir.



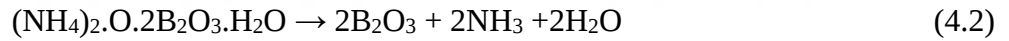
Şekil 4.3. 9 nolu deneye ait termal gravimetri

Termal gravimetri incelendiğinde ürün 96°C sıcaklığa kadar bir kütle kaybı gözlemlenmemiştir. 96°C sıcaklıktan 196°C sıcaklığa kadar %24,57'lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında 2 molekül su kaybı yaşanmıştır. 276°C sıcaklığa kadar %4,83'lük kütle kaybı yaşanmıştır. 346°C sıcaklığa kadar %4'lük kütle kaybı yaşanmıştır. 676°C sıcaklığa kadar %4.78'lik kütle kaybı yaşanmıştır. 276°C–676°C sıcaklıklar arasında 2 molekül amonyak uzaklaşmıştır. 676°C'ye ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %61,82 olmuştur. Sıcaklık geçişleri referans kartlar eşliğinde incelendiğinde ürün $((\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ diamonyum tetraborat tetrahidrattır.

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 1/5; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait diferansiyel termal analiz diyagramı Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. 9 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz



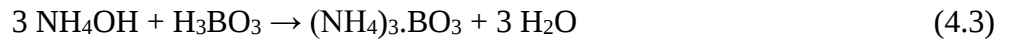
DTA-Sıcaklık eğrisi incelendiğinde malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığında üç basamaklı bozunum görünümü veren orijinal numunemiz; zamana bağlı ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yukarıda olması beklenen parçalanma reaksiyonuna göre DTA-Sıcaklık eğrileri incelendiğinde;

96°C sıcaklığa kadar termal bozulmanın olmadığı stabil görünüm veren deney sonuçlarına göre en fazla bor içeren 9 numaralı deney ürünü; 96°C–196°C aralığında dehidratasyon aşamasında %29,40’lık kütle kaybı karşılığında 2 molekül su kaybına uğramıştır. 216°C–346°C sıcaklık arasında deamminasyon aşamasında %4.00 kütle kaybı karşılığında 1 molekül NH_3 kaybına uğramıştır. 346°C–676°C sıcaklık arasında dekompozisyon aşamasında %4,78’lik kütle kaybı karşılığında 1 molekül NH_3 kaybına uğramıştır. Toplamda %61,82’lik kütle değişimi gözlemlenmiştir. DTA piklerinin altında kalan alan hesaplandı, numunemiz %97,45 saflıkta, $((\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ diamonyum tetraborat tetrahidrattır.

4.2. Değişken Hacimsel Besleme Oranlı Deneylerin Yapılışı

4.2.1. NH₄OH / H₃BO₃; 3/1 oranla karşımı

NH₄OH/H₃BO₃; 3/1 oranında yapılan reaksiyon sonucu elde edilen reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olmuştur.



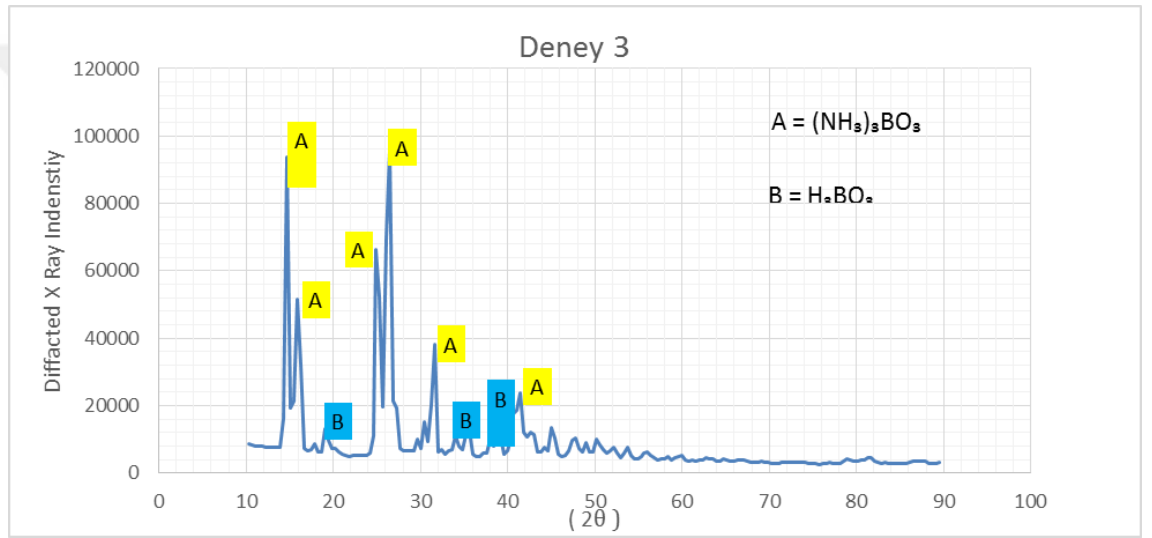
Yukarıda yazılı olan reaksiyonun gerçekleşmesi için Çizelge 4.2'deki deneyler kurgulanmıştır. Bunun için 0,5 M H₃BO₃ ve 0,5 M NH₄OH çözeltileri hazırlandı. 150°C'nin altında reaksiyona girmediğini bildiğimiz, 0,5 M H₃BO₃ çözeltisinden 250 ml ve 0,5 M NH₄OH 750 ml karıştırılması ile hazırlanan, 2000 ml çözeltiler Çizelge 4.2 şartlara göre püskürtmeli kurutucuda işleme tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.2. NH₄OH/H₃BO₃; 3/1 oranla karşımı

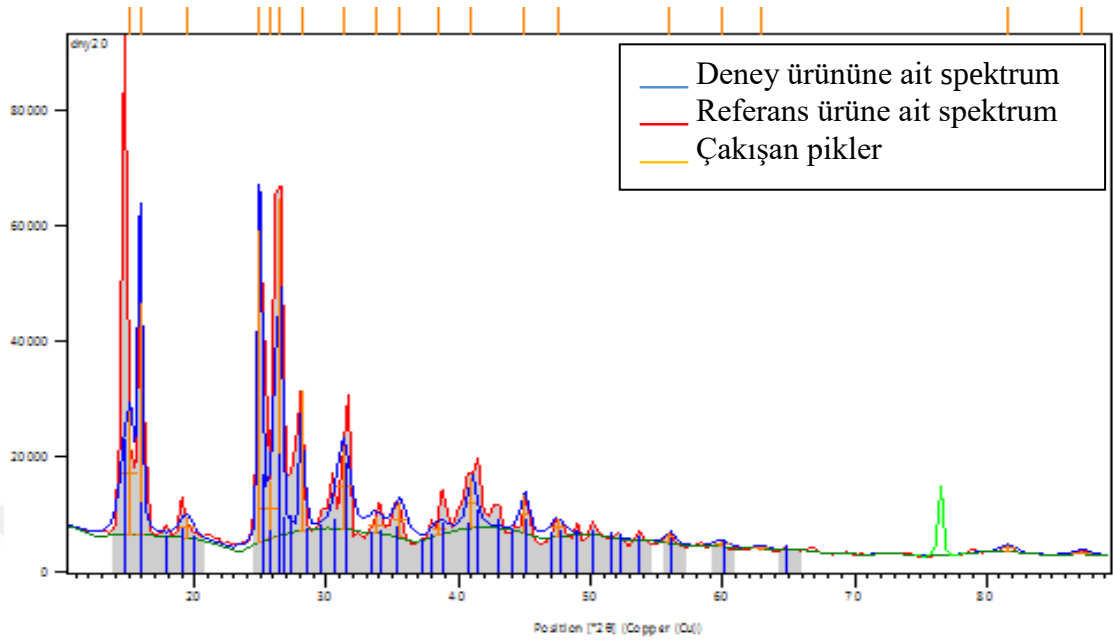
İstatistik	Kurutma Verileri			Ürün			
Deney No	Sıcaklık (°C)	Akışkan Bes. Hızı (ml/dk.)	Hava Bes. Hızı (ml/dk.)	% (NH ₄) ₂ O	% Bor	% APB	% HBO ₂
1	200	30	30	8,20	19,50	85,86	14,14
2	200	40	40	8,10	19,48	84,82	15,18
3	225	30	30	9,06	19,72	94,87	5,13
4	225	40	40	9,00	19,70	94,24	5,76
5	250	30	30	8,99	19,70	94,14	5,86
6	250	40	40	8,80	19,65	92,15	7,85

Elde edilen ürünlerden 225°C sıcaklık, 30 ml/dk akışkan besleme ve 30 ml/dk kuru hava besleme hızlarında yapılan, ürünlerden en fazla bor miktarına sahip olan 3 nolu deney ürününün karakterizasyonu çalışması XRD, TG ve DTA yöntemleriyle yapılmıştır.

H_3BO_3/NH_4OH molar oranı 1/3, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığında oluşan 3. deneyin ürününe ait grafik, Şekil 4.5’de ve buna ait XRD referans karta işlenmiş spektrumlar Şekil 4.6’da verilmiştir.



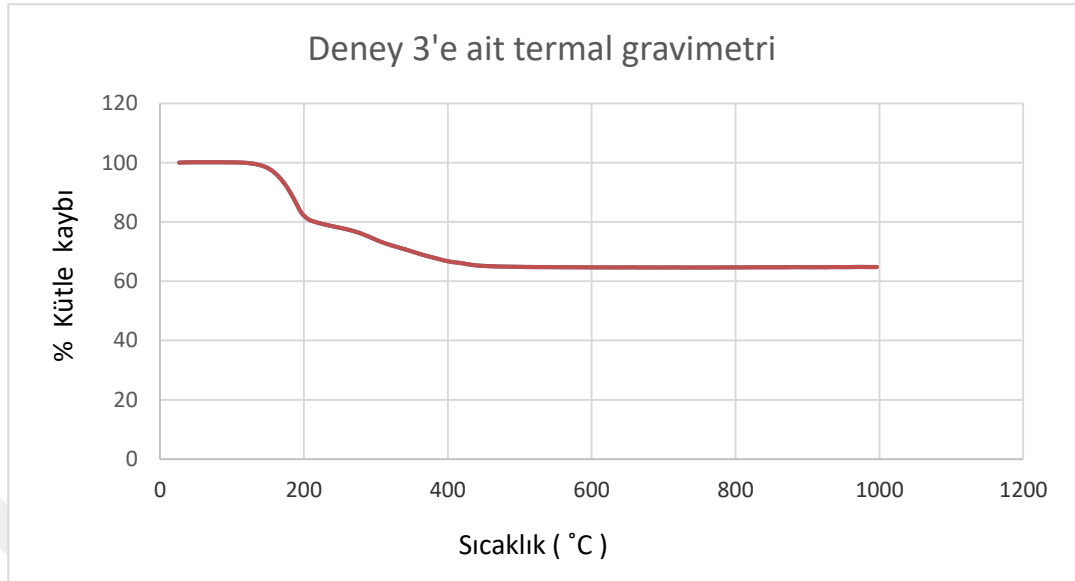
Şekil 4.5. Deney 3 numunesi için XRD grafiği



Şekil 4.6. 3 nolu deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu

H_3BO_3/NH_4OH molar oranı 1/3; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dakika ve 225°C reaksiyon sıcaklığında, 3 nolu deney sonucu elde edilen numuneye ait, 00-012-0638 nolu referans karta göre incelenmiştir. 13,91°, 15,88°, 24,94°, 26,51°, 32,64° ve 41,49°'lik açılarda uyumlu pik vermiştir. Beklenildiği üzere Amonyum borat ($(NH_4)_3BO_3$) ait referans kartla uyumlu olduğu görülmektedir.

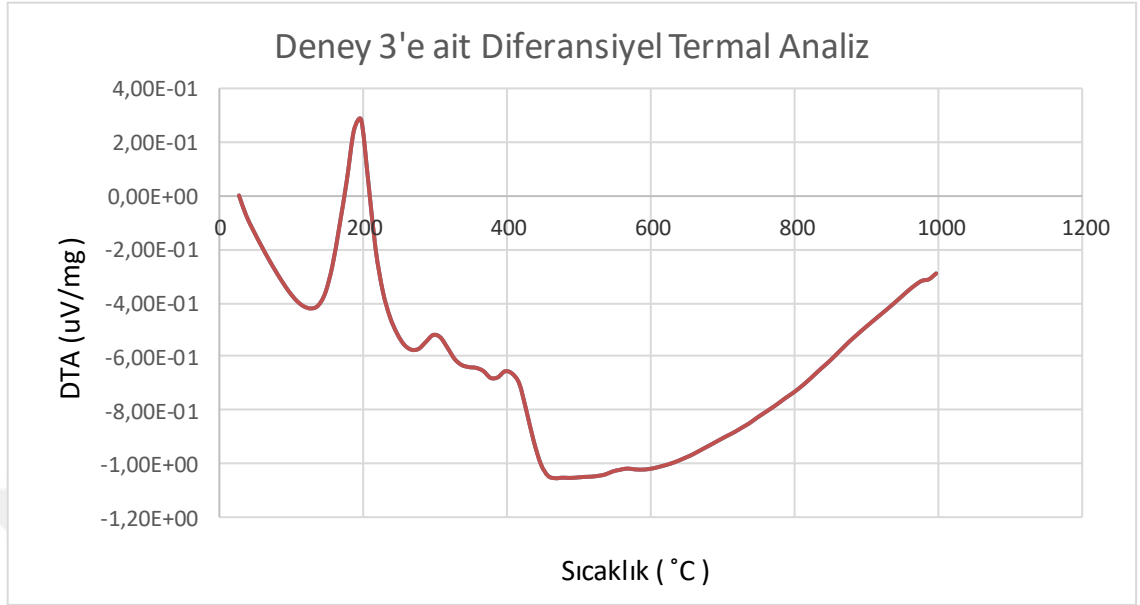
H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 1/3; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak ve 225°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait termal gravimetri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. 3 nolu deneye ait termal gravimetri

Termal gravimetri incelendiğinde ürün 116°C sıcaklığa kadar bir kütle kaybı gözlemlenmemiştir. 116°C sıcaklıktan 216°C sıcaklığa kadar %20,72'lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında numunemizden 3 molekül amonyak uzaklaşmıştır. 216°C sıcaklıktan, 346°C sıcaklığa kadar %9'luk bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında 2 molekül amonyak uzaklaşmıştır. 346°C sıcaklıktan, 446°C sıcaklığa kadar 1 molekül amonyağa karşılık gelen %5,09'luk bir kütle kaybı görülmüştür 446°C sıcaklıkta toplam kütle kaybı %34,81'e ulaşmıştır. 726°C'ye ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %35,37 olmuştur. Sıcaklık geçişlerinin referans kartlara uyumu gözlemlendiğinde numunemizin $((\text{NH}_3)_3\text{BO}_3)$ amonyum borat olduğu görülmüştür.

$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ molar oranı 1/3, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait diferansiyel termal analiz diyagramı Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. 3 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz

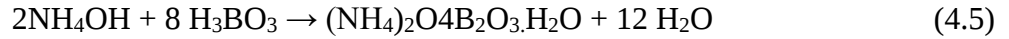


DTA-Sıcaklık eğrisi incelendiğinde malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığında iki basamaklı bozunum görünümü veren orijinal numunemiz; zamana bağlı ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yukarıda olması beklenen parçalanma reaksiyonuna göre DTA-Sıcaklık eğrileri incelendiğinde;

116°C sıcaklığa kadar termal bozulmanın olmadığı stabil görünüm veren deney sonuçlarına göre en fazla bor içeren 3 numaralı deney ürünü; 116°C–216°C aralığında dekompozisyon aşamasında %20,72’lik kütle kaybı karşılığında 3 molekül NH_3 kaybına uğramıştır. Dekompozisyon aşamasının devam ettiği 216°C–346°C sıcaklık arasında %9 kütle kaybı karşılığında 2 molekül NH_3 kaybına uğramıştır. 346°C–446°C sıcaklık arasında deamminasyon aşamasında %5,09’lik kütle kaybı karşılığında 1 molekül NH_3 kaybına uğramıştır. Toplamda %34,81’lik kütle değişimi gözlemlenmiştir. DTA piklerinin altında kalan alan hesaplandı, numunemiz gerçekte %89,64 saflıkta, $((\text{NH}_3)_3\text{BO}_3)$ amonyum borattır.

4.2.2. NH₄OH / H₃BO₃; 1/4 oranla karşımı

NH₄OH / H₃BO₃; 1/4 Oranla Karşımında işlemler yapılmış olup reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.



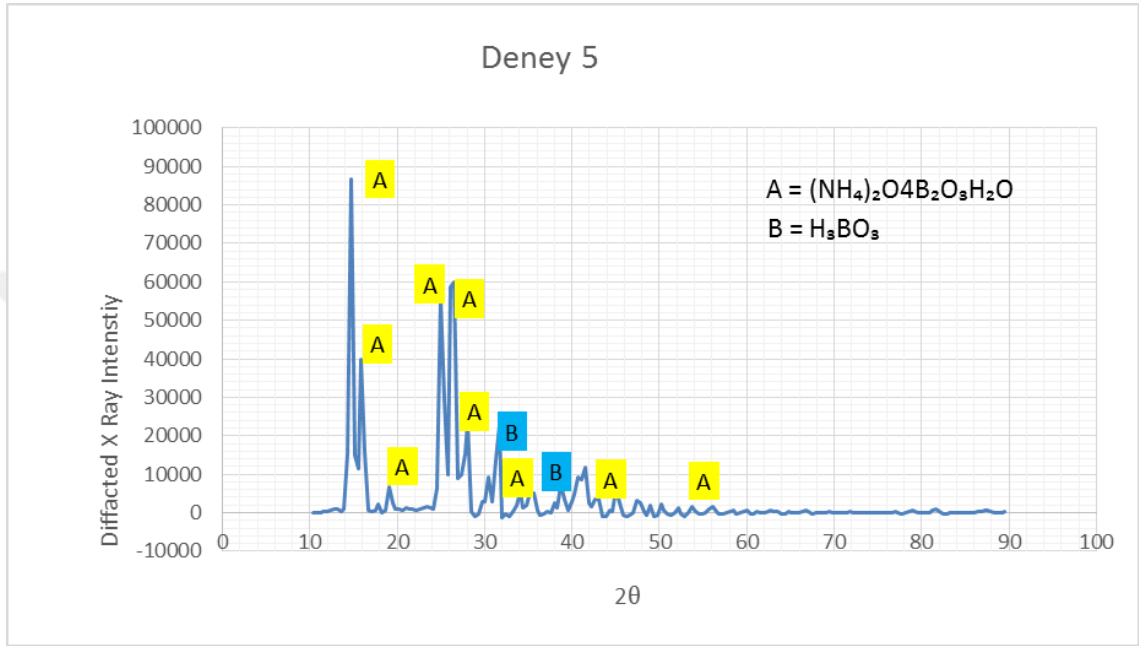
0,5 M H₃BO₃ çözeltisi ve 0,5 M NH₄OH çözeltileri hazırlandı. 150°C'nin altında reaksiyona girmediğini bildiğimiz, 0,5 M H₃BO₃ çözeltisinden 1000 ml ve 0,5 M NH₄OH 250 ml karıştırılması ile hazırlanan 2000 ml çözeltiler Çizelge 4.3'deki şartlarda püskürtmeli kurutucu ile deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.3. NH₄OH/H₃BO₃; 1/4 oranla karşımı

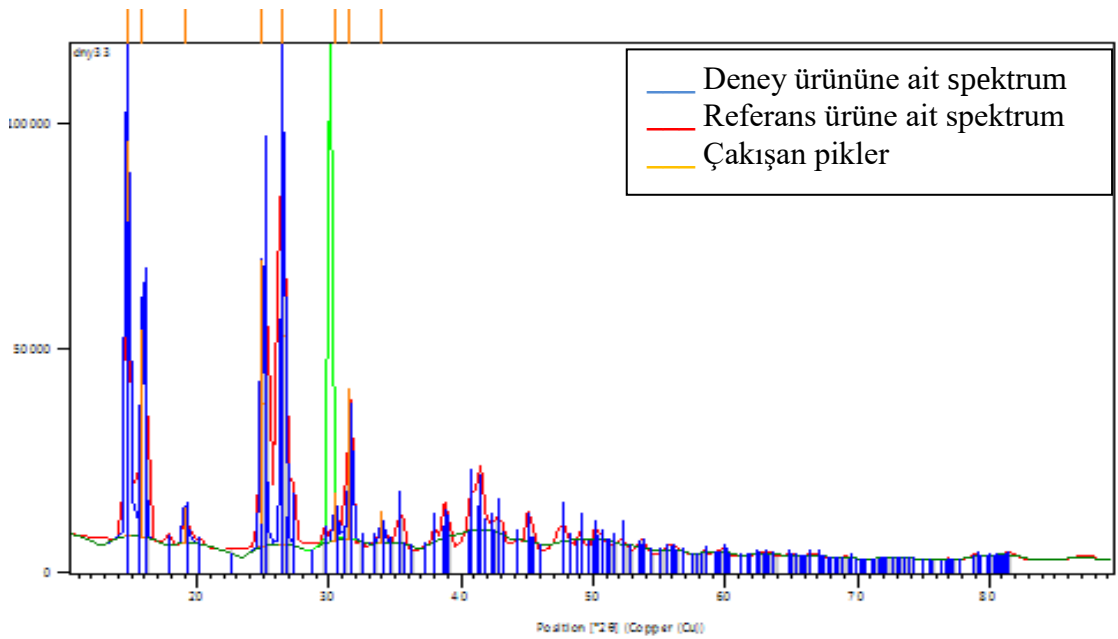
İstatistik	Kurutma Verileri			Ürün			
Deney No	Sıcaklık (°C)	Akışkan Bes. Hızı (ml/dk.)	Hava Bes. Hızı (ml/dk.)	% (NH ₄) ₂ O	% Bor	% APB	% HBO ₂
1	200	30	30	7,2	19,3	75,4	24,6
2	200	40	40	7,1	19,2	74,3	25,7
3	225	30	30	7,4	19,3	77,5	22,5
4	225	40	40	7,2	19,3	75,4	24,6
5	250	30	30	7,6	19,4	79,6	20,4
6	250	40	40	7,5	19,3	78,5	21,5

Elde edilen ürünlerden 250°C sıcaklık, 30 ml/dk akışkan besleme ve 30 ml/dk kuru hava besleme hızlarında yapılan, ürünlerden en fazla bor miktarına sahip olan 5 nolu deney ürünün karakterizasyonu çalışması XRD, TG ve DTA yöntemleriyle yapılmıştır.

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 4/1, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait XRD grafiği Şekil 4.9 ile ve buna ait referans karta işlenmiş XRD spektrumu Şekil 4.10 ile verilmiştir.



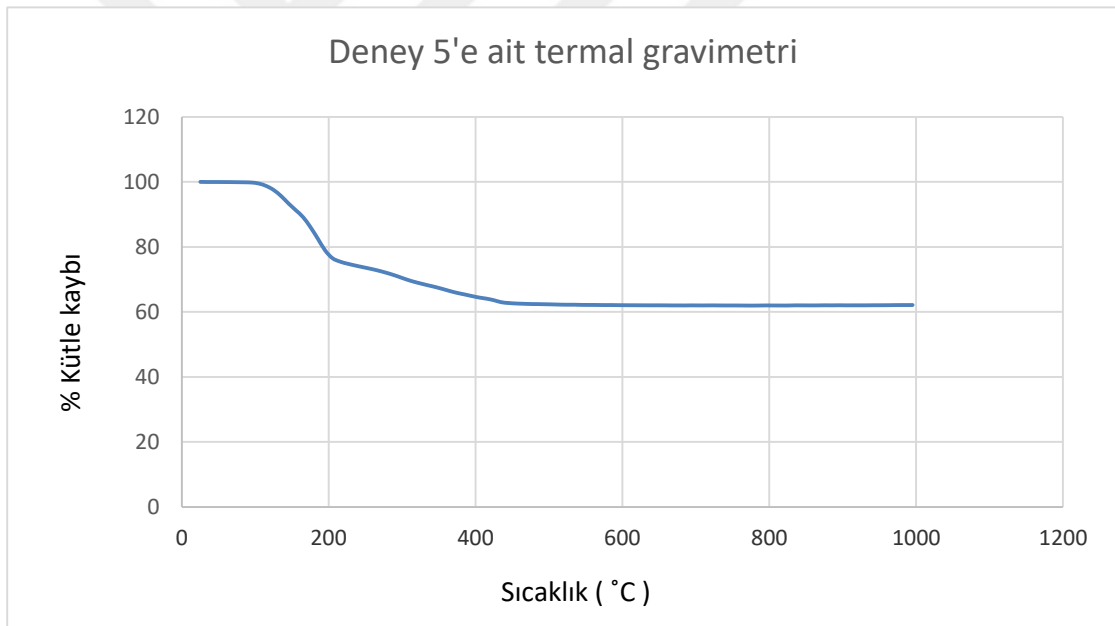
Şekil 4.9. Deney 5 numunesi için XRD grafiği



Şekil 4.10. 5. deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 4/1; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dakika ve 250°C reaksiyon şartlarında, 5 nolu deney sonucu elde edilen numunemize ait, 98-009-0001 nolu referans karta göre incelenmiştir. 14.70°, 15.83°, 19.07°, 24.92°, 26.49°, 30.46°, 31.56°, 33.98°, 41.09°, 48.18°, 51.96° ve 54.09°'lik açılarda eşdeğer pik vermiştir. Beklenildiği üzere amonyum tetraborat monohidrat ait referans karta uyumlu olduğu görülmektedir.

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 4/1; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait terval gravimetri Şekil 4.11'de verilmiştir.

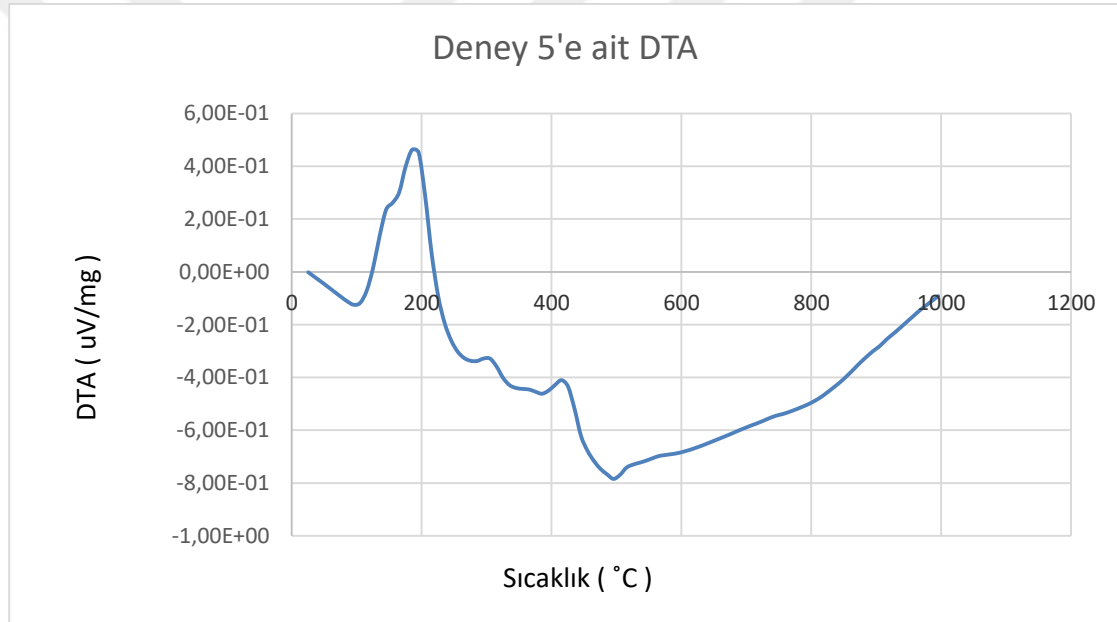


Şekil 4.11. 5 nolu deneye ait termal gravimetri

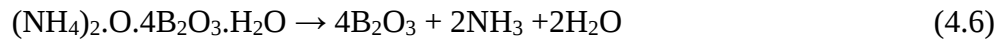
Termal gravimetri incelendiğinde ürün 106°C sıcaklığa kadar stabile yakın davrandığı gözlemlenmiştir. 116°C sıcaklıktan 216°C sıcaklığa kadar %24,50'lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında numunemizden 2 molekül su ayrılmıştır. 216°C sıcaklıktan, 316°C sıcaklığa kadar, 1 molekül amonyağa denk gelen %6,35'luk bir kütle kaybı görülmüştür. 316°C sıcaklıktan, 526°C sıcaklığa kadar %7,63'lük bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında yaşanan kütle kaybı 1 molekül amonyağa denk

gelmektedir. 526°C sıcaklıkta toplam kütle kaybı %38,48'e ulaşmıştır. 926°C'ye ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %38,67 olarak sonlanmıştır. Kalitatif sonuçları irdelenen numunenin, sıcaklık geçiş değerleri $((\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ amonyum tetraborat monohidrat değerlerine uyumludur.

$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ molar oranı 4/1; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait diferansiyel termal analizi diyagramı Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. 5 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz



DTA-Sıcaklık eğrisi incelendiğinde malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığında üç basamaklı bozunum görünümü veren orijinal numunemiz; zamana bağlı ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yukarıda olması beklenen parçalanma reaksiyonuna göre DTA - Sıcaklık eğrileri incelendiğinde;

116°C sıcaklığa kadar stabile yakın görünüm veren deney sonuçlarına göre en fazla bor içeren 5 numaralı deney ürünü; 116°C– 216°C aralığında dehidratasyon aşamasında %24,50'lik kütle kaybı karşılığında 2 molekül su kaybına uğramıştır. 216°C–316°C sıcaklık arasında deamminasyon aşamasında %6,35 kütle kaybı karşılığında 1 molekül NH₃ kaybına uğramıştır. 316°C–526°C sıcaklık arasında dekompozisyon aşamasında %7,63'lik kütle kaybı karşılığında 1 molekül NH₃ kaybına uğramıştır. Toplamda %38,67'lik kütle değişimi gözlemlenmiştir. Diferansiyel termal analiz diyagramı altında kalan alan hesaplandığında, numunemiz %97,45 saflıkta, ((NH₄)₂O.4B₂O₃.H₂O) amonyum tetraborat monohidrattır.

4.2.3. NH₄OH / H₃BO₃ ; 1/5 oranda karşımı



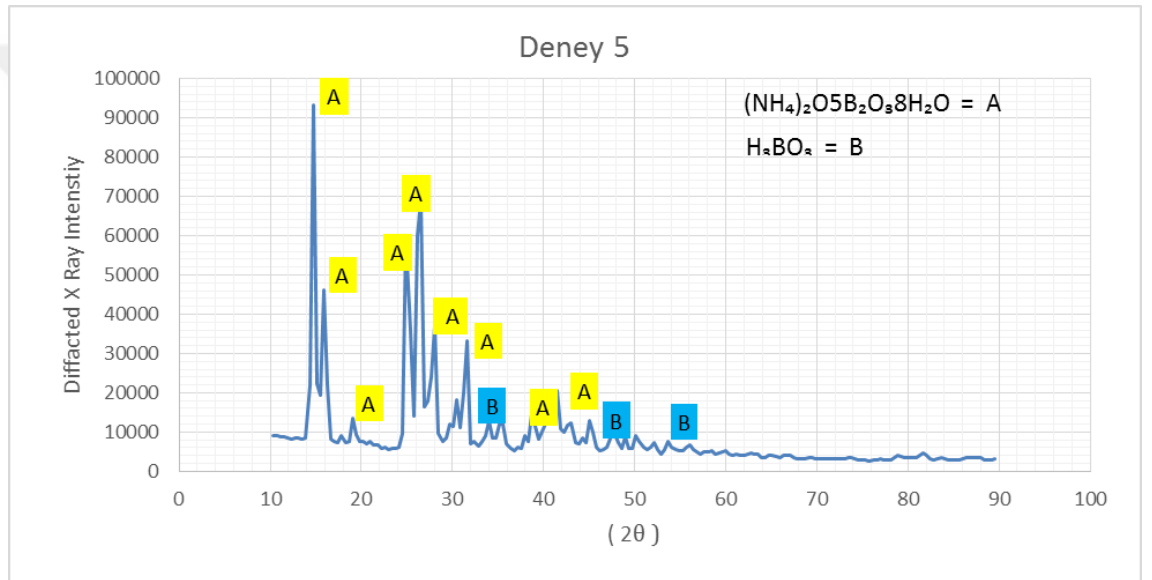
Yukarıda yazılı olan reaksiyonun gerçekleşmesini takip etmek için aşağıdaki deneyler kurgulanmıştır. 0,5 M H₃BO₃ çözeltisi ve 0,5 M NH₄OH çözeltileri hazırlandı. 150°C'nin altında reaksiyona girmediğini bildiğimiz, hazırlanan 0,5 M H₃BO₃ çözeltisinden 1,25 L ve 0,5 M NH₄OH 250 ml karıştırılması ile hazırlanan 2000 ml çözeltiler Çizelge 4.4'de belirtilen şartlarda püskürtmeli kurutucuda reaksiyon stokiometrisine uyumu gözlemlendi.

Çizelge 4.4. NH₄OH/H₃BO₃; 1/5 oranla karşımı

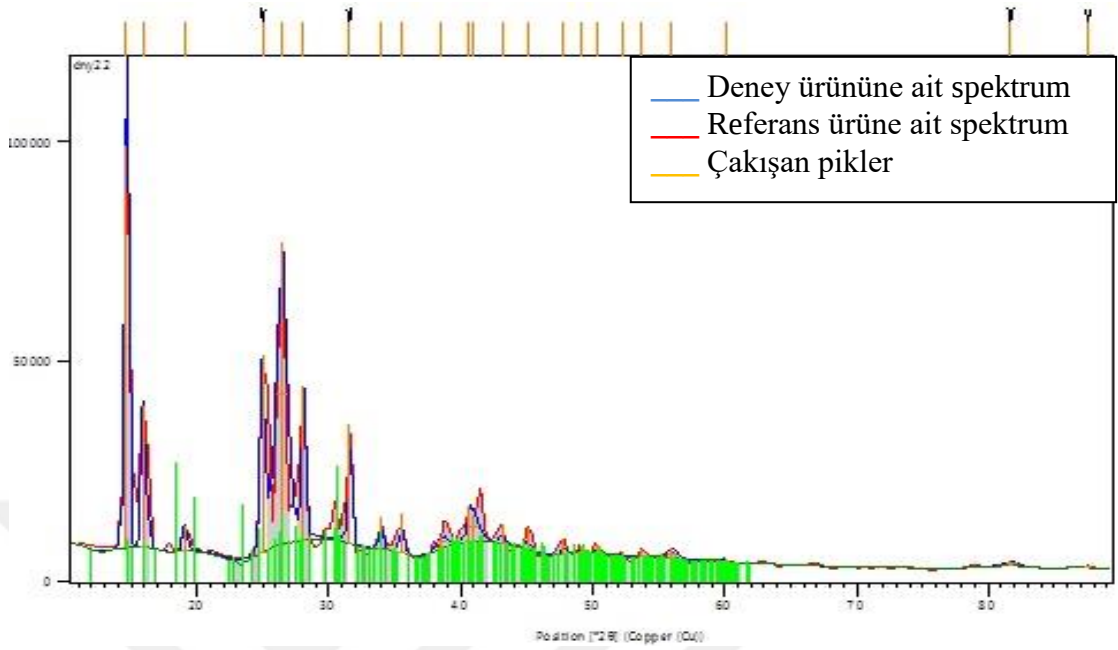
İstatistik	Kurutma Verileri			Ürün			
Deney No	Sıcaklık (°C)	Akışkan Bes. Hızı (ml/dk)	Hava Bes. Hızı (ml/dk)	% (NH ₄) ₂ O	% Bor	% APB	% HBO ₂
1	200	30	30	6.1	18,99	64	36
2	200	40	40	6.1	18,97	63,5	36,5
3	225	30	30	6.5	19,08	68	32
4	225	40	40	6.5	19,08	67,8	32,2
5	250	30	30	6.6	19.11	69,1	30,9
6	250	40	40	6.5	19,09	68,4	31,6

Elde edilen ürünlerden 250°C sıcaklık, 30 ml/dk akışkan besleme ve 30 ml/dk kuru hava besleme hızlarında yapılan, ürünlerden en fazla bor miktarına sahip olan 5 nolu deney ürününün karakterizasyonu çalışması XRD, TG ve DTA yöntemleriyle yapılmıştır.

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 5/1, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait spekturum, Şekil 4.13’de ve amonyum pentaborat oktahidrata ait reerans kart Şekil 4.14’de görülmektedir.



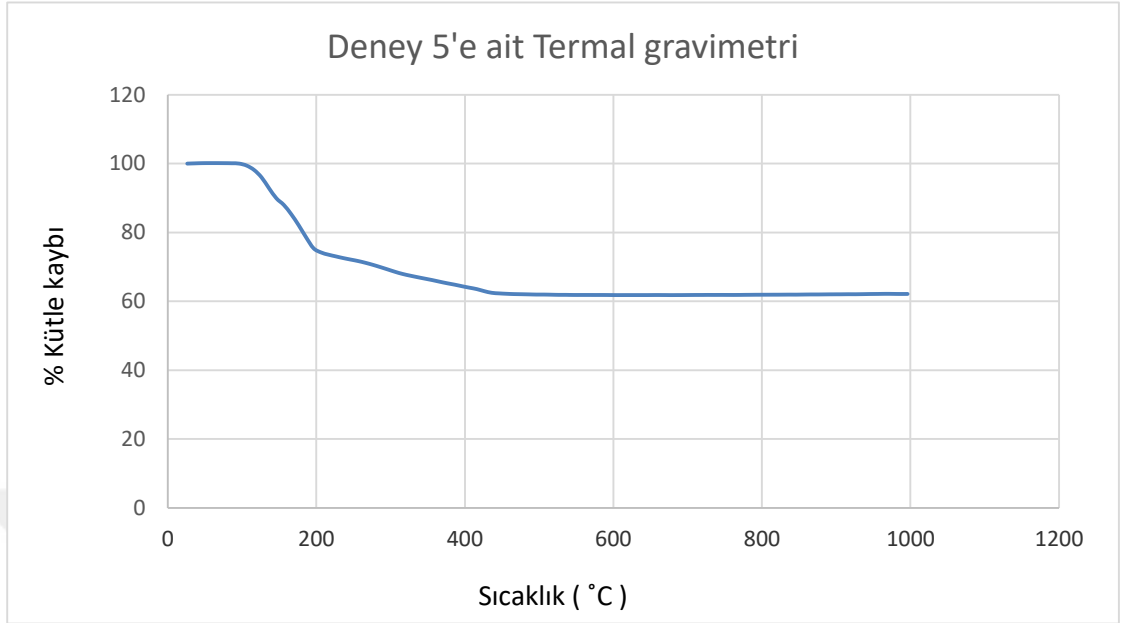
Şekil 4.13. Deney 5 numunesinin XRD spekturumu



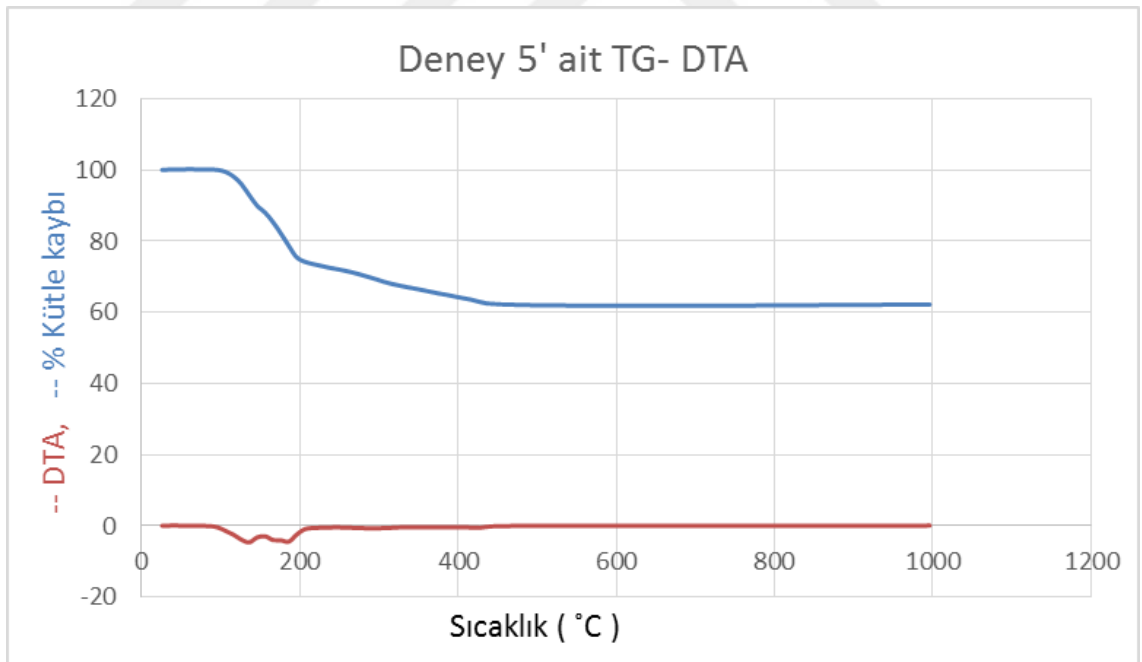
Şekil 4.14. Deney 5 numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 5/1; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dakika ve 250°C reaksiyon şartlarında elde edilen numunemize ait, Şekil 4.13’de verilen spektrum, 98-018-0583 referans karta göre incelendiğinde (Şekil 4.14.), 13,12°, 14,30°, 18,63°, 25,43°, 26,38°, 28,09°, 29,97°, 32,42°, 41,70°, 43,15°, 45,07°, 47,78°, 49,05°, 50,26°, 52,20°, 53,70°, 56,02°, 60,11°, 81,70° ve 87,58°’lik açılarda referans değerlerle eşdeğer pikler vermiştir. Beklenildiği üzere Amonyum pentaborat ait referans karta uyumlu hareket ettiği gözlemlenmiştir.

H_3BO_3 / NH_4OH molar oranı 5/1, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait termogram, Şekil 4.15’de görülmektedir.



Şekil 4.15. 5 nolu deneye ait termal gravimetri

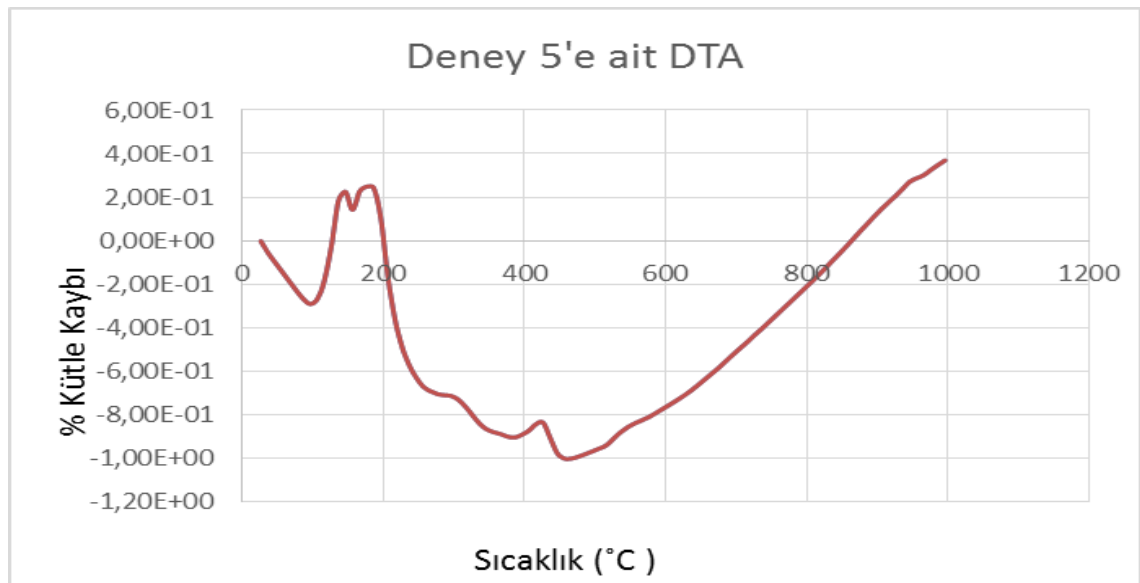


Şekil 4.16. 5 nolu Deneye TG-DTA grafiği

H_3BO_3/NH_4OH molar oranı 5/1; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait terval gravimetri Şekil 4.15’de verilmiştir.

Termal gravimetri incelendiğinde ürün 106°C sıcaklığa kadar stabile yakın davrandığı gözlemlenmiştir. 116°C sıcaklıktan 216°C sıcaklığa kadar %15,67’lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında görülen kayıp 4 molekül suya karşılık gelmektedir. 216°C sıcaklıktan, 316°C sıcaklığa kadar 4 molekül suya karşılık gelen %15,61’lik bir kütle kaybı görülmüştür. 316°C sıcaklıktan, 456°C sıcaklığa kadar %7,75’lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu aralıkta görülen kayıp 1 molkeül su ve 2 molekül amonyaga denk gelmektedir. 526°C sıcaklıkta toplam kütle kaybı %39,03’e ulaşmıştır. 926°C’ye ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %38,10 olarak sonlanmıştır. Sıcaklık geçişleri referans kartlar eşliğinde incelendiğinde ürün amonyum pentaborattır.

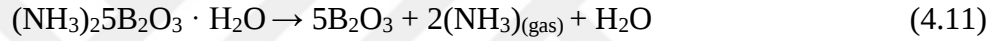
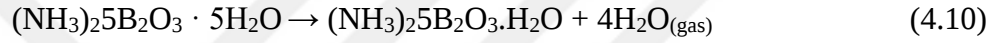
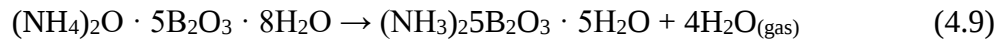
H_3BO_3/NH_4OH molar oranı 5/1, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait diferansiyel termal analiz diyagramı, Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17. 5 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz

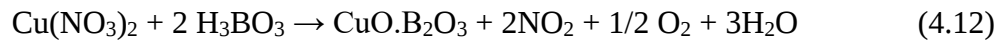


DTA-Sıcaklık eğrisi incelendiğinde malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığında üç basamaklı bozunum görünümü veren orijinal numunemiz; zamana bağlı ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yukarıda olması beklenen parçalanma reaksiyonuna göre DTA - Sıcaklık eğrileri incelendiğinde;



96°C sıcaklığa kadar termal bozulmanın olmadığı stabil görünüm veren deney sonuçlarına göre en fazla bor içeren 5 numaralı deney ürün kararlı yapısını korumuştur. 96°C – 216°C aralığında dehidratasyon aşamasında %15,67'lik kütle kaybı karşılığında 4 molekül su kaybına uğramıştır. 216°C – 326°C sıcaklık arasında dekompozisyon aşamasında %15,61 kütle kaybı karşılığında 4 molekül su kaybına uğramıştır. 326°C – 456°C sıcaklık arasında deamminasyon aşamasında %7,75'lik kütle kaybı karşılığında 1 molekül su ve 2 molekül NH₃ kaybına uğramıştır. Toplamda %39,03'lik kütle değişimi gözlemlenmiştir. Şekil 4.17'de verilen diyagramın altında kalan alan hesaplandığında, (NH₄)₂O.5B₂O₃.8H₂O numunemiz gerçekte %96,51 saflıkta, Amonyum pentaborat oktahidrattır.

4.2.4. Cu(NO₃)₂ / H₃BO₃; 1/2 oranla karşımı



Yukarıda yazılı olan reaksiyonun gerçekleşmesini takip etmek için aşağıdaki deneyler kurgulanmıştır. 0,5 M H₃BO₃ çözeltisi ve 0,5 M Cu(NO₃)₂ çözeltileri hazırlandı.

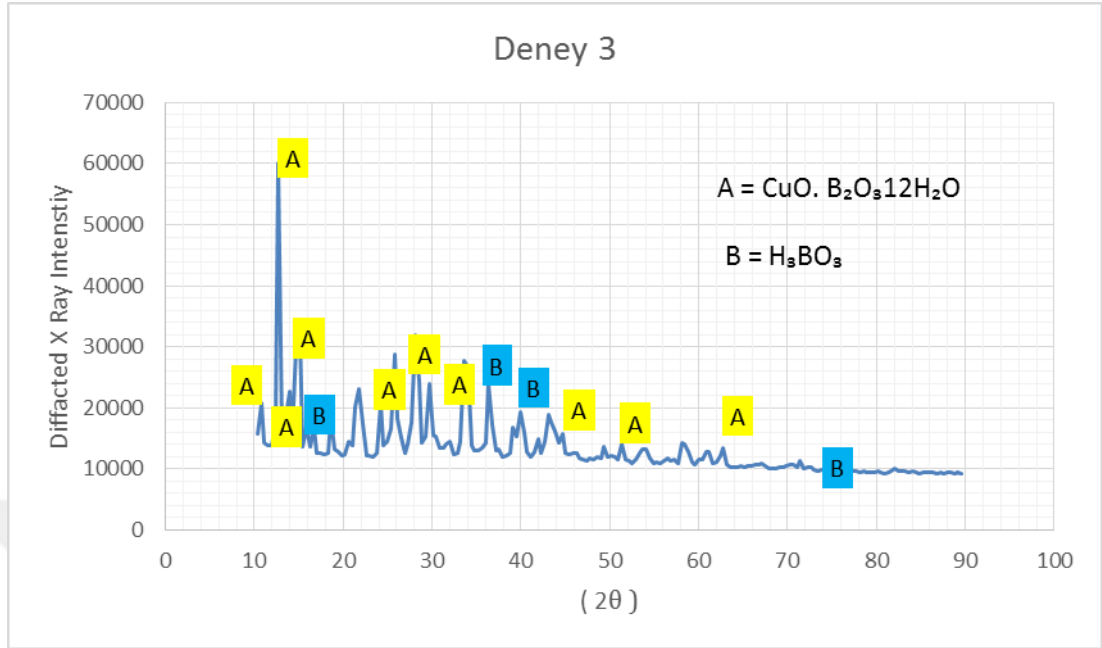
150°C'nin altında reaksiyona girmediğini bildiğimiz, hazırlanan 0,5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinden 250 ml ve 0,5 M H_3BO_3 çözeltisinden 500 ml karıştırılması ile hazırlanan 2000 ml çözeltilerin Çizelge 4.5'de belirlenen şartlarda püskürtmeli kurutucuda reaksiyon stokiometrisine uyumu gözlemlendi.

Çizelge 4.5. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / H_3BO_3 ; 1/2 oranla karşımı

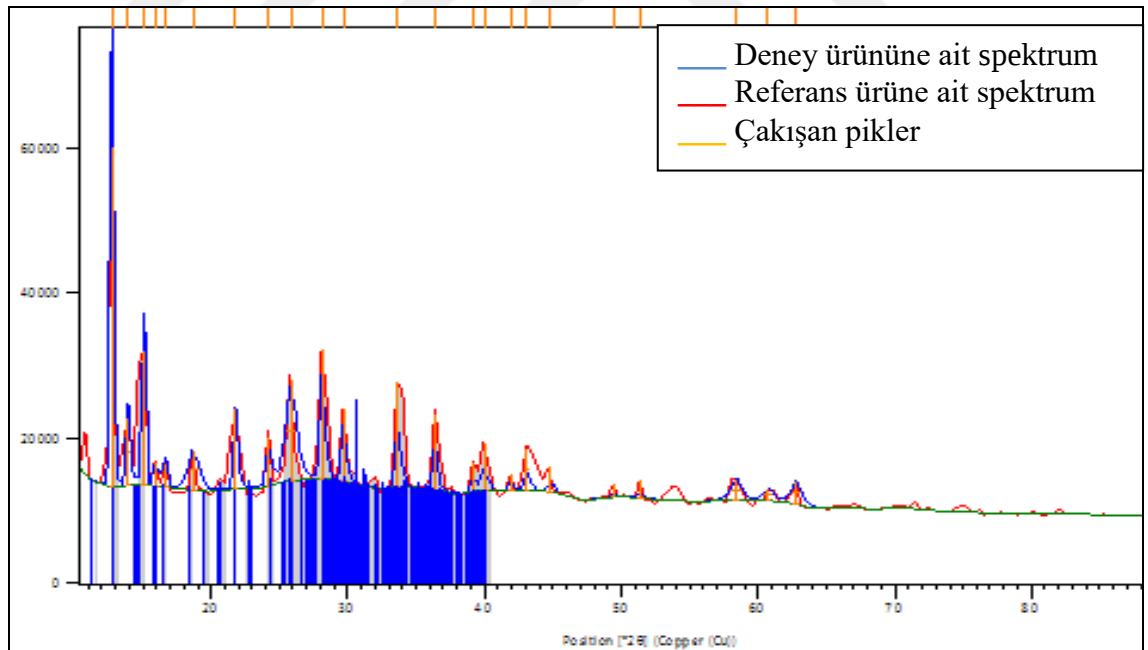
İstatistik	Kurutma Verileri			Ürün	
Deney No	Sıcaklık (°C)	Akışkan Bes. Hızı (ml/dk.)	Hava Bes. Hızı (ml/dk.)	% Bor	% Bakır
1	200	30	30	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
2	200	40	40	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
3	225	30	30	6,49	29,6
4	225	40	40	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
5	250	30	30	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
6	250	40	40	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa

Elde edilen ürünlerden 225°C sıcaklık, 30 ml/dk akışkan besleme ve 30ml/dk kuru hava besleme hızlarında yapılan, ürünlerden en fazla bor miktarına sahip olan 3 nolu deney ürünün karakterizasyonu çalışması XRD, TG ve DTA yöntemleriyle yapılmıştır.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / H_3BO_3 molar oranı 1/2, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait spekturum, Şekil 4.18'de, $\text{CuOB}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'ya ait referans kart Şekil 4.19'da görüldüğü üzeredir.



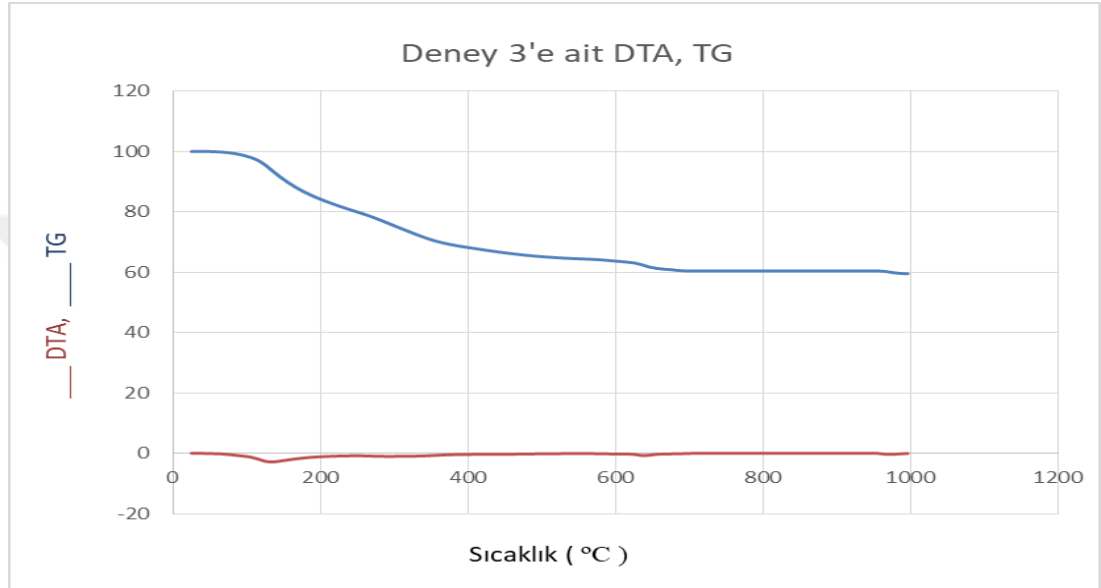
Şekil 4.18. Deney 3 numunesi için XRD spektrumu



Şekil 4.19. Deney 3 numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu

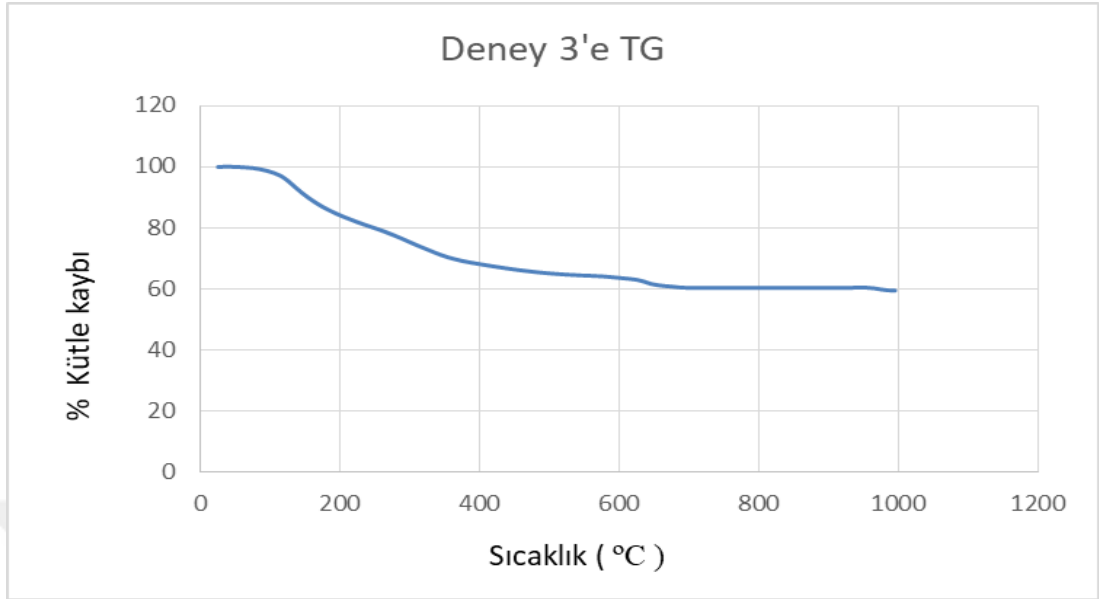
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oranı 1/2; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dakika ve 225°C reaksiyon şartlarında 3 nolu deney sonucu elde edilen numunemize ait, 98-003-5201 nolu referans karta göre incelenmiştir. 12.71°, 13.92°,

15.06°, 15.98°, 16.62°, 18.71°, 21.80°, 24.22°, 25.82°, 28.12°, 29.68°, 33.66°, 36.36°, 39.20°, 39.98°, 41.90°, 43.11°, 44.81°, 49.43°, 51.41°, 58.38°, 60.74 ve 62.75°'lik açılarda eşdeğer pik vermiştir. Beklenildiği üzere Bakır diborata ait referans karta uyumlu hareket ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20. 3 nolu deneye ait TG - DTA

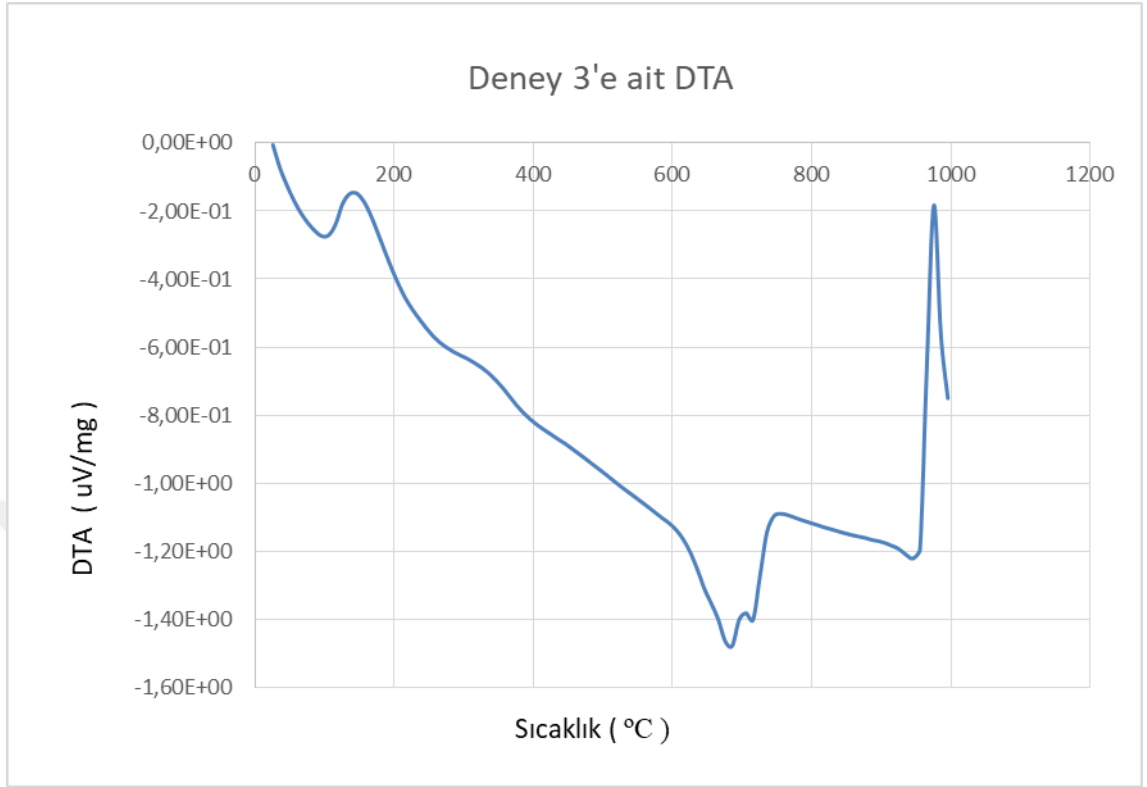
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oranı 1/2, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait termogram, Şekil 4.21'de görüldüğü gibidir.



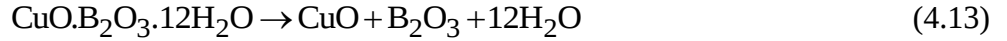
Şekil 4.21. 3 nolu deneye ait termal gravimetri

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oranı 1/2; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığı reaksiyon şartlarında elde edilen ürüne ait termal gravimetri Şekil 4.21’de verilmiştir. Termal gravimetri incelendiğinde ürün 96 °C sıcaklığa kadar stabile yakın davrandığı gözlemlenmiştir. 96°C sıcaklıktan 216°C sıcaklığa kadar %18,47’lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında 5 molekül su kaybı gerçekleşmiştir. 216°C sıcaklıktan, 316°C sıcaklığa kadar, 3 molekül suya denk gelen %7,12’lik bir kütle kaybı görülmüştür. 316°C sıcaklıktan, 416°C sıcaklığa kadar %9,02’lik bir kütle kaybı görülmüştür. 416°C sıcaklıktan 716°C sıcaklığa kadar %4,99 kütle kaybı ile toplamda kütle kaybı %39,60 ulaşmıştır. 316°C ile 716°C sıcaklık aralığında 4 molekül su kaybı gerçekleşmiştir. 926°C’ye ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %39,61 olmuştur. Kalitatif analizi böylelikle yapılmış olan ürün bakır diborattır.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oranı 1/2, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 225°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait diferansiyel termal analiz diyagramı, Şekil 4.22’de görüldüğü gibidir.



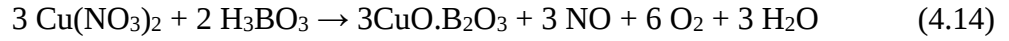
Şekil 4.22. 3 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz



DTA-Sıcaklık eğrisi incelendiğinde malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığında iki basamaklı bozunum görünümü veren orijinal numunemiz; zamana bağlı ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yukarıda olması beklenen parçalanma reaksiyonuna göre DTA - Sıcaklık eğrileri incelendiğinde;

96°C sıcaklığa kadar termal bozulmanın olmadığı stabil görünüm veren deney sonuçlarına göre en fazla bor içeren 5 numaralı deney ürün; 96°C – 316°C aralığında dehidratasyon aşamasında %25,59'lık kütle kaybı karşılığında 8 molekül su kaybına uğramıştır. 316°C–716°C sıcaklık arasında Dekompozisyon aşamasında %14,01 kütle kaybı karşılığında 4 molekül su kaybına uğramıştır. Toplamda %60,40'luk kütle değişimi gözlemlenmiştir. DTA piklerinin altında kalan alan hesaplandı, numunemiz %81,03 saflıkta, kararlı yapıda bir $\text{CuO.B}_2\text{O}_3$ kristalidir.

4.2.5. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / H_3BO_3 3/2 oranla karşımı



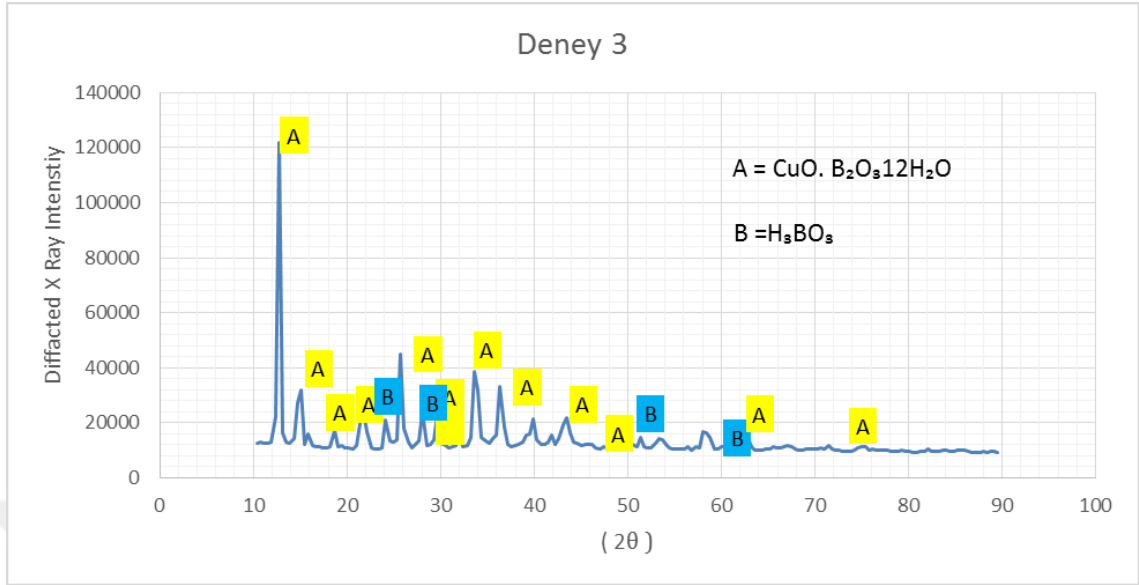
Yukarıda yazılı olan reaksiyonun gerçekleşmesini takip etmek için aşağıdaki deneyler kurgulanmıştır. 0,5 M H_3BO_3 çözeltisi ve 0,5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan 0,5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinden 750 ml ve 0,5 M H_3BO_3 çözeltisinden 500 ml karıştırılması ile hazırlanan 2000 ml çözeltiler Çizelge 4.6'da mevcut şartlarda püskürtmeli kurutucuya verildi.

Çizelge 4.6. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / H_3BO_3 ; 3/2 oranla karşımı

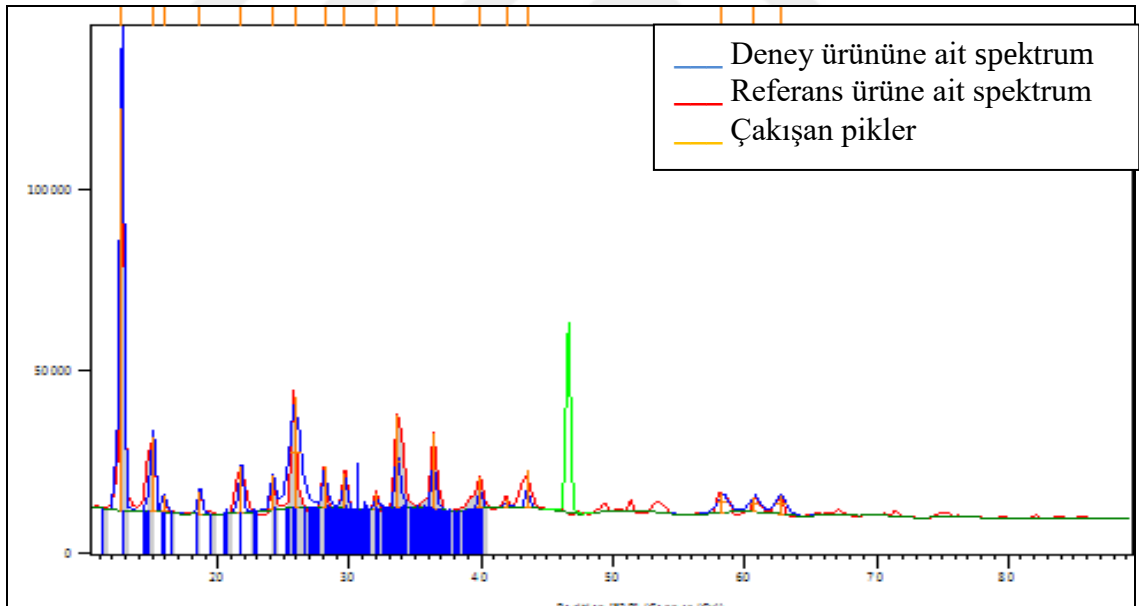
İstatistik	Kurutma Verileri			Ürün	
Deney No	Sıcaklık (°C)	Akışkan Bes. Hızı (ml/dk.)	Hava Bes. Hızı (ml/dk.)	% Bor	% Bakır
1	200	30	30	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
2	200	40	40	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
3	225	30	30	4,36	35,34
4	225	40	40	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
5	250	30	30	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa
6	250	40	40	Kısmen Lapa	Kısmen Lapa

Elde edilen ürünlerden 225°C sıcaklık, 30 ml/dk. akışkan besleme ve 30ml/dk. kuru hava besleme hızlarında yapılan, ürünlerden en fazla bor miktarına sahip olan 3 nolu deney ürünün karakterizasyonu çalışması XRD, TG ve DTA yöntemleriyle yapılmıştır.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / H_3BO_3 molar oranı 3/2, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250 °C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait spektrum, Şekil 4.23'de, referans karta ait spektrum ise Şekil 4.24'de görüldüğü üzeredir.



Şekil 4.23. Deney 3 numunesi XRD spektrumu

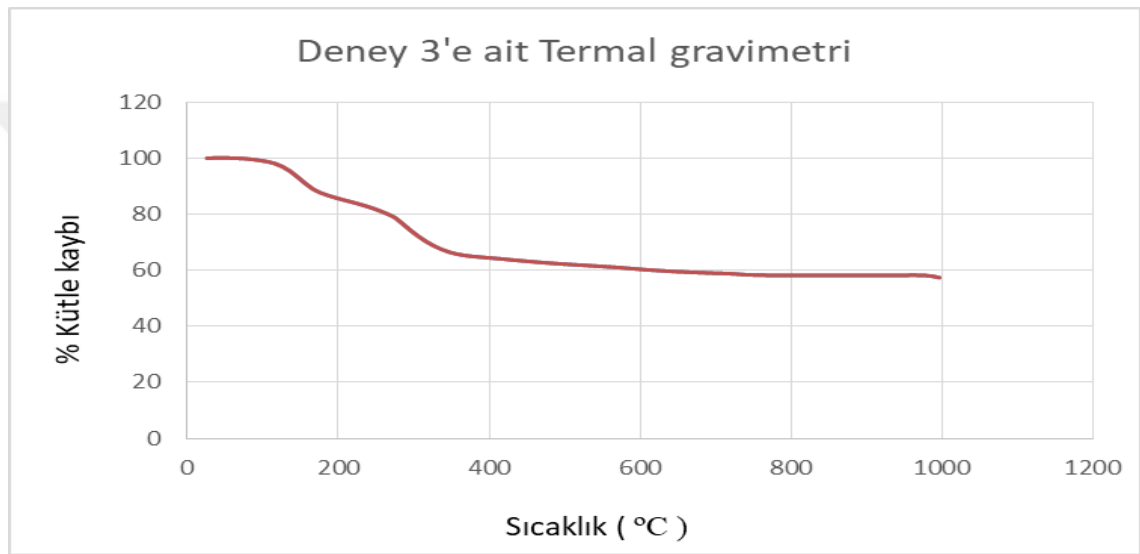


Şekil 4.24. Deney numunesinin referans karta işlenmiş XRD spektrumu

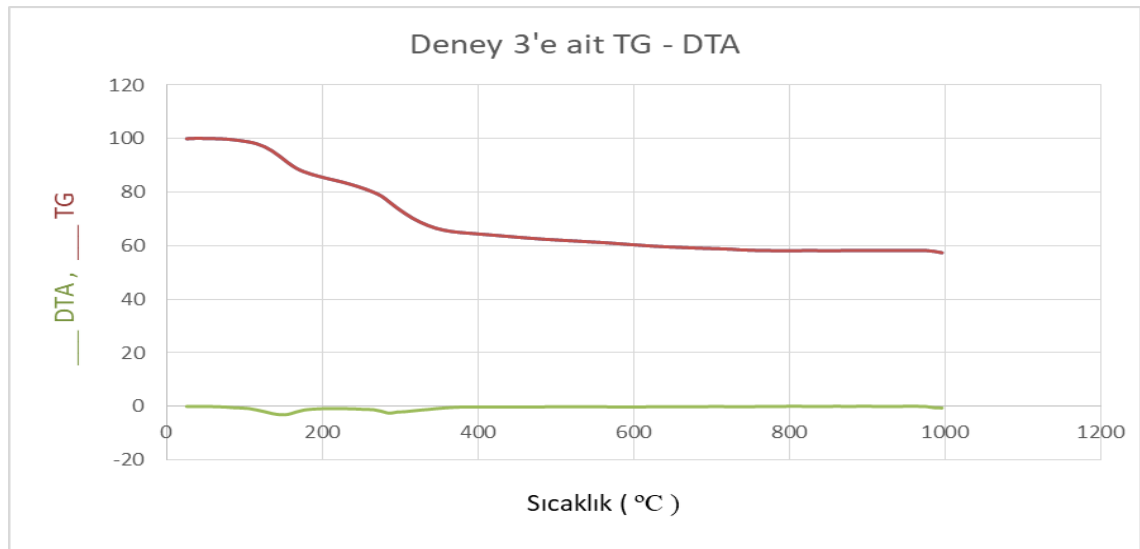
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oranı 3/2; akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dakika ve 225°C reaksiyon şartlarında, 3 nolu deney sonucu elde edilen numunemize ait, 98-003-5201 nolu referans karta göre incelenmiştir. 12.66°, 15.01°, 15.91°, 18.63°, 21.72°, 24.17°, 25.83°, 28.11°, 29.60°, 32.05°, 33.65°, 36.36°, 39.18°, 39.88°, 41.90°, 43.44°, 58.29°, 60.72° ve 62.70°'lik açılarda eşdeğer pik vermiştir.

Beklenildiği üzere Bakır diborata ait referans kartla uyumlu hareket ettiği gözlemlenmiştir.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / H_3BO_3 molar oranı 3/2, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait termogram, Şekil 4.25’de görüldüğü üzeredir.



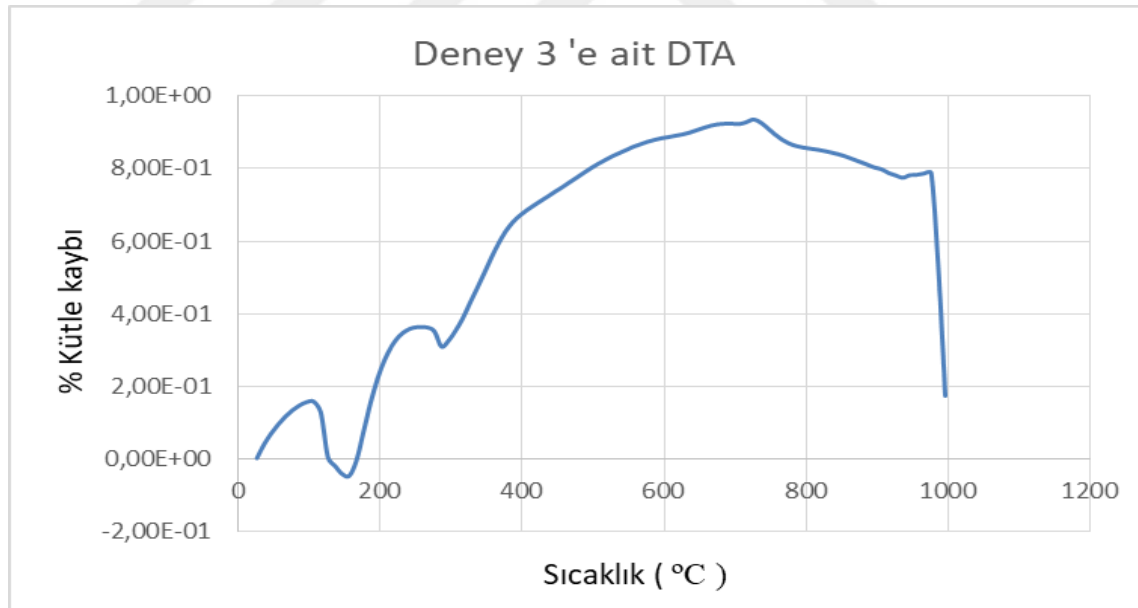
Şekil 4.25. 3 nolu Deneye ait termalgravimetre



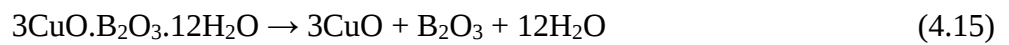
Şekil 4.26. 3 nolu Deneye ait TG - DTA

Termal gravimetri incelendiğinde ürün 66°C sıcaklığa kadar stabile yakın davrandığı gözlemlenmiştir. 66°C sıcaklıktan 216°C sıcaklığa kadar %15,52'lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında 4 molekül su uzaklaşmıştır. 216°C sıcaklıktan, 316°C sıcaklığa kadar, 5 molekül suya karşılık %14,16'lık bir kütle kaybı görülmüştür. 316°C sıcaklıktan, 416°C sıcaklığa kadar %6,25'lik bir kütle kaybı görülmüştür 416°C sıcaklıktan 716°C sıcaklığa kadar %5,15 kütle kaybı ile toplamda kütle kaybı %41,08 ulaşmıştır. 316°C–716°C sıcaklık aralığında 3 molekül su uzaklaştırılmıştır. 926°C'ye ulaşıldığında ise toplam kütle kaybı %41,09 olarak sonlanmıştır. Sıcaklık geçişleri referans kartlar eşliğinde incelendiğinde ürün bakır diborattır.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oranı 3/2, akışkan besleme hızı 30 ml/dk ve hava besleme hızı 30 ml/dak. ve 250°C reaksiyon sıcaklığında oluşan ürüne ait diferansiyel termal analiz diyagramı, Şekil 4.27'de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.27. 3 nolu deneye ait diferansiyel termal analiz

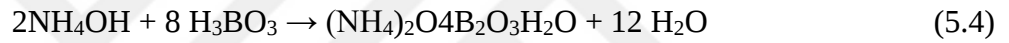
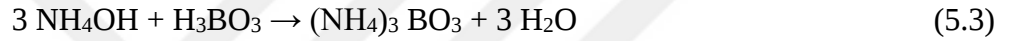
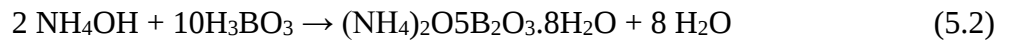
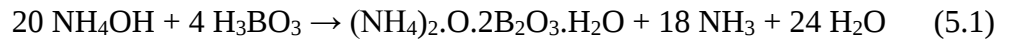


DTA – Sıcaklık eğrisi incelendiğinde malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığında tek basamaklı bozunum görünümü veren orijinal numunemiz; zamana bağlı ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yukarıda olması beklenen parçalanma reaksiyonuna göre DTA - Sıcaklık eğrileri incelendiğinde;

66°C sıcaklığa kadar termal bozulmanın olmadığı stabil görünüm veren deney sonuçlarına göre en fazla bor içeren 3 numaralı deney ürün; 66°C – 316°C aralığında dehidratasyon aşamasında %29,68'lik kütle kaybı karşılığında 9 molekül su kaybına uğramıştır. 316°C – 716°C sıcaklık arasında Dekompozisyon aşamasında %11,40 kütle kaybı karşılığında 3 molekül su kaybına uğramıştır. Toplamda %41,09'luk kütle değişimi gözlemlenmiştir. DTA piklerinin altında kalan alan hesaplandı, numunemiz %98,2 saflıkta, kararlı yapıda bir $3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ kristalidir.

5. SONUÇ

Şekil 3.1'deki gibi tasarlanmış; hacimsel $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{BO}_3$ farklı karışım oranlarının (1/5, 5/1, 1/4 ve 3/1) çözeltileri beslenerek;



Reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve reaksiyon sonucunda Amonyum Borat $((\text{NH})_3\text{BO}_3)$, diamonyum tetraborat tetrahidrat $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Amonyum tetraborat $((\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ veya Amonyum pentaborat $((\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ üretimine dair $\text{H}_3\text{BO}_3 / (\text{NH}_4)\text{OH}$; gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonların püskürtmeli kurutucuda, farklı akışkan besleme hızları, farklı hava besleme hızları ve farklı sıcaklıklarda takip edilmiş ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler ısı karakterizasyon olan TG –DTA, şekilsel karakterizasyon olan XRD analizleri yapılarak sonuç ürünleri değerlendirilmiştir.

$\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_3\text{BO}_3$, 5/1 oranlı beslemeye dair en fazla bor ihtiva ettiği için TG – DTA Analizi ve XRD'si alınan, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C sıcaklığı sağlayan 9 numaralı deneyde reaksiyon ürün beklentisine paralel olarak, püskürtmeli kurutucu ortamında %97,45 saflıkta diamonyum tetraborat tetrahidrat üretimi gerçekleşmiştir.

Bubnova ve ark. 240°C – 300°C sıcaklık aralığında eşdeğer şartlarda elektrik arkında çalışmış, H. Fıratoğlu'nun eşdeğer şartlarda diamonyum tetraborat tetrahidrat ürünü

aldığı literatürde görülmüştür. Püskürtmeli kurutucuda yapılan çalışmada daha saf bir ürün alındığı gözlemlenmiştir.

$\text{NH}_4\text{OH}/ \text{H}_3\text{BO}_3$, 1/5 oranlı beslemeye dair en fazla bor ihtiva ettiği için TG – DTA Analizi ve XRD’si alınan, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C sıcaklığı şartlarında, elde edilen reaksiyon ürünü $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ beklentisine paralel olarak, %96,51 saflıkta $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ’tır.

Şahin vd (2007), yapmış oldukları akışkan yatakta eşdeğer çalışmada %92,50 saflıkta $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ elde edilmiştir. E. Sabri Cennetkuşu’nun eşdeğer çalışma şartlarında 250°C’nin üstündeki sıcaklıklarda yapışmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

$\text{NH}_4\text{OH}/ \text{H}_3\text{BO}_3$, 3/1 oranlı beslemeye dair en fazla bor ihtiva ettiği için TG – DTA Analizi ve XRD’si alınan, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C sıcaklığı sağlayan deneyde reaksiyon ürün beklentisi doğrultusunda püskürtmeli kurutucu ortamında %89,64 saflıkta $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ üretimi gerçekleşmiştir.

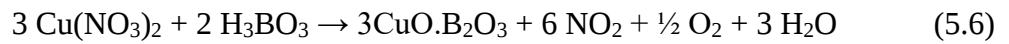
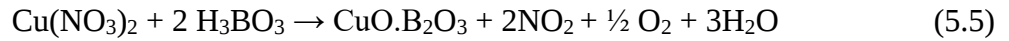
$\text{NH}_4\text{OH}/ \text{H}_3\text{BO}_3$, 1/4 oranlı beslemeye dair en fazla bor ihtiva ettiği için TG – DTA Analizi ve XRD’si alınan, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 250°C sıcaklığı sağlayan deney sonucunda, reaksiyon ürünü $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beklentisine paralel olarak %97,45 saflıkta $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretimi gerçekleşmiştir. Wong Jiang *et al.* (2004), yapmış olduğu çalışmada eşdeğer şartlarda eşdeğer ürün elde edilmiştir.

XRD ölçümleri 45 kV, 40 mA bir Cu- α kaynağı ile donatılmış Panalytical Empyran Series cihazı yardımıyla 10° - 90° kırınım aralığında 0,053° adım boyunda yapılan analiz sonunda, $\text{NH}_4\text{OH}/ \text{H}_3\text{BO}_3$, 1/5 besleme oranı, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C sıcaklığı şartlarında, elde edilen reaksiyon ürününün, Amonyum penta borat tozlarının XRD görünümünün referans örüntü kartı 98-018-0583-3441 ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

NH₄OH/ H₃BO₃, 1/5 oranlı beslemeye dair en fazla bor ihtiva ettiği için TG – DTA Analizi ve XRD’si alınan, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C sıcaklığı şartlarında edilen numune üzerinde Netzsch STA 409 PC luxx cihazı kullanılarak 10°C/dk. ısıtma hızında nitrojen atmosferinde yapılan termal gravimetrik analizlerde orijinal bazdaki numuneden toplamda %40,59 kütle kaybı (9 molekül su ve 2 molekül amonyum) gözlemlenmiştir.

İlk defa borik asit ve amonyum hidroksit çözeltilerinin püskürtmeli kurutucu kullanılarak Amonyum pentaborat üretimi hedeflenen bu çalışmada; NH₄OH/ H₃BO₃ 1/5 oran, akışkan besleme hızı 30 ml/dk. ; hava akış hızı 30 ml/dk. ve püskürtmeli kurutucu sıcaklığı 225°C şartlarında elde edilen amonyum pentaborat tozlarının ((NH₄)₂.O.5B₂O₃.8H₂O) %96,51 saflıkta olduğu ve %3,48 lik kısmının HBO₂ ihtiva ettiği görülmüştür.

Şekil 3.1’deki gibi tasarlanılan diğer bir çalışmada ise farklı molar konsantrasyonlarda Cu(NO₃)₂ / H₃BO₃ çözeltileri (1/2 ve 3/2) hacimsel oranlarda beslenerek,



Reaksiyonlarının gerçekleşip gerçekleşmemesi gözlemlenmiş ve reaksiyon sonucu oluşan ürünün kimyasal formülü araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda CuO.B₂O₃.12H₂O bakır diborat dodekahidrat oluşumu gözlemlenmektedir. İlk kez püskürtmeli kurutucu kullanılarak 3CuO.B₂O₃.12H₂O oluşumu gözlemlenen seri deneylerden [Cu(NO₃)₂] / [H₃BO₃]; (1/2, 3/2) molar oranlı beslemelerinde 225°C sıcaklık ve 30ml/dk. Akışkan besleme ve 30 ml/dk. sıcak hava besleme hızlarının uygulandığı deney şartlarında beklenen reaksiyon kinetiğinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

XRD ölçümleri sonunda $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$; (1/2) molar oranlı beslemesinde 225°C sıcaklık ve 30ml/dk. Akışkan besleme ve 30 ml/dk. sıcak hava besleme hızlarının uygulandığı deneyde oluşan ürünün, bakır diborat tozlarının XRD görünümünün referans örüntü kartı 98-003-5201-27 ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$; (1/2) molar oranlı beslemesinde 225°C sıcaklık ve 30ml/dk. Akışkan besleme ve 30 ml/dk. sıcak hava besleme hızlarının uygulandığı deneyde edilen numunenin, termal gravimetrik analizinde orijinal bazdaki numuneden toplamda %60,27 kütle kaybı gözlemlenmiştir.

İlk defa bakır nitrat ve borik asit çözeltilerinden püskürtmeli kurutucu kullanılarak bakır diborat üretimi hedeflenen bu çalışmada; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oran 1/2, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C şartlarında elde edilen bakır diborat tozlarının ($\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) %81.03 saflıkta olduğu görülmüştür.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oran 3/2, 30 ml/dk. Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. hava besleme hızı ve 225°C sıcaklığı sağlayan püskürtmeli kurutucu ortamında %98,2 saflıkta $\text{CuOB}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ üretimi gerçekleştirilmiştir.

XRD ölçümleri sonunda $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$; (3/2) molar oranlı beslemelerinde 225°C sıcaklık ve 30ml/dk. Akışkan besleme ve 30 ml/dk sıcak hava besleme hızlarının uygulandığı deneyde oluşan ürünün, bakır diborat tozlarının XRD görünümünün referans örüntü kartı 98-003-5201-27 ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$; (3/2) molar oranlı beslemelerinde 225°C sıcaklık ve 30ml/dk. Akışkan besleme ve 30 ml/dk sıcak hava besleme hızlarının uygulandığı deneyde edilen numunenin, termal gravimetrik analizlerde orijinal numuneden toplamda %41,2 kütle kaybı gözlemlenmiştir.

İlk defa bakır nitrat ve borik asit çözeltilerinden püskürtmeli kurutucu kullanılarak bakır diborat üretimi hedeflenen bu çalışmada; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_3\text{BO}_3$ molar oran 3/2, 30 ml/dk.

Akışkan besleme hızı, 30 ml/dk. Hava besleme hızı ve 225°C şartlarında elde edilen bakır diborat tozlarının ($\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) %98,2 saflıkta olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- Adams, R. 1964. Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Interscience Publishers. USA.
- 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.
- Alsaran, A. 2001. Dupleks Yüzey İşlemleri Uygulanmış Isı 5140 Çeliğinin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi Erzurum
- Andrea, M. and Guy, B. 1994. Automatic Dishwashing Detergent, Patent no: WO9404655.
- Balakrishnan, T., G. Bhagavannarayana, K. Ramamurthi, 2008. Growth, structural, optical, thermal and mechanical properties of ammonium pentaborate single crystal. 2008
- Bubnova, R.S., Anderson, Yu E. Filatov, S.K. Polyakova, I.G, and Krzhizhanovskaya, M.G, Thermal Behavior of Larderellite, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zap. Ross. Mineral. Ova, 2005, no. 1, pp. 103–113.
- Bubnova, R.S., J.E. Anderson, M.G. Krzhizhanovskaya, S.K. Filatov, Crystal structure and thermal expansion of ammonium pentaborate $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$, Glass Physics and Chemistry, 36, 369, (2009).
- Callery Chemical, 1988. Elemental Boron, Technical Report AFAPL-TR-6588, U.S. Air Force.
- Cennetkuşu, E. Sabri, 2006, Potasyum tetraborat tetrahidratın akışkan yatakta kurutma teknikleri, Yüksek Lisans Tezi, 35 – 38, 2006
- Çelik, C, 1996, Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri. Endüstri Mühendisliği. 7, 6, 14 – 20
- Çopur, M. Pekdemir, T. Çelik, C. Çolk, S. 1997. Determination of the optimum conditions for the dissolution of the stibnite in HCl Solutions. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 682 – 687
- Dchris, D.B. Richard, C.F. Anthony J, D. and Joseph, V. 2000. Contact Lens And Ophthalmic Solutions. Patent No: US6162393.
- DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum), Ankara, 2001.
- Ediz, N., 2001, Bor Mineralleri Ekonomisi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2001.
- Erdogan, Y. 2001. Borik Asit Fabrikasının Atıklarının Değerlendirilmesi. K.T.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi, 2001.
- ETİBOR A.Ş. web sitesi, (<http://www.etiholding.gov.tr>).
- Fıratoglu, H., 2007. “Amonyum Biborat Tetrahidrattan Bor Oksit Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, 33 – 45, Şanlıurfa, 2007
- Gany, A. and Netzer, D. W. 1986. Combustion Studies of Metallized Fuels. for Solid Fuel Ramjets. Journal of Propulsion and Power, 2(5), 423-427.
- Ghose, S. Wan, C. and Clark, J.R. 1978. Am. Mineral. Vol. 63, 160p.

- Gurevich, V.M. and Sokolov, V.A. 1976. Heats of inosite and colemanite formation, *Geokhimiya*, 3:455-457.
- Haladjian, J. and Carpeni, G. 1960. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1629.
- Heller, G. and Boschke, F.L. 1986. *Topics in Current Chemistry*, Vol. 131, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 39p.
- Hu, Z.S. Dong, J.X. Chen, G.X. and Lou, F. 1999. Preparation of Nanometer Copper Borate With Supercritical Carbon Dioxide Drying. *Powder Technology*, 102, 1.
- Janda, R. Heller, G. and Pickardt, J. 1981. Crystal-structure of Synthetic Ammonium Tetraborate Dihydrate. *Z. Kristallogr.* 154 (1-2), 1-9.
- Jun, L. Shiyang, G. Shuping, X. Bing, L. And Rongzu, H. 1997. Thermochemistry of Hydrated Magnesium Borates. *J. Chem. Thermodynamics*, 29, 491-497.
- Kalafatoğlu İ.E. S.N. Örs, “21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları”, Kritek 2000, TÜBİTAKMarmara Araştırma Merkezi, Gebze, 2000
- Kazuhiro, Y. Jinichi, I. and Takeo, K. 2004. Lubricating Oil Composition for Internal Combustion Engine. Patent no: EP1439217
- Küçük, Ö. 2002, Üleksitten Monosodyum Penta Borat Üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Küçük, Ö. 2006. Application of Taguchi Method in the optimization of dissolution of ülekside in NCl_4Cl solution. *Korean Jurnal of Chem. Eng.* , v 23, 21- 27
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 2001.
- Marezio, M. Plettinger, H.A. and Zachariasen, W.H. 1963. The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate. *Acta Crystallogr.* 16:975-980.
- Merlino, S. and Sartori, F. 1972. The Crystal Structure of Sborgite, $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* 28:3559-3567.
- Nabuyoshi, K. Takahide, U. 2006. Thermal dehydration of lithium metaborate dihydrate and phase transitions of anhydrous produced. *Thermochimica Acta*, volume 443, Issue 2 p.197-205.
- Palache, C. Berman, H. and Frondell, C. 1957. *Dana's System of Mineralogy*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 347p.
- Randolph, A.D. and Puri, A.D. 1981. Effect of Chemical Modifiers on Borax Crystal Growth, Nucleation and Habit. *Alche Journal*, 27:92-100.
- Sahin, Ö., M. Özdemir, N. Genli, Effect of impurities on crystal growth rate of ammonium pentaborate, S. Urfa, Turkey; 2003.
- Shen, K.K. 1980. *J. Therm. Insul.* Vol. 3, 190p.
- Smisko, J. and Mason, L.S. 1950. The Heats of Solution and Dilution of Orthoboric Acid at 25. *J. Am. Chem. Soc.* 72(8): 3679-3680.
- Solans, X. and Workers, C. 1983. Qualitative and Quantitative Morphological Study on α and β Phases of Ammonium Pentaborate Tetrahydrate. *J. Appl. Cryst.*, 16, 637-640.
- Sprague, R.W. and Shen, K.K. 1979. The Use of Boron Products in Cellulose Insulation. *J. Therm. Insul.* 2:161-168.
- Şahin, Ö. 2007. Voltammetrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları, Doktora Tezi, 40-67, Balıkesir, 2007
- Şirvancı, M. 1997. Kalite için Deney Tasarımı. *Literatür Yayınları*, 13-18, İstanbul

- Taşcıoğlu, S. Bor ve Silisyum Kimyası, Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Marmara Üniversitesi Yayın No:515, Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No: 27, İstanbul.
- Thermochemical Tables, 1971. Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (U.S.), JANAF, Washington, D.C.
- Toyoyuki, T. Hisashi, O. Hiroaki, K. Jun, H. Kazuhiro, D. and Hiroaki, Y. 2003. Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article. EUROPEAN PATENT, Patent No: US6503630
- Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü web sayfası <http://www.boren.gov.tr> (2018)
- Ülker B. Gürbüz, 1994. A new process for the production of granular boric oxide by the calcination of ammonium pentaborate in a fluid bed calcinator. faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, İstanbul Technical University, İstanbul Türkiye.
- Vimba, S. Ievins, A. and Ozols, J. 1958. The Structure of Ba Diborate Reaction with Guanidine Carbonate. Zh. Neorg. Khim. 3:325-329.
- Wang Jiang, 2004. Thermochemistry of hydrated ammonium borate. Chinese Academy of Sciences. Shaansu, China.
- Williams, S. 1989. Chem. Mark. Rep. 235(5): 22.
- Yartaşı, A. Çopur M. Özmetin, C. Kocakerim, M. and Temur, H. 1999. An optimization study of leaching of oxidized copper ore in NH_3 solutions. Energy Edu. Sci. And Tech. 3, 77-84
- Yeşilyurt, M. 2004. Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colomanite ore in HNO_3 solutions. Chem. Eng. and Processing 43, 1189-1194
- Yılmaz. M. A. 2009 Ammonium pentaborate octahydrate in aqueous solution with boron oxide production. Harran University, Şanlıurfa, Türkiye
- Zhang, M. 2002. E-One Moli Energy Canada Limited, Use of lithium borate on non-aqueous rechargeable lithium batteries, EUROPEAN PATENT, PatNo. EP1237212.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Bayburt'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bayburt'ta tamamladı. 1996 yılında girdiğim Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2000 yılında mezun oldum. 2010 yılında kazandığım Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans programında, 2011 yılından berri Tez aşamasında devam etmekteyim. 2013 yılında atandığım Bayburt Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulunda Öğretim Görevlisi unvanında çalışmaya devam etmekteyim.