

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ÖNEMLİ BOR BİLEŞİKLERİNİN TERMAL
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Gamze ARSLAN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

I. Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

II. Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

İSTANBUL, 2009

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ÖNEMLİ BOR BİLEŞİKLERİNİN TERMAL
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**


Kimya Mühendisi Gamze ARSLAN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

I. Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN 

II. Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN 

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ) 

Doç. Dr. Ahmet KARAASLAN (YTÜ) 

Yrd. Doç. Dr. Öznur ÇAKIR DANIŞMAN (YTÜ) 

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. BOR ELEMENTİ, ÖZELLİKLERİ VE TARİHÇESİ	3
2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2 Borun Tarihçesi	5
2.2.1 Bor madenciliğinde önemli tarihler	6
2.3 Borat Yataklarının Oluşumu, Türkiye ve Dünya'daki Dağılımı	8
2.3.1 Borun Türkiye'deki durumu.....	10
2.3.2 Borun Dünya'daki durumu.....	13
2.4 Önemli Bor Mineral Çeşitleri.....	15
2.5 Ticari Bor Mineralleri ve Özellikleri	18
2.5.1 Hovlit	18
2.5.2 İnyoit	19
2.5.3 Boraks (Tinkal).....	20
2.5.4 Kernit (Rasorit).....	21
2.5.5 Üleksit	22
2.5.6 Kolemanit	23
2.5.7 Pandemit (Priseit).....	24
2.5.8 Probertit.....	25
2.5.9 Meyerhofferrit	26
2.5.10 Hidroborasit.....	27
2.5.11 Boraks pentahidrat	28
2.6 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları	28
2.7 Borun Çevresel Etkisi	32
3. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ	33
3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	34
3.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	35
3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	36
4. KİNETİK ANALİZLER	37
4.1 Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması.....	37
4.1.1 Ozawa yöntemi	39

4.1.2	Coats-Redfern yöntemi	39
4.2	Termal Analizlerin Kinetik Uygulamaları	41
5.	KİNETİK İLE YAPILMIŞ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	42
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
6.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Mineraller ve Cihazlar	44
6.1.1	DeneySEL çalışmalarda kullanılan mineraller	44
6.1.2	DeneySEL çalışmalarda kullanılan enstrümantal analiz cihazları	44
6.1.2.1	X-Işını difraktometre (XRD) cihazı	44
6.1.2.2	İndüktif eşleşmiş optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)	45
6.1.2.3	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR)	45
6.1.2.4	Termal analiz (DTA/TG) cihazı	46
7.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	47
7.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Hovlitin Karakterizasyonu.....	47
7.1.1	Hovlitin XRD diyagramı	47
7.1.2	Hovlitin ICP-OES analiz sonuçları	48
7.1.3	Hovlitin FT-IR spektrumu.....	48
7.1.4	Hovlitin DTA/TG grafiği	49
7.2	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan İnyoitin Karakterizasyonu	53
7.2.1	İnyoitin XRD diyagramı	53
7.2.2	İnyoitin ICP-OES analiz sonuçları	54
7.2.3	İnyoitin FT-IR spektrumu	54
7.2.4	İnyoitin DTA/TG grafiği.....	55
7.3	Kinetik Analiz	59
7.3.1	Coats-Redfern modeline göre minerallerin dehidrasyon kinetikleri	59
7.3.2	Ozawa modeline göre minerallerin dehidrasyon kinetikleri	69
8.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
	KAYNAKLAR.....	76
	EKLER	79
EK 1	Hovlitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanmış farklı ısıtma hızlarındaki farklı reaksiyon derecelerine ait Coats-Redfern grafikleri	79
EK 2	Hovlitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanmış farklı ısıtma hızlarındaki farklı reaksiyon derecelerine ait Coats-Redfern grafikleri	84
	ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGE LİSTESİ

a	Tepkimeye giren maddenin başlangıç konsantrasyonu
E	Aktivasyon enerjisi
k	Hız sabiti
k_0	Frekans faktörü
n	Tepkime derecesi
R^2	Korelasyon faktörü
R	Gaz sabiti
t	Zaman
T	Sıcaklık
T_0	Başlangıç sıcaklığı
$T_ö$	Örnek maddesinin sıcaklığı
T_r	Referans maddesinin sıcaklığı
W_t	t anındaki kütle
W_i	Başlangıç kütlesi
W_s	Son kütle
x	t zamanında tepkimeye giren reaktif konsantrasyonudur
α	Dönüşüm kütle kesri
β	Isıtma hızı
ΔC_p	Isı kapasite farkı
ΔE	Potansiyel fark
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Tepkime entropisi
ΔT	Sıcaklık farkı

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BCL	Borax Consolidated Limited
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared
GA	Genetik Algoritma
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre
MTA	Maden Tetkik ve Arama
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Difraksiyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bor elementinin kristal yapısı.....	3
Şekil 2.2	Borun Türkiye'deki dağılımı.....	12
Şekil 2.3	Hovlit	18
Şekil 2.4	İnyoit	19
Şekil 2.5	Boraks	20
Şekil 2.6	Kernit	21
Şekil 2.7	Üleksit	22
Şekil 2.8	Kolemanit	23
Şekil 2.9	Pandermit	24
Şekil 2.10	Probertit	25
Şekil 2.11	Meyerhofferrit	26
Şekil 2.12	Hidroborasit.....	27
Şekil 2.13	Boraks pentahidrat	28
Şekil 3.1	Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması.....	35
Şekil 3.2	Karakteristik DTA eğrisi.....	35
Şekil 6.1	XRD cihazı.....	44
Şekil 6.2	ICP-OES cihazı	45
Şekil 6.3	FT-IR cihazı	45
Şekil 6.4	DTA-TG cihazı.....	46
Şekil 7.1	Hovlitin XRD diyagramı.....	47
Şekil 7.2	Hovlitin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 7.3	Hovlitin 2°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	50
Şekil 7.4	Hovlitin 5°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	51
Şekil 7.5	Hovlitin 10°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	51
Şekil 7.6	Hovlitin 15°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	52
Şekil 7.7	Hovlitin 20°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	52
Şekil 7.8	İnyoitin XRD diyagramı	53
Şekil 7.9	İnyoitin FT-IR spektrumu	55
Şekil 7.10	İnyoitin 2°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	56
Şekil 7.11	İnyoitin 5°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	57
Şekil 7.12	İnyoitin 10°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	57
Şekil 7.13	İnyoitin 15°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	58
Şekil 7.14	İnyoitin 20°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA grafiği.....	58
Şekil 7.15	Hovlitin dehidrasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri.....	61
Şekil 7.16	Hovlitin dehidroksilasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri	62
Şekil 7.17	İnyoitin dehidrasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri.....	65
Şekil 7.18	İnyoitin dehidroksilasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri	67
Şekil 7.19a	Hovlite ait dehidrasyon reaksiyonu için (α -T) grafiği	69
Şekil 7.19b	Hovlite ait dehidroksilasyon reaksiyonu için (α -T) grafiği.....	69
Şekil 7.20a	Hovlite ait dehidrasyon reaksiyonu için Ozawa grafiği.....	70
Şekil 7.20b	Hovlite ait dehidroksilasyon reaksiyonu için Ozawa grafiği	70
Şekil 7.21a	İnyoite ait dehidrasyon reaksiyonu için (α -T) Ozawa grafiği	72
Şekil 7.21b	İnyoite ait dehidroksilasyon reaksiyonu için (α -T) Ozawa grafiği.....	72

Şekil 7.22a İnyoite ait dehidrasyon reaksiyonu için Ozawa grafiği	72
Şekil 7.22b İnyoite ait dehidroksilasyon reaksiyonu için Ozawa grafiği.....	72

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
Çizelge 2.2	Bor mineralinin doğadaki dağılımı	9
Çizelge 2.3	Türkiye borat yataklarının dağılımı ve özellikleri	11
Çizelge 2.4	Dünya bor rezervi dağılımı	14
Çizelge 2.5	Kristal suyu içeren boratlar	15
Çizelge 2.6	Bileşik boratlar	16
Çizelge 2.7	Borik asit	16
Çizelge 2.8	Susuz boratlar	16
Çizelge 2.9	Borofluoritler	17
Çizelge 2.10	Borosilikat mineralleri	17
Çizelge 2.11	Turmalin grubu mineraller	17
Çizelge 2.12	Hovlitin özellikleri	18
Çizelge 2.13	İnyoitin özellikleri	19
Çizelge 2.14	Boraksın özellikleri	20
Çizelge 2.15	Kernitin özellikleri	21
Çizelge 2.16	Üleksitin özellikleri	22
Çizelge 2.17	Kolemanitin özellikleri	23
Çizelge 2.18	Pandermitin özellikleri	24
Çizelge 2.19	Probertitin özellikleri	25
Çizelge 2.20	Meyerhofferritin özellikleri	26
Çizelge 2.21	Hidroborasitin özellikleri	27
Çizelge 2.22	Boraks pentahidratın özellikleri	28
Çizelge 2.23	Bor minerallerinin kullanım alanları ve yerleri	29
Çizelge 2.24	Bor ürünleri ve kullanım alanları	30
Çizelge 3.1	Termal analiz yöntemleri	33
Çizelge 7.1	Hovlitin kristal parametreleri	48
Çizelge 7.2	Hovlitin FT-IR spektrumunda yer alan absorpsiyon band bölgeleri	49
Çizelge 7.3	Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları	53
Çizelge 7.4	İnyoitin kristal parametreleri	54
Çizelge 7.5	İnyoitin FT-IR spektrumunda yer alan absorpsiyon band bölgeleri	55
Çizelge 7.6	İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları	59
Çizelge 7.7	Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri	63
Çizelge 7.8	Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidroksilasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri	64
Çizelge 7.9	İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri	66
Çizelge 7.10	İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidroksilasyon reaksiyonları Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri	68
Çizelge 7.11	Hovlitin dehidrasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler	71
Çizelge 7.12	Hovlitin dehidroksilasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler	71
Çizelge 7.13	İnyoitin dehidrasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler	73
Çizelge 7.14	İnyoitin dehidroksilasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler	73

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında önemli bor bileşiklerinden olan hovlit ve inyoit minerallerinin termal kinetiği iki farklı yöntem kullanılarak incelenmiştir.

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek tez çalışmalarımın yürütülmesi esnasında bilgi birikimi ve tecrübesiyle yol gösteren, her konuda yardımcı olan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN ve Yrd.Doç.Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, tezimin hazırlanması ve tamamlanması sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen ve bu konuda çok büyük ölçüde emeği geçen Arş. Gör. Müge SARI YILMAZ'a

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgi ve yardımlarını eksik etmeyen Arş. Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR ve Arş. Gör. Aysel KANTÜRK FİGEN'e

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Teknisyen Cem Çakmak ve Tekniker Nükhet Taşçı'ya

Beni bugünlere getiren ve öğrenim hayatım boyunca inançları ve destekleri ile her zaman yanımda olan aileme,

Yüksek lisans öğrenimi için beni teşvik eden ve başladığım andan itibaren her konuda yardımını ve desteğini esirgemeyen eşime ve inançlarıyla bana destek olan ailesine,

Yüksek lisans öğrenimim boyunca manevi desteklerini her zaman hissettiğim iş arkadaşlarıma ve yöneticilerime,

en içten dileklerle teşekkür ederim.

ÖZET

Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginliklerinden biri olan bor yatakları Batı Anadolu'da yer almakta ve dünya rezervinin büyük kısmı bu bölgede bulunmaktadır. Bor yataklarından elde edilen bor mineralleri, azot, oksijen, hidrojen, sodyum, fosfor, kükürt, silisyum gibi elementlerle reaksiyona girerek bileşik oluştururlar. Bor bileşiklerinin üretilmesinde sulu bor minerallerinin dehidrasyon kinetiğinin belirlenmesi çok önemlidir.

Bu tez çalışmasında bor minerali çeşitlerinden olan Hovlit ve İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon kinetikleri izotermal olmayan koşullarda Coats-Redfern ve Ozawa kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, bu minerallerin kristal faz özellikleri ve minerolojik yapıları XRD tekniği ile belirlenmiştir, kimyasal analizleri ise ICP-OES Spektrometre cihazında incelenmiştir. Minerallerin fonksiyonel grup özellikleri FT-IR Spektrometresi ile incelenmiştir. Termal davranışların incelenmesi amacıyla 2°C/dk, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızları ile 30-900°C tarama aralığında termal bozunma ve buna bağlı kütle kayıplarını gösteren DTA ve TG eğrileri alınmıştır. Bu eğrilerden yararlanılarak minerallerin farklı ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjisi (E), reaksiyon derecesi (n) ve frekans faktörü (k_0) değerleri gibi kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Coats Redfern metodu ile elde edilen sonuçlara göre Hovlitin aktivasyon enerjisi değeri dehidrasyon reaksiyonu için 10.42-49.74 kJ/mol, dehidroksilasyon reaksiyonu için 428.91-574.35 kJ/mol aralığında bulunmuştur. Hovlit için frekans faktörü değeri sırasıyla 0.16-482.64 dak^{-1} , $2.4 \cdot 10^{26}$ - $9.57 \cdot 10^{35}$ dak^{-1} aralığında hesaplanmıştır. İnyoitin aktivasyon enerji değeri dehidrasyon reaksiyonu için 73.45-93.03 kJ/mol, dehidroksilasyon reaksiyonu için 19.45-27.39 kJ/mol aralığında bulunmuştur. İnyoit için frekans faktörü değeri sırasıyla $1.45 \cdot 10^9$ - $7.6 \cdot 10^{11}$ dak^{-1} , $4.88 \cdot 10^{-1}$ - $160.71 \cdot 10^{-1}$ dak^{-1} aralığında hesaplanmıştır.

Ozawa metodu ile Hovlitin dehidrasyon reaksiyonu için ortalama E değeri 457.64 kJ/mol dehidroksilasyon reaksiyonu için 539.60 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnyoit için ise ortalama E değerleri dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için sırasıyla 87.92 ve 167.49 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Hovlit, İnyoit, Dehidrasyon, Dehidroksilasyon, Kinetik Analiz, Coats-Redfern, Ozawa Metodu.

ABSTRACT

Boron reserves which is the most important underground reserves of Turkey are located in West Anatolian region and most of the world reserves are discovered in this region. The boron minerals obtained from boron reserves react and make compound with the elements such as nitrogen, oxygen, hydrogen, sodium, phosphor, sulphur and silisium.

In the present study, dehydration and dehydroxylation kinetics of Howlite and Inyonite were investigated by using Coats-Redfern and Ozawa kinetic models under non-isothermal conditions. Furthermore, crystal phase properties and mineralogical structures were determined by XRD technique and chemical analyses were investigated by the ICP-OES equipment. Functional groups of the minerals were investigated by FT-IR Spectrometer. In order to investigate the thermal behaviours of minerals under different heating rates of 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min ve 20°C/min and at a scanning range of 30-900°C, DTA and TG curves which shows thermal decomposition and weight losses were obtained. Kinetic parameters of the minerals, such as activation energy (E), reaction order (n) and frequency factor (k_0) at different heating rates were calculated by using these curves.

According to the results obtained by Coats Redfern method, activation energies of Howlite was founded between 10.42-49.74 kJ/mol for dehydration reaction and 428.91-574.35 kJ/mol for dehydroxylation reaction. Frequency factor for Howlite was calculated between 0.16-482.64 min^{-1} , $2.4 \cdot 10^{26}$ - $9.57 \cdot 10^{35}$ min^{-1} respectively. Activation energies of Inyoite was founded between 73.45-93.03 kJ/mol for dehydration reaction and 19.45-27.39 kJ/mol for dehydroxylation reaction. Frequency factor for Inyoite was calculated between $1.45 \cdot 10^9$ - $7.6 \cdot 10^{11}$ min^{-1} , $4.88 \cdot 10^{-1}$ - $160.71 \cdot 10^{-1}$ min^{-1} respectively

Avarage activation energies of Howlite were founded as 457.64 kJ/mol for dehydration reaction and 539.60 kJ/mol for dehydroxylation reaciton by using Ozawa method. Avarage activation energies of Inyoite for dehydration and dehydroxlylation reactions were founded as 87.92 and 167.49, respectively.

Keywords: Howlite, Inyonite, Dehydration, Dehydroxylation, Kinetic Analysis, Coats-Redfern, Ozawa Method.

1. GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahip olan ülkemiz özellikle Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Mustafakemalpaşa ve Bandırmada bulunan maden yataklarının yüksek tenörü ve kalitesi nedeniyle dikkat çekmektedir.

Bor mineralleri topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama, öğütme işlemlerinden sonra kullanım alanına göre hazır hale gelmektedir (Mengi, 2005).

Bor bileşikleri gıda hariç diğer bütün alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor minerallerinden özellikle tarım, tekstil ve enerji sektörü, kimya, ilaç, otomotiv, cam sanayi olmak üzere elektronik ve iletişimde de önemli ölçüde yararlanılmaktadır.

Doğada 250 farklı çeşidi bulunan bor minerallerinin dehidrasyon kinetiğinin araştırılması bor bileşiklerinin üretimi için son derece önemlidir. Sulu bor minerallerinin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları, genellikle termogravimetrik yöntemler kullanılarak uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Tinkalkonit, Boraks, Kernit, Probertit, Üleksit, Kolemanit, Pandermit, Hidroborasit, Meyerhofferrit, İnyoit, Kurnakovit, Inderit, Veaçit, Tünelit, ve Hovlit sulu bor minerallerinin termal özellikleri incelenerek dehidrasyon esnasındaki su kayıpları hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, su moleküllerinin kristalden ayrılışları ve buna bağlı kristal bünyesinde meydana gelen değişimler FT-IR ve XRD ile incelenerek ortaya konmuştur (Pişkin, 1983).

Sulu bor minerallerinin termal özellikleri ve dehidrasyon reaksiyonları uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Bu araştırmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Kantürk ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, önemli bor bileşiklerinden olan Sodyum metaborat tetrahidratın kinetik parametreleri Coats-Redfern metodu yardımıyla hesaplanmıştır. Reaksiyonun 1.dereceden olduğu kabul edilerek E ve k_0 değerleri bulunmuştur (Kantürk vd., 2008).

Ekmekyapar ve arkadaşları, tinkal ve boraks minerallerinin dehidrasyon kinetiklerini incelemiştir. Çeşitli kinetik modeller kullanarak aktivasyon enerjilerini ve frekans faktörlerini hesaplamışlardır. Coats Redfern metodunda reaksiyon derecesi ve adımı eş

zamanlı olarak belirlenebildiği görülmüştür. Kissinger, Doyle, and McCarty metodlarında ise reaksiyon derecesi hesaplanamamıştır (Ekmekyapar vd., 1997).

Sevim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise borik asidin termal bozunmasının kinetik parametreleri TGA verileri kullanılarak Coats-Redfern ve Suzuki metotlarına bağlı olarak incelenmiştir. Coats-Redfern metodunun her iki bölgeye ayrı ayrı uygulanabilmesinden dolayı Suzuki metoduna göre daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir (Sevim vd., 2006).

Tunç ve arkadaşları, TGA verilerini kullanarak Üleksitin termal bozunmasının kinetik parametrelerini hesaplamışlardır. Bu çalışma için, Suzuki ve Coats-Redfern metotları kullanılmıştır. Prosesin birincil dereceli olduğu belirlenmiştir, aktivasyon enerjisinin ve frekans faktörünün partikül boyutunun azalması ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir (Tunç vd., 1997).

Okur ve Eymir, Üleksitin kalsinasyon kinetiklerini Coats-Redfern ve genetik algoritma metotlarını kullanarak, TG verilerinden elde etmişlerdir. Düşük aktivasyon enerjili reaksiyonlar için Coats-Redfern metodunun uygulanamayacağını ispatlamışlardır (Okur ve Eymir, 2003).

Bu tez çalışmasında, önemli bor minerallerinden olan Hovlit ve İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının kinetik parametreleri termogravimetrik veriler kullanılarak incelenmiştir. Kinetik analiz için Coats-Redfern ve Ozawa gibi izotermal olmayan kinetik modeller kullanılmıştır.

Ayrıca, Eti Maden İşletmelerinden temin edilen Hovlit ve İnyoitin mineralojik yapısı, kimyasal analizleri, fonksiyonel grup özellikleri ve termal özelliklerinin belirlenmesi için sırasıyla XRD, ICP-OES, FT-IR ve DTA-TG cihazları kullanılmıştır.

2. BOR ELEMENTİ, ÖZELLİKLERİ VE TARİHÇESİ

Bor, ametal sınıfında “B” simgesi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır.

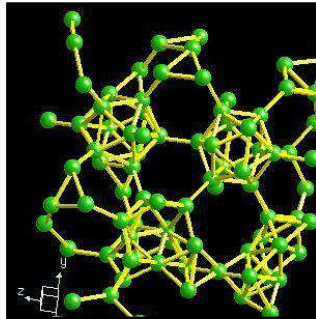
Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5'tir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJmol^{-1} 'dir ve grup 3A'nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler [1].

2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor elementinin erime noktası belirsizdir, fakat en iyi tahmini erime noktası $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [1].

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [1]

Atom ağırlığı	$10.811 \pm 0.005\text{ g/mol}$
Kaynama noktası	$2500\text{ }^\circ\text{C}$
Yoğunluğu	2.34 g/cm^3
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2.0
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom yarıçapı	0.98
Erime Isısı	5.3 kcal/g atom
Buharlaşma Isısı	128 kcal/g atom
Kristal Yapısı	Hegzagonal



Şekil 2.1 Bor elementinin kristal yapısı [1]

Bor, ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, bileşikler halinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir (Şenol, 2006).

Tabii olarak iki tane izotopu vardır, bunlar; ^{10}B (%18.8) ve ^{11}B (%81.2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B 'dirler.

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir [1].

Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitlerle soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir (Kantürk, 2006).

Kristal bor, tetragonal ve hegzagonal olmak üzere 2 kristal şekline sahiptir. Tetragonal için; $b=8.13$ ve $c=8.57$ 'dir, hegzagonal için; $b=9.54$ ve $c=11.98$ 'dir (Akgün, 2007).

Boru saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. α ve β rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. α rombohedral yapısı 1200°C 'nin üzerinde bozulur ve 1500°C 'de β rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C 'nin üzerinde β rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde β rombohedral forma dönüşür.

Borun α -rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral B_{12} içerir. Rombohedral birim hücre $a_0=5.057 \text{ \AA}$, $\alpha=58.06^\circ$ sahiptir ve 12 adet B atomu içerir.

Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu β -rombohedral modifikasyonu olup birim hücredeki 105 tane B atomuyla en karmaşık yapıdır ($a_0=10.145 \text{ \AA}$, $\alpha=65.28^\circ$). Temel hücre merkezdeki ikozahedron B_{12} 'nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur.

Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini artırır. ^{10}B ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da istifade edilir. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır [1].

Bor elmadan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır ama yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça elektrik iletkenliği de artar (Şenol 2006).

Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [1].

2.2 Borun Tarihçesi

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde

edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir.

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Toscana bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [1].

Ancak 1895 yılında ilk defa Henry Moissan, bor oksitin magnezyum ile indirgenmesiyle %86 saflıkta bor elde etmiştir (Kantürk, 2006).

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962'de % 15, 1977'de % 39 düzeyine yükseltmiştir [1].

2.2.1 Bor madenciliğinde önemli tarihler

1702: Borik Asitin ilk kez İtalya'da laboratuvar ölçeğinde üretimi

1830: İtalya'da ilk borik asit üretimi

1852: Şili'de ilk ticari bor madeni işletmeciliği

1861: İlk Osmanlı Maden Yasası

1864: Kaliforniya'da ilk ticari bor üretimi

1865: Aziziye/Susurluk bölgesindeki pandemit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye’de ilk bor madenciliğinin başlaması şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa’da bir boraks rafineri tesisi kurması

1872: Nevada ve Kaliforniya’da ilk üleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması

1881: Death Valley Boraks rezervinin bulunması

1885: Borate/Kaliforniya bor rezervinin bulunması “Twenty Mule Team” yıllarının başlangıcı

1887: Compaigne Industrielle des Mazures’e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi

1887: Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması

1887: İngiltere’de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması

1899: BCL şirketinin kurulması

1899: Desmazures’e ait sahaların BCL tarafından alınması

1913: Kramer Bor yataklarının bulunması

(I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 t/y boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi.)

1935: Türkiye’de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA’nın kurulması

1951: Bigadiç Kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması

1954: BCL’in Türkiye’deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.ni kurması

1954: Sultançayırı maden ocağının kapatılması

1958: Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi

1959: Türkiye'nin ilk cevher ihracatı

1960: Türk Boraks Madencilik A.Ş. ve Türk ortakları tarafından Kırka Sodyum Borat yataklarının bulunması

1964: Etibank'ın 20.000 t/y boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin işletmeye alınması

1968: Etibank'ın 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması

1968: Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.'nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank'a devri

1975: Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin İşletmeye Alınması

1978: 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank'a verilmesi

1984: Kırka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması

1987: Bandırma II. Borik Asit Tesisinin işletmeye alınması

1996: Kırka II. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

2001: Kırka III. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

2004: Emet Borik Asit Tesisinin devreye alınması [2]

2.3 Borat Yataklarının Oluşumu, Türkiye ve Dünya'daki Dağılımı

İşlenebilir bor minerallerinin doğal oluşumu magmatik, sedimanter ve karışık olmak üzere üç yolla gerçekleşir. Bor, bir element olarak magma içinde bulunur ve uygun volkanik koşullarda çeşitli bileşikler biçiminde yüzeye taşınır. Sedimanter olarak, önce kayalardaki serbest bor tuzları, akarsular ve hidrotermal kaynaklarda çözülmüş biçimde birikerek deniz ve göllere ulaşır. Ardından bu sular buharlaşınca, bor tuzları katmanlar şeklinde birikerek yatakları

meydana getirir. Son olarak magma kökenli olaylar, sıcak yer altı suları, hidrotermal etkenler ve çökme olaylarının etkisiyle meydana getirir (Arslan ve Sarı, 2005).

Yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan kristal ya da amorf yapıdaki bor miktarı ortalama 10 ppm mertebesindedir. Doğada, kütle numaraları 10 (%19.8) ve 11 (%80.2) olan iki kararlı izotopun karışımı şeklinde bulunmaktadır [3].

Çizelge 2.2 Bor mineralinin doğadaki dağılımı [4]

Bulunduğu Yer	% Ağırlık
Ter Kabuğu	1×10^{-3}
Kayalarda	1×10^{-4}
Asit Kayalar (Granit)	1.5×10^{-3}
Sedimenter Kayalar	1.2×10^{-2}
Topraklarda	1×10^{-2}
Granit	$(1-10) \times 10^{-2}$
Denizsel kil	5×10^{-2}
Demir Cevheri (Deniz)	5×10^{-2}
Demir Cevheri (Normal)	5×10^{-4}
Kireç Taşı	5×10^{-4}
Göktaşı	3×10^{-4}
Deniz Suyu	1.5×10^{-2}
Tuz Kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Tuz Gölü	$(1-60) \times 10^{-3}$
Yanardağ Atık Suyu	$(60-400) \times 10^{-2}$
Petrol Kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel Bitkiler	1.5×10^{-2}
Deniz Canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$

2.3.1 Borun Türkiye'deki Durumu

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, Miyosen döneminde volkanik aktivitelerin yer aldığı gölssel ortamlarda oluşmuştur. Borat mineralleri, kurak veya yarı kurak iklim koşullarında, ayrı ya da birbirleriyle bağlantılı göl havzalarında depolanmışlardır (Helvacı, 2007).

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahip olan ülkemizde, yasa ile bor madenlerinin tek işleticisi olarak belirlenmiş olan Eti Maden İşletmeleri, bu alanda dünyadaki iki büyük üreticiden birisi durumundadır. Eskişehir-Kırka'da bulunan Tinkal Maden İşletmesi ve Rafine Bor Tesisleri, Kütahya-Emet'teki Kolemanit Maden İşletmeleri ve Borik Asit Tesisi, Balıkesir-Bigadiç'teki Kolemanit ve Üleksit Maden İşletmeleri ile Bor Öğütme Tesisi, Bursa-Mustafakemalpaşa'daki Kolemanit Maden İşletmesi ve Bandırma'da bulunan Bor Türevleri, Borik Asit ve Sodyum Perborat tesisleri kuruluşun bor madenciliğine ilişkin ana üretim birimlerini oluşturmaktadır (DPT, 2007).

Bor mineralleri topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama, öğütme işlemlerinden sonra kullanım alanına göre hazır hale gelmektedir (Mengi, 2005).

Çizelge 2.3 Türkiye borat yataklarının dağılımı ve özellikleri [5]

Mineral	Kimyasal Bileşim	% B₂O₃	Bulunduğu Yatak
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.62	Kırka, Bigadiç
Meyerhofferrit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.72	Kırka, Bigadiç, Emet
Kolemanit	2CaO.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.81	Kırka, Bigadiç, Emet, Susurluk, Kestelek
Tecrit	4CaO.5B ₂ O ₃ .20H ₂ O	37.32	Bigadiç
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	54.59	Bigadiç, Susurluk
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	42.95	Kırka, Emet, Bigadiç, Kestelek
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	49.72	Kestelek
Boraks	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.51	Kırka
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.80	Kırka
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.02	Kırka
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50.53	Kırka, Emet, Bigadiç
İnderborit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .11H ₂ O	41.49	Kırka
İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.32	Kırka
Kurnakovit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	39.89	Kırka
Tunellit	4SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O	54.32	Kırka, Emet, Bigadiç
Vicit-A	4SrO.11B ₂ O ₃ .7H ₂ O	58.16	Emet
Hovlit	4CaO.5B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .5H ₂ O	44.49	Bigadiç, Susurluk
Terugit	4CaO.MgO.6B ₂ O ₃ .AsO ₅ .4H ₂ O	32.76	Emet
Kahnit	4CaO.B ₂ O ₃ .AsO ₅ .4H ₂ O	11.69	Emet



Şekil 2.2 Borun Türkiye'deki dağılımı [6]

Türkiye'de devlete ait olan Eti Holding A.Ş. aracılığı ile bor madenleri, Burhaniye'den Savaştepe'ye, Susurluk'tan Dursunbey'e, Bigadiç'ten Sultançay'ına, Bursa Kestelek'ten Sındırğa'ya, Kütahya Emet'den Eskişehir Kırka'ya kadar 1 milyon 700 bin hektarlık bir bor maden rezervleri alanı kamulaştırılmış durumdadır. Bu alanlardaki bor rezervleri yaklaşık 2.5 milyar tonluk kapasiteyle dünyanın en zengin ülkesi Türkiye'dir. Türkiye bor madenlerinin ihracatının %50'sini ham madde halinde, %50'sini işlenmiş olarak satmaktadır [7].

Bir yer altı kaynağı, ulusal zenginlik olarak Bor'u anlayabilmek için bazı yalın gerçeklere bakmakta yarar vardır.

- Dünyanın en büyük Bor tuzu yatakları ülkemizde bulunmaktadır.
- Dünya tüketiminin %75'ini Eti Bor (Eti Holding) ve Rio Tinto'nun ABD'de kurulu Borax Ltd'i karşılamaktadır.
- Ülkemizdeki yataklar dünyanın gereksinimini bugünkü tüketim hızı ile 400 yıldan uzun bir süre karşılayabilecek düzeyde bulunmaktadır. Borax ise ancak 80 yıllık rezerve sahiptir.
- Ülkemizdeki yataklar hemen hemen bütün ekonomik Bor tuzu mineralleri açısından zengin, yataklar sığda ve açık ocak işletmesine elverişli, ulaşımı kolay yerlerde bulunmaktadır.
- Dünya pazarının büyük bölümüne taşıma kolaylığı da ülkemizden yanadır.
- Güney Amerika'daki rakip yataklar küçük, 4000 m'lerden yüksektedir, zor ulaşılabilir yerlerde, yılın uzun bir döneminde olumsuz iklim koşullarından ötürü çalıştırılmıyordur.

- Boraxın yatağı ise açık işletme ile işleniyor, ama ocak derinliği 750 m'ye ulaşmış, bu yüzden sayısız güçlükler yaşanmaktadır [7].

2.3.2 Borun Dünya'daki Durumu

Dünya bor rezervi, genellikle üç bölgede toplanmaktadır [8]:

- Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri
- Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü
- Güney Amerika And Dağları Kuşağı

Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yüksek olan bölgelerde bulunmaktadır. Dünyanın en önemli bor yataklarına sahip ülkeleri Türkiye, ABD ve Rusya'dır. Çizelge 2.4'te de belirtildiği gibi, Dünya toplam bor rezervi yaklaşık 1.2 milyar ton olup; bu rezervin %72.2'si Türkiye'de (851 milyon ton B_2O_3), %8.5'i Rusya'da ve %6.8'i ABD'de bulunmaktadır.

Çizelge 2.4 Dünya bor rezervi dağılımı [8]

Ülke	Görünür Rezervler	Muhtemel Mümkün Rezervler	Toplam Rezervler	Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)	Yaşam Süresi (Yıl)
Türkiye	227	624	851	72.2	389
Rusya	40	60	100	8.5	69
ABD	40	40	80	6.8	55
Şili	8	33	41	3.5	28
Çin	27	9	36	3.1	25
Kazakistan	14	1	15	1.3	10
Peru	4	18	22	1.9	15
Bolivya	4	15	19	1.6	13
Arjantin	2	7	9	0.8	6
Sırbistan	3	0	3	0.3	-
Toplam	369	807	1176	100	610

Türkiye'den sonra, dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'nde bulunmaktadır. Yine aynı bölgede Searles Gölü'nde önemli borat yatakları mevcuttur. Amerika'nın bor rezervi, B_2O_3 bazında 40 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 80 milyon ton'dur. ABD'nin önemli bor mineralleri tinkal, kernit ve bor içeren tuzlu sulardır. Rusya'nın toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında yaklaşık 100 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Rusya'nın bor minerallerinin tamamına yakını Japon Denizi yakınında, Primorsk'taki Dalnegorsk bor yataklarından üretilmekte ve hemen madenin yanında bulunan zenginleştirme tesisinde işlenmektedir. Kazakistan'da, Kuzey Hazar Denizindeki Inder Bölgesinde, 50 m derinlikte; %20 B_2O_3 içerikli 7 milyon ton bor rezervi mevcuttur. En önemli mineraller; szaybelit ve borasit'tir. Ayrıca, yazları kuru olan Inder gölünde de Ülkesit, İnyoit, Hidroborasit, Kolemanit, Pandemit, Askarit ve İnderit gibi bor rezervleri bulunmaktadır. Çin'de bor üretimi yapılan yerler; Liaoning, Jilin, Qinghe ve Xizang'tadır. Çin'in bor rezervi 36 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Rezervin %59'unu ortalama %8.4 B_2O_3 tenörlü bor ve magnezyumlu yataklar oluşturmakta ve bu yataklar Yingkou ve Liaoning bölgelerinde bulunmaktadır. Rezervlerin %29'u ise Da Qaidam ve Qinghai bölgesindeki tuz gölünde olup %2-6 B_2O_3 içeriklidir [8].

2.4 Önemli Bor Mineral Çeşitleri

Çizelge 2.5 Kristal suyu içeren boratlar [1]

Kernit (Razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferrit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyonit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit (Pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.6 Bileşik boratlar [1]

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
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	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	MnBO_3H
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_2^{2+}((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	$\text{Mn}_3^{2+}(\text{OH})(\text{B}(\text{OH})_4(\text{PO}_4))$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	Ca_2BAs
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.7 Borik asit [1]

Sassolit (Doğal Borik asit)	$\text{B}(\text{OH})_3$
------------------------------------	-------------------------

Çizelge 2.8 Susuz boratlar [1]

Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	CaSnB_2O_6
Rodozoit	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
Ludvigit	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{2+}\text{BO}_5$
Paygeit	$\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$
Pinakiolit	$\text{Mg}_3\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{B}_2\text{O}_{10}$

Çizelge 2.9 Borofluoritler [1]

Avagadrit	(K, Cs) BF ₄
Ferruksit	NaBF ₄

Çizelge 2.10 Borosilikat mineralleri [1]

Akzinit grubu	(Ca, Mn, Fe, Mg) 3Al ₂ BSi ₄ O ₁₅ (OH)
Bakerit	Ca ₄ B ₄ (BO ₄) (SiO ₄) ₃ (OH) 3H ₂ O
Kapelenit	(Ba, Ca, Ce, Na) ₃ (V, Ce, La) ₆ (BO ₃) ₆ Si ₃ O ₉
Karyoserit	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈
Datolit	CaBSiO ₄ OH
Dumortiyerit	Al ₇ O ₃ (BO ₃) (SiO ₄) ₃
Grandidiyerit	(Mg, Fe) Al ₃ BSiO ₉
Homilit	(Ca, Fe) 3B ₂ Si ₂ O ₁₀
Hovlit	Ca ₂ B ₅ SiO ₉ (OH) ₅
Hyalotekit	(Pb, Ca, Ba) ₄ BSi ₆ O ₁₇ (OH, F)
Kornerupin	Mg ₃ Al ₆ (Sr, Al, B) 5O ₂₁ (OH)
Manondonit	LiAl ₄ (AlBSi ₂ O ₁₀) (OH) ₈
Melanoserit	Ce ₄ CaBSiO ₁₂ (OH)
Safirin	Mg ₃ , 5Al ₉ Si, 5O ₂
Searlesit	NaBSi ₂ O ₆ H ₂ O
Serendibit	Ca ₄ (Mg, Fe, Al) ₆ (Al, Fe) ₉ (Si, Al) ₆ 3O ₄

Çizelge 2.11 Turmalin grubu mineraller [1]

Tritom	(Ce, La, YTh) ₅ (Si, B) ₃ (O, OH, F) ₁₃
İdokr (Vezüvyanit)	Ca ₁₀ Mg ₂ Al ₄ (Si ₄) ₅ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₄

2.5 Ticari Bor Mineralleri ve Özellikleri

2.5.1 Hovlit



Şekil 2.3 Hovlit [9]

Çizelge 2.12 Hovlitin özellikleri [9]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
Kimyasal Bileşimi	%28.66 CaO, %44.48 B_2O_3 , %11.51 H_2O , %15.35 SiO_2
Rengi	Renksiz, beyaz
Yoğunluğu	2.58
Molekül Ağırlığı	391.32 g/mol
Parlaklık	Beyaz
Eksensel oran	a:b:c = 1.3697:1:0.9217
Hücre Boyutları	a = 12.78, b = 9.33, c = 8.6, Z = 4; $\beta = 104.83^\circ$ V = 991.28
Kristal Sistem	Monoklinik- Prizmatik

2.5.2 İnyoit



Şekil 2.4 İnyoit [10]

Çizelge 2.13 İnyoitin özellikleri [10]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{10} \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
Kimyasal Bileşimi	%20.20 CaO , %37.62 B ₂ O ₃ , %42.18 H ₂ O
Rengi	Beyaz, pembemsi beyaz
Yoğunluğu	1.87
Molekül Ağırlığı	277,6 g/mol
Parlaklık	Camsı
Eksensel oran	a:b:c =0.8814:1:0.6969
Hücre Boyutları	a = 10.63, b = 12.06, c = 8.405, Z = 4; $\beta = 114^\circ$ V = 984.35
Kristal Sistem	Monoklinik- Prizmatik

2.5.3 Boraks (Tinkal)



Şekil 2.5 Boraks [1]

Çizelge 2.14 Boraksın özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Kristal Biçimi	Kısa prizmatik kristalli, bazen levhamsı
İkizlenme	{100} yüzeyinde nadiren
Sertlik	2-2.5 Mohs
Özgül Ağırlık	1.715 gr/cm ³
Dizininim	{100} mükemmel
Renk ve Şeffaflık	Renksiz; beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi; şeffaf-yarışeffaf
Çizgi Rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı bazen toprağimsi
%B₂O₃ içeriği	%36.6
Ayrırcı Özellikleri	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünebilirliği
Bulunuşu	Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla Tinkalkonit'e dönüşebilir. Kille ara katkılı Tinkalkonit ve Üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Boraks, evaporitik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşur.

2.5.4 Kernit (Rasorit)



Şekil 2.6 Kernit [1]

Çizelge 2.15 Kernitin özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Görünüm	Kristaller (100) boyunca hafif uzun (010) doğrultusunda keskin çizgilidir. Bazen kama yüzlerin tekrarlarından ötürü yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca dilinebilen kitleler tsel yapılar gösterirler. Masif olabilir.
İkizlenme	{100} yüzeyinde nadiren
Kimyasal Bileşimi	%22.66 Na_2O , %51.02 B_2O_3 , %26.32 H_2O
Sertlik	3 Mohs
Özgül Ağırlık	1.95 gr/cm^3
Özellikler	Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnabahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Tinkalkonit'e dönüşür.
Bulunuşu	Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'e ulaşır.

2.5.5 Üleksit



Şekil 2.7 Üleksit [1]

Çizelge 2.16 Üleksitin özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kristal Biçimi	Genellikle iğnemsli kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınsal, pamuk yumağı şekilli.
Kristal Bileşimi	%7.65 Na_2O , %18.85 CaO , %42.95 B_2O_3 , %35.55 H_2O
Renk ve Şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi; şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrıcı Özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi
Ayrışması	Ayrışarak jips ve Kolemanit'e dönüşür.
Bulunuşu	Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümsergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyoit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır.

2.5.6 Kolemanit



Şekil 2.8 Kolemanit [1]

Çizelge 2.17 Kolemanitin özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kimyasal Bileşimi	%27.28 CaO, %50.81 B_2O_3 , %21.91 H_2O
Sertlik	4.5 Mohs
Özgül Ağırlık	2.42 gr/cm^3
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf-yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı
Bulunuşu	Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Buralardaki kolemanitlerde izlenen görünümler; ışınal dokulu yumrular (nodül), masif taneli saçılmış kristaller yıldızsal, nodüllerin etrafında lifsel tabakalar, kil ara katkılı tabakalar bazen breşler halinde, boşluklarda (jeodik), yassı öz biçimli kristal halindedir.

2.5.7 Pandermit (Priseit)



Şekil 2.9 Pandermit [1]

Çizelge 2.18 Pandermitin özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Kimyasal Bileşimi	%32.11 CaO, %49.84 B_2O_3 , %18.05 H_2O
Özgül Ağırlık	2.42 gr/cm^3
Renk ve Şeffaflık	Beyaz
Parlaklık	Toprağımsı
Ayırıcı Özellikleri	Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erir, suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür.
Bulunuşu	Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye'de Bigadiç- Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandermit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka'da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kitleler halindedir.

2.5.8 Probertit



Şekil 2.10 Probertit [11]

Çizelge 2.19 Probertitin özellikleri [12]

Kimyasal Formülü	$\text{NaCaB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$
Kimyasal Bileşimi	%8.82 Na_2O , %15.97 CaO , %49.56 B_2O_3 , %25.65 H_2O
Rengi	Renksiz
Yoğunluğu	2.14
Molekül Ağırlığı	351.19 g/mol
Parlaklık	Camsı
Eksensel oran	$a = 13.43$, $b = 12.57$, $c = 6.589$, $Z = 4$; $\beta = 100.3^\circ$, $V = 1,094.40$
Hücre Boyutları	$a = 6.617$, $b = 8.323$, $c = 6.494$, $Z = 1$; $\alpha = 90.55^\circ$, $\beta = 102.28^\circ$, $\gamma = 87.2^\circ$, $V = 349.03$
Kristal Sistem	Monoklinik- Prizmatik

2.5.9 Meyerhofferrit



Şekil 2.11 Meyerhofferrit [13]

Çizelge 2.20 Meyerhofferritin özellikleri [13]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{10}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Kimyasal Bileşimi	%25.08 CaO, %46.71 B_2O_3 , %28.20 H_2O
Rengi	Renksiz, beyaz
Yoğunluğu	2.13
Molekül Ağırlığı	447.12 g/mol
Parlaklık	Camsı, ipeksi
Eksensel oran	a:b:c =0.795:1:0.7802
Hücre Boyutları	a = 6.617, b = 8.323, c = 6.494, Z = 1; $\alpha = 90.55^\circ$, $\beta = 102.28^\circ$, $\gamma = 87.2^\circ$, V = 349.03
Kristal Sistem	Triklinik-Pinakoidal

2.5.10 Hidroborasit



Şekil 2.12 Hidroborasit [14]

Çizelge 2.21 Hidroborasitin özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Renk ve Şeffaflık	Saf renksiz-beyaz saydam
Parlaklık	Cam, telsel kitlelerde ipek
Kimyasal Bileşimi	%13.57 CaO, %75 MgO, %50.53 B_2O_3 , %26.15 H_2O
Ayırıcı Özellikleri	Üfleç alevinde erir ve saydam cam verir. Kapalı tüpte asit karakterli su verir. Asitlerde kolayca erir. Soğuk suda hemen hemen çözünmez. Kaynar suda kısmen çözünür.
Bulunuşu	Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir.

2.5.11 Boraks Pentahidrat



Şekil 2.13 Boraks pentahidrat [15]

Çizelge 2.22 Boraks pentahidratın özellikleri [1]

Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu	1.880 g/cm ³
Aşındırıcılığı	Yüksek
Bulunuşu	Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat 50°C'de ısıtıldığında boraks pentahidratı vermektedir. Boraks pentahidrat 160-170°C'de boraks dihidrata, 190-299°C'de boraks monohidrata ve 400-500°C'de ise susuz boraksa dönüşür

2.6 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [1]. Çizelge 2.23'te bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir (Arslan ve Sarı, 2005).

Çizelge 2.23 Bor minerallerinin kullanım alanları ve yerleri (Arslan ve Sarı, 2005)

KULLANIM ALANI	KULLANIM YERLERİ
Askeri ve Zırhlı Araçlar	Zırh Plakalar, Ateşli Silah Namluları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro Chipler, LCD Ekranları, CD-Sürücüleri, Bilgisayar Ağlarında, Isıya dayanıklı fiber optik kablolar vb.
Enerji Sektörü	Güneş Enerjisinin Depolanması ve Güneş Pillerinde Koruyucu olarak vb.
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte Ediciler, Antiseptikler, Diş Macunları, Lens Solüsyonları, Kolonya, Parfüm, Şampuan vb.
İletişim Araçlarında	Cep Telefonları, Modemler, Televizyonlar vb.
Kimya ve Makine Sanayi	Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Tekstil Boyaları, Yapıştırıcılar, Soğutucu Kimyasallar, Korozyon Önleyiciler, Mürekkep, Pasta ve Cilalar, Kibrit, Kireçlenme Önleyicileri, Dezenfektan Sıvılar, Sabun, Toz Deterjanlar, Manyetik Cihazlar, Zımpara ve Aşındırıcılar, Manyetik Cihazlar vb.
Metalürji	Kaplama Sanayinde Elektrolit Olarak, Paslanmaz ve Alaşımli Çelik, Kaynak Elektrotları, Lehimleme, Zımpara ve Aşındırıcılar vb.
Nükleer Sanayi	Reaktör Aksamları, Reaktör Kontrol Çubukları, Nükleer Kazalarda Güvenlik Amaçlı ve Nükleer Atık Depolayıcı vb.
Tekstil Sektörü	Isıya Dayanıklı Kumaşlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, İzolasyon Malzemeleri, Tekstil Boyaları Deri Renklendiricileri vb.
Uzay ve Havacılık Sanayi	Uydular, Uçaklar, Helikopterler vb.

Bazı önemli bor minerallerinin kullanım alanları Çizelge 2.24'te verilmiştir. Gıda hariç pek çok endüstride kullanılmaktadır.

Çizelge 2.24 Bor ürünleri ve kullanım alanları (Arslan ve Sarı, 2005)

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf ve Kristal Bor	Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza, Bakır ve Alaşımlarında Gaz Giderici
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri
Bor Flamentleri	Havacılık ve Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri	Elektronik Parçalar, Fiber Optikler
Bor Karbid	Endüstriyel Yataklar, Çok Yüksek Sıcaklıklarda Korozyon ve Oksitlenme Direnci Gerektiren Ekipmanlar
Bor Karbür	Askeri araçlarda Zırh Plakaları, Uzay Mekiklerinde Dış Yüzey Koruyucu, Aşındırıcılar, Yüzey Parlaticılar
Borik Asit	Antiseptikler, Göz Damlaları, Yangın Geciktirici, Fotoğrafçılık, Tekstil, Dericilik, Gübre, Nikel Kaplama, Cam, Cam Elyafi
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar
Kalsiyum Bor Cevheri	Tekstil Kalite Cam Elyafi, Bor Alaşımları, Cüruf Yapıcı
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübreler
Sodyum Bor Cevheri	Yalıtım Cam Elyafi, Borosilikat Cam
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kâğıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, Deterjan, Zirai İlaçlama, Fotoğrafçılık, Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktirici, Gübre
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil
Sodyum Tetraborat(Boraks)	Lehim ve Kaynak İşlemlerinde, Metal Yüzeylerinin Temizlenmesi, Sırlama,
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafi, Metalurjik Cüruf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Trimetil Boraks	Kaplama Solüsyonları

İnşaat sektöründe, ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Döküm çepelerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak bor karbür ve bor nitrür, kullanılan önemli bileşiklerdendir.

Yakıt olarak, sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ^{10}B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini artırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.

Sağlık sektöründe, beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

Otomotiv sektöründe, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla araçlarda kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir.

Tarım endüstrisinde, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda kullanılmaktadır

Atık temizlemede, sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır [1].

Seramik sanayiinde, emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20 oranına kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si B_2O_3 olup, sulu boraks daha yoğun olarak tercih edilmektedir. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüşün emaye ile kaplanması, onun paslanmasını önler, aside karşı dayanıklılığını artırır ve görünüşüne güzellik katar. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [8].

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayiidir [1].

2.7 Borun Çevresel Etkisi

İnsanlar tarafından, başta sebzeler olmak üzere gıda maddeleri yoluyla günde 10-20 mg bor vücuda alınabilmektedir. Bu şekilde alınan bor, vücutta birikmeden kısa sürede üre ile birlikte atılmaktadır. Çok yüksek dozda alınması merkezi sinir sistemini etkileyerek bulantı, kramp, sara ve koma belirtilerine yol açmaktadır. Araştırmacılar tarafından öldürücü doz olarak 5-45 gr arasında değişen değerler verilmekte, içme suyundaki bor konsantrasyonunun 20-30 mg/lt olması önerilmektedir.

Bor'un hayvanlar için öldürücü dozu hayvanın türü ve ağırlığına göre değişebilmekle birlikte 2500 mg/lt bor bulunması büyümeyi engellediğinden zararlı kabul edilmektedir.

Borun asıl önemi tarım alanında ortaya çıkmaktadır. Bitkiler gelişmelerinin çeşitli dönemlerinde kökleri vasıtasıyla topraktan bor almak zorundadırlar. Toprakta 0.5 ppm bor bulunması yeterli olmaktadır. Bor noksanlığı halinde bitkinin azot absorpsiyonu azaldığından, gelişmekte olan genç kısımlarda sararma, zamk akıtma ve ürün miktarında azalmalar meydana gelmektedir. Bor fazlalığı etkisi ise bitkide sararmalar kahverengi lekeler ile dökülmeler meydana gelmekte ve bitki kurumaktadır [16].

3. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bir maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel/kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemler topluluğuna “Termal Analiz Yöntemleri” denir. Bu yöntemler polimer, killer, mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Pişkin, 2009). Çizelge 3.1’de termal analiz yöntemleri verilmektedir.

Çizelge 3.1 Termal analiz yöntemleri (Şimşek, 2008)

Ölçülen Özellik	Yöntem	Kısa Gösterimi
Kütle	Termogravimetri	TG
	Derivatif Termogravimetri	DTG
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC
Boyut	Termodilatometri	
Mekanik Özellikler	Termomekanometri	TMA
	Dinamik Mekanik Analiz	DMA
Optik Özellikler	Termooptometri veya Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	
Akustik Özellikler	Termosonometri veya Termoakustimetri	TS
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi	ETA
Tanecik Yayılım	Termopartikül Analiz	TPA

Termogravimetrik (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri, uzaklaşan su, karbondioksit, kükürtdioksit vs. miktarını, bozunma sıcaklığını, ısıl bozunma ve yeniden oluşma reaksiyonlarının nitelik ve mekanizmasını

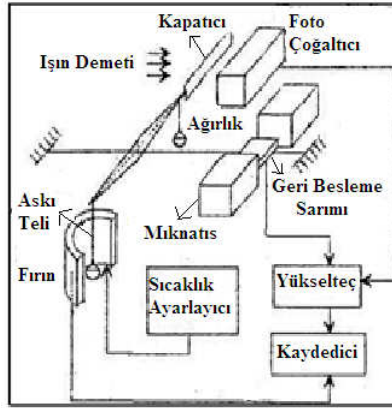
belirlemek için kullanılır. Son yıllarda termogravimetrik (TG) metodlar, çeşitli katı hal bozunma reaksiyonlarının kinetiklerinde kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz, kontrollü bir sıcaklık programında sıcaklığa maruz bırakılan numunenin kütlesindeki değişimin sıcaklık ya da zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü dinamik bir yöntemdir (Eymir 2003).

Bir termal analiz yönteminde, fiziksel bir özellik ölçülmeli, ölçüm sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmeli ve analiz kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir. Tam bir termal analiz sisteminde maddenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu parametreler ise kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerinin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolünde kullanılabilir. İncelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan bir maddenin kontrollü ısıtılması sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklar dikkate alınarak çeşitli termal analiz yöntemleri geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan termal analiz yöntemleri, TG, DTA ve DSC'dir. Bu üç yöntem numune hakkında fiziksel bilgiden çok kimyasal bilgi vermektedir (Yorulmaz, 2005).

3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri yöntemi, incelenen maddenin kütlesinin, sıcaklıkla değişiminin, dinamik olarak ölçülmesine dayanır. Bu amaçla kullanılan bir alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın ve uygun bir elektronik mikro terazi gibi kısımlardan oluşur (Şimşek, 2008).

Genellikle termogravimetri cihazlarında kütle ölçümünde kullanılan otomatik tartım mekanizmasında bir fotoselden yararlanır. Bunlar optik sensörlü termogravimetri cihazlarıdır. Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması verilmiştir (Şekil 3.1) (Yorulmaz, 2005).



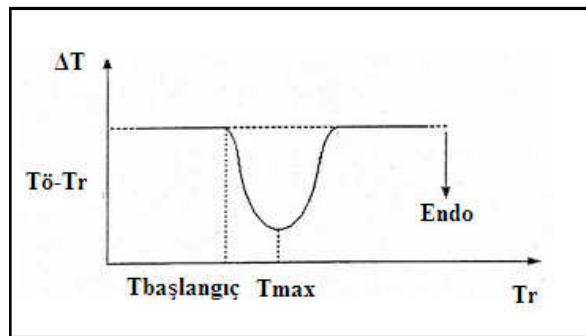
Şekil 3.1 Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması (Yorulmaz, 2005)

TGA, termal bozunma reaksiyonlarında; absorpsiyon, adsorpsiyon, desorpsiyon gibi kütle değişimleri ile sonuçlanan kimyasal reaksiyonlarda; numune saflığını belirlemede ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanılmaktadır (Pişkin, 2009).

3.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Kontrollü bir atmosfer altında bir numune ısıtıldığında ya da soğutulduğunda numune ve referans madde arasında (termal açıdan inert) oluşan sıcaklık farkını ölçen bir tekniktir.

DTA, termoanalitik bir yöntemdir. DTA aparatları termokupl içeren bir numune taşıyıcı, numune kapları, seramik veya metalik bir blok, fırın, sıcaklık programlayıcısı ve kayıt sisteminden oluşur [15]. Şekil 3.2’de tipik bir DTA eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Karakteristik DTA eğrisi (Şimşek, 2008)

Sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir [17].

DTA eğrilerinin kullanımı, ilaç ve gıda endüstrisinde yaygın olmakla beraber, çimento endüstrisinde, maden araştırmalarında, çevresel çalışmalarda ve arkeoloji alanında da büyük yer tutmaktadır [18].

3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olan DSC, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır (Yorulmaz, 2005). DSC kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan örnek ve referans maddelerin, ısı akışları arasındaki farkın, örnek maddenin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntemdir (Büker, 2006).

DSC yönteminde, örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişim olması halinde, örneğe veya referansa bir elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir.

DSC yöntemi; önemli geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, kristalizasyon derecesi ve kristal fazın füzyon ısısının bulunmasında, kristal kinetik çalışmasında, ısı oluşumunun ve ısı kapasitesinin belirlenmesinde ve numune saflığını belirlemede kullanılmaktadır (Pişkin, 2009).

4.KİNETİK ANALİZLER

4.1 Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

Katı maddelerinin termal değişmeye uğraması; ısı transferi, kütle transferi, adsorpsiyon, desorpsiyon, fiziksel veya kimyasal dönüşüm gibi birden fazla sayıda termodinamik olayı içermesi sebebi ile ısıtma hızı, fırın atmosferi, sistemindeki örnek miktarı, parçacık boyutu, termal iletkenlik gibi işlevsel parametrelerden etkilenmektedir. Belirtilen faktörler nedeniyle katı madde değişimini fiziksel veya kimyasal bir olay için ifade eden genel bir eşitlik tanımlamak ve olay mekanizmasını aydınlatmak oldukça zordur. Bu durum için, homojen reaksiyonların bilinen kinetik yaklaşımlardan yararlanır (Çılgı, 2004).

Sıvı, çözelti veya gaz gibi homojen fazda oluşan



Genel denklemi ile tanımlanan bir reaksiyon için hız ifadesi

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot (a - x)^n \quad (4.2)$$

bağıntısı ile tanımlanır.

Bağıntıda yer alan k ; reaksiyon hız sabitini, n ; reaksiyon derecesini, a ; tepkimeye giren maddenin başlangıç konsantrasyonunu, x ise seçilen t zamanında reaksiyona giren reaktif konsantrasyonunu göstermektedir.

Benzer yaklaşım ile katı madde termal tepkimesi için hız ifadesi

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.3)$$

bağıntısı yazılabilir.

Bağıntıda yer alan α ; dönüşüm kütle kesri olup, w_i ; olay başlangıcında, w_t ; olayın t anında, w_s ise olay sonundaki örnek madde kütlesi olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\alpha = \frac{w_i - w_t}{w_i - w_s} \quad (4.4)$$

Sıcaklığın fonksiyonu olan termal tepkime hız sabiti k , (4.5)'deki Arrhenius eşitliği ile

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (4.5)$$

Bağıntıda yer alan k_0 ; frekans faktörü, E ; tepkimeyi başlatacak aktivasyon enerjisi, T ; mutlak sıcaklık, R ; gaz sabitidir.

Sıcaklıktan bağımsız olan $f(\alpha)$ ise (4.6) ile tanımlanır.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.6)$$

(4.5) ve (4.6) eşitlikleri (4.3) de yerine konulması ile aşağıdaki (4.7) nolu eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4.7)$$

Termal analiz yapılan örnekte lineer sıcaklık artışı sağlamak için programlanan ısıtma hızı;

$$\beta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.8)$$

(4.8) eşitliğinin düzenlenmesi ile elde edilen $\partial t = [\partial T/\beta]$ eşitliği (4.7)'de yerine yazılması sonucu,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot \beta = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4.9)$$

(4.9) temel bağıntısı elde edilir.

Elde edilen (4.9) nolu temel bağıntıdan çıkılarak kinetik parametrelerin belirlenmesinde pek çok yöntem geliştirilmiştir (Çılgı, 2004).

4.1.1 Ozawa yöntemi

Killerin, polimerlerin, karışım halinde bulunan katıların termal bozunma kinetik parametrelerinin belirlenmesinde tercih edilen bu yöntem oldukça pratiktir (Çılgı, 2004).

Ozawa yönteminin genel denklemi (4.10)'da verilmiştir (Tonbul ve Yurdakoç, 2001).

$$\log \beta = \log(k_0 E/R) - 2.315 - 0.4567(E/RT) - \log g(\alpha) \quad (4.10)$$

Termal dönüşüm tepkimesi için farklı β ısıtma hızlarında termogram eğrileri alınır. Farklı β ısıtma hızında aynı α dönüşüm kesrinin gerçekleştiği tepkime sıcaklığı T belirlenir. Belirlenen veriler esas alınarak $1/T$ değişimine karşı $\log \beta$ değişim değerleri grafiği hazırlanır (Çılgı, 2004).

Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E) hesaplanır (Tonbul ve Yurdakoç, 2001).

$$\text{Eğim} = -0.4567(E/R) \quad (4.11)$$

4.1.2 Coats-Redfern yöntemi

İnorganik materyaller başta olmak üzere farklı katı karışımları, kömür-pirit mineralleri gibi katıların termal parçalanma reaksiyonlarının aydınlatılmasında kullanılan bu yöntem Ozawa yöntemine oldukça benzemektedir (Çılgı, 2004).

Bu metotta, katı bir maddenin bozunma reaksiyonu katı maddenin termal bozunması olarak tanımlanabilir. Reaksiyonun bu tipi aşağıdaki gibi gösterilebilir (Sevim vd., 2006).



Katı maddenin bozulma hızı, $A_{\text{katı}}$ denklemdeki gibi ifade edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (4.13)$$

Burada α dönüşüm kesri, t zaman, k hız sabiti ve n reaksiyon mertebesidir. Isıtma hızı $\beta = dT / dt$, ve hız sabiti $k = k_0 \exp(-E/RT)$ yerine konarak eşitlik tekrar yazılırsa,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} (1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.14)$$

burada k_0 ; frekans faktörü, T ; mutlak sıcaklık, E ; aktivasyon enerjisi ve R ; gaz sabitidir. (4.14)'de dönüşüm kesri için $0 \rightarrow \alpha$ arasında ve sıcaklık için $T_0 \rightarrow T$ sınır şartlarında integral alınır aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (4.15)$$

Eşitliğin sağ tarafı tam integral değildir, fakat aşağıdaki eşitlik, eşitliğin sağ tarafı bir asimtotik seriye açılarak elde edilir ve daha yüksek terimleri dikkate alınmaz.

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_0 R}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad n \neq 1 \quad (4.16)$$

Burada $k_0 R/\beta E$, ısıtma hızının ve herhangi bir tanımlı n 'nin değeri için sabittir. $2RT/E \ll 1$ kabul edilirse, (4.16) eşitliği aşağıdaki gibi kısalır,

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_0 R}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad n \neq 1 \quad (4.17)$$

$n=1$ için, (4.14) eşitliğinden aşağıdaki denklem aynı kabulde elde edilir:

$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \frac{k_0 R}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad n = 1 \quad (4.18)$$

Aşağıdaki fonksiyonlar tanımlanırsa,

$$f(\alpha) = \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)} \quad n \neq 1 \quad (4.19)$$

$$f(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad n = 1 \quad (4.20)$$

Genel eşitlik (4.21)'de verilmiştir (Sevim vd., 2006).

$$\ln \frac{f(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{k_0 R}{\beta E} \right) - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (4.21)$$

Coats Redfern yöntemine göre β ısıtma hızı için termal dönüşüm tepkimesi termogramı alınır, α dönüşüm kesirlerinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklıkları belirlenir. Termal dönüşüm tepkime mertebesi 1 (4.20) ve 1'den farklı değerleri (4.19) için $1/T$ değişimine karşı ilgili logaritmik bağıntı sol taraf terim değerleri hesaplanır ve değişim grafikleri hazırlanır. Regresyon analiz sonuçları kullanılarak en uygun tepkime mertebesi belirlenir. Belirlenen tepkime mertebesi için elde edilen doğru denkleminde eğim $-E/R$ 'ye eşitlenerek aktivasyon enerjisi hesaplanır (Çılgı, 2004).

Doğru denklemindeki kesim noktası ise $\ln\left(\frac{k_0R}{\beta E}\right)$ 'ye eşitlenir ve frekans faktörü hesaplanır (Sevim vd., 2006).

4.2 Termal Analizlerin Kinetik Uygulamaları

TGA verileri için kinetik hesaplamalar kütle(%) – sıcaklık(K) eğrisine uygulanır. TGA cihazı ile kinetik parametrelerin hesaplanması için farklı ısınma hızları ile aynı cihazdan elde edilen en az üç farklı ölçüm eğrisinin belirlenmesi gerekmektedir (Ünlü, 2007).

Hesaplamalar sonucu elde edilen reaksiyon derecesi n, aktivasyon enerjisi E ve ısınma ile oluşan entalpi değişimi ΔH değerleri gibi kinetik parametreler termal analizi yapılan maddenin yapısı hakkında bilgi vermektedir.

Termal analiz ise bir karakterizasyon yöntemi değildir. Karakterizasyonu destekler ve yapıların termal özellikleri ve bozunma kinetiği verilerinin hesaplanmasına olanak sağlar (Ünlü, 2007).

5. KİNETİK İLE İLGİLİ YAPILMIŞ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sulu bor minerallerinin termal özellikleri ve dehidrasyon reaksiyonları uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Bu araştırmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, önemli bor bileşiklerinden olan Sodyum metaborat tetrahidratın kinetik parametreleri Coats-Redfern metodu yardımıyla hesaplanmıştır. Reaksiyonun 1.dereceden olduğu kabul edilerek E ve k_0 değerleri bulunmuştur (Kantürk vd., 2008).

Yapılan diğer bir çalışmada, Borik asidin termal bozunmasının kinetik parametreleri, TGA verileri kullanılarak Coats-Redfern ve Suzuki metotlarına bağlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan Borik asit, büyüklüğü 0.12-0.5 mm olacak şekilde Eti Bor A.Ş.'nin Bandırma'da bulunan fabrikasından elde edilmiştir. Bütün termal analiz çalışmaları, 25 ml/dak akıştaki azot atmosferi altında, 3°C/dak, 5°C/dak, 10°C/dak'lık ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Borik asit tozunun TGA analizi 20-600°C arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, Coats-Redfern metodunun her iki bölgeye ayrı ayrı uygulanabilmesinden dolayı Suzuki metoduna göre daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir (Sevim vd., 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada ise, Üleksitin termal bozunmasının kinetik parametrelerini TGA verileri yardımıyla Suzuki ve Coats-Redfern metotları kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan Üleksit, Eskişehir-Kırka bölgesinden elde edilmiştir. Kinetik çalışma için, Üleksitin 5 farklı partikül boyutu kullanılmıştır. TG için, sabit ısıtma hızı 10 °C/dk'da ve azot gazı akış hızı 0.83 mL/s olarak belirlenmiştir. Bu çalışma sonunda, prosesin birincil dereceli olduğu belirlenmiştir, aktivasyon enerjisinin ve frekans faktörünün partikül boyutunun azalması ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir (Tunç vd., 1997).

Yapılan diğer bir çalışmada ise, Tinkal ve Boraksın dehidrasyon kinetiğini incelemişlerdir. Çeşitli kinetik modeller kullanarak aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan Tinkal örnekleri Etibank, Kırka-Eskişehir'den elde edilmiştir. TG testleri 0.833 mL/s azot akışı ve 0.333 K/s sabit ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. DTA testleri de 0.833 mL/s azot akışı ve 0.083, 0.167, 0.333 ve 0.500 K/s ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda, Coats Redfern metodunda reaksiyon derecesi ve adımı eş zamanlı olarak belirlenebilirken, Kissinger, Doyle ve McCarty metodlarında ise reaksiyon derecesi hesaplanamamıştır (Ekmekyapar vd., 1997).

Yapılan diğer bir çalışmada ise, üleksitin kalsinasyon kinetiği TG verileri yardımıyla Coats-Redfern ve genetik algoritma metotları kullanarak incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan leksit, Eskişehir-Kırka çevresindeki maden yatağından elde edilmiştir. Termogravimetrik analizde mineralin dört farklı partikül boyutu kullanılmıştır. Bu partikül boyutları için ısıtma hızı 10°C/dk ve azot gazının akış hızı 30mL/s dir. Çalışma sonunda, düşük aktivasyon enerjili reaksiyonlar için Coats-Redfern metodunun uygulanamayacağını ispatlamışlardır (Okur ve Eymir, 2003).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Mineraller ve Cihazlar

6.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Mineraller

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen hovlit ve inyoit mineralleri kullanılmıştır. Bu mineraller görünür safsızlıklarından temizlendikten sonra öğütülerek ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş eleklerle 250 mesh altına eilenmiş ve analize hazır hale getirilmişlerdir.

6.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Enstrümantal Analiz Cihazları

6.1.2.1 X-Işını Difraktometre (XRD) Cihazı

Deneysel çalışmada kullanılan minerallerin kristal faz özellikleri ve minerolojik yapıları X-ışını difraksiyon tekniği ile belirlenmiştir. X-ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro marka X-ışını difraktometre cihazında analizler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numuneler iyice öğütülüp toz haline getirildikten sonra XRD cihazına yerleştirilerek analize hazır hale getirilmişlerdir.



Şekil 6.1 XRD cihazı

6.1.2.2 İndüktif Eşleşmiş Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Minerallerin kimyasal analizleri Optima 2100 DV marka ICP-OES spektrometre cihazı ile incelenmiştir.



Şekil 6.2 ICP-OES cihazı

6.1.2.3 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Minerallerin fonksiyonel grup özellikleri Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektrometresinde incelenmiştir. Minerallerin FT-IR spektrumları $450-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. Toz haline getirilmiş örnekler 1:100 oranında potasyum bromür (KBr) ile agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra karışım, hidrolik preste 5 dakika boyunca 10 ton basınç uygulanarak pellet haline getirilerek analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 6.3 FT-IR cihazı

6.1.2.4 Termal Analiz (DTA-TG) Cihazı

Örneklerin termal özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond marka DTA/TG cihazında belirlenmiştir. Analizler azot atmosferi altında 2, 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Analiz platin kroze içerisinde 30 °C-900 °C aralığında gerçekleşmiştir.



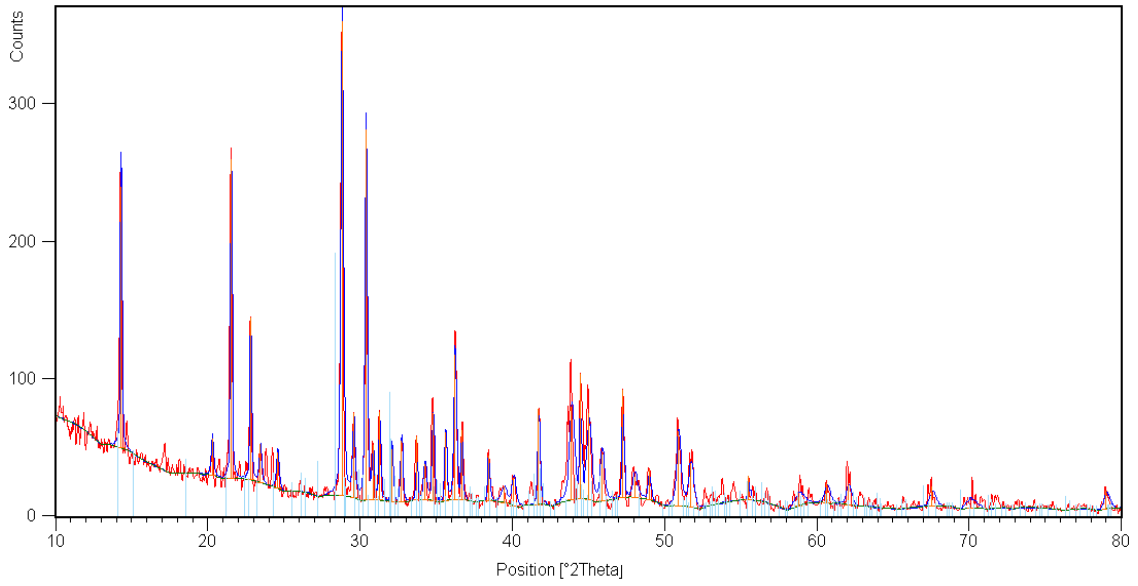
Şekil 6.4 DTA-TG cihazı

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hovlitin Karakterizasyonu

7.1.1 Hovlitin XRD diyagramı

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan minerallerden hovlitin kristalografik özellikleri oda sıcaklığında X-ışını analiziyle incelenmiştir. Şekil 7.1’de verilen difraksiyon diyagramına göre, %100’lük karakteristik pikinin yaklaşık olarak 28.81° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir. Monoklinik kristal sisteminde $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ molekül formülüne sahip hovlit in kristal parametreleri Çizelge 7.1’de verilmektedir.



Şekil 7.1 Hovlitin XRD diyagramı

Çizelge 7.1 Hovlitin kristal parametreleri

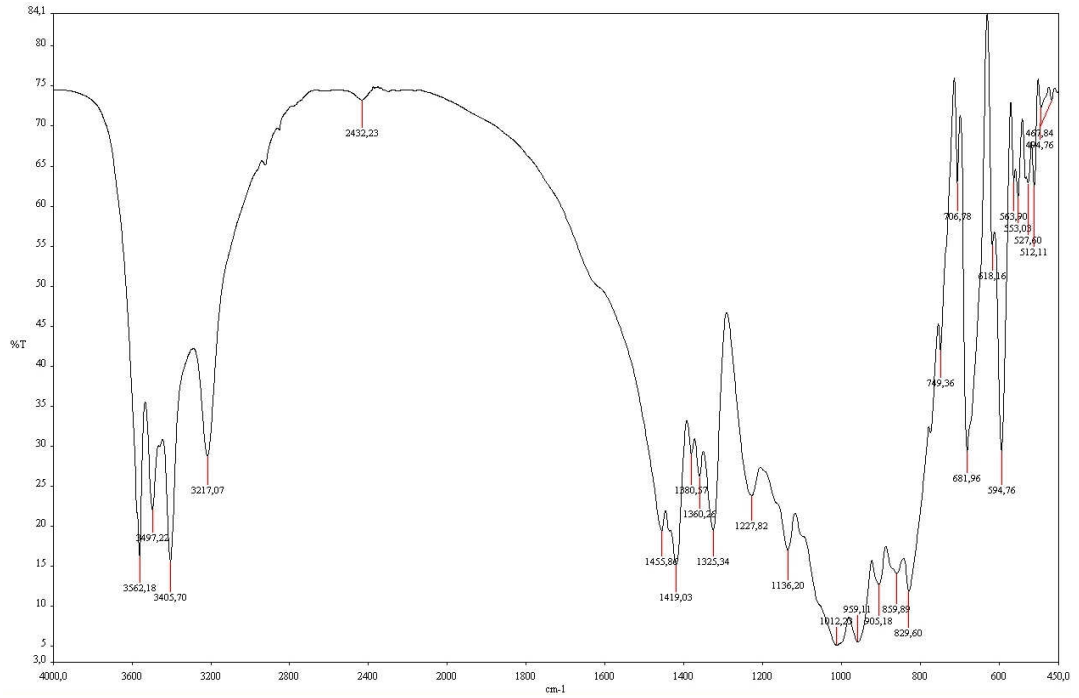
Referans Kodu	00-035-0630
Ampirik Formülü	B ₅ Ca ₂ H ₅ O ₁₄ Si
Kimyasal Formülü	Ca ₂ B ₅ SiO ₉ (OH) ₅
Kristal Sistemi	Monoklinik
Hücre Parametreleri	
a (Å)	12.8080
b (Å)	9.3510
c (Å)	8.6069
α (°)	90.0000
β (°)	104.8400
γ (°)	90.0000
Uzay Grubu	P21/c
Numarası	14

7.1.2 Hovlitin ICP-OES analiz sonuçları

Hovlitin kimyasal bileşimi ICP-OES tekniği kullanılarak incelenmiştir. ICP-OES analiz sonuçlarına göre, hovlitin B₂O₃ bileşimi %43.47, CaO bileşimi %28.61 ve SiO₂ bileşimi ise %16.13 olarak bulunmuştur.

7.1.3 Hovlitin FT-IR spektrumu

Hovlitin 4000 – 450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 7.2’de verilmektedir. FT-IR spektrumunda yer alan absorpsiyon band bölgeleri Çizelge 7.2’de verilmektedir.



Şekil 7.2 Hovlitin FT-IR spektrumu

Çizelge 7.2 Hovlitin FT-IR spektrumunda yer alan absorpsiyon band bölgeleri (Pişkin, 1983)

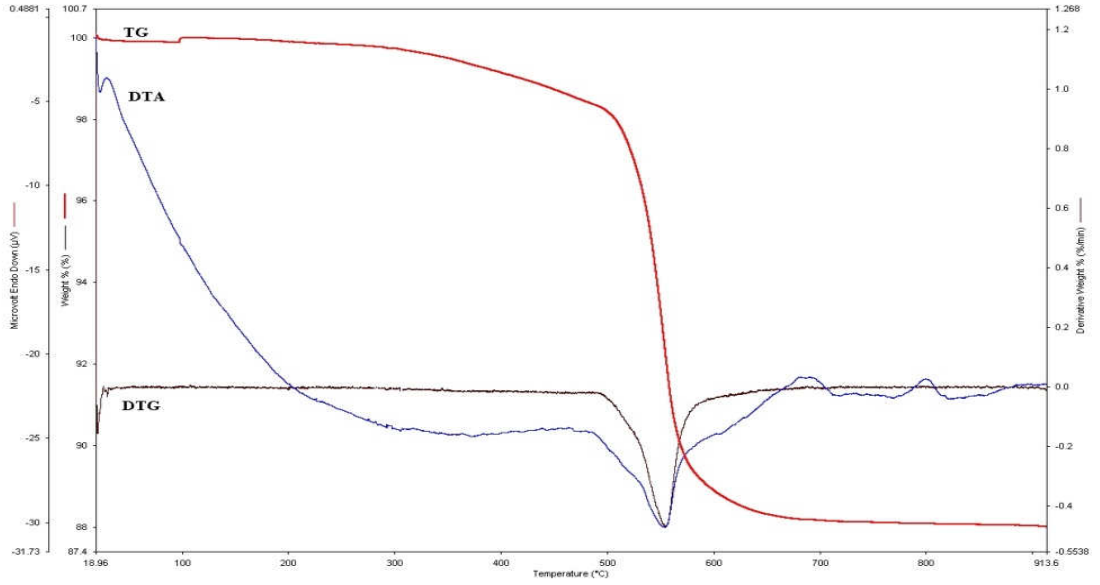
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Absorpsiyon Bant Bölgeleri
3562.18-3217.07	(OH ⁻¹) uzama ve serbest su bandı
1455.86 -1325.34	Üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
1227.82-1012.23	(OH ⁻¹) (düzlem içinde eğilme) bandı
959.11- 859.89	Dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
829.60-749.36	Üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandı
706.78-467.84	(OH ⁻¹) (düzlem dışı eğilme) ve dört dönümlü bor (simetrik uzama) bandı

7.1.4 Hovlitin DTA/TG grafiği

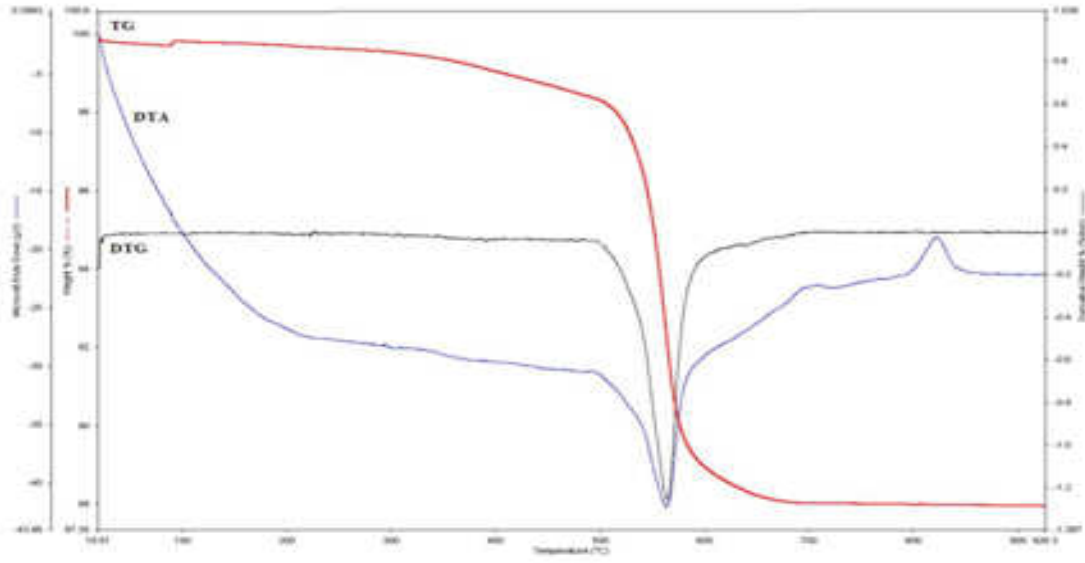
Hovlitin termal özellikleri azot atmosferi altında 2, 5, 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 30-900°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki TG/DTG/DTA eğrileri Şekil (7.3), (7.4), (7.5), (7.6) ve (7.7)'de verilmektedir. TG eğrisine göre, hovlitin ağırlık azalması iki kademedeki olduğu belirlenmiştir. İlk basamakta ağırlık azalması yavaş bir dehidrasyon reaksiyonu ile 84-515.17°C aralığında gerçekleşirken, ikinci aşamada ise

polianyonlar içinde bulunan $(OH)^-$ gruplarının ayrılmasına bağlı olarak $724^{\circ}C$ 'ye kadar devam etmektedir.

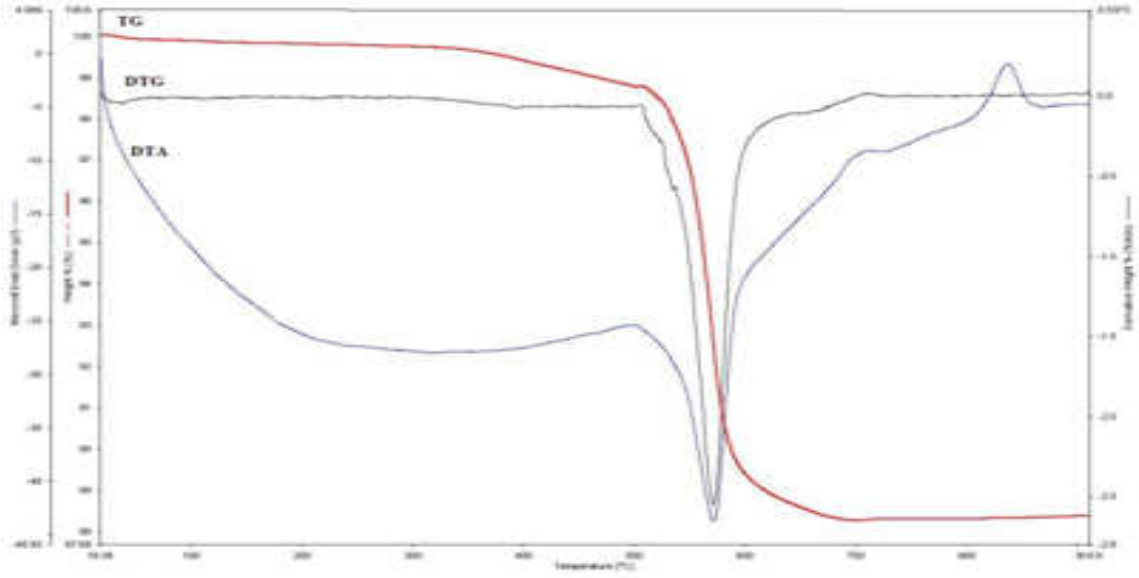
Ağırlık azalmalarına bağlı olarak oluşan su kayıpları, $2^{\circ}C/dak$ ısıtma hızı için sırasıyla %1.60 ve %10.14 olarak hesaplanmıştır. Diğer ısıtma hızlarına bağlı olarak oluşan kütle kayıpları Çizelge 7.3'de verilmektedir. DTA eğrisinden, su kayıplarına bağlı olarak oluşan iki endotermik pik oluşumu gözlenmektedir. 1. endotermik pik, $84-515^{\circ}C$ aralığında yavaş bir reaksiyonla oluştuğu için DTA eğrisinde keskin bir pik oluşumu görülmemiştir. Sonuç olarak, dehidrasyon reaksiyonlarının $724^{\circ}C$ 'de tamamlandığı belirlenmiştir. Buna ek olarak, DTA eğrisinden susuz hovlitin $785-880^{\circ}C$ sıcaklık aralığında kristallendiği gözlenmektedir.



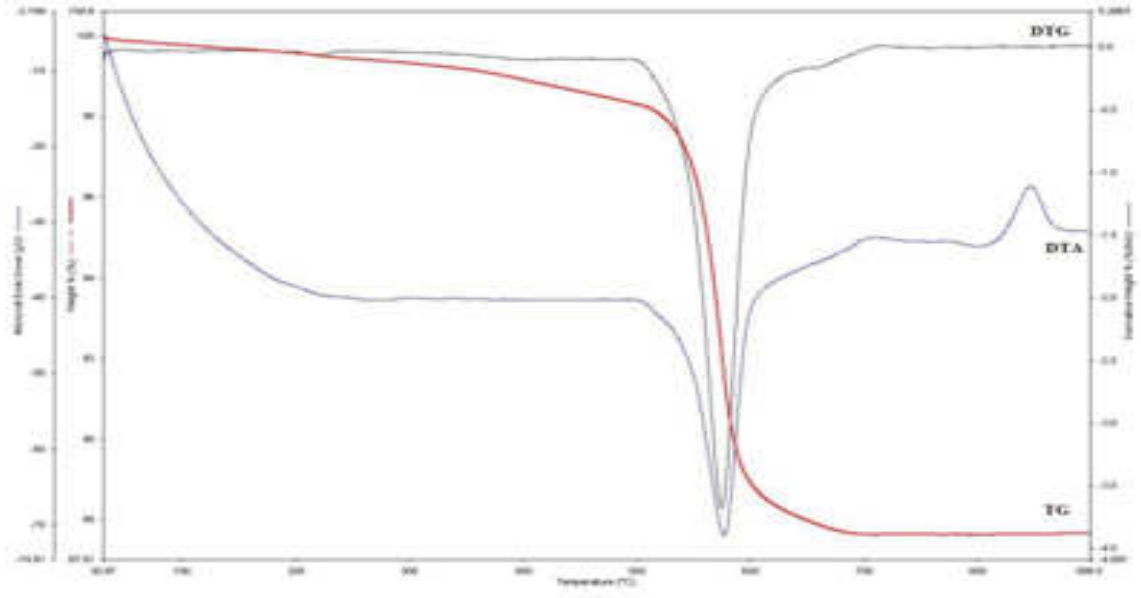
Şekil 7.3 Hovlitin $2^{\circ}C/dak$ ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



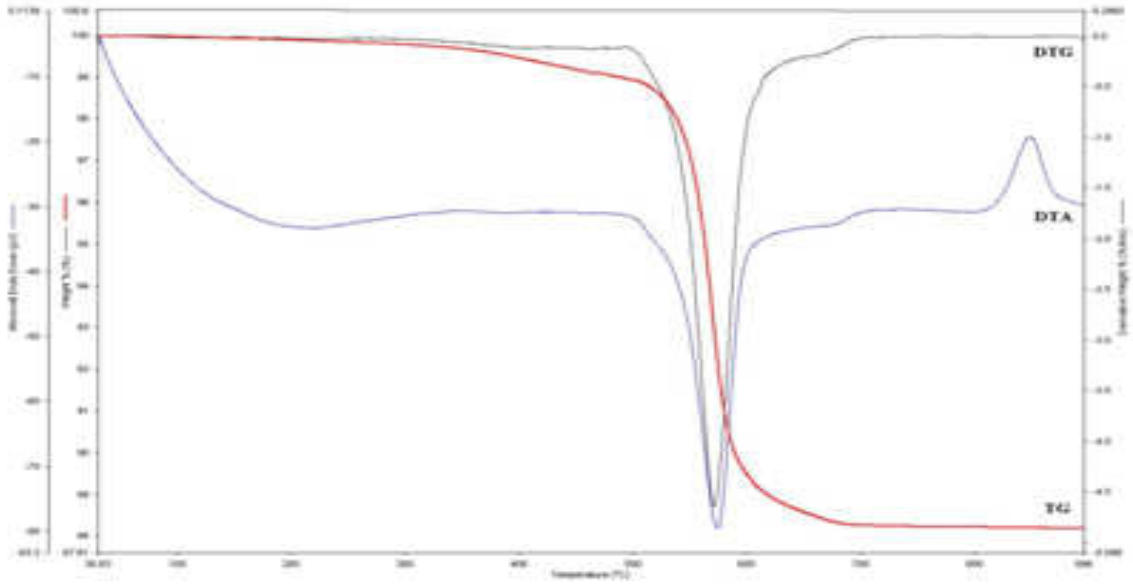
Şekil 7.4 Hovlitin 5°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 7.5 Hovlitin 10°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 7.6 Hovlitin 15°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 7.7 Hovlitin 20°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri

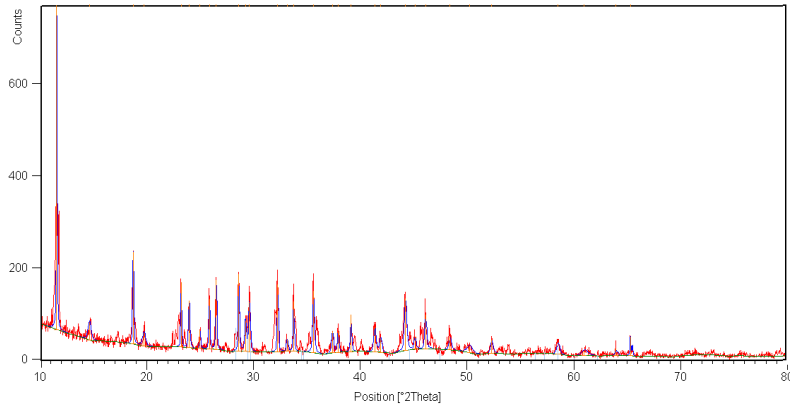
Çizelge 7.3 Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları

Isıtma Hızı (°C/dak)	Reaksiyon Adımı	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
2	Dehidrasyon	84.02-493.24	1.60
	Dehidroksilasyon	493.24-706.38	10.14
5	Dehidrasyon	93.54-507.25	1.60
	Dehidroksilasyon	507.25-713.38	9.99
10	Dehidrasyon	100.37-512.04	1.16
	Dehidroksilasyon	512.04-716.34	10.63
15	Dehidrasyon	115.01 -513.49	1.38
	Dehidroksilasyon	513.49-717.3	10.72
20	Dehidrasyon	119.42 -515.17	1.19
	Dehidroksilasyon	515.17-723.82	10.52

7.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan İnyoitin Karakterizasyonu

7.2.1 İnyoitin XRD diyagramı

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan minerallerden inyoitin kristalografik özellikleri oda sıcaklığında X-ışını analiziyle incelenmiştir. Şekil 7.8’de verilen difraksiyon diyagramına göre, %100’lük karakteristik pikinin yaklaşık olarak 11.56° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir. Monoklinik kristal sisteminde $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{10}\cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ molekül formülüne sahip inyoitin, kristal parametreleri Çizelge 7.4’te verilmektedir.



Şekil 7.8 İnyoitin XRD diyagramı

Çizelge 7.4 İnyoitin kristal parametreleri

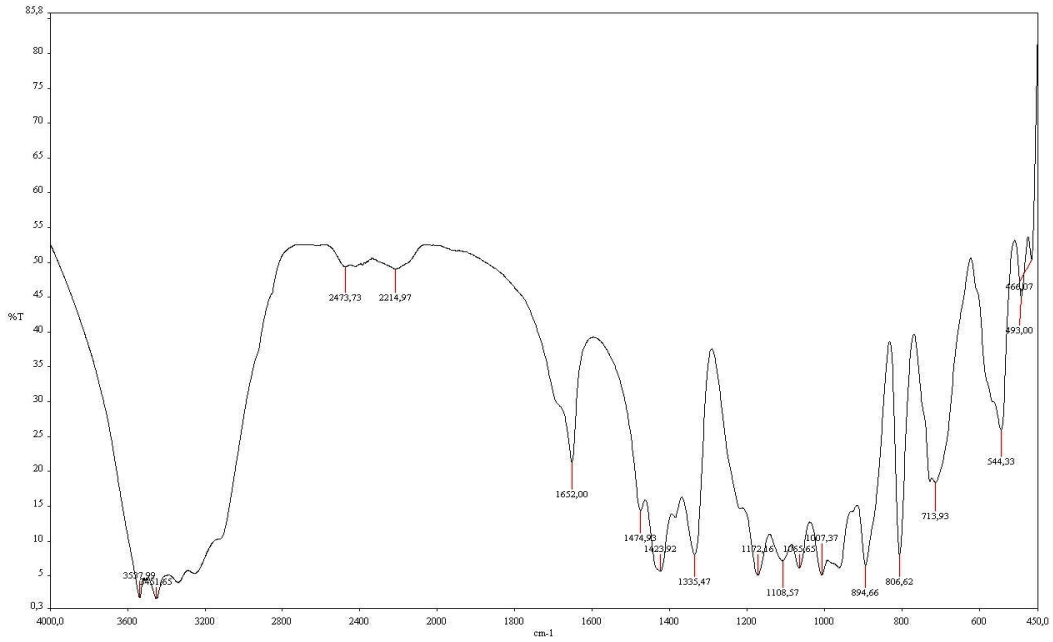
Referans Kodu	01-089-1593
Ampirik Formülü	B ₃ CaH ₁₃ O ₁₂
Kimyasal Formülü	(Ca (H ₂ O) ₃) (B ₃ O ₃ (OH) ₅) (H ₂ O)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Hücre Parametreleri	
a (Å)	10.5300
b (Å)	12.0730
c (Å)	8.4090
α (°)	90.0000
β (°)	112.5200
γ (°)	90.0000
Uzay Grubu	P21/n
Numarası	14

7.2.2 İnyoitin ICP-OES analiz sonuçları

İnyoitin kimyasal bileşimi ICP-OES tekniği kullanılarak incelenmiştir. ICP-OES analiz sonuçlarına göre, inyoitin B₂O₃ bileşimi %37.65 ve CaO bileşimi ise %20.76 olarak bulunmuştur.

7.2.3 İnyoitin FT-IR spektrumu

İnyoitin 4000 – 450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 7.9’da verilmektedir. FT-IR spektrumunda yer alan absorpsiyon band bölgeleri Çizelge 7.5’te verilmektedir.



Şekil 7.9 İnyoitin FT-IR spektrumu

Çizelge 7.5 İnyoitin FT-IR spektrumunda yer alan absorpsiyon band bölgeleri (Pişkin, 1983)

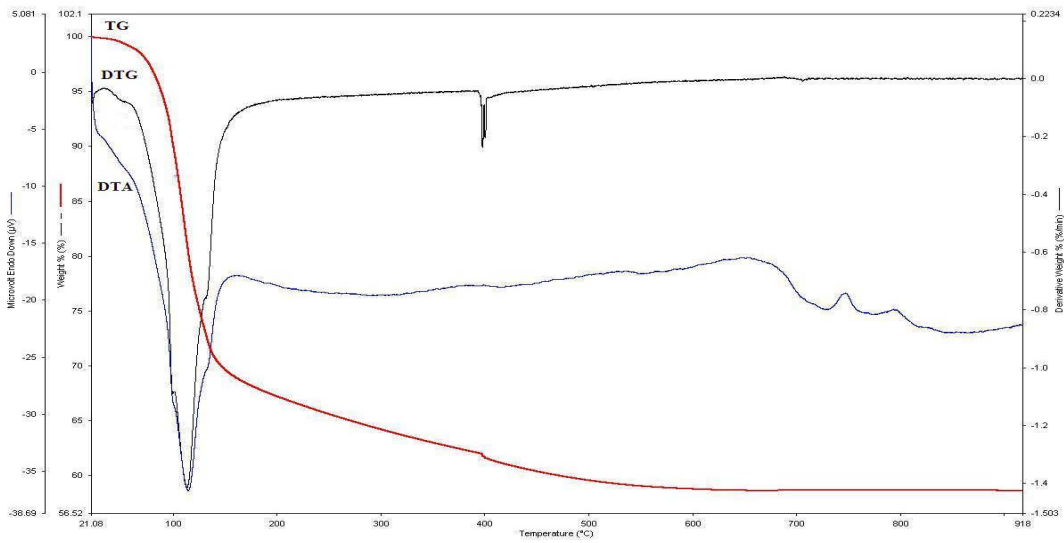
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Absorpsiyon Bant Bölgeleri
3537.99-3451.65	(OH ⁻¹) uzama ve serbest su bandı
1652.00	Serbest su bandı
1474.93-1335.47	Üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
1172.16	(OH ⁻¹) (düzlem içinde eğilme) bandı
1007.37-894.66	Dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
806.62-713.93	Üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandı
544.33-466.07	(OH ⁻¹) (düzlem dışı eğilme) ve dört dönümlü bor (simetrik uzama) bandı

7.2.4 İnyoitin DTA/TG grafiği

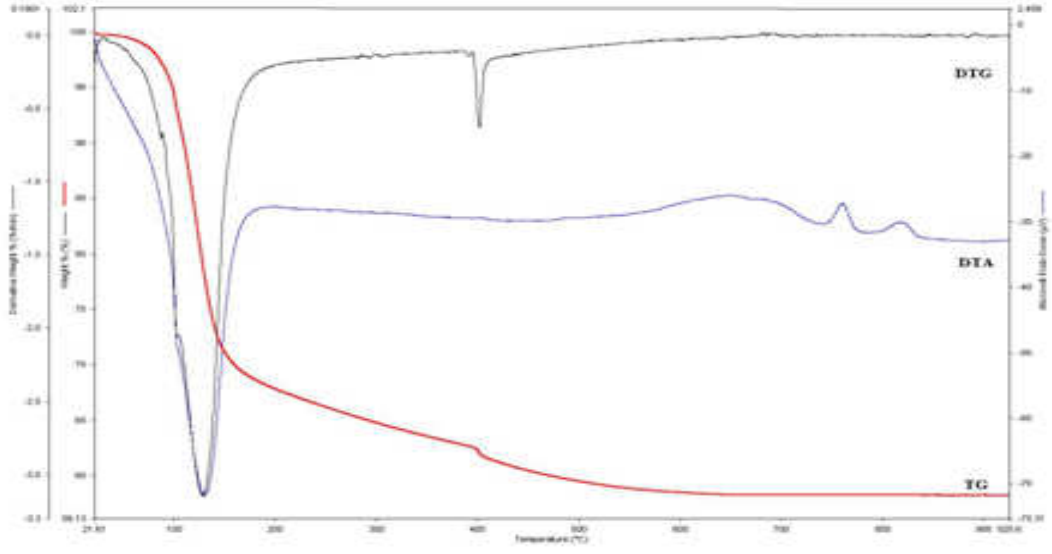
İnyoitin termal özellikleri azot atmosferi altında 2, 5, 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 30-900°C aralığında gerçekleştirilmiştir. İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki TG/DTG/DTA eğrileri Şekil (7.10), (7.11), (7.12), (7.13) ve (7.14)'te verilmektedir. TG eğrisine göre inyoitin ağırlık azalmasının iki kademe olduğu belirlenmiştir. İlk basamakta ağırlık azalması hızlı bir dehidrasyon reaksiyonu ile 32-238°C aralığında gerçekleşirken, ikinci aşamada ise

polianyonlar içinde bulunan (OH)⁻ gruplarının ayrılmasına bağlı olarak 659°C'ye kadar devam etmektedir.

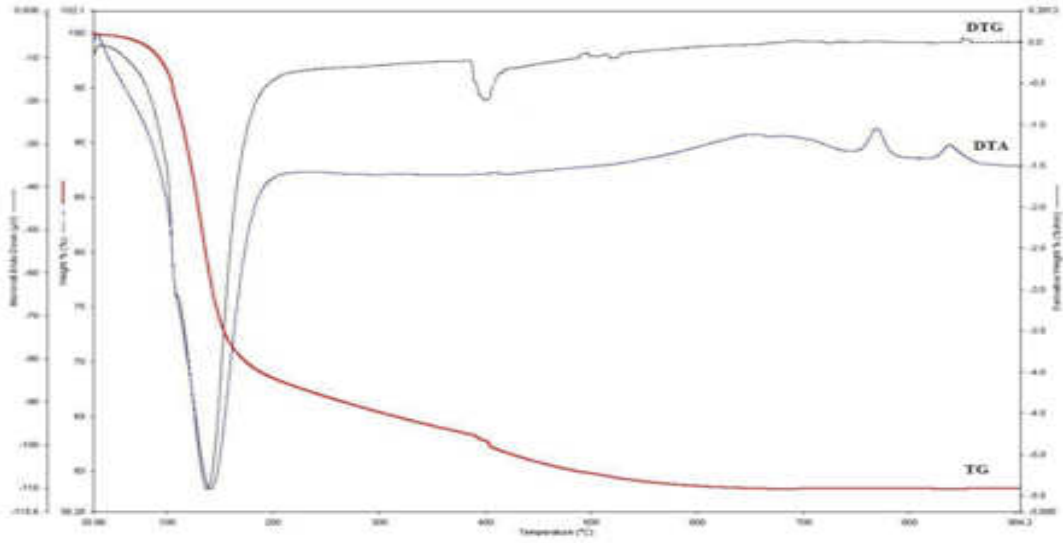
Ağırlık azalmalarına bağlı olarak oluşan su kayıpları 2°C/dak ısıtma hızı için sırasıyla %32.00 ve %9.18 olarak hesaplanmıştır. Diğer ısıtma hızlarına bağlı olarak oluşan kütle kayıpları Çizelge 7.6'da verilmektedir. DTA eğrisinden, 141 °C'de maksimum pike sahip su kaybına bağlı olarak oluşan bir endotermik pik oluşumu gözlenmektedir. 2. endotermik pik 182-659°C aralığında yavaş bir reaksiyonla oluştuğu için DTA eğrisinde keskin bir pik görülmemiştir. Sonuç olarak, dehidrasyon reaksiyonlarının 659°C'de tamamlandığı belirlenmiştir. DTA eğrisinden, susuz inyoitin 735-795°C sıcaklık aralığında kristallendiği gözlenmektedir. Ayrıca, toplam su kaybı %41.53 olarak hesaplanmıştır.



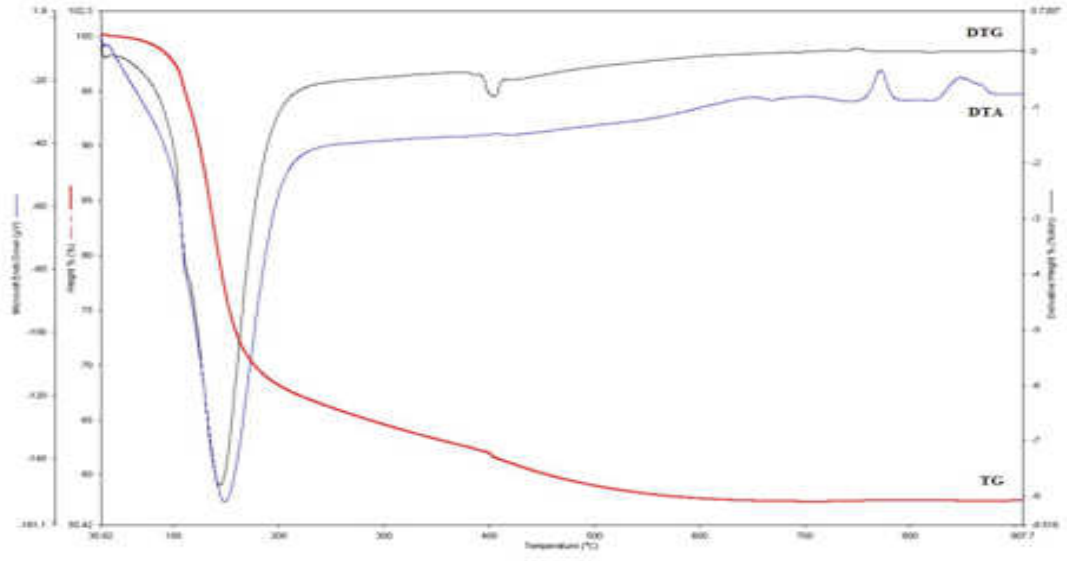
Şekil 7.10 İnyoitin 2°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



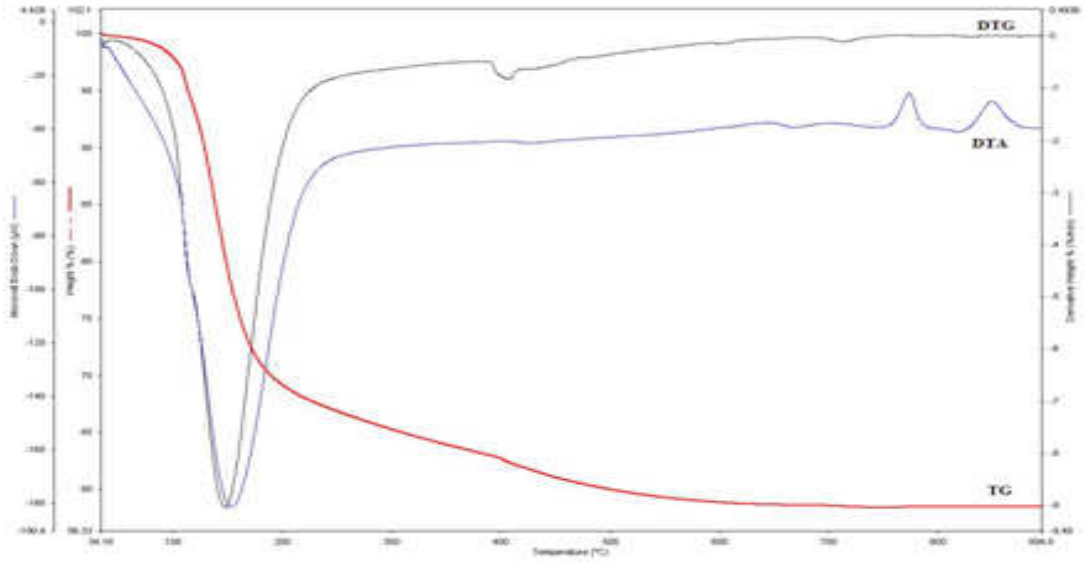
Şekil 7.11 İnyoitin 5°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 7.12 İnyoitin 10°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 7.13 İnyoitin 15°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 7.14 İnyoitin 20°C/dak ısıtma hızındaki TG/DTG/DTA eğrileri

Çizelge 7.6 İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıpları

Isıtma Hızı (°C/dak)	Reaksiyon Adımı	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
2	Dehidrasyon	32.48-182.37	32.00
	Dehidroksilasyon	182.37-619.82	9.18
5	Dehidrasyon	33.93-200.61	32.18
	Dehidroksilasyon	200.61-640.71	9.26
10	Dehidrasyon	36.53 -214.98	31.92
	Dehidroksilasyon	214.98-644.05	9.49
15	Dehidrasyon	39.64 -228.48	33.13
	Dehidroksilasyon	228.48-650.59	9.25
20	Dehidrasyon	41.19 -238.23	32.56
	Dehidroksilasyon	238.23-658.80	8.68

7.3 Kinetik Analiz

Hovlit ve İnyoit'in kinetik parametreleri, DTA/TG grafikleri ve bor minerallerinin dehidrasyon kinetiğinin analizinde yaygın olarak kullanılan Coats-Redfern ve Ozawa kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir.

7.3.1 Coats-Redfern modeline göre minerallerin dehidrasyon kinetikleri

Minerallerin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının kinetik parametreleri (n , k_0 , E) non-izotermal koşullarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

Farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının kinetik parametrelerinin belirlenmesinde,

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_0 R}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad n \neq 1 \quad (7.1)$$

ve

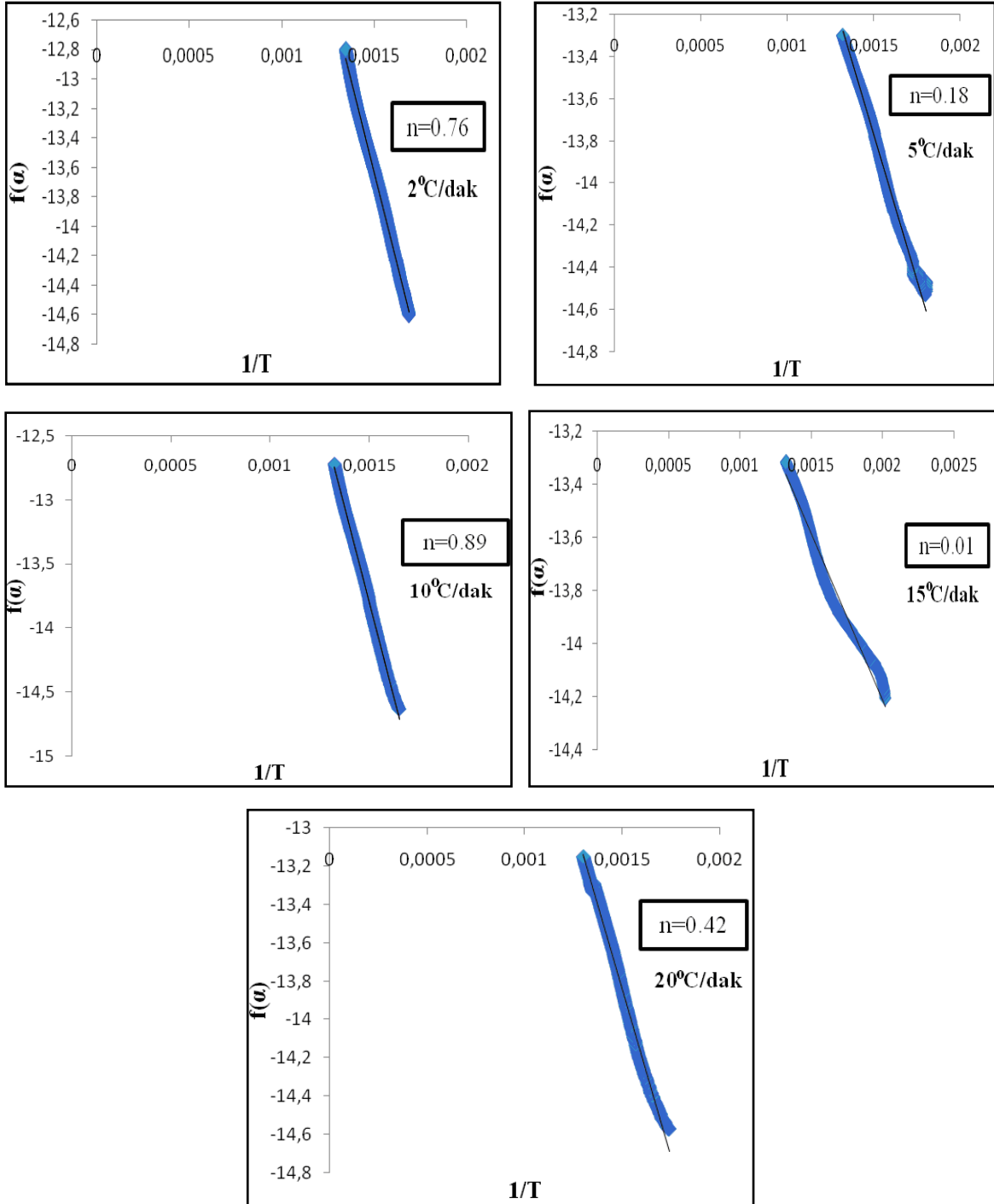
$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \frac{k_0 R}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad n = 1 \quad (7.2)$$

(7.1) ve (7.2) eşitlikleri temel alınmıştır. α 'nın 0.15-0.85 arasındaki değerleri için, T'ler bulunur.

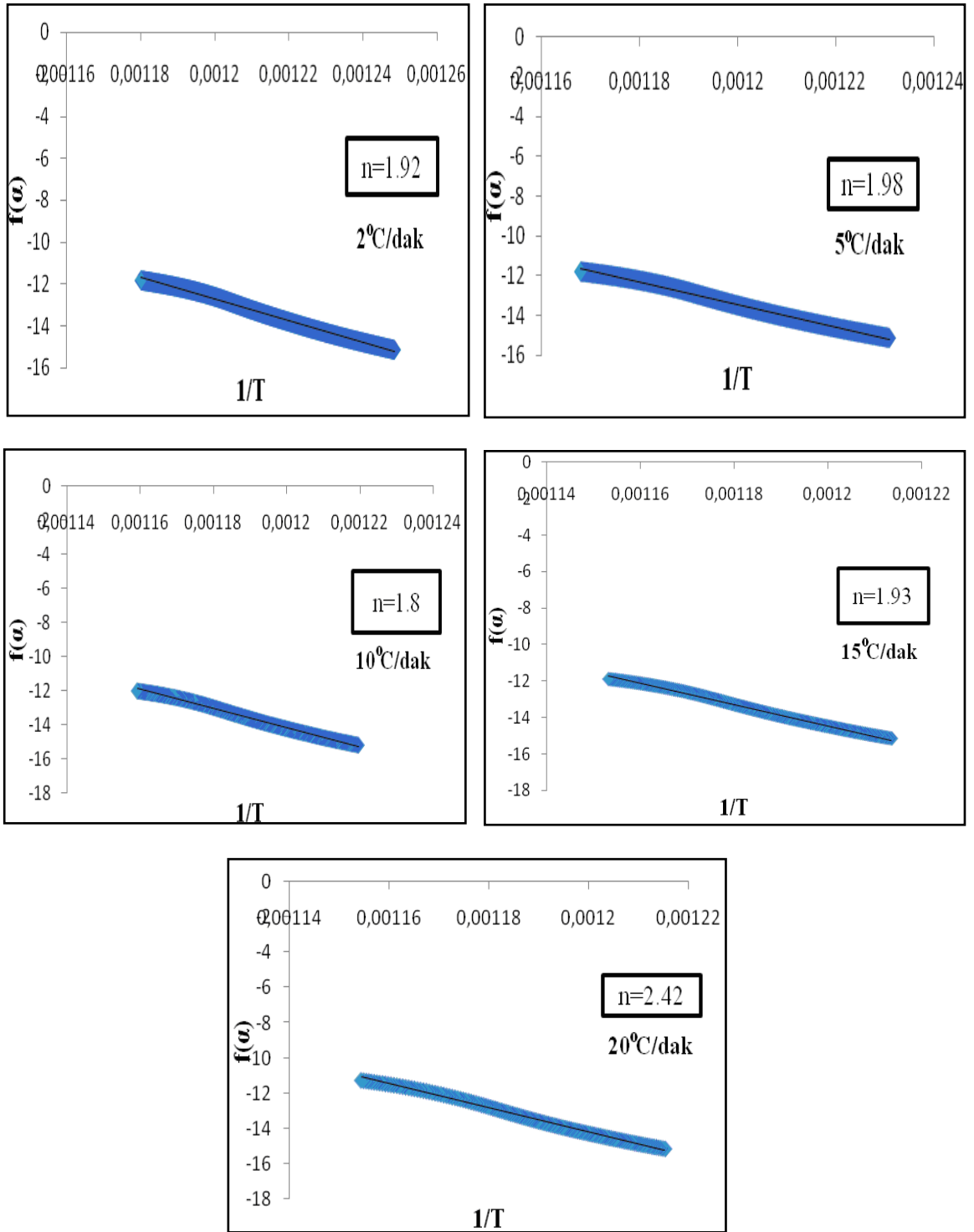
Reaksiyon derecesinin 1 olduğu durumlarda $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 'nin $1/T$ 'ye,

reaksiyon derecesinin 1'den farklı olduğu durumlarda $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir.

Bu yöntemle göre, tüm ısıtma hızları için en yüksek korelasyon değerini (R^2) veren doğru grafiğinin elde edildiği derece, dehidrasyon reaksiyonun gerçek derecesi olarak kabul edilmiştir. Şekil 7.15 ve 7.16'da hovlitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarına ait farklı ısıtma hızlarındaki en yüksek R^2 değerlerine ait Coats-Redfern grafikleri verilmektedir. Hovlitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanmış farklı ısıtma hızlarındaki farklı reaksiyon derecelerine ait Coats-Redfern grafikleri Ek-1'de verilmektedir.



Şekil 7.15 Hovlitin dehidrasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri



Şekil 7.16 Hovlitin dehidroksilasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri

Coats–Redfern yöntemiyle elde edilmiş en yüksek R^2 değerine sahip grafiklerin eğiminden aktivasyon enerjisi (E) ve ordinatı kesim noktasından da frekans faktör (k_0) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır (Coats and Redfern, 1964). Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8’de hovlitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanan kinetik parametreleri verilmektedir.

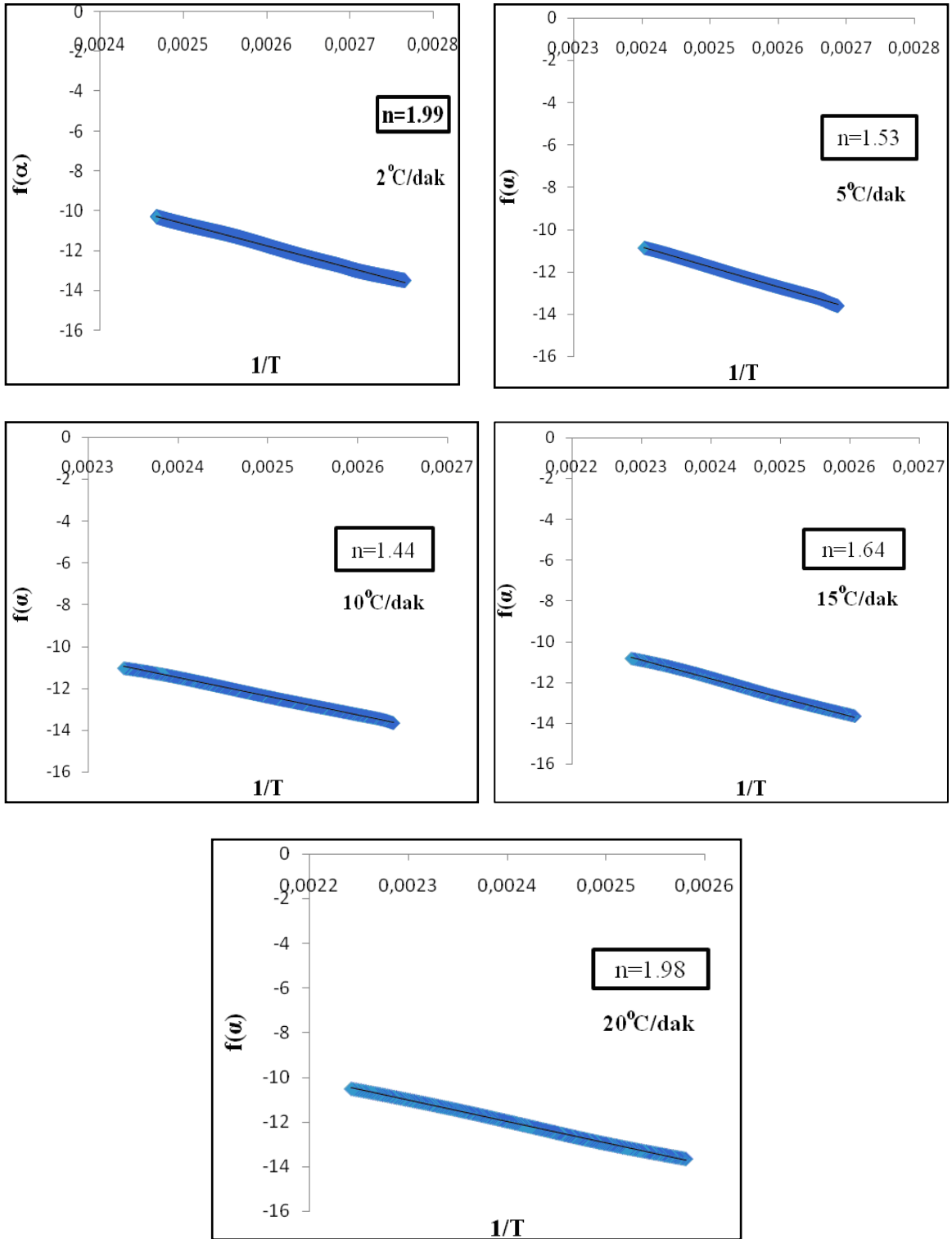
Çizelge 7.7 Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri

2 (°C/dak)	n	0	0.5	0.76	1
	R²	0.9859	0.9970	0.9983	0.9973
	E (kJ/mol)	30.41	37.56	41.74	45.88
	k₀ (dak⁻¹)	1.67	8.75	22.60	57.08
5(°C/dak)	n	0	0.18	0.5	1
	R²	0.9941	0.9949	0.9928	0.9831
	E (kJ/mol)	21.00	22.78	26.19	29.88
	k₀ (dak⁻¹)	0.55	0.87	2.08	5.35
10(°C/dak)	n	0	0.5	0.89	1
	R²	0.9838	0.9961	0.9987	0.9985
	E (kJ/mol)	34.71	42.64	49.74	51.89
	k₀ (dak⁻¹)	17.50	102.57	482.64	766.33
15(°C/dak)	n	0	0.01	0.5	1
	R²	0.9680	0.9682	0.9463	0.9213
	E (kJ/mol)	10.42	10.48	13.81	17.73
	k₀ (dak⁻¹)	0.14	0.16	0.42	1.34
20(°C/dak)	n	0	0.42	0.5	1
	R²	0.9899	0.9935	0.9934	0.9882
	E (kJ/mol)	24.38	29.27	30.28	37.13
	k₀ (dak⁻¹)	3.97	13.45	17.05	84.76

Çizelge 7.8 Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidroksilasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri

2 (°C/dak)	n	0	1	1.5	1.92
	R²	0.9571	0.9888	0.9951	0.9965
	E (kJ/mol)	209.33	307.37	369.75	428.91
	k₀ (dak⁻¹)	6.22×10^{11}	2.12×10^{18}	3.00×10^{22}	2.40×10^{26}
5(°C/dak)	n	0	1	1.5	1.98
	R²	0.9556	0.9878	0.9945	0.9962
	E (kJ/mol)	228.26	334.50	402.12	475.93
	k₀ (dak⁻¹)	1.75×10^{13}	1.71×10^{20}	4.41×10^{24}	2.80×10^{29}
10(°C/dak)	n	0	1	1.5	1.80
	R²	0.9619	0.9909	0.9961	0.9969
	E (kJ/mol)	239.92	348.69	417.63	463.59
	k₀ (dak⁻¹)	1.44×10^{14}	1.74×10^{21}	4.97×10^{25}	4.55×10^{28}
15(°C/dak)	n	0	1	1.5	1.93
	R²	0.9568	0.9886	0.9951	0.9966
	E (kJ/mol)	241.36	351.04	420.60	488.13
	k₀ (dak⁻¹)	2.25×10^{14}	2.87×10^{21}	8.56×10^{25}	1.82×10^{30}
20(°C/dak)	n	0	1	1.5	2.42
	R²	0.9385	0.9795	0.9899	0.9959
	E (kJ/mol)	237.68	348.54	419.18	574.35
	k₀ (dak⁻¹)	1.90×10^{14}	2.99×10^{21}	1.07×10^{26}	9.57×10^{35}

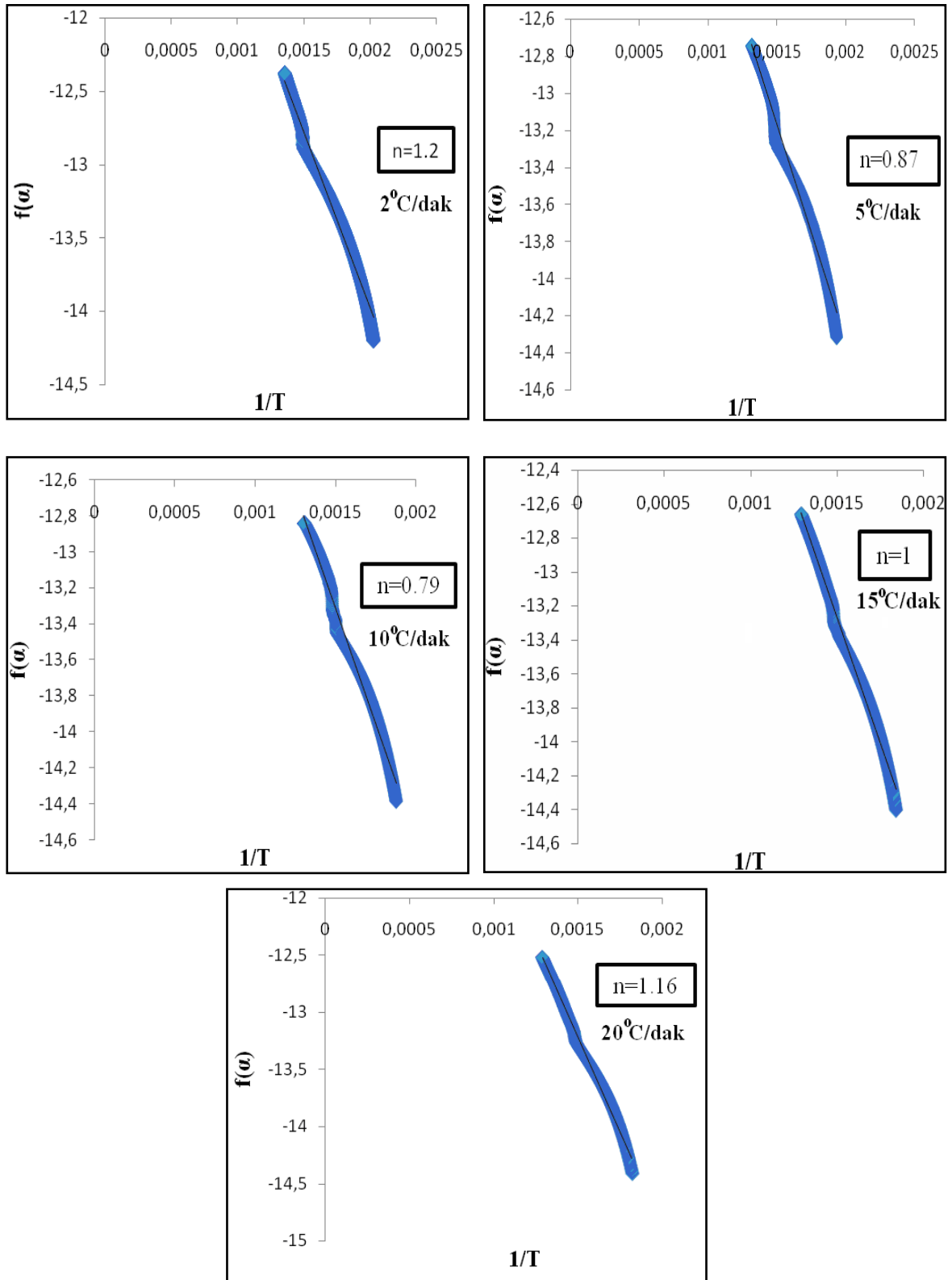
İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarına ait farklı ısıtma hızlarındaki en yüksek R² grafiklerine ait Coats-Redfern grafikleri Şekil 7.17 ve 7.18'de verilmektedir. Çizelge 7.9 ve 7.10'da farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri verilmiştir. İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanmış farklı ısıtma hızlarındaki farklı reaksiyon derecelerine ait Coats-Redfern grafikleri Ek-2'de verilmektedir



Şekil 7.17 İnyoitin dehidrasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri

Çizelge 7.9 İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon reaksiyonları için Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri

2 (°C/dak)	n	0	1	1.5	1.99
	R²	0.9514	0.9891	0.9967	0.9988
	E (kJ/mol)	44.26	65.23	78.41	93.03
	k₀ (dak⁻¹)	3.53×10^4	5.49×10^7	5.16×10^9	7.60×10^{11}
5(°C/dak)	n	0	1	1.5	1.53
	R²	0.9657	0.9960	0.9993	0.9994
	E (kJ/mol)	44.46	65.25	78.25	79.09
	k₀ (dak⁻¹)	6.19×10^4	7.53×10^7	5.94×10^9	7.85×10^9
10(°C/dak)	n	0	1	1.44	1.5
	R²	0.9693	0.9970	0.9994	0.9993
	E (kJ/mol)	42.39	62.47	73.45	75.04
	k₀ (dak⁻¹)	4.49×10^4	3.86×10^7	1.45×10^9	2.45×10^9
15(°C/dak)	n	0	1	1.5	1.64
	R²	0.9614	0.9941	0.9986	0.9988
	E (kJ/mol)	40.65	60.01	72.14	75.83
	k₀ (dak⁻¹)	2.99×10^4	1.88×10^7	9.84×10^8	3.26×10^9
20(°C/dak)	n	0	1	1.5	1.98
	R²	0.9475	0.9889	0.9970	0.9992
	E (kJ/mol)	37.72	56.02	67.47	79.89
	k₀ (dak⁻¹)	1.32×10^4	5.67×10^6	2.33×10^8	1.26×10^{10}



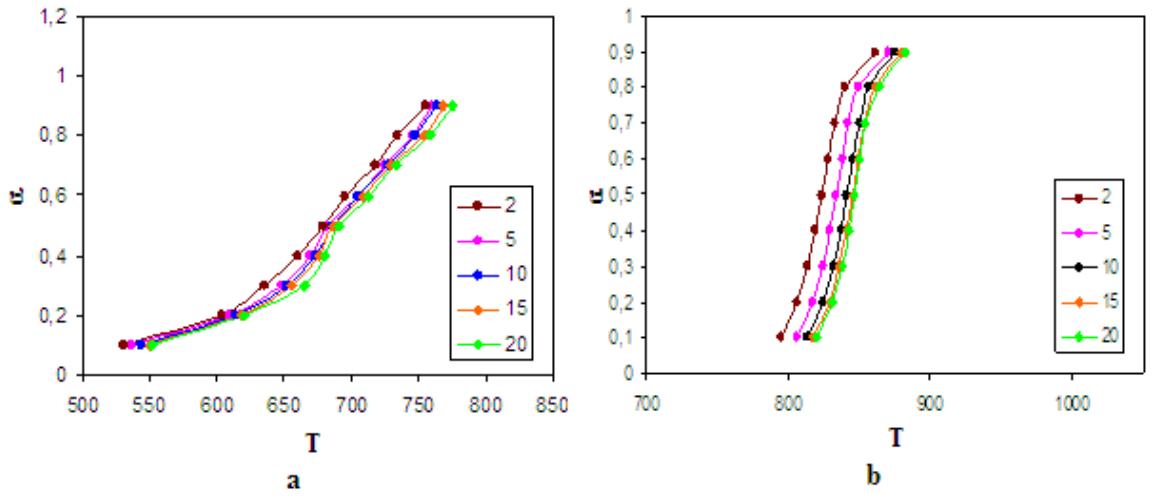
Şekil 7.18 İnyoitin dehidroksilasyon reaksiyonu için farklı ısıtma hızlarındaki Coats-Redfern grafikleri

Çizelge 7.10 İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidroksilasyon reaksiyonları Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri

2 (°C/dak)	n	0	1	1.20	1.5
	R²	0.8950	0.9848	0.9862	0.9840
	E (kJ/mol)	9.34	17.85	19.90	23.21
	k₀ (dak⁻¹)	1.79×10^{-2}	2.7×10^{-1}	4.88×10^{-1}	12.5×10^{-1}
5(°C/dak)	n	0	0.87	1	1.5
	R²	0.9440	0.9847	0.9842	0.9755
	E (kJ/mol)	11.37	19.45	20.87	26.86
	k₀ (dak⁻¹)	6.81×10^{-2}	7.48×10^{-1}	11.09×10^{-1}	55.40×10^{-1}
10(°C/dak)	n	0	0.79	1	1.5
	R²	0.9600	0.9878	0.9867	0.9776
	E (kJ/mol)	13.43	21.41	23.92	30.54
	k₀ (dak⁻¹)	2.15×10^{-1}	20.3×10^{-1}	39.29×10^{-1}	2.14×10^1
15(°C/dak)	n	0	0.5	1.00	1.5
	R²	0.9492	0.9848	0.9935	0.9885
	E (kJ/mol)	13.85	18.78	24.63	31.43
	k₀ (dak⁻¹)	3.47×10^{-1}	13.96×10^{-1}	65.6×10^{-1}	3.64×10^1
20(°C/dak)	n	0	1	1.16	1.5
	R²	0.9368	0.9935	0.9942	0.9920
	E (kJ/mol)	14.16	25.25	27.39	32.26
	k₀ (dak⁻¹)	4.90×10^{-1}	97.33×10^{-1}	160.71×10^{-1}	5.58×10^1

7.3.2 Ozawa modeline göre minerallerin dehidrasyon kinetikleri

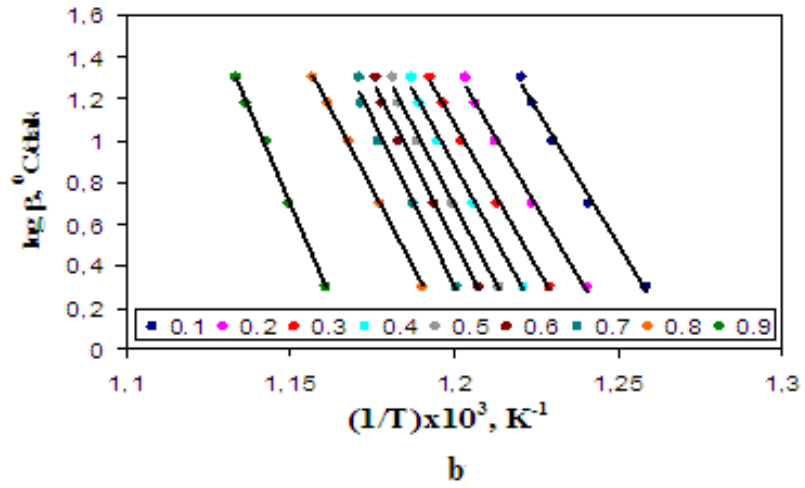
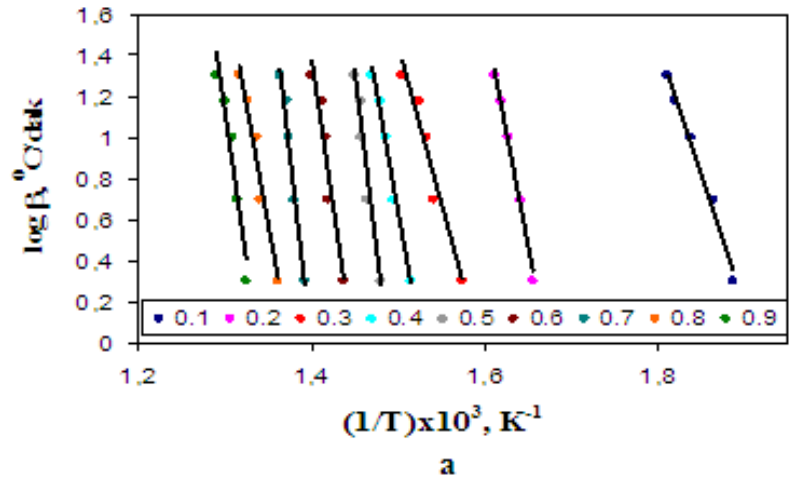
Ozawa metodu ile minerallerin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının kinetik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla farklı ısıtma hızlarındaki aynı fraksiyonel bozunma değerlerinin (α) gerçekleştiği sıcaklıklar belirlenmiştir. 0.1-0.9 aralığında 0.1'lik artışlarla elde edilen α değerleri ile farklı ısıtma hızlarındaki belirlenen sıcaklık değerleri grafiğe geçirilmiştir. Hovlit ve İnyonit için elde edilen (α -T) grafikleri sırasıyla Şekil 7.19 ve 7.21'de verilmektedir.



Şekil 7.19 Hovlite ait (α -T) grafikleri
a) Dehidrasyon reaksiyonu b) Dehidroksilasyon reaksiyonu

Belirlenen tüm α değerleri için $1/T$ 'ye karşı $\log \beta$ grafiği çizilmiş (Şekil 7.20) ve (7.3) eşitliği temel alınarak tüm ısıtma hızlarındaki kinetik parametreler hesaplanmıştır (Ozawa, 1965). Çizelge 7.11 ve 7.12'de hovlit in dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanan kinetik parametreleri verilmektedir.

$$\log \beta = \log \left(\frac{k_0 E}{R} \right) - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E}{RT} \right) - \log g(\alpha) \quad (7.3)$$



Şekil 7.20 Hovlite ait Ozawa grafiği
a) Dehidrasyon reaksiyonu b) Dehidroksilasyon reaksiyonu

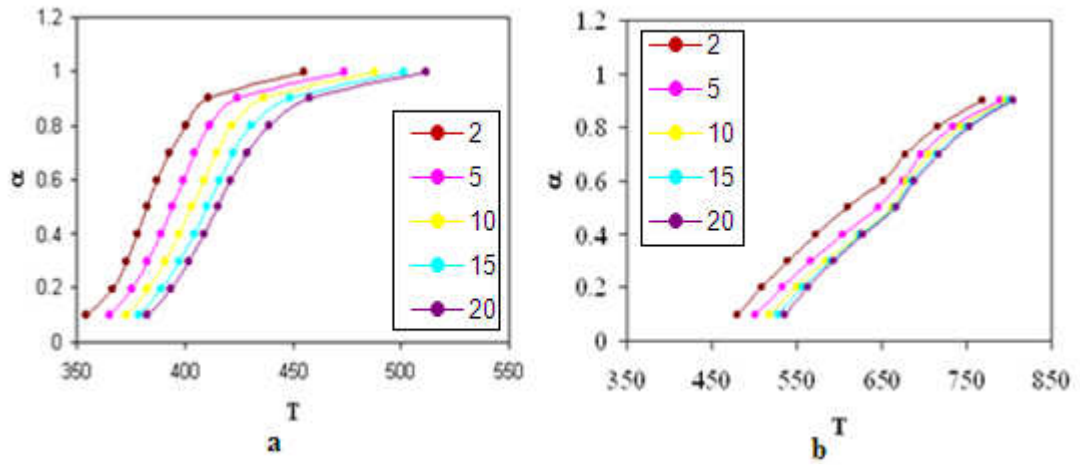
Çizelge 7.11 ve 7.12'de hovliten dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri verilmektedir.

Çizelge 7.11 Hovlitin dehidrasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler

α	E	R ²	Reaksiyon Denklemi
0.1	231.27	0.9858	y = -12.704x + 24.316
0.2	407.94	0.9895	y = -22.409x + 37.439
0.3	282.83	0.9431	y = -15.536x + 24.75
0.4	435.40	0.9708	y = -23.917x + 36.501
0.5	596.22	0.9514	y = -32.751x + 48.77
0.6	524.33	0.9144	y = -28.802x + 41.719
0.7	683.03	0.9790	y = -37.52x + 52.53
0.8	422.64	0.9516	y = -23.216x + 31.921
0.9	535.09	0.9187	y = -29.393x + 39.32
ORTALAMA E (kJ/mol)			457.64

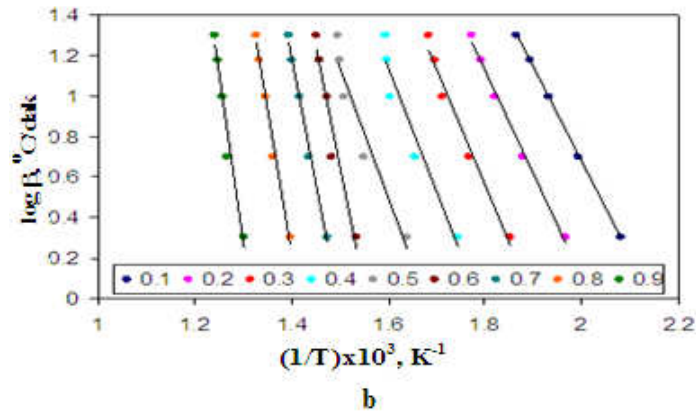
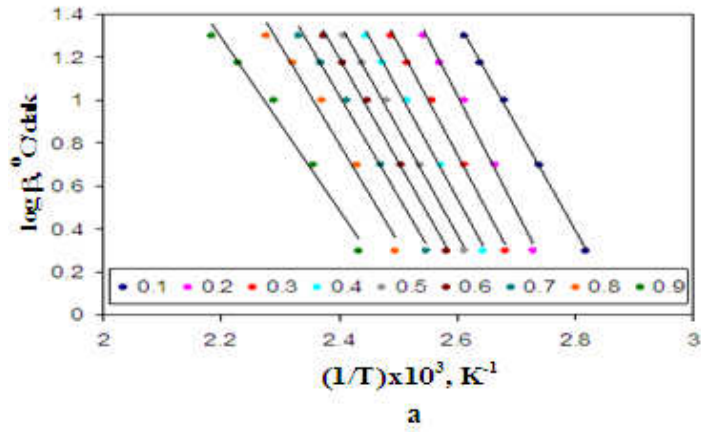
Çizelge 7.12 Hovlitin dehidroksilasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler

α	E	R ²	Reaksiyon Denklemi
0.1	470.40	0.9946	y = -25.84x + 32.799
0.2	484.19	0.9944	y = -26.597x + 33.271
0.3	496.58	0.9974	y = -27.278x + 33.814
0.4	518.61	0.9933	y = -28.488x + 35.066
0.5	538.56	0.9927	y = -29.584x + 36.196
0.6	556.20	0.9928	y = -30.553x + 37.178
0.7	572.95	0.9863	y = -31.473x + 38.08
0.8	552.85	0.9997	y = -30.369x + 36.449
0.9	666.08	0.9979	y = -36.589x + 42.777
ORTALAMA E (kJ/mol)			539.60



Şekil 7.21 İnyoite ait (α -T) grafikleri
a) Dehidrasyon reaksiyonu b) Dehidroksilasyon reaksiyonu

İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için çizilen Ozawa grafikleri ($\log \beta - 1/T$) Şekil 7.22'de verilmektedir.



Şekil 7.22 İnyoite ait Ozawa grafikleri
a) Dehidrasyon reaksiyonu b) Dehidroksilasyon reaksiyonu

Çizelge 7.13 ve 7.14'te inyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreleri verilmektedir.

Çizelge 7.13 İnyoitin dehidrasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler

α	E	R ²	Reaksiyon Denklemi
0.1	88.34	0.9994	y = -4.8528x + 13.985
0.2	98.09	0.9936	y = -5.3883x + 15.028
0.3	93.01	0.9959	y = -5.1093x + 14.028
0.4	91.69	0.9974	y = -5.0369x + 13.636
0.5	90.11	0.9980	y = -4.95x + 13.246
0.6	87.93	0.9974	y = -4.8303x + 12.789
0.7	85.59	0.9922	y = -4.7017x + 12.301
0.8	83.25	0.9785	y = -4.5733x + 11.775
0.9	73.21	0.9816	y = -4.0215x + 10.138
ORTALAMA E (kJ/mol)			87.92

Çizelge 7.14 İnyoitin dehidroksilasyon reaksiyonu için Ozawa yöntemine göre hesaplanan kinetik parametreler

α	E	R ²	Reaksiyon Denklemi
0.1	76.26	0.9996	y = -4.6403x + 9.9612
0.2	93.46	0.9938	y = -5.134x + 10.377
0.3	103.26	0.9751	y = -5.6721x + 10.779
0.4	109.67	0.9377	y = -6.0244x + 10.774
0.5	118.55	0.9266	y = -6.5121x + 10.921
0.6	217.31	0.9375	y = -11.937x + 18.569
0.7	222.90	0.9931	y = -12.244x + 18.343
0.8	257.28	0.9873	y = -14.133x + 20.024
0.9	308.71	0.9628	y = -16.958x + 22.316
ORTALAMA E (kJ/mol)			167.49

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ini elinde bulunduran Türkiye, 883 milyon ton B_2O_3 rezervlerine sahiptir. Bu bor rezervleri yüksek tenöre ve kaliteye sahiptir. Türkiye'de genellikle en önemli bor rezervleri Bigadiç, Balıkesir, Kırka ve Kestelek bölgelerindedir. Kırka borat yataklarında, başta boraks olmak üzere Üleksit, Kurnakovit, Kolemanit, İnderit, İnderborit, Meyerhoferit ve İnyoit gibi sulu Na-, Na-Ca-, Ca-, Mg-Ca-, Mg-borat minerallerine rastlanmıştır.

Bu çalışmada, daha önce kinetik çalışması yapılmamış olan Hovlit ve İnyoitin Coats-Redfern ve Ozawa gibi izotermal olmayan kinetik modeller kullanılarak kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca, bu minerallerin kristal faz özellikleri ve minerolojik yapıları, kimyasal analizleri ve fonksiyonel grup özellikleri sırasıyla XRD, ICP-OES ve FT-IR spektrometresinde incelenmiştir. Bunlara ek olarak, Hovlit ve İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon kinetik parametrelerinin hesaplanması ve minerallerin termal davranışlarının incelenmesi için 30–900°C sıcaklık aralığında 2°C/dk, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarıyla DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kinetik parametreler, Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen Hovlit ve İnyoitin termogravimetrik analiz sonuçları kullanılarak, 30–900°C sıcaklık aralığında gerçekleşen dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Coats-Redfern metodunda, 2°C/dak, 5°C/dak, 10°C/dak, 15°C/dak ve 20°C/dak'lık ısıtma hızları için reaksiyon derecesi, en yüksek korelasyon değerini (R^2) veren doğrular için bulunmuştur. Bu doğruların eğiminden aktivasyon enerjisi (E) ve frekans faktör (k_0) kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Buna göre Hovlitin E ve k_0 değerleri dehidrasyon ve dehidroksilasyon basamakları için sırasıyla 41.74, 22.78, 49.74, 10.48 ve 29.27 kJ/mol ve 428.91, 475.93, 463.59, 488.13 ve 574.35 kJ/mol, 22.60, 0.87, 482.64, 0.16 ve 13.45 dk^{-1} ve $2.4 \cdot 10^{26}$, $2.8 \cdot 10^{29}$, $4.55 \cdot 10^{28}$, $1.82 \cdot 10^{30}$ ve $9.57 \cdot 10^{35}$ dk^{-1} olarak bulunmuştur. İnyonitin ise sırasıyla 93.03, 79.09, 73.45, 75.83 ve 79.89 kJ/mol ve 19.90, 19.45, 21.41, 24.63 ve 27.39 kJ/mol, $7.6 \cdot 10^{11}$, $7.85 \cdot 10^9$, $1.45 \cdot 10^9$, $3.26 \cdot 10^9$ ve $1.26 \cdot 10^{10}$ dk^{-1} ve $4.88 \cdot 10^{-1}$, $7.48 \cdot 10^{-1}$, $20.3 \cdot 10^{-1}$, $65.6 \cdot 10^{-1}$ ve $160.71 \cdot 10^{-1}$ dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Ozawa metodunda, 0.1-0.9 aralığında 0.1'lik artışlarla elde edilen fraksiyonel bozunma değerlerindeki (α) sıcaklıklar belirlenmiştir. Belirlenen tüm α değerleri için $1/T$ 'ye karşı $\log \beta$ grafiği çizilerek, dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre hovlitin ortalama E değerleri dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için sırasıyla 457.64 ve 539.60 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnyonit için ise sırasıyla 87.92 ve 167.49 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde Hovlit ve İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının kinetik parametrelerinin hesaplanmasında Coats-Redfern ve Ozawa gibi izotermal olmayan kinetik modellerinin uygulanabileceği görülmektedir.

Sonuç olarak, Hovlit ve İnyoitin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının kinetik parametreleri (E, k_0 ve n) bulunarak elde edilen veriler, bor bileşikleri endüstrisinde çok önemli olan dehidrasyon prosesleri için gerekli reaktörlerin tasarımında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Akgün, E., (2007), “Karbondiyoksit ile Doyurulmuş Sularda Kalsine Üleksit’in Çözünürlüğünün Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arslan, G. ve Sarı, M., (2005), “Sodyum Metaborat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi”, Lisans Tezi, YTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Büker, G.,(2006), “Bazı Türk Linyitlerinin ve Polistirenle Karışımlarının, Termal Parçalanma ve Yanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Coats, A.W. and Redfern, J.P., (1964). “Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data”, Nature 201, 68.
- Çılgı, G., (2004), “Bazı Mermerlerin Termal Bozunma Kinetiği”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DPT, (2007), “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu 9.Kalkınma Planı”, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 192 s.,
- Ekmekyapar, A., Baysar, A. ve Künkül, A., (1997), “Dehydration Kinetics of Tincal and Borax by Thermal Analysis”, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (9):3487–3490.
- Eymir, Ç., (2003), “Mikrodalga Enerjisi ve TGA Yöntemiyle Üleksitin Dehidrasyonun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Helvacı, C., (2007), “Bor Minerallerinin İşletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları”, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu”, İzmir, 1-3 Şubat, s. 70-86.
- Kantürk, A., (2006), “Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kantürk, A., Sarı, M. ve Pişkin, S., (2008), “Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, Korean J. Chem. Eng., 25(6), 1331-1337.
- Mengi, T. E., (2005), “Bor Madeni ve Türkiye Açısından Önemi”, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- Okur, H. ve Eymir, Ç., (2003), “Dehydration Kinetics of Ulexite by Thermogravimetric Data Using the Coats-Redfern and Genetic Algorithm Method”, Ind. Eng. Chem. Res., 42 (15):3642–3646.
- Ozawa, T.,. (1965), “A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data”, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38, 1881.

Pişkin, S. (1983), “Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri”, Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.

Pişkin, S. (2009), “Termal Analiz Ders Notları”, YTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü.

Sevim, F., Demir, F., Bilen, M. ve Okur, H., (2006), “Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Boric Acid from Thermogravimetric Data”, Korean J. Chem. Eng., 23(5): 736-740.

Şenol, H., (2006), “Tıncalın Termal Gravimetrik Analizinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Şimşek, A., (2008), “Kızartma Yağlarının Kararlılığı ve Termal Yöntemler ile Kararlılığının Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tonbul, Y. ve Yurdakoç, K., (2001), “Thermogravimetric Investigation of the Dehydration Kinetics of KSF, K10 ve Turkish Bentonite”, Turk J. Chem., 25: 333-339.

Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S. ve Çolak, S., (1997), “Dehydration Kinetics of Ulexite from Thermogravimetric Data”, Journal of Thermal Analysis, 48:403-411.

Ünlü, F., (2007), “Geçiş Metali Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yorulmaz, E., (2005), “Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

İnternet Kaynakları

[1] <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>

[2] www.boren.gov.tr/tarihce.htm

[3] www.metalurji.org.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=59:bor-raporu&catid=41:sabit-yazilar

[4] <http://acikarsiv.atauni.edu.tr/fulltext/413.pdf>

[5] <http://80.251.40.59/eng.ankara.edu.tr/kavusan/borpage/turkmin.html>

[6] www.atlisteleri.com/atlisteleri/ypehlivan.ppt

[7] www.info-turc.org/article2585.html

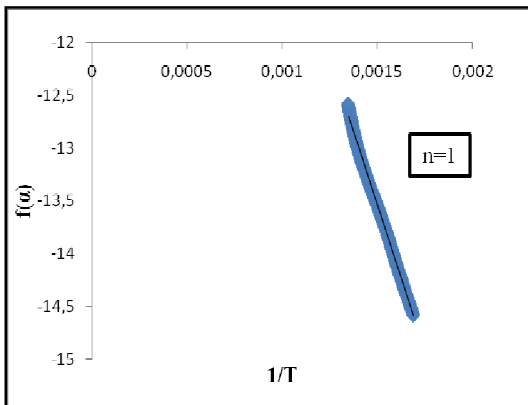
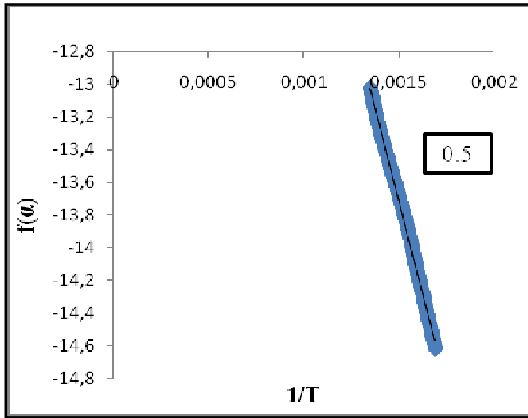
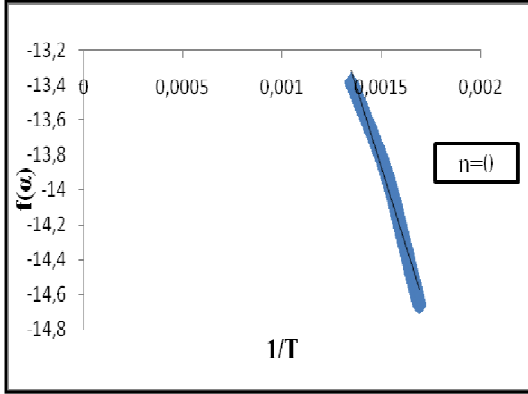
[8] www.deu.edu.tr/userweb/iibf_kongre/dosyalar/buluttekin.pdf

- [9] <http://webmineral.com/data/Howlite.shtml>
- [10] <http://webmineral.com/data/Inyoite.shtml>
- [11] www.mindat.org/min-3285.html
- [12] www.webmineral.com/data/Probertite.shtml
- [13] www.webmineral.com/data/Meyerhofferite.shtml
- [14] www.mta.gov.tr/etut/mineraller/hidrobor.html
- [15] www.democraticunderground.com/discuss/duboard.php?az=view_all&address=105x5751057
- [16] http://bormadeni.blogcu.com/bor-madeni-ve-cevresel-etkisi_6317681.html
- [17] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm>
- [18] www.turksan.com/termal-analiz.html

EK-1 Hovlitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanmış farklı reaksiyon derecelerine ait Coats-Redfern grafikleri

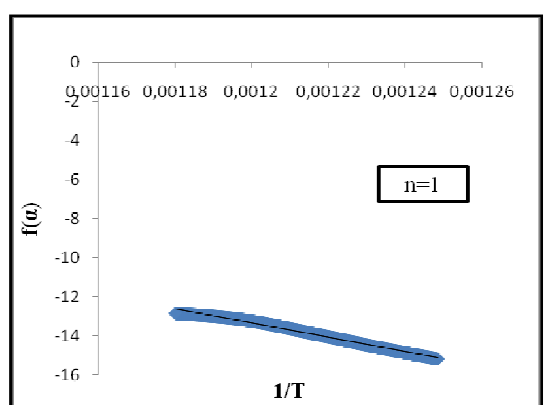
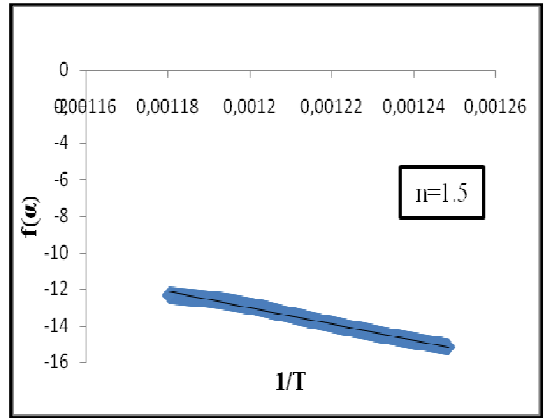
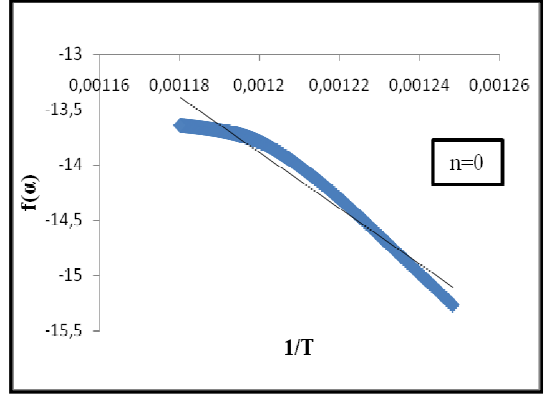
Dehidrasyon basamakları

a) $\beta=2$ °C/dk için



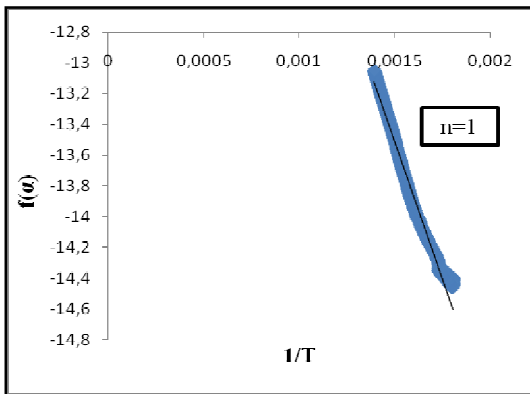
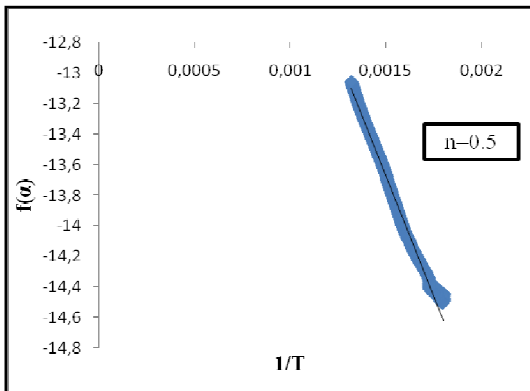
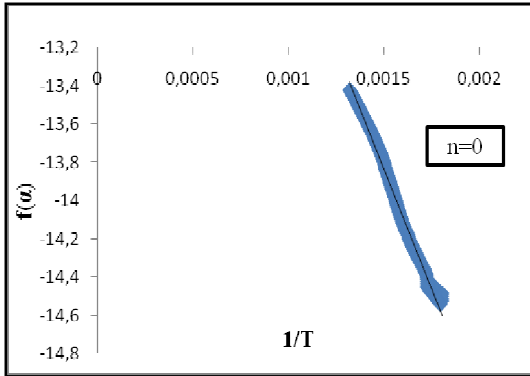
Dehidroksilasyon basamakları

a) $\beta=2$ °C/dk için



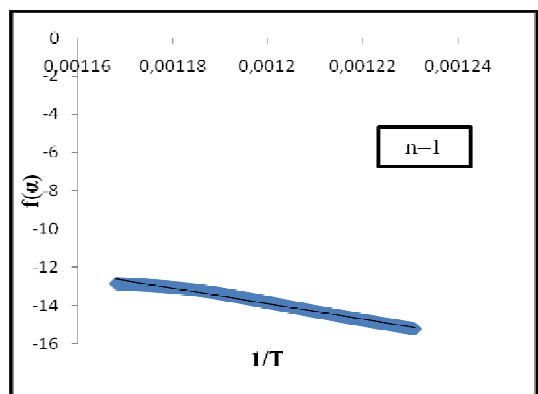
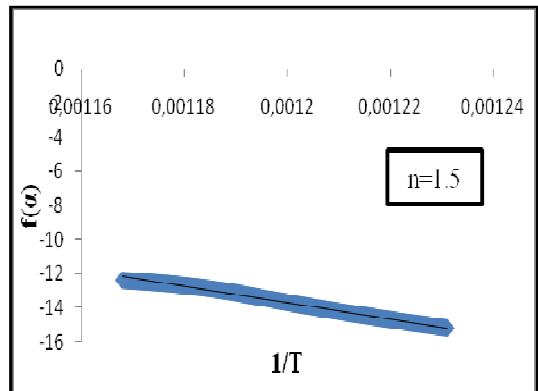
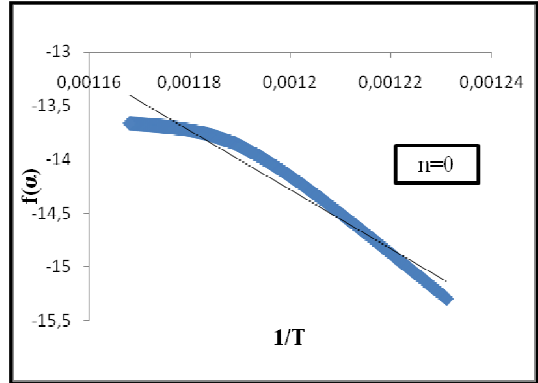
Dehidrasyon basamakları

b) $\beta=5$ °C/dk için



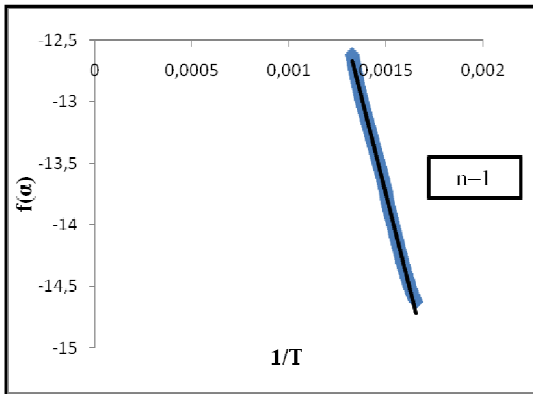
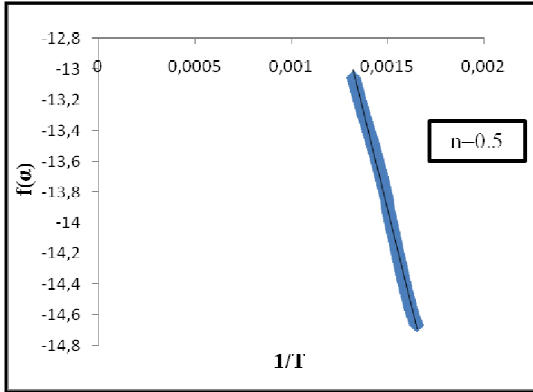
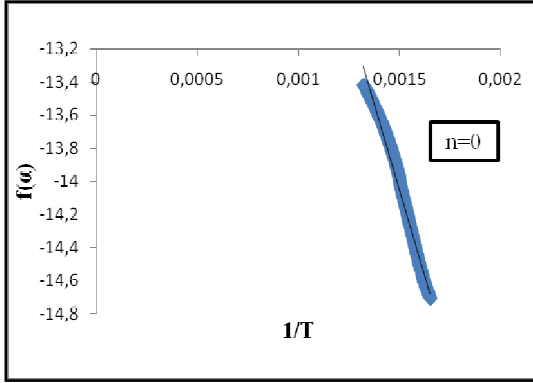
Dehidroksilasyon basamakları

b) $\beta=5$ °C/dk için



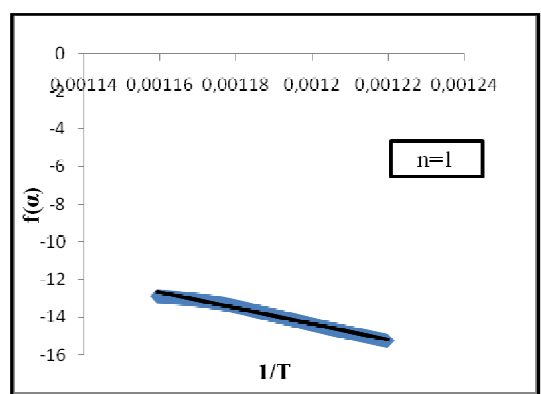
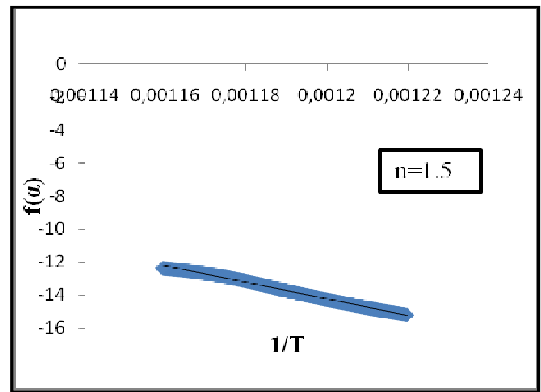
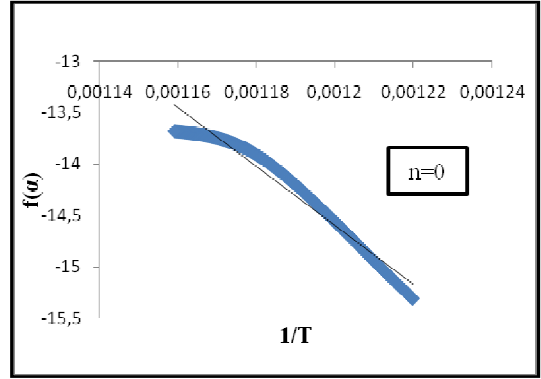
Dehidrasyon basamakları

c) $\beta=10$ °C/dk için



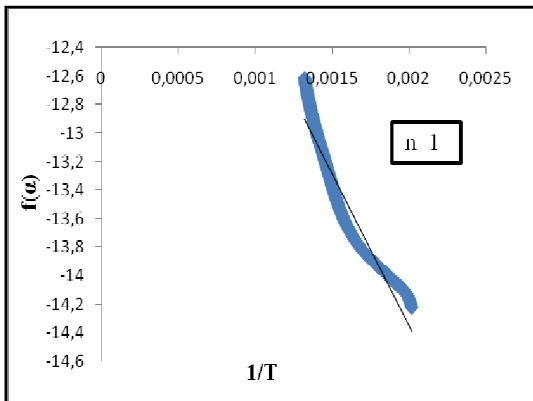
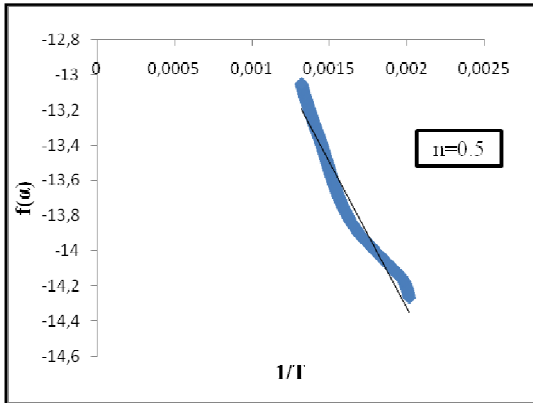
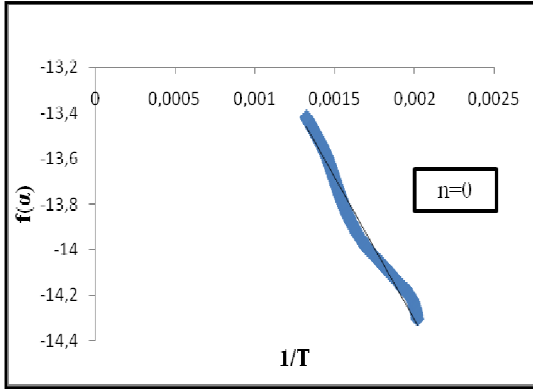
Dehidroksilasyon basamakları

c) $\beta=10$ °C/dk için



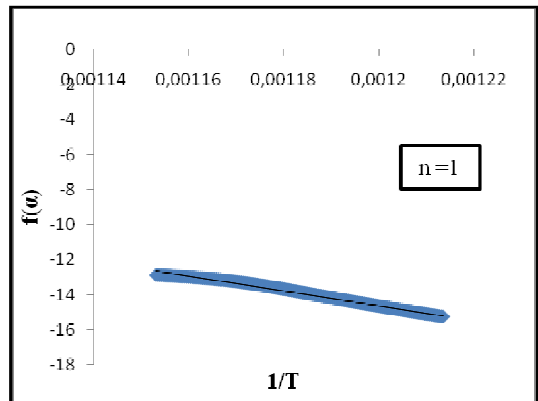
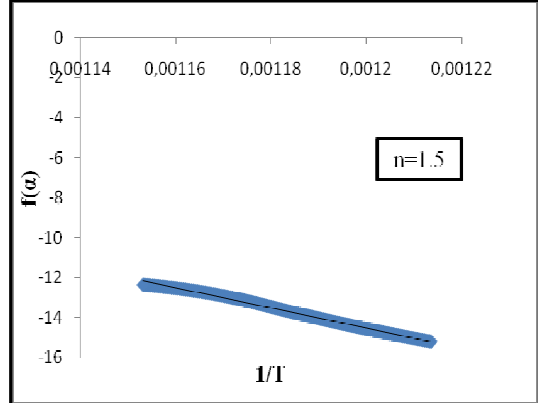
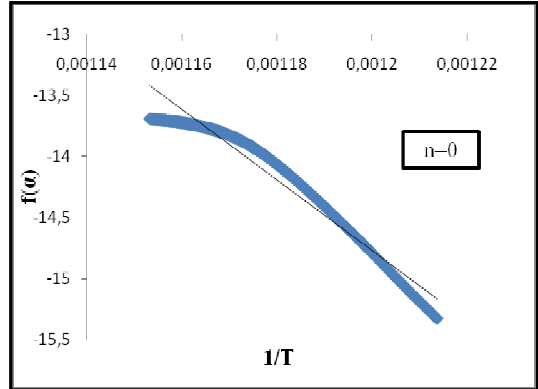
Dehidrasyon basamakları

d) $\beta=15$ °C/dk için



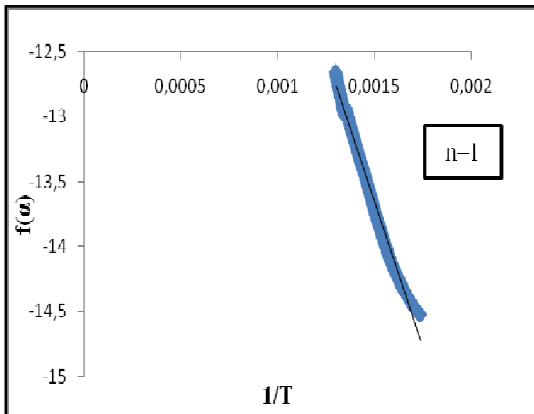
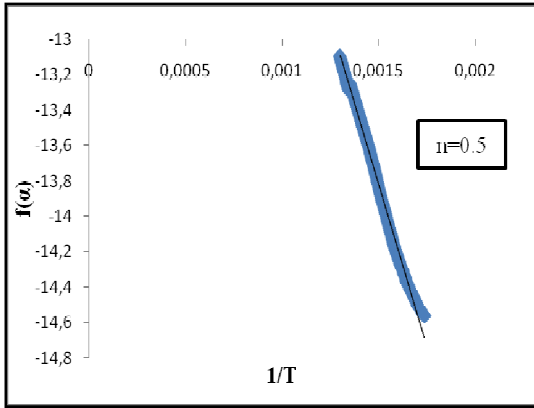
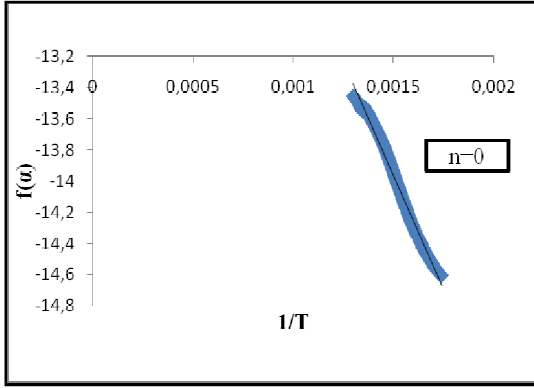
Dehidroksilasyon basamakları

d) $\beta=15$ °C/dk için



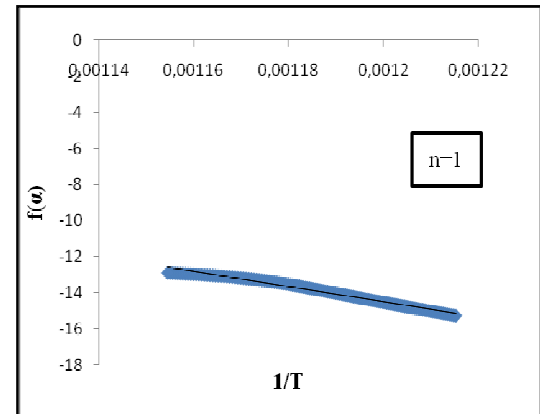
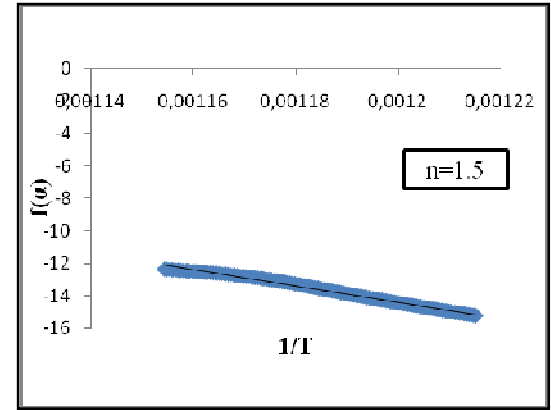
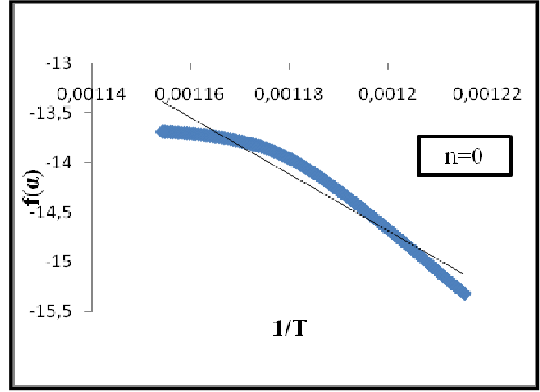
Dehidrasyon basamakları

e) $\beta=20$ °C/dk için



Dehidroksilasyon basamakları

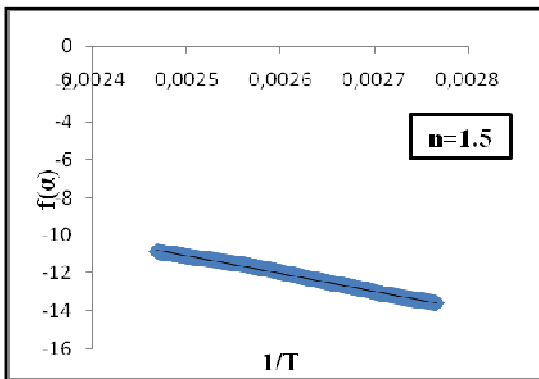
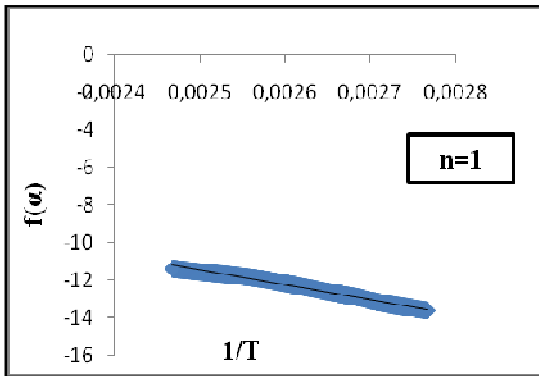
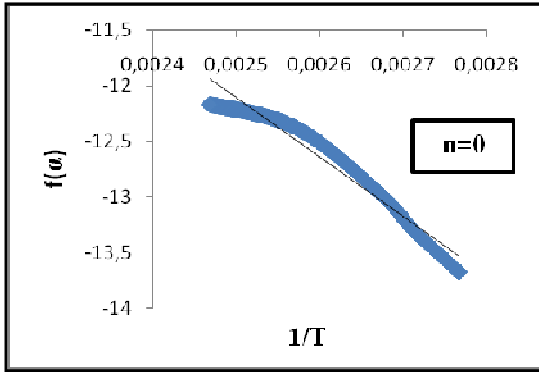
e) $\beta=20$ °C/dk için



EK-2 İnyoitin farklı ısıtma hızlarındaki dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları için hesaplanmış farklı reaksiyon derecelerine ait Coats-Redfern grafikleri

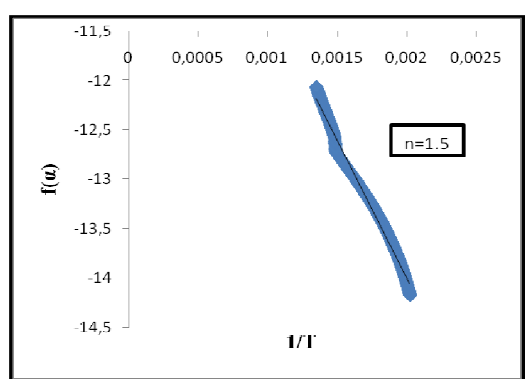
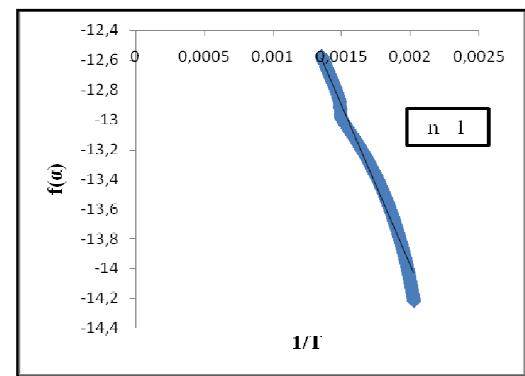
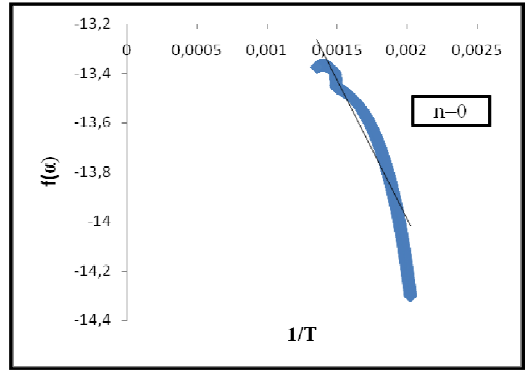
Dehidrasyon basamakları

a) $\beta=2$ °C/dk için



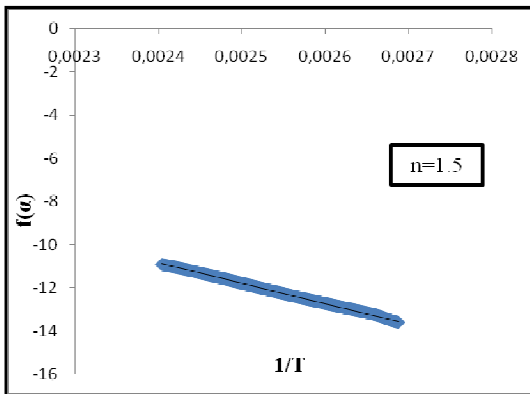
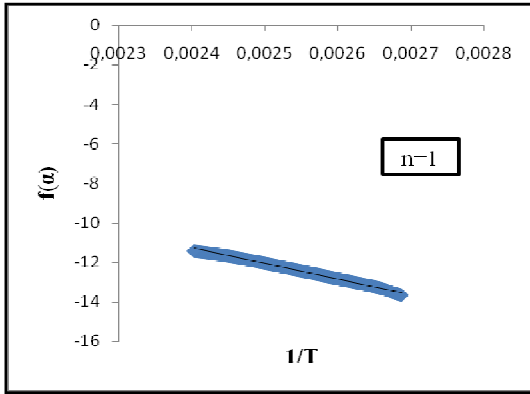
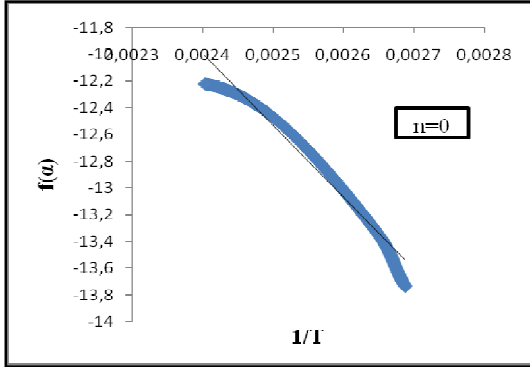
Dehidroksilasyon basamakları

a) $\beta=2$ °C/dk için



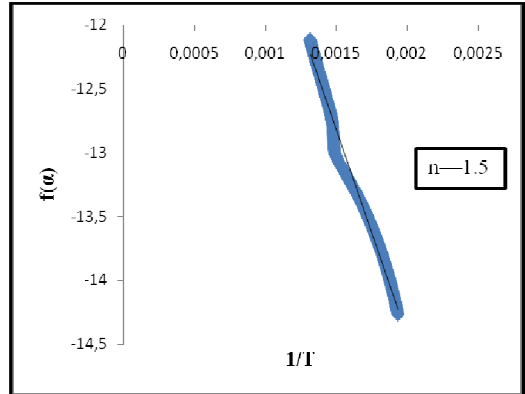
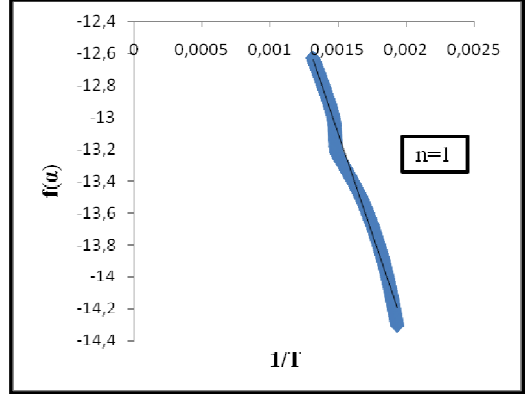
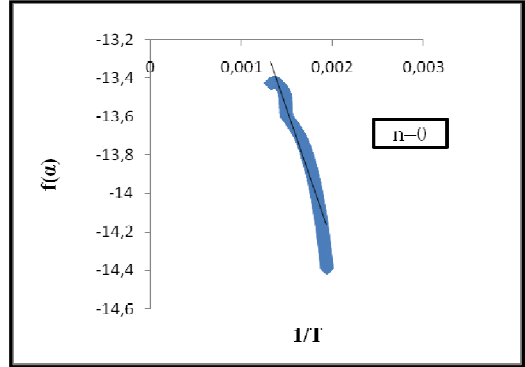
Dehidrasyon basamakları

b) $\beta=5$ °C/dk için



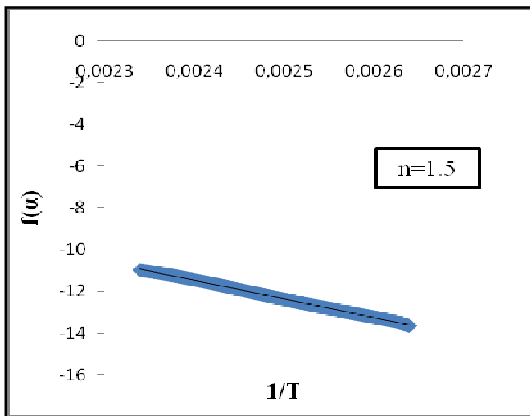
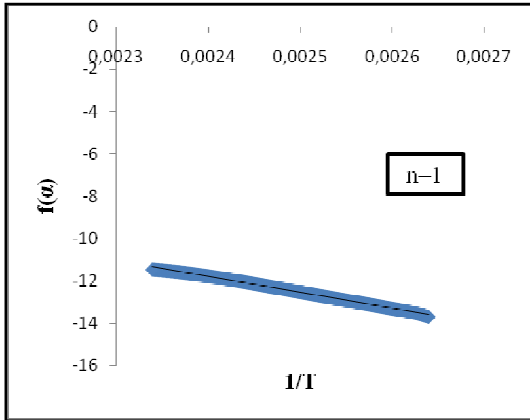
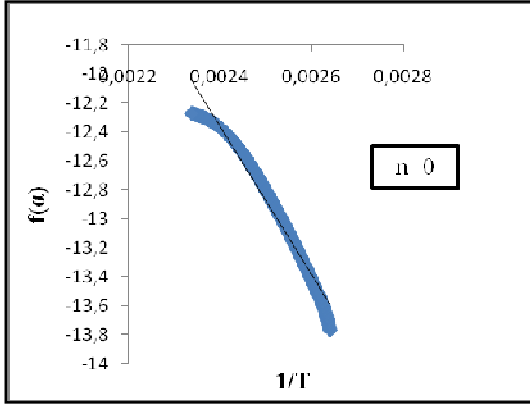
Dehidroksilasyon basamakları

b) $\beta=5$ °C/dk için



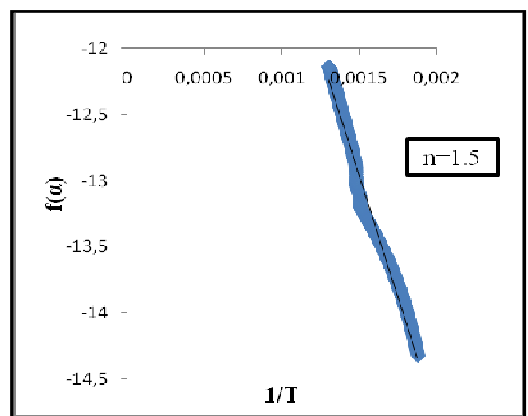
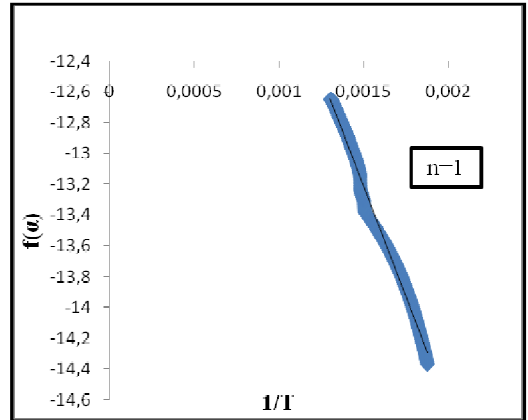
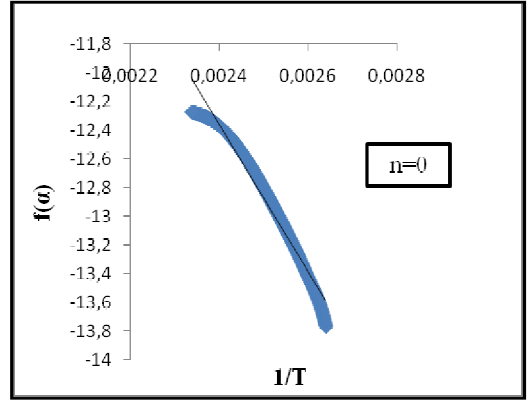
Dehidrasyon basamakları

c) $\beta=10$ °C/dk için



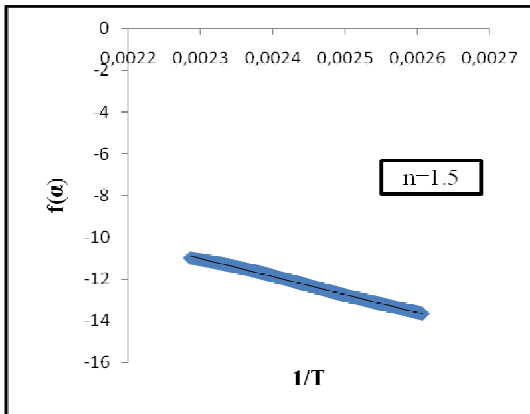
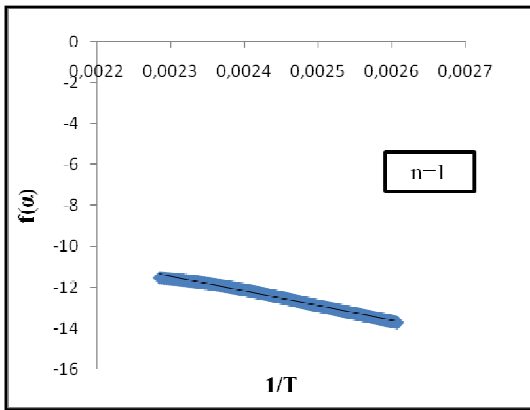
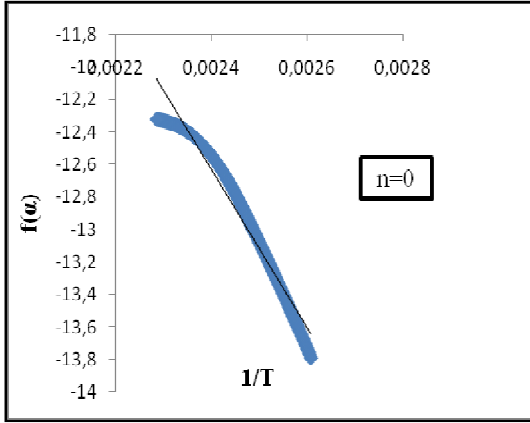
Dehidroksilasyon basamakları

c) $\beta=10$ °C/dk için



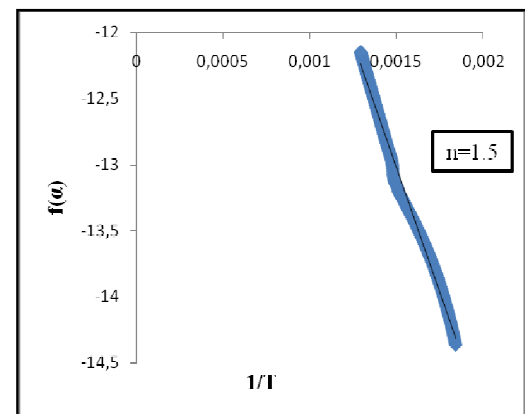
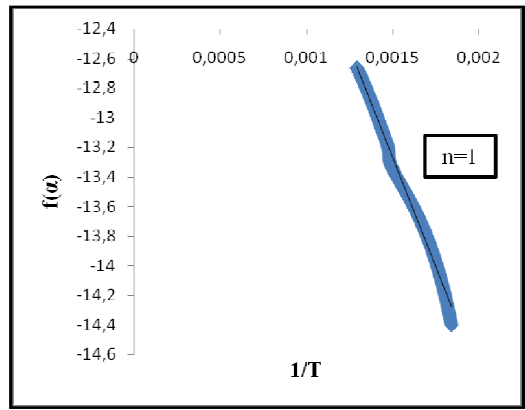
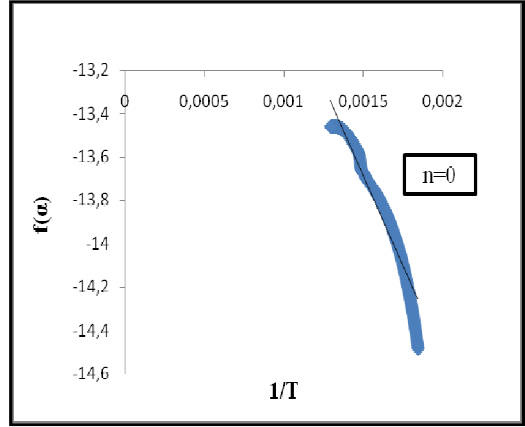
Dehidrasyon basamakları

d) $\beta=15$ °C/dk için



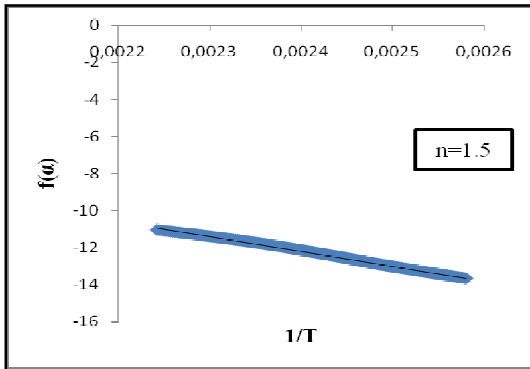
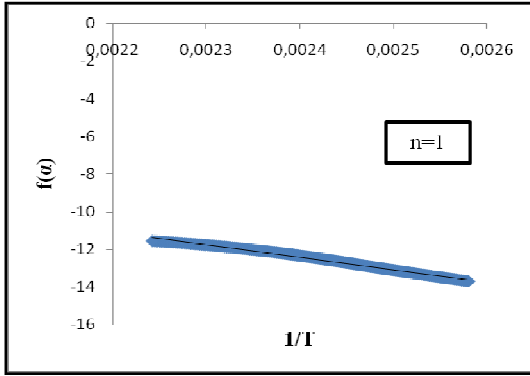
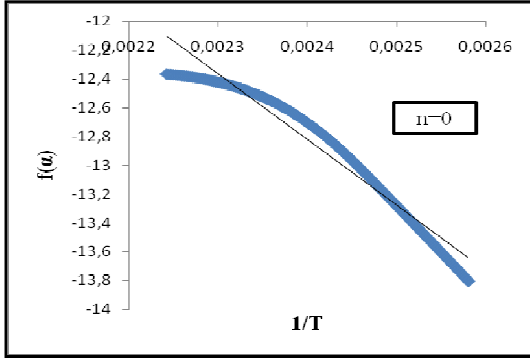
Dehidroksilasyon basamakları

d) $\beta=15$ °C/dk için



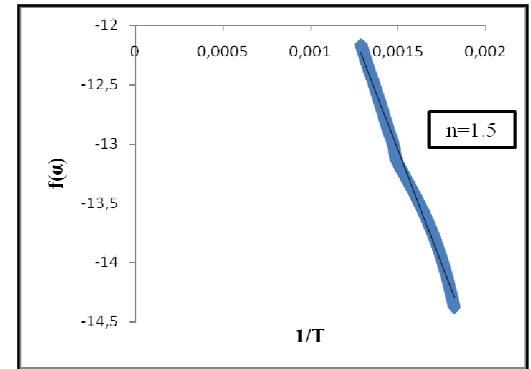
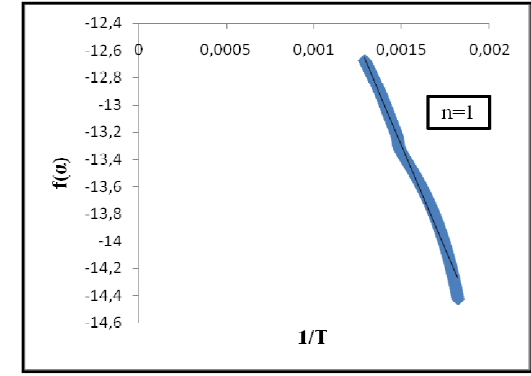
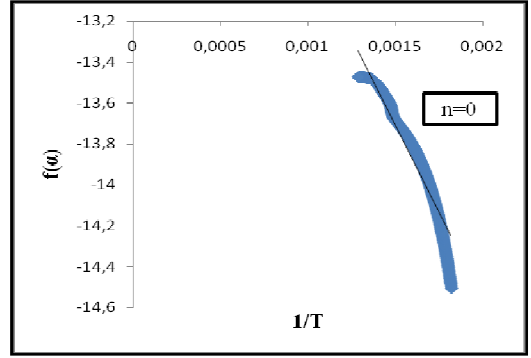
Dehidrasyon basamakları

e) $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ için



Dehidroksilasyon basamakları

e) $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ için



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 04.02.1983

Doğum yeri Samsun

Lise 1996-1999 Samsun Özel Ar Fen Lisesi

Lisans 2000-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2006-.... Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
Kimya Mühendisliği Programı

Çalıştığı kurum

2006-.... Acıbadem Sağlık Grubu