

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM METABORAT (NaBO₂)'İN KATI HAL YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE
REAKSİYON MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

HATİCE ERGÜVEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM METABORAT (NaBO₂)'İN KATI HAL YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE
REAKSİYON MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

HATİCE ERGÜVEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM METABORAT (NaBO₂)'İN KATI HAL YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE
REAKSİYON MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Hatice ERGÜVEN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek stratejik bir maden olduğu açıkça görülmektedir. Boraks türevi bileşiği olan sodyum metaborat (NaBO_2), deterjan, fotoğrafçılık, kağıt, metalurji, cam ve seramik gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, günümüzde hidrojen depolama ortamı olarak yüksek kapasitesiyle dikkat çeken sodyum borhidrürün (NaBH_4) üretiminde bor kaynağı olarak kullanımı ile ilgili AR-GE çalışmaları halen sürmektedir.

Ülkemizde NaBO_2 bileşiklerinin üretiminin yapılamaması ekonomide dışa bağımlılığı zorunlu hale getirmiştir. Özellikle geleceğin alternatif enerji sistemi olan hidrojen enerjisinin gelişebilmesi ve Türkiye'nin bu alanda da liderliğini sürdürebilmesi için NaBO_2 gibi stratejik öneme sahip bor bileşiklerinin üretiminin yapılması kaçınılmazdır.

Bu tez çalışmasında, susuz NaBO_2 'nin tek kademedeki katı hal temelli sentezi ve reaksiyon mekanizmasının incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Gerek lisans gerekse yüksek lisans öğrenim ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve önerileri ile beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve yaratıcı fikirleriyle bana her konuda yol gösteren hayatım boyunca sevgi ve saygıyla hatırlayacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın yardımcıları ve desteği ile her zaman yanımda olan ve olacağının güvenini veren sevgili hocam Arş. Gör. Aysel KANTÜRK FİGEN'e çok teşekkür ederim. SEM analizlerini gerçekleştiren Arş. Gör. A. Seyhun KIPÇAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımın yardımcıları olan teknisyen Cem ÇAKMAK ve tekniker Nükhet TAŞÇI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, deneysel çalışmalarda kullandığım yüksek sıcaklık kruzelerinin yapımında emeği geçen Remsan A.Ş. İşletmesinin laboratuvar şefi Fehmi KULA'ya teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedarklıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2011

Hatice ERGÜVEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTIMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET.....	xviii
ABSTRACT	xix
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2.....	4
BOR CEVHERİ VE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	4
2.1 Bor Cevherinin Tarihçesi	4
2.2 Bor Elementi	5
2.2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.3 Bor Ürünleri Terminolojisi.....	8
2.4 Bor Mineralleri	8
2.5 Bor Bileşikleri ve Ürünleri	10
2.5.1 Ham bor ürünleri.....	10
2.5.2 Rafine bor ürünleri.....	11
2.5.3 Özel bor ürünleri	11
BÖLÜM 3.....	13

TİCARİ METAL BORATLAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	13
3.1 Lityum Boratlar	15
3.2 Potasyum Boratlar	16
3.3 Magnezyum Boratlar	18
3.4 Kalsiyum Boratlar	20
3.5 Baryum Boratlar	22
3.6 Çinko Boratlar	24
3.7 Stronsiyum Boratlar	26
3.8 Bakır Boratlar	28
BÖLÜM 4.....	30
SODYUM METABORATIN (NaBO ₂) GENEL ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI	30
4.1 Genel Özellikleri	30
4.2 Kullanım Alanları	32
BÖLÜM 5.....	36
KATI HAL REAKSİYON MEKANİZMALARI	36
5.1 Katı Hal Reaksiyonların Mekanizması	37
5.2 Faz Sınırının Katı Hal Reaksiyonlardaki Rolü	39
5.3 Heterojen Katı Hal Reaksiyonların Sınıflandırılması	39
5.4 Katı Hal Reaksiyonlarındaki Katı Parçacıklar ve Özellikleri	40
5.4.1 Amorf katılar	41
5.4.2 Kristal katılar	42
5.5 Katı Hal Reaksiyonlarında Numune Hazırlama Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	45
5.5.1 Seramik yöntem	45
5.5.2 Kapalı tüp yöntemi.....	45
5.5.3 Özel atmosferler	46
5.5.4 Sol-jel metodu.....	47
5.6 Katı Hal Sentez Reaksiyonları.....	48
5.6.1 Mikrodalga sentezi yöntemi	49
5.6.2 Yanma sentezi yöntemi.....	50
5.6.3 Hidrotermal yöntem	51
5.7 Katı Hal Reaksiyonların Karakteristiği	52
BÖLÜM 6.....	54
NaBO ₂ SENTEZİYLE İLGİLİ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	54
BÖLÜM 7.....	60
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
7.1 Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler	60
7.1.1 Susuz Boraks (Na ₂ B ₄ O ₇).....	60
7.1.2 Sodyum Hidroksit (NaOH).....	61
7.1.3 Standart 4 Mol Sulu Sodyum Metaborat (NaBO ₂ .4H ₂ O).....	62

7.2	Enstrümantal Analiz Cihazları	62
7.2.1	Diferansiyel termal analiz / termal gravimetri (DTA / TG).....	62
7.2.2	X-ışını difraktometre (XRD) cihazı	63
7.2.3	Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR).....	64
7.2.4	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	65
7.2.5	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	66
7.3	Ekipmanlar	67
7.3.1	Agat öğütücü.....	67
7.3.2	Yüksek sıcaklık krozeleri.....	68
7.3.3	Yüksek sıcaklık fırını	68
7.3.4	Hidrolik pres.....	68
7.3.5	Laboratuvar gereçleri	70
7.4	Deneysel Yöntem	70
7.4.1	Katı hal üretim yöntemleri	70
7.4.2	Katı hal üretim mekanizmasının belirlenmesi	73
BÖLÜM 8.....		75
DENEYSEL SONUÇLAR		75
8.1	Susuz Boraks-NaOH Karışımının Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları.....	75
8.2	Toz Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi	76
8.2.1	Kristal faz karakterizasyonu (XRD)	76
8.2.2	Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)	83
8.2.3	Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)	85
8.2.4	Toz katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi	86
8.3	Granül Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi	88
8.3.2	Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)	91
8.3.3	Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)	95
8.3.4	Granül katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi	97
8.4	Pelet-Toz Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi.....	99
8.4.1	Kristal faz karakterizasyonu (XRD)	100
8.4.2	Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)	103
8.4.3	Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)	108
8.4.4	Pelet-toz katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi.....	109
8.5	Pelet-Granül Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi.....	111
8.5.1	Kristal faz karakterizasyonu (XRD)	111
8.5.2	Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)	114
8.5.3	Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)	118
8.5.4	Pelet granül katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi	120
8.6	Susuz NaBO ₂ 'nin Katı Hal Üretim Reaksiyon Mekanizması	122
8.7	NaBO ₂ üretim reaksiyonunun kinetik parametrelerinin belirlenmesi.....	124
8.8	Sonuç Ürün.....	126
8.8.1	Standart NaBO ₂ ile karşılaştırmalı XRD grafiği	126
8.8.2	Standart NaBO ₂ ile karşılaştırmalı FT-IR grafiği.....	126
8.8.3	Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)	127
8.8.4	Sonuç ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri	129

BÖLÜM 9.....	131
SONUÇ VE ÖNERİLER	131
KAYNAKLAR.....	135
EK-A.....	139
STANDART NaBO ₂ 'NİN KARAKTERİZASYONU	139
EK-B.....	141
DÜŞÜK SICAKLIKLARDAKİ DENEY SONUÇLARI	141
B-1 Toz Katı Hal Yöntemi.....	141
B-2 Granül Katı Hal Yöntemi	143
B-3 Pelet Toz Katı Hal Yöntemi	144
B-4 Pelet Granül Katı Hal Yöntemi	145
EK-C.....	148
TÜRK STANDARDI 2573-SANAYİDE KULLANILAN SODYUM PERBORATLAR YIĞIN YOĞUNLUĞUNUN TAYİNİ	148
C-1 Konu, Kapsam ve Uygulama Alanı	148
C-2 PrensiP	148
C-3 Cihaz	148
C-4 İşlem	148
C-4.1 Toplama kabının kalibrasyonu.....	148
C-4.2 Tayin	149
C-5 Hesaplama ve Sonuçların Gösterilmesi	150
C-6 Deney Raporu	145
ÖZGEÇMİŞ.....	152

SİMGE LİSTESİ

ΔH	Entalpi değişimi
$^{\circ}C$	Celcius
$^{\circ}C/dk$	Celcius/dakika
$^{\circ}F$	Fahrenheit
a	Hücre parametresi
Ar	Arheneus sabiti
b	Hücre parametresi
c	Hücre parametresi
cm	Santimetre
cm^2	Santimetre kare
cm^3	Santimetre küp
CuK α	X-ışını tüpü
D	Yığın yoğunluğu
d_{ne}	Termal optik katsayısı
d_{no}	Termal optik katsayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
G	Gaz
g/cm^3	Gram/santimetreküp
g/L	Gram/litre
g/ml	Gram/mililitre
GPa	Cigapaskal
J	Joule
K	Kelvin
k_0	Hız sabiti
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
mA	Miliamper
mg	Miligram
mm	Milimetre
nm	Nanometre
n_x	Dalga boyu
n_y	Dalga boyu

n_z	Dalga boyu
P_{21}/c	Monoklinik yüzey gurubu
Pa	Paskal
r	Yarıçap
S	Sıvı
t	Süre
T	Sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime noktası sıcaklığı
V	Volt
W	Vatt
Z	Hücre parametresi
α	Kafes sistemi
α_r	Reaksiyon fraksiyonu
α_x	Termal genişleme katsayısı
α_y	Termal genişleme katsayısı
α_z	Termal genişleme katsayısı
β	Kafes sistemi
γ	Reaksiyon tamamlanma yüzdesi
θ	XRD açı değeri
μm	Mikrometre
τ	Karakteristik süre

KISALTMA LİSTESİ

3-D	Üç Boyutlu Yüzey
A.Ş.	Anonim Şirketi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AR-GE	Araştırma ve Geliştirme
ASTM	American Society for Testing Materials
ATR	Attenuated total reflectance
BBO	Baryum Borat
CAS	Chemical Abstracts Service
CVD	Chemical vapor deposition
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/ Termal Gravimetri
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
GKH	Granül Katı Hal
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-OES	Inductively coupled plasma-in plasma emission spectroscopy
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
KT	Konsantre Tinkal
LBO	Lityum Borat
LCB	Lineer Kalsiyum Borat
MDF	Middle Density Fiberboard
NLO	Non-lineer optik
PDF	Powder diffraction file
PGKH	Pelet-Granül Katı Hal
PTKH	Pelet-Toz Katı Hal
PVC	Polivinil klorür
R	Gaz sabiti
SAW	Surface acoustic wave
SB	Susuz Boraks
SEM	Scanning Electron Microscope
SHG	Second Harmonic Generation
TKH	Toz Katı Hal
TS	Türk Standardı
TSE	Türk Standardı Enstitüsü

US	United State
UV	Ultraviolet
vb	ve benzeri
vd	ve diğerleri
XRD	X-ray Diffraction
y.y.	Yüz yıl
ZB	Zinc Borate

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Amorf bor [8].....	6
Şekil 3.1	CaB ₆ O ₁₀ içindeki Ca atomunun koordinasyon geometrisi [27]	21
Şekil 3.2	β-BBO kirstalinin işlenmiş hali [32]	23
Şekil 3.3	Tunelit minerali [37].....	27
Şekil 3.4	SrB ₂ O ₄ 'un kristal yapısı [40].....	28
Şekil 3.5	Nano boyuttaki bakır borat parçacıkları [42]	29
Şekil 4.1	Sodyum metaboratın yapı birimi [44]].....	31
Şekil 5.1	Faz sınırının katı hal reaksiyonundaki rolü (Ropp, [50]).....	39
Şekil 5.2	Heterojen katı hal reaksiyonlarının sınıflandırılması (Ropp, [50])	40
Şekil 5.3	Hipotetik cam formunun dilatometre eğrisi [51].....	42
Şekil 5.4	Isıtıldığında cam yapım sisteminin tipik DTA çiziminin şematik gösterimi [51]	42
Şekil 5.5	Buz-VIII 'in yapısı [51]	43
Şekil 5.6	Li ₃ Bi içeren birim hücre [51].....	44
Şekil 5.7	Katıların özel gaz atmosferinde reaksiyona girmesi (Smart, [53])	46
Şekil 5.8	Sol-jel prosesi adımları (Smart, [53]).....	47
Şekil 5.9	Katı hal sentez reaksiyonu [52]	49
Şekil 5.10	Otoklav (Smart, [53]).....	51
Şekil 6.1	Reaksiyon ve karakterizasyon prosedürünün akış diyagramı [6].....	55
Şekil 6.2	Hidrotermal yöntem deney düzeneği [5].....	57
Şekil 6.3	Sodyum metaboratın katı hal sentezinin akış diyagramı [56].....	58
Şekil 7.1	Etibor-68'in (Na ₂ B ₄ O ₇) görüntüsü [2]	60
Şekil 7.2	Sodyum hidroksitin (NaOH) görüntüsü [58]	61
Şekil 7.3	DTA / TG cihazı	63
Şekil 7.4	XRD cihazı	64
Şekil 7.5	FT-IR cihazı.....	65
Şekil 7.6	SEM cihazı.....	66
Şekil 7.7	ICP-OES cihazı	66
Şekil 7.8	Agat öğütücü (a) Kapalı, (b) Açık ve (c) Bıçağının görüntüsü	67
Şekil 7.9	Kullanılan yüksek sıcaklık krozeleri (a) ZrO ₂ , (b) Al ₂ O ₃	68
Şekil 7.10	Yüksek sıcaklık fırını.....	68
Şekil 7.11	Hidrolik pres	69
Şekil 7.12	Ön deneme peletlerin görüntüsü (a) 10 bar-10 sn, (b) 10 bar-5 sn, (c) 5 bar-5 sn.....	70
Şekil 7.13	Katı hal üretiminin deneysel yöntemi	71

Şekil 7.14	Granül ve toz susuz boraksın partikül dağılımı	72
Şekil 8.1	Susuz boraks ve NaOH karışımının 5, 10, 20°C/dk'lık ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri (Figen Kantürk vd, [61]).....	75
Şekil 8.2	300 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	80
Şekil 8.3	450 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	81
Şekil 8.4	600 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	82
Şekil 8.5	TKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C.....	84
Şekil 8.6	TKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 39, (b) X 150, (c) X 350, (d) X 1500	85
Şekil 8.7	TKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği.....	86
Şekil 8.8	TKH yöntem üretim mekanizması.....	87
Şekil 8.9	300 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	92
Şekil 8.10	450 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	93
Şekil 8.11	600 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	94
Şekil 8.12	GKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C.....	96
Şekil 8.13	GKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 100, (c) X 450, (d) X 1000	97
Şekil 8.14	GKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği	98
Şekil 8.15	GKH yöntem üretim mekanizması	99
Şekil 8.16	300 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	104
Şekil 8.17	450 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	105
Şekil 8.18	450 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	106
Şekil 8.19	PTKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C.....	107
Şekil 8.20	PTKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 800	108
Şekil 8.21	PTKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği.....	109
Şekil 8.22	Pelet-toz yöntem üretim mekanizması.....	110
Şekil 8.23	300 °C'de PGKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	115
Şekil 8.24	450 °C'de PGKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	116
Şekil 8.25	600 °C'de PGKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat.....	117
Şekil 8.26	PGKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C.....	119

Şekil 8.27	PGKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 1000120
Şekil 8.28	PGKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği121
Şekil 8.29	Pelet-granül yöntem üretim mekanizması.....122
Şekil 8.30	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve NaOH moleküllerinin difüzyonunun şematik gösterimi.....123
Şekil 8.31	NaBO_2 'nin katı hal reaksiyon modeli123
Şekil 8.32	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve NaOH karışımının $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızındaki TG/DTG eğrisi.124
Şekil 8.33	Arrhenius kinetik modeline göre, $1/T$ 'ye karşı $\log [(dW/dt)(1/w)]$ grafiği125
Şekil 8.34	Standart susuz NaBO_2 ile sonuç ürünün karşılaştırmalı XRD grafiği127
Şekil 8.35	Standart susuz NaBO_2 ile sonuç ürünün karşılaştırmalı FT-IR grafiği....127
Şekil 8.36	Sonuç ürünün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 1000128
Şekil 8.37	Standart NaBO_2 'nin SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 1000.....129
Şekil Ek A-1	Standart NaBO_2 'ye ait XRD paternleri [58]139
Şekil Ek A-2	Standart NaBO_2 'ye ait FT-IR spektrumu [58]140
Şekil Ek B-1	TKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70°C , (b) 130°C142
Şekil Ek B-2	GKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70°C , (b) 130°C143
Şekil Ek B-3	PTKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70°C , (b) 130°C145
Şekil Ek B-4	PGKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70°C , (b) 130°C146
Şekil Ek C-1	Sodyum perboratlarda yığın yoğunluğu tayininde kullanılan cihaz151

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Bor elementinin kimyasal özellikleri [2].....	7
Çizelge 2.2	Bor elementinin fiziksel özellikleri [10].....	7
Çizelge 2.3	Ekonomik açıdan önemli bor ürünleri (Pişkin,[12]).....	9
Çizelge 2.4	Ticari ham bor ürünleri [14]	10
Çizelge 2.5	Rafine bor ürünleri [15].....	11
Çizelge 2.6	Özellikli bor bileşikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları [15]	12
Çizelge 3.1	Lityum triboratin özellikleri [19,20]	16
Çizelge 3.2	Potasyum tetraboratin fiziksel ve kimyasal özellikleri [22].....	17
Çizelge 3.3	Bilinen Mg-borat mineralleri [25]	19
Çizelge 3.4	Çinko boratın farklı formülasyonları [33]	24
Çizelge 3.5	Başlıca ticari çinko boratlar [37].....	25
Çizelge 4.1	Bazı sodyum metaboratların fiziksel ve kimyasal özellikleri [45,46].....	31
Çizelge 4.2	Bor çözeltilisinden elde edilen hidrojen gazının avantaj ve dezavantajları [48]	35
Çizelge 5.1	Tek faz geçişleri (Ropp, [50])	38
Çizelge 5.2	Heterojen katı hal reaksiyonlarının çeşitleri (Ropp, [50])	38
Çizelge 5.3	Kristal ve amorf katılar arasındaki farklar [51].....	41
Çizelge 5.4	Çok yüzlü koordinasyonlar için yarıçap oran limitleri [51].....	44
Çizelge 7.1	Na ₂ B ₄ O ₇ 'ın bileşimi ve özellikleri [2].....	61
Çizelge 7.2	NaOH'in bileşimi ve özellikleri [58]	62
Çizelge 7.3	DTA / TG analiz parametreleri.....	63
Çizelge 7.4	XRD analiz parametreleri	64
Çizelge 7.5	FT-IR analiz parametreleri	65
Çizelge 7.6	ICP-OES analiz parametreleri	67
Çizelge 7.7	Peletleme parametreleri	69
Çizelge 7.8	Uygulanan katı hal yöntemleri ve özellikleri	70
Çizelge 7.9	Katı hal reaksiyon parametreleri.....	73
Çizelge 8.1	TKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları.....	77
Çizelge 8.2	TKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları	78
Çizelge 8.3	TKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları.....	79
Çizelge 8.4	GKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları	89
Çizelge 8.5	GKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları.....	90
Çizelge 8.6	GKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları	91
Çizelge 8.7	PTKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları...100	
Çizelge 8.8	PTKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları	101

Çizelge 8.9	PTKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları .102
Çizelge 8.10	PGKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları ..112
Çizelge 8.11	PGKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları....113
Çizelge 8.12	PGKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları.114
Çizelge 8.13	NaBO ₂ üretim reaksiyonu ve kinetik parametreleri.....126
Çizelge 8.14	NaBO ₂ üretim reaksiyonunun hız ifadeleri.....126
Çizelge 8.15	ICP-OES analiz sonuçları130
Çizelge EK B-1	TKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları.....142
Çizelge EK B-2	GKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları144
Çizelge EK B-3	PTKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları.....145
Çizelge EK B-4	PGKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları147

SODYUM METABORAT (NaBO_2)'İN KATI HAL YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE REAKSİYON MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Hatice ERGÜVEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Türkiye sahip olduğu %72'lik bor rezervi ve cevherlerinin kalitesi ile 2005 yılından itibaren %37'lik pazar payı ile sektörde dünya lideridir. 230'dan fazla türevi olan bor, 4000'nin üzerinde malzemede kullanılmasına rağmen ülkemizde ekonomik değere sahip bor bileşiklerinin üretimi sınırlı sayıdadır. Ürün portföyünün geliştirilmesi ülkemizin ekonomik ve teknolojik alandaki gelişimi için kaçınılmazdır.

Sodyum metaborat (NaBO_2), hem katı halde hem de çözelti olarak ticari perboratların üretiminde kullanılmakta olup önemli rafine bor ürünleri arasındadır. Bunun yanında, hidrojen depolayıcısı sodyum borhidrürün (NaBH_4) üretiminde bor kaynağı olarak kullanılması sebebiyle ticari boratlar sınıfındaki önemi giderek artmaktadır.

Bu tez çalışmasında, özellikle NaBH_4 üretiminde ana hammadde olarak kullanılacak susuz NaBO_2 'nin üretimi katı hal reaksiyonu temel alınarak incelenmiştir. Toz, granül, pelet-toz, pelet-granül katı hal yöntemleri olarak adlandırılan dört farklı reaksiyon karışımı hazırlama prosedürü geliştirilerek reaksiyon mekanizması aydınlatılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde katı hal reaksiyonları gerçekleştirilerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Ticarileşmeye hazır susuz NaBO_2 'nin, %100 dönüşüm verimiyle 600°C 'de ve 4.5 saatlik granül katı hal yöntemiyle tek kademede üretilmesi önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Susuz sodyum metaborat, katı-hal reaksiyonu, susuz boraks, sodyum borhidrür

**SYNTHESIS SODIUM METABORATE (NaBO₂) BY SOLID STATE METHOD
AND INVESTIGATION OF REACTION MECHANISM**

Hatice ERGÜVEN

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Turkey is the leading country of the world since 2005 which has 72% of boron reserves and their quality ore with a market share 37%. There is more than 230 boron derivative which is used in more than 4000 materials. Unfortunately, production of boron compounds which have economic value are limited in our country. Product portfolio development is necessary for economical and technological development of our country.

Sodium metaborate (NaBO₂) is refined boron product that can be used both as a solid state and as a solution for production of commercial perborates. Besides that, it can be used for production of sodium borohydride (NaBH₄) which is used for hydrogen storage material as a boron source.

In this thesis study, anhydrous NaBO₂ investigated by solid-state reaction, especially used as a raw material for production of NaBH₄. We were developed four kind of solid reaction mixture preparation method which are name powder, granule, pellet-powder and pellet-granule methods and investigated effect of these method for reaction mechanism. Solid-state reactions carried out at different temperature and time for determined optimum reaction conditions. Anhydrous NaBO₂ which is ready for commercialization with 100% conversion efficiency, is synthesized at 600°C and 4.5 hours by using granule at one step solid-state methods.

Key words: Anhydrous sodium metaborate, solid-state reaction, anhydrous borax, sodium borohydride

1.1 Literatür Özeti

Bilim dünyası tarafından "21. yüzyılın petrolü" olarak tanımlanan ve uzay teknolojisinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiye kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammadde durumuna gelen bor madeni, ülkemizin elinde bulundurduğu en stratejik maden durumundadır.

Gelişen teknoloji, üretim alanlarında geleneksel malzeme tüketimini azaltmakta, geleneksel malzeme yerini hızla ve artan oranda ileri malzeme ve kompozit malzeme tüketimine terk etmektedir. Ülkemiz ileri ve kompozit malzeme üretiminde kullanılan hammadde kaynağı bor madenleri açısından dünyanın en büyük rezervlerine sahip bir ülke konumundadır. Gelişen teknoloji, son yıllarda bor mineralini hemen hemen her sanayi alanının vazgeçilmez temel girdisi niteliğine kavuşturmuştur.

Bor minerali aynı zamanda alternatif yakıt teknolojilerinin birincil araştırma ve kullanım kaynağıdır. Hava ulaşım ve savaş uçakları ilk kez ses üstü hızlara borlu yakıtlar sayesinde ulaşmıştır. Savaş başlığı taşıyan füzelerin kullandığı yakıt, uzaya gönderilen uyduları yörüngelerine taşıyan ve oturtan roket motorları borlu yakıtlar kullanırlar. Yapılan araştırmalar bor mineralinden sıfır emisyonlu, çevre dostu bor motorlarının üretim ve kullanımının önünü açmıştır [1, 2].

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyanlar boratlardır. Bunlardan borakslar gerek doğada yaygın bulunuşu, gerekse endüstriyel kullanım alanının yaygın olması sebebiyle öne çıkan bor içerikli bileşiklerdir. Kullanılan alanlarında tüketimin hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da gündün güne genişlemesi ve borun yakın

gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı bu hammaddeye diğerleri arasında bir ayrıcalık kazandırmıştır [3].

Katı hal boratların geliştirilmesine, malzemenin işlenmesine, yapısal karakterizasyonu ve sentezlenmesine yönelik çalışmalar geçmiş dönemlere göre önemli derecede artış göstermektedir. Bu araştırmalardaki artışın sebebi, boratlarla elde edilen üstün özelliklerin başka hiçbir malzeme ile elde edilememesidir [4].

Sodyum borat (NaBO_2), borat tuzları arasında en yaygınlarından biridir. Sodyum boratlar perborat üretimi, fotoğrafçılık ve tekstil kimyasalları, temizleyici ve yapıştırıcı üretimi, cam ve seramik endüstrisi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, ticari bir boraks türevi olan NaBO_2 , hidrojen depolama ortamı olan sodyum borhidrür (NaBH_4) üretiminde bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, son dönemlerde NaBO_2 'nin ticari boratlar sınıfındaki önemi artmıştır [5].

NaBO_2 üretimindeki genel eğilim, konsantre tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) veya susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sodyum hidroksitle (NaOH) stokiometrik oranlarda karıştırılarak gerçekleştirilen karıştırmalı reaktörlü hidrotermal veya ultrasonik dalgalarla karıştırmanın sağlandığı hidrotermal reaksiyonları sonucu ürün elde etmektedir [5, 6].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, katı hal yöntemi ile susuz NaBO_2 üretiminin tek kademeli gerçekleştirilmesi ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasıdır. Çalışmalar dört farklı hammadde hazırlama metodu (toz, granül, toz-pelet, granül-pelet) geliştirilerek gerçekleştirilmiştir. Öğütme ve peletleme tekniklerinin NaBO_2 dönüşüm verimine olan etkileri, farklı sıcaklık ve sürelerde incelenmiştir. Her bir hammadde hazırlama metodu için oluşturulan reaksiyon sıcaklığı ve süresini içeren deney prosedürü dört metod için paralel yürütülmüştür. Yapılan sıcaklık ve süre taraması sonucunda elde edilen veriler "statistica" adı verilen istatistiksel program yardımıyla hesaplanarak grafiğe aktarılmıştır. Elde edilen üç boyutlu yüzey grafikleri Yardımıyla katı hal reaksiyonunun en yüksek verimde gerçekleştiği optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

Sonuç ürününün, ticari olarak satışa sunulabilmesi için genel karakteristik analizlerin yanı sıra eser element analizi ve yığın yoğunluğu tayini yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında, susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve sodyum hidroksitten (NaOH) katı hal sentez reaksiyonu kullanılarak susuz sodyum metaborat üretimi tek kademede gerçekleştirilmiştir. Hammadde hazırlamak için kullanılan dört farklı yöntem sonucunda (toz, granül, toz-pelet, granül-pelet) en uygun hammadde hazırlama yönteminin granül halde alınan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH direk olarak karıştırıldığı yöntem olduğu görülmüştür. Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen Etibor-68 adlı $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin herhangi bir ön işlem uygulamasına gerek olmadan direk olarak katı hal reaksiyonunun gerektirdiği ön koşul olan diğer bileşenle (NaOH ile) karıştırılmasıyla reaksiyona katılmasının yeterli olduğu ispatlanmıştır.

Geliştirilen katı hal reaksiyonuyla susuz NaBO_2 üretimi tek kademede, herhangi bir ön hazırlama prosedürü ve kalsinasyon gibi son işlem gereksinimi duyulmadan ekonomik ve kolay uygulanabilir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ticarileşmeye hazır susuz NaBO_2 'nin katı hal temelli üretim parametreleri 600°C ve 4.5 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen ticari ürünün gerektiği her türlü sanayi alanında kullanımı mümkündür. Özellikle de hidrojen depolayıcısı olarak kullanılan sodyum borhidrürün (NaBH_4) sentezinde ana hammadde girdisi olarak yer alması ön görülmektedir.

BOR CEVHERİ VE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Medeniyetlerin ortaya çıkışından bu yana kullanıldığı bilinen bor cevheri ve bileşikleri günümüz modern endüstrilerinin önemli bir girdisidir. Bor teknolojileri, bor madenciliği ile bor bileşiklerinin üretim ve tüketimlerinde yer alan teknolojilerdir. Bor madenciliği Türkiye, ABD ve Arjantin'de açık ocak madenciliği; Türkiye ve ABD'de kapalı ocak madenciliği; ABD'de çözelti madenciliği, Arjantin'de çamurlardan üretim; ve ABD'de, İtalya'da sulardan kazanma yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir [1].

2.1 Bor Cevherinin Tarihçesi

Tarihsel bakımdan ilk tanınan ve kullanılan bor bileşiği tinkaldir. Bazı uygarlıklarda tinkal bileşiğinin çok eski zamanlardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Sümerler ve Etiler zamanında metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözme işlevinden dolayı altın/gümüş işlemede ve lehim yapımında, yine antiseptik işlevinden dolayı Mezopotamya ve Mısır uygarlıklarında, seramik ve cam üretimi amacıyla eski Çin uygarlığında tinkal kullanılmıştır. Romalılar arenaların tabanını dezenfekte etmek ve cam üretmek için, Arap doktorlar ise çeşitli hastalıkları iyileştirmek için boraks bileşiğini kullanmışlardır [1].

Eski dönemlerde kullanılan bor bileşikleri esas olarak Tibet kaynaklıydı, ancak Romalılar büyük bir olasılıkla Anadolu kaynaklarını da kullanıyorlardı. İki bin yıl öncesinden gelen Arapça ve Farsça yazıtlarda borakstan söz edilmekte ve Sanskritçe yazıtlar tinkal deyimini "tincanaé" sözcüğü ile karşılamaktadır. Elemental haldeki bor nispeten yakın bir dönemde (1808 yılında) elektroliz tekniği kullanılarak İngiliz kimyacı Humphrey Davy tarafından bulunmuştur. Thenard ve Gay-Lussac ise elemental bor elde etmek için bor

trioksidi potasyum ile indirgemişlerdir. İlk ürün %50 saflık derecesi ile elde edilmiştir (Yılmaz, O., [7]). Daha sonra Henri Moissan boroksitin magnezyum ile indirgenmesi ile %86 saflıkta bor üretmiştir.1909'da Weintraub BCl_3 'ün elektrik arkında bozunması ile %99 saflıkta bor elde etmiştir [8].

Borun en eski modern kimyasal araştırmaları borakstan borik asit üretimini içermektedir. 18. y.y'da tincar veya tincal olarak bilinen doğal boraks, Hollandalılar tarafından boraks olarak bilinen bir bileşiğin içine metal ergitilip ergitilemeyeceğini anlamak için Doğu Hindistan'dan ithal edilip saflaştırılmıştır. Doğal borik asit (sassolite) ilk kez 1778 yılında İtalya Tuscany'de kaynayan 5 sıcak kaplıcada, borasit ise 1778'de borik asidin olduğu yerde var olan daha karmaşık ilk mineral olarak tanımlanmıştır (E. S. Grew, [9]).

Nevada, California, Caliko Dağı 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. 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. Son verilere göre Türkiye Dünya ham bor tüketiminin % 95' ini karşılamaktadır [2].

2.2 Bor Elementi

Bor elementi periyodik çizelgede III A grubunun ilk ve en hafif elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.811 g/mol'dür. İzotoplarının kütle numarası 10 ve 11, oksidasyon sayısı +3 ve elektron düzeni $1s_22s_22p_1$ 'dir. 8, 12, 13 kütle numaralı bor izotopları kısa ömürlüdür.

Elementel bor, metaller ve ametaller arasındaki sınırdadır. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarım metal olarak sınıflandırılır. Bor oktedini anyonik ve katyonik kompleksler yaparak tamamlar. Bor tabiiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur.



Şekil 2. 1 Amorf bor [8]

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. En iyi bilinenleri amorf bor, alfa rombohedral bor, beta rombohedral bordur. Bunun dışında 4 tetragonal şekli daha vardır, fakat bunlar küçük miktarlarda azot ve karbonla stabilize edilebilir. Alfa rombohedral yapısı 1200°C 'nin üzerinde bozulur ve 1500°C 'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C 'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [8].

2.2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Çizelge 2.1'de bor elementine ait kimyasal özellikler verilmektedir. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kızıl ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Mineral asitleri ile elementel borun reaksiyonundan ana ürün olarak borik asit elde edilmektedir. Bu reaksiyon konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir.

Çizelge 2. 1 Bor elementinin kimyasal özellikleri [2]

ÖZELLİK	DEĞERİ
Elektrokimyasal eşdeğer	0.1344 g/amp-sa
Elektronegativite	2.04 Pauling
Füzyon ısısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	
Birinci	8.298
İkinci	25.154
Üçüncü	37.93
Valans elektron potansiyeli	190
Kristal yapısı	Hekzagonal

Bor hidroklorik (HCl) ve hidroflorik (HF) asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asit ile yavaş oksitlenir. Elementel bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve türevlerini oluşturur.

Çizelge 2. 2 Bor elementinin fiziksel özellikleri [10]

ÖZELLİK	DEĞERİ
Atom Numarası	5
Atom Ağırlığı	10.811±0.005 veya 0.007
Yoğunluk	2.46 kg/m ³
Molar Hacim	4.39 cm ³
Erime Noktası	2190+20 °C
Kaynama Noktası	3660 °C
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm .°C* 10 ⁻⁶
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E ⁻¹² 10 ⁶ /cm
	Termal: 0.274 W/cmK
Görünüş	Sarı-kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mol (25°C)
Entalpi	Füzyon Entalpisi: 22.18 kJ/mol
	Buharlaşma Entalpisi: 480 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9.3
	Vickers: 49000 MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489.7 kJ/mol
Fiziksel Durumu	Katı (20°C & 1 atm)
Spesifik Isısı	1.02 J/gK
Buhar Basıncı	0.348 Pa (2300°C)

Çizelge 2.2’de bor elementine ait fiziksel özellikler ayrıntılı olarak verilmektedir. Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ek olarak yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [8].

2.3 Bor Ürünleri Terminolojisi

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Bor rezervi oluşumları bor mineralleri, bunlardan elde edilen zenginleştirilmiş bor cevherleri boratlar, rafine ürünler bor bileşikleri ve bor ürünleri olarak adlandırılmaktadır.

Yapılan sınıflandırma genel olarak değerlendirildiğinde; rezervler söz konusu ise “bor mineral rezervleri”, konsantre cevher ürünleri söz konusu ise “ham bor ürünleri”, konsantre cevherlerden rafinasyon ya da reaksiyon sonucu birincil olarak üretilen boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), borik asit ($\text{B}(\text{OH})_3$) ve susuz borik asit (H_3BO_3) söz konusu ise “rafine bor ürünleri”, rafine bor ürünlerinden üretilen; çinko borat ($\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$), sodyum borhidrür (NaBH_4), bor karbür (B_4C), bor nitrür (BN), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amonyum pentaborat ($(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), boranlar gibi ürünler söz konusu ise “özel bor ürünleri” terminolojisini kullanmak uygun olmaktadır [11].

2.4 Bor Mineralleri

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali mevcuttur fakat ekonomik açıdan önemli olanlar ise kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunan bor mineralleridir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki % B_2O_3 ile ölçülmekte ve yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Çizelge 2.3’de ekonomik açıdan önemli olan bor mineralleri ve % B_2O_3 içerikleri verilmektedir.

Çizelge 2. 3 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri (Pişkin, [12])

MİNERALİN YAPISI	MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜL	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)
Sodyum borat	Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36.5	47.2
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	48.8	30.9
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51.0	26.4
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50.8	21.9
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 13H ₂ O	37.6	42.1
	Pandermit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 7H ₂ O	49.8	18.1
Sodyum-kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43.0	35.6
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49.6	49.6
Magnezyum borat	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .5H ₂ O	41.4	10.7
Magnezyum-kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6H ₂ O	50.5	26.1
Magnezyum-demir borat	Ludvigit	Mg ₂ FeBO ₅	17.8	-
Magnezyum klorür çifte tuzu	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-
Hidrojen borat	Sassolit	H ₃ BO ₃	56.4	43.6

En zengin borat yatakları kimyasal çökeltme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmektedir. Volkanik etkinlik, birikim oluşturabilecekleri bir havza olması ve bölgede kurak, yarı kurak iklim olması önemli koşullardır. Borat oluşumu gölsel ortamlar dışında denizde oluşan tuz yatakları içinde de görülmektedir. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar genellikle ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri yeraltındaki mağmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristallenmesi sonucu da oluşmaktadır. Bunların dışında bir başka oluşum biçimi ise mağmanın yer altından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuma sırasında çevredeki farklı kayaların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi ve bu değişimle birlikte bor elementinin oluşmasıdır.

Yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat yataklarında egemen mineraldir. Üleksit (sodyum-kalsiyum borat) ve boraks (sodyum borat) önemli borat mineralleridir. Boraks yalnızca Kırka'da gözlenmektedir. Türkiye'deki bor yatakları rezerv ve tenor bakımından tüm Dünya'da rakipsizdir. Türkiye, Dünya'nın en büyük boraks, üleksit ve kolemanit yataklarına sahiptir. Tüm dünya ülkeleri, kolemanit üretimi yönünden tamamen, üleksit üretimi yönünden ise kısmen Türkiye'ye bağımlıdır (Helvacı, [13]).

2.5 Bor Bileşikleri ve Ürünleri

Bor bileşiklerini ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve özel bor ürünleri olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Bunlardan ham bor ürünleri konsantre cevher ürünleri, rafine bor ürünleri konsantre cevherlerden rafinasyon ya da reaksiyon sonucu birincil olarak üretilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{B}(\text{OH})_3$ ve H_3BO_3 , özel bor ürünleri ise rafine bor ürünlerinden üretilen; $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , B_4C , BN , $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, boranlar olarak tanımlanmaktadır [14].

2.5.1 Ham bor ürünleri

Dünya’da ve Türkiye’de üretilen bor cevherlerinin tamamına yakın bir kısmı zenginleştirme işlemlerinden sonra, ya parça halinde ya da öğütülmüş konsantre halde hazırlanır ve kullanılır. Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine (kırma, eleme, öğütme, yıkama, sınıflandırma) tabi tutulan bor cevherinden, gang minerallerinin uzaklaştırılması ve B_2O_3 içeriğinin yükseltilmesiyle teknolojik olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir duruma getirilmesi sonucunda elde edilen ürünlere konsantre bor adı verilmektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2. 4 Ticari ham bor ürünleri [14]

ÜRÜN ADI	FORMÜLÜ
Tinkal konsantre	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Üleksit konsantre	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit konsantre	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Öğütülmüş kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit konsantre	$\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Szaybelit	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$

Ham bor ürünleri %90 dolayında $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı (fiberglas), borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalürjide kullanılmaktadır. Özellikle, borlu çelik yapımında kolemanit, çelik üretiminde florit (CaF_2) yerine üleksit ve kolemanit tercih edilmeye başlanmıştır.

2.5.2 Rafine bor ürünleri

Ticari boyutta Dünya’da üretilen rafine bor ürünleri Çizelge 2.5’de verilmiştir. Rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak, cam, ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, nükleer uygulamalar, metalürji, ilaç ve kozmetik, elektronik ve bilgisayar sanayi dalları sayılabilir.

Çizelge 2. 5 Rafine bor ürünleri [15]

ÜRÜN ADI	FORMÜLÜ	B ₂ O ₃ (%)
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.3
Borik asit	H ₃ BO ₃	56.5
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	100.0
Sodyum perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22.0
Sodyum metaborat	NaBO ₂ .4H ₂ O	64.2
Sodyum oksiborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	81.8

Rafine boraks ürünleri (Boraks penta ve dekahidrat, susuz boraks) üretim tesislerinin toplam Dünya’daki kurulu kapasitesi 1600000 ton dolayında olup, bunun 452000 tonu Türkiye’de bulunmaktadır. Türkiye’nin boraks penta ve dekahidrat üretimi ise yıllık 135000 ton B₂O₃ düzeyindedir; bu üretim düzeyi Dünya üretiminin %23’ünü oluşturmaktadır. Dünya borik asit üretim kapasitesi ise 800000 ton dolayındadır. Kurulu kapasitenin %25’i US Boraks’a, %11’i Eti Holding AŞ’ye aittir.

2.5.3 Özel bor ürünleri

Bor, bor elyafı, B₄C, BN, bor hidrürler ve benzeri özellikli bor bileşikleri üretimleri daha özel koşullar gerektirmektedir ve ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Son yıllarda bir hidrojen depolama ortamı olarak ortaya çıkan NaBH₄ yaygın kullanım potansiyeli oldukça yüksek görünen özellikli bir bor bileşiğidir. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri Çizelge 2.6’de verilmektedir.

Çizelge 2. 6 Özellikli bor bileşikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları [15]

BOR BİLEŞİĞİ	ÜRETİM YÖNTEMLERİ	KULLANIM ALANLARI
Elementer bor (amorf, kristal)	Bor triflorür + hidrojen Borik asit + Mg + ısı Bor oksit + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler, nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor karbür	Borik asit + C + ısı Bor oksit + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, zırh, nötron Refrakter, soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür (hekzanogal)	Borik asit / Bor oksit + NH ₃ / NH ₄ Cl / CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme (yüksek elektif direnci)
Bor nitrür (kübik)	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme (yüksek ısıl iletkenlik)
Bor halojenürler	Bor oksit + C + ısı + halojenürler Bor oksit + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Fluoborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Sodyum borhidrür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar/ borosilikatlar + H ₂ İyon selektif membranlı elektroliz	Arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama

TİCARİ METAL BORATLAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyanlar boratlardır. Bunlardan boraksın gerek doğada yaygın bulunuşu, gerekse endüstriyel kullanım alanının en çok oluşu nedeniyle, bor bileşikleri ile ilgili endüstri boraks endüstrisi; madenciliği de boraks madenciliği olarak bilinir.

Bugün bor ürünleri birçok endüstri dalının ana ham maddesidir. Kullanılan alanlarında tüketimin hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı bu hammaddeye diğerleri arasında bir ayrıcalık kazandırır [3].

Katı hal boratların geliştirilmesine, malzemenin işlenmesine, yapısal karakterizasyonu ve sentezlenmesine yönelik çalışmalar geçmiş dönemlere göre önemli derecede artış göstermektedir. Boratlar üzerine yapılan araştırmaların temel hedefi, başka hiçbir tür ile elde edilemeyen ayırt edici fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunmasına ve tanımlanmasına olanak sağlamaktır. Çok küçük olan bor atomlarının oksit matriksi içerisinde dağılması sonucu tek bir kristal yapı ve üstün elektronik özelliklere sahip bileşiklerin elde edilmesi mümkündür. Katı boratların kimyasal yapısı, bor atomlarının üç veya dört oksijen atomuyla yapabildiği bağlar sonucu hatırı sayılır çeşitlilikte karakterize edilebilmektedir (Douglas A., [4]).

Avantajlı kimyasal bileşimlerinden ve lineer olmayan (NLO) optik özelliklerinden dolayı, lazer etkisiyle oluşan zararlara karşı yüksek direnç ve ultraviyole (UV) bölgede yüksek geçirgenlik sağlayan borat ailesinin NLO kristalleri (özellikle alkali ve toprak alkali boratları) şiddetli UV ışınlarının geliştirilmesi için anahtar malzemedir. Şiddetli UV

bölgesinde uygun radyasyon gösteren NLO malzemelerinin geliştirilmesi için kimyasal bileşimleri, borat kristallerinin kristal yapısı ve onların optik özellikleri arasındaki ilişkinin anlaşılması gerekmektedir. BO_3 ve BO_4 polihedra temelli boratların yapısı en iyi şekilde bilinmektedir. NLO özelliğın alkali ve toprak alkali borat kristallerinin yapı-özellikleri arasındaki ilişkiler anyonik grup teorisi, bağ şarj modeli, birinci hesaplama prensibi gibi bazı teorik yaklaşımlar kullanılarak analiz edilebilir. NLO etkisinin fiziksel özelliklere kazandırdığı özelliklerin tam olarak anlaşılabilmesi için bazı ek çalışmalar yapmak gerekebilir. Yapılan çalışma sonuçları, bu malzemelerin NLO özelliğı için kristal yapıdaki borat gruplarının temel etken olduğunu göstermektedir (Dotsenko, V.P. vd., [16]).

Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze dek saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Bu yataklarda gözlenen borat mineralleri, başlıca, Ca; Ca-Na; Na ve Mg boratlarıdır. Kırka'da nadir olarak Sr-borat (veaçit) bulunmaktadır. Bunun yanında Emet yöresinde Ca-As ve Sr boratların varlığı bilinmektedir. Genel olarak, borat mineralleri kalsit, dolomit, jips, sölestin, realgar, orpiment ve kükürt ile birlikte bulunmaktadır. Emet borat yataklarının mineralojisi, Ca-As ve Sr boratları seyrek olarak bulunması yanısıra kükürt, realgar, orpiment ve sölestinin yüksek oluşu nedeniyle, diğer borat yatakları arasında ayrı bir yeri vardır [13].

Tüm yataklarda boratlarla birlikte değişik oranlarda borat olmayan mineraller gözlenmektedir. Borat mineralleri, genellikle kalsit, dolomit, anhidrit, jips, sölestin, realgar ve orpiment ile birlikte bulunmaktadır. Kalsit, kuvars, çört ve jips bütün yataklarda yaygındır. Tüm yataklarda montmorillonit ve illit yaygın kil mineralleri olup Emet yataklarında sülfıt ve kükürt mineralleri daha baskın olarak bulunmaktadır. Türkiye'deki yataklarda borat mineralleri, kimyasal bileşimlerine ve birbirleriyle olan mineralojik ilişkilerine göre; kalsiyum boratlar, sodyum-kalsiyum boratlar, sodyum boratlar, magnezyum-kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, stronsiyum boratlar, silisyum-kalsiyum boratlar, kompleks boratlar, bileşik boratlar şeklinde gruplandırılabilir. Diğer bir gruplandırma alkali ve toprak alkali metal boratlar şeklinde

yapılabilir. Lityum, sodyum, potasyum içeren alkali metal boratlar ile magnezyum, kalsiyum, baryum içeren toprak alkali metal boratlar yaygın olarak sentezlenen ve kullanılan boratlardır. Bunlardan başka bakır, çinko, stronyum gibi metalleri içeren boratlarla ilgili araştırmalar yapılmaktadır [13].

3.1 Lityum Boratlar

Lityum triborat (LiB_3O_5 , LBO)'ın varlığı 1926 yılında Mazzetti ve Carli tarafından ispatlanmış ve onu 1955 yılında Rollet ve Bouaziz'in çalışmaları takip etmiştir. 1958 yılında, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ikili faz diyagramı Sartry ve Hummel tarafından ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. $\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$ karışımının yüksek sıcaklıkta ($900-1000^\circ\text{C}$) ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Fakat saf olarak LiB_3O_5 sentezi, maddenin düzensiz ergime özelliğinden dolayı sağlanamamaktadır. Sentezlemede soğutma işlemi sırasında, oktaborat ($\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{10}$) ya da pentaborat (LiB_5O_8) oluşabilmektedir. LBO'nun yapısı 20 yıl sonra König ve Hoppe tarafından aydınlatılmıştır. LBO'nun NLO özellikleri 1989 yılında Chen tarafından keşfedilmiştir (Depci, T., [17]).

Non-linear optik bir malzeme olan LBO bileşiği, genel olarak boratlarda görülen kendine özgü kristal yapısı, yüksek ölçüde polarize olabilmesi, mükemmel şeffaflık, iyi mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında en çarpıcı adaylardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve LiB_2O_5 'nin sırasıyla, akustik yüzey dalgalar (SAW) ve NLO cihazlarda kullanımına ilişkin pek çok kayıt vardır. Fakat bu bileşiklerin, birim hücre parametreleri, yoğunluk, suda çözünübilirlik, ısıl kararlılık ve ısıl genleşme gibi özellikleri ile ilgili veriler çoğu zaman yetersiz kalmaktadır.

Yeni geliştirilen bir NLO malzeme olan LBO, yüksek bozunma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle; yüksek güç yoğunluğu, yüksek kararlılık ve uzun işlem sürelerine gerek duyulan Nd:YAG lazerlerin yapımında, kaynak, radar, lazer silahlan yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Özdemir, Z., [18]).

Çizelge 3. 1 Lityum triborataın özellikleri [19,20]

FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ				
Kristal yapı	Ortorombik, Uzay grubu Pna2 ₁ , Nokta grubu mm ²			
Hücre parametreleri	a=8.4473Å, b=7.3788Å, c=5.1395Å, Z=2			
Molekül ağırlığı	119.37 g/mol			
Erime sıcaklığı	834°C			
Sertlik	~6 Mohs			
Yoğunluk	2.474 g/cm ³			
Termal genleşme katsayısı	$\alpha_x=10.8 \times 10^{-5}/K$, $\alpha_y= -8.6 \times 10^{-5}/K$, $\alpha_z=3.4 \times 10^{-5}/K$			
Absorpsiyon katsayısı	1064nm 'de <0.1 %/cm			
Görünüm	Renksiz katı kristal			
OPTİK ÖZELLİKLERİ				
Geçirgenlik aralığı	160-2600 nm			
Kırılma indisi	Dalga boyu	n_x	n_y	n_e
	1064 nm	1.5656	1.5905	1.6055
	532nm	1.5785	1.6065	1.6212
Termo-optik katsayısı	355 nm	1.5973	1.6286	1.6444
	$dn_o/dT = -9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ $dn_e/dT = -13.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ $dn_e/dT = (-6.3+2.1\lambda) \times 10^{-6}/^{\circ}C$			
Non-lineer katsayısı	$d_{31} = 1.05 \pm 0.09$ pm/V $d_{32} = -0.98 \pm 0.09$ pm/V $d_{33} = 0.05 \pm 0.006$ pm/V			
Faz eşleşme aralığı	0.984 - 3.4 mm			

LBO ile hem kritik hem de kritik olmayan faz eşleşmeleri yapılabilir. LBO kristalleri dalga boyuna bağlı olarak ısıtıp soğutulabilirler. Çizelge 3.1'de lityum triborata ait fiziksel ve kimyasal özellikler yer almaktadır [19].

3.2 Potasyum Boratlar

Potasyum pentaborat (KB₅), en önemli inorganik NLO kristallerinden biridir. Lazer radyasyonunu UV'ye ve vacum UV dalga boyu bölgesine dönüştürmede kullanımı oldukça başarılıdır. Tek kristalli KB₅, 216.8 nm kadar kısa dalga boyu için ikinci-harmonik nesil (SHG) ışık gibi ilginç NLO özellikler sergiler. Kafes sistem parametreleri sırasıyla, a = 1.1065 nm, b = 1.1171 nm ve c = 0.9054 nm'dir. KB₅'in üretimi ve NLO özellikleriyle ilgili pek çok araştırma bulunmaktadır (Thamizharasan, K., [21]).

Ticari olarak piyasada bulunan potasyum tetraboratların herhangi bir alev alıcı, yanıcı ve patlayıcı özelliği olmadığı gibi aksine alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Beyaz ve

kokusuz olan KB_5 yüksek konsantrasyonlarda olduğu zaman bitkilerin kökleri tarafından absorplandığından bitkiler için zarar verici olabilmektedir. Kararlı bir bileşik olmasına karşın metal hidrat ve alkali metallerle patlama riski olan hidrojen gazının oluştuğu reaksiyonlar gerçekleştirir. Çizelge 3.2’de potasyum tetraborata ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir [22].

Çizelge 3. 2 Potasyum tetraboratın fiziksel ve kimyasal özellikleri [22]

FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
Kimyasal formülü	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Moleküler ağırlık	303.53 g/mol
Spesifik yoğunluk	1.95 g/cm ³
Erime noktası	815 °C (1500 °F)
Çözünürlük	% 15.8 (20 °C); % 63.3 (100 °C)- (suda)
Buhar basıncı	İhmal edilebilir (20 °C)
pH	9.18 (%0.1’lik çözelti); 9.15 (% 1.0’lik çözelti); 9.20 (% 5.0’lik çözelti)- (20 °C)

Alkali metal boratların yapısal ve fiziksel özellikleri anormal bir şekilde cam bileşimleriyle bağıntılıdır. Örneğin, potasyum borat camının termal genleşme katsayısı minimum miktarda K_2O içeriğinin varlığında yaklaşık olarak $x = 20$ ‘dir. Bu özellik “borat anomali” olarak bilinir ve ara yapıların çeşitliliği temelinde incelenir. Cam yapı için elastiklik özellikleri çok hassas ve belirleyici olduğundan potasyum borat camları üzerine yapılan araştırmalar önem kazanmıştır. % 34 mol K_2O içeren potasyum borat camlarının elastiklik özelliği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. K_2O içeriği yüksek olan örneklerin camsı form özellikleri zayıf, kolay kristallenir ve bundan dolayı kırılğan ve ince olurlar. Elastik özelliklerinde köprülenmeyen oksijen atomu sayısının artmasından dolayı değişimler beklenmektedir. Ayrıca oda sıcaklığından başlayıp 500°C gibi yüksek sıcaklıklara çıktığında da elastik özelliklerin nasıl etkilendiğiyle ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışma sonuçlarına göre, ses hızı ve absorpsiyon katsayısı yaklaşık olarak 395°C civarında değişmektedir (Kawashima, M., [23]).

Potasyum boratların, yüz kremlerinde, losyonlarda, toz pudralarda, merhemlerde, saç preparatlarında, ağız yıkama sularında, emülgatör veya kozmetik formülasyonlarda

kullanımı oldukça yaygındır. Bunun yanı sıra, inorganik bor bileşiklerinin sentezinde, fotoğrafçılıkta, kazanlarda tutkal çözücüsü olarak, diazotop banyo çözeltilerinde ve metalurjik uygulamalarda kaynak ve lehimleyici özelliğinden yararlanılır (Garret, E. D., [24]).

3.3 Magnezyum Boratlar

Magnezyum içerikli inderit ve kurnakovit mineralleri Türkiye’de Kırka yataklarında sınırlı ve süreksiz bir tabaka halinde bulunmaktadır. İnderit, genellikle kil ve kurnakovit kristalleriyle bir arada bulunan radyal ve küresel agregatlar halinde ya da ince çubuklar ve iğneler şeklinde gözlenmektedir. Dağılımı inderit ile benzerdir ancak daha yaygın olarak bulunmaktadır. Sık sık üleksit, inderit ve tunellit ile daha az olarak da boraksla bir arada bulunmaktadır. Magnezyum-kalsiyum boratlar olarak bilinen hidroborasit büyük yatakların hemen hemen hepsinde farklı düzeylerde kil tabakalarında yersel olarak gözlemlenmektedir. Bazen, hidroborasit arakatmanlanmış kil içinde ince düzeyler oluşturmaktadır. Hidroborasit, kolemanit ve uleksit ile yersel olarak tunellit ile birlikte bulunmaktadır (Helvacı, [13]).

Doğal olarak elde edilmiş farklı kompozisyonlardaki magnezyum boratların yanı sıra çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş bileşikler de bulunmaktadır. Ticari öneme sahip hidroborasit ($\text{CaMgB}_{60n}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve szaybelyit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$) yanında, $\text{MgOB}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$, $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{nH}_2\text{O}$, $2\text{MgOB}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$, $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$ gibi çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilen yapay magnezyum boratlar da vardır. Ticari öneme sahip magnezyum borat mineralleri Çizelge 3.3’de verilmektedir. Bu tür bileşikler, kloropinnoit ($2\text{MgO}_2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) bileşiği kullanılarak doygun çözeltilerden sıcaklık ve pH kontrolü altında kristallendirme veya çeşitli magnezyum bor bileşiklerini sulu veya susuz ortamlarda etkileştirilerek çöktürülmesi sonucunda elde edilmektedir. Szaybelyit ve hidroborasit gibi bor mineralleri ve tuzlu göllerden kolaylıkla kazanılabilen kloropinnoit bileşiği en fazla oranda Çin’de bulunduğu için magnezyum boratların sentezlenmesi ve tanımlanmasına yönelik çalışmaların çoğu bu ülkede yapılmaktadır [25].

Çizelge 3. 3 Bilinen Mg-borat mineralleri [25]

MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	% B İÇERİĞİ
Admontit	$MgB_6O_{10} \cdot 7(H_2O)$	17.28
Admontit	$MgB_6O_7(OH)_6 \cdot 2(H_2O)$	19.12
Aksait	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	19.30
Borasit	$Mg_3(BO_3)(F,OH)_3$	6.41
Floroborit	$Mg_2[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot (H_2O)$	19.25
Halurgit	$MgB_4O_5(OH)_4 \cdot 7(H_2O)$	12.66
Hungchaoit	$MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5(H_2O)$	11.59
İnderit	$Mg_2(CO_3)(HBO_3) \cdot 5(H_2O)$	4.18
Kanavesit	$Mg_3B_2O_e$	11.35
Kotoit	$MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5(H_2O)$	11.59
Kurnakovit	$Mg_2B_{12}O_{14}(OH)_{12} \cdot 9(H_2O)$	16.88
Mcallisterit	$MgB_2O_4 \cdot 3(H_2O)$	13,19
Pinnoit	$Mg_3B_{11}O_{17}(OH)_9$	20.33
Preobrazhenskit	$Mg_5(BO_3)Cl_2(OH)_5 \cdot 4(H_2O)$	2.65
Shabinit	$Mg_2B_2O_5$	14.39
Suanit	$Mg_3B_2(SO_4)\{OH\}_8(OH,F)_2$	5.98
Sülfoborit	$MgBO_2(OH)$	12.85
Szaybelyit	$Mg_5(BO_3)O(OH)_5 \cdot 2(H_2O)$	3.41

Magnezyum boratlar, magnezyum ve bor kaynağı olarak, diğer rafine boratlar veya metal boratların yerine sıkça kullanılmaktadırlar. Genel olarak; hem magnezyum hem de bor içeriğinden dolayı toprağın pestisitlerden arındırılmasında, süperiletken magnezyum diborürün üretilmesinde; bor içeriğinden dolayı aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak yağlarda, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimlerinde, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimlerinde, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, deterjan bileşimlerinde, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktiricilerde kullanılabilirler. Bununla birlikte, doğrudan ya da Na, Dy, Tm, Mn ve/veya Tb aktivasyonu ile elde edilmiş magnezyum borat bileşikleride dozimetrelerde termolüminesans malzeme olarak kullanılmaktadır [25].

Magnezyum boratın üretiminde, $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2O$ çift tuzundan yapılan sentezler ve magnezyum ile bor içeren bileşiklerden yapılan sentezler kullanılmaktadır. Magnezyum borat bileşikleride, mikrodalga enerjisi ve ısı yöntemleri dışında, sulu sistemlerden kloropinnoitten faz dönüşümü veya organik-anorganik magnezyum ve bor içeren bileşiklerin etkileştirilmesi ile sentezlenmektedir. Ülkemiz açısından düşünüldüğünde, kloropinnoiten dönüşümü ile elde etmekten ziyade zengin rezervlerine sahip olduğumuz boraks ve magnezyum bileşiklerinin etkileştirilmesi

sonucu çöktürme ile sentezleme daha uygun görünmektedir. Ancak, ülkemizde henüz bu tür bileşikleri yaygın olarak kullanan sektörler fazla olmadığından üretilecek olan magnezyum borat bileşiklerinin ihracat olanakları üzerinde de durulması gerekmektedir (Obur, A., [25]).

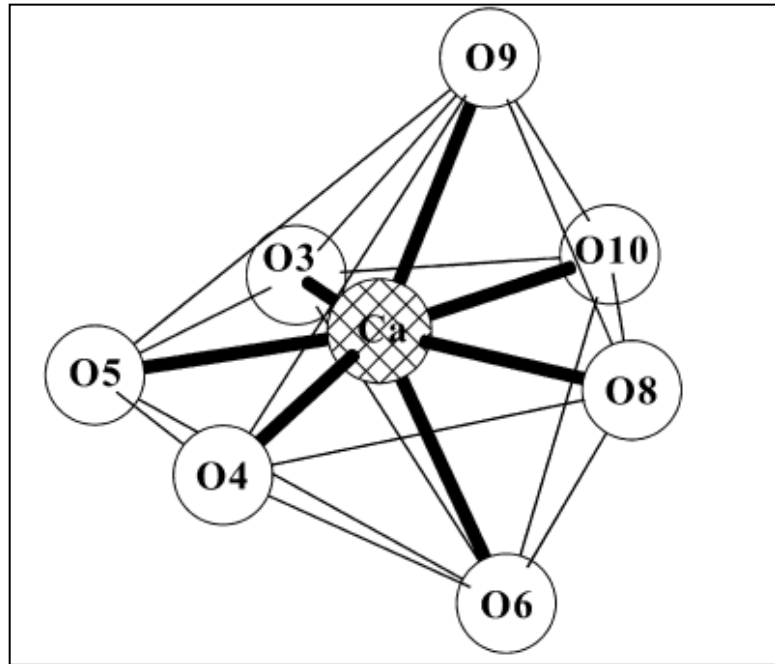
3.4 Kalsiyum Boratlar

Türkiye'deki yataklarda bulunan doğal kalsiyum boratlardan bazıları inyoit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$), meyerhofferit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), terçit ($4\text{CaO}_5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve pandemit ($4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) olarak sıralanabilir. Bunlardan inyoit, Kırka ve Bigadiç yataklarında bireysel tabular ve kristal yığılımlar olarak bulunmaktadır. Yataklardaki bir kısım inyoit, meyerhofferite ve/veya kolemanite dönüşmüştür. Bazen inyoit açık, büyük kristalli özbiçimli agregatlar olarak gözlenmektedir. Belirgin olarak, meyerhofferit, kolemanit ve uleksit ile birlikte bulunmaktadır. Meyerhofferit, Türkiye'deki yataklarda, kalsiyum borat ergiyiklerinden, doğrudan doğruya çökmesiyle veya inyoitin dehidrasyonu ile oluşmaktadır. Kolemanit ise sıkı yumrular şeklinde cevher oluşturduğunda, yumrular, çekirdekten dışa doğru yayılan ışınal kristallerden oluşabilir veya düzensiz mineral kümeleri şeklinde görülebilir. Ekonomi bakımından kısmen önemli olan yatağı California'da Death Valley, Iryoeo idi, bugün ise Anadolu'da Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde birçok yerde bulunmaktadır. Terçit, Bigadiç yataklarında sadece bir bölgede bulunmaktadır. Beyaz olup çok ince lifler içermekte, ipek gibi parlamakta ve uleksit gibi görünmektedir. Pandemit Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. Oregon, ABD'den elde edilen presitin tanımlanmasıyla pandemitin özdeşi olduğu kabul edilmiştir. Pandemitin presit ile özdeşliği kimyasal ve optikal araştırmalarla saptanmıştır. Pandemit ayrışınca kolemanit ve kalsite dönüşmektedir, genellikle kolemanit, jips ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır. Pandemitten bor asidi yapılır; bor asit ise deri ve köselecilikte, çini işleri, emaye ve sır yapımında vb. de kullanılır. Kalsiyum boratlar, tek başına bulunduğu gibi sodyum ve magnezyum alkali, toprak alkali metalleriyle beraber de bulunabilmektedir. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), probertit ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gibi sodyum içerikli ve hidroborasit ($\text{CaOMgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), inderborit ($\text{CaOMgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) gibi magnezyum içerikli kalsiyum boratlar en çok

rastlanan türleridir. Üleksit, Emet yataklarında üç düzeyde ve her zaman masif ve karnıbahar gibi nodüller halinde bulunmaktadır. Probertit, Kestelek yatağında üleksiti ornatmış ikincil mineral olarak gözlenir ve üleksit, kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunur. İnderborit çok nadir ve Kırka yataklarıyla sınırlı olarak bulunmaktadır. Sözkonusu mineral, üleksit ve özellikle kurnakovit ile yatağın içinde birlikte büyümüş olarak bulunmaktadır (Baysal, O., [26]).

Yeni kalsiyum borat ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}$), katı hal reaksiyonuyla 750°C 'de hazırlanabilmektedir. Tek kristalli X-ışını yapısal analizi $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'nin monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda $a = 9.799(1)\text{Å}$, $b = 8.705(1)\text{Å}$, $c = 9.067(1)\text{Å}$, $\beta = 116.65(1)^\circ$, $Z = 4$ kafes sistemiyle olduğunu göstermektedir. Bu yeni yapıya göre, iki triborat grubu ($[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$) bir oksijen atomuyla köprü oluşturarak $[\text{B}_6\text{O}_{13}]^{8-}$ grubu formunu alır. Bundan sonra daha da sıkışan yapı $[\text{B}_6\text{O}_{10}]^{2-}$ üç boyutlu formuna dönüşür. Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi Ca^{+2} katyonuyla kesişen üç boyutlu bir bileşik elde edilmiş olur.

Hazırlanan bu yeni merkezi simetri olmayan bileşik potansiyel NLO malzemesi olarak kullanıma uygundur. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'nin $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$ oranı üçe eşittir. Bu oran daha önceki ikili sistemlerde elde edilememiştir. Üç boyutlu olarak sentezlenen bu bileşiğin üstün özelliklerinden biri de B_2O_3 açısından zengin olmasıdır (Chen, X., [27]).



Şekil 3. 1 $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ içindeki Ca atomunun koordinasyon geometrisi [27]

Monoklinik lantanyum kalsiyum borat kristalleri ($\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$, LCB) tepe-tohumlu çekme yöntemiyle stokiometrik erimesinden elde edilebilir. Elde edilen bu kristaller yüksek geçirgenlik (>%80) ve kısa absorpsiyon aralığıyla (<190 nm) dikkat çekmektedir. Yüksek UV geçirgenliği ve yüksek bozunma eşiği sayesinde NLO uygulamalarda özellikle UV uygulamalarında önemli rol oynamaktadır. LCB kristalleri suyu çekmedikleri gibi kararlı mekanik ve kimyasal özellikler gösterirler. Ayrıca uyumlu erime davranışı ve relatif olarak düşük erime noktası LCB kristallerini NLO uygulamaları için uygun ve tercih edilen bir aday haline getirmektedir (Xu, X.W., [28]).

3.5 Baryum Boratlar

Baryum metaborat (BaB_2O_4) ilk olarak ABD’de 1960’lı yıllarda geniş spektrumlu bakteri ve mantar öldürücü olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde ise boyalara, kaplamalara, yapıştırıcılara, plastik ve kağıt ürünlere eklenerek katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [29, 30].

Baryum metaborat çalışmalarının tarihi iki periyoda ayrılabilir. Bunlardan ilki BaB_2O_4 tekil kristali ile ilgili 1900’lerde yapılan çalışmalardır. 1950’lerde yapılan X-ışını analizleriyle kristal boratların anyon yapıları incelenmiştir. 1960’larda BaB_2O_4 ‘ün yüksek sıcaklık modifikasyonlarını içeren birtakım çalışmalar yapılmıştır. Buna göre yüksek sıcaklık (α) ve düşük sıcaklık (β) formları olarak tanımlanan BaB_2O_4 kristali Levin ve McMurdie’nin X-ışını difraksiyon (XRD) analiziyle karakterize edilmiştir.

BaB_2O_4 çalışmalarının ikinci periyodu ise 1980’lere dayanır. β - BaB_2O_4 (β -BBO)’nın düşük sıcaklık modifikasyonlarında NLO özellikleri keşfedilmiştir. Şekil 3.2’de gösterilen β - BaB_2O_4 (β -BBO) kristalleri merkezi simetri değildir. Bu ayırt edici özellik sayesinde β -BBO kristalleri diğer NLO kristalleriyle kıyaslandığında, 200 nm dalga boyuyla UV lazerlerinde kullanılan en iyi malzemedir [31].



Şekil 3. 2 β -BBO kirstalinin işlenmiş hali [32]

Baryum borat, baryum diborat, baryum bor oksit, baryum metaborat veya (optik kristal olarak) BBO (BaB_2O_4 veya $Ba(BO_2)_2$) olarak adlandırılan inorganik bir bileşik olup hidrat veya dehidrat olarak bulunmaktadır.

Baryum borat $1060\text{ }^\circ\text{C}$ 'de erirken katı kısım bu sıcaklığın altında merkezi simetri özelliği gösterdiğinden NLO değildir. Molar ağırlığı 222.95 g/mol olan baryum boratın yoğunluğu ise 3.85 g/cm^3 'tür. Beyaz toz halde bulunan baryum borat alev alıcı olmadığından flaş noktası hesabı yapılamamıştır.

Baryum borat monohidrat ($BaB_2O_4 \cdot H_2O$), baryum sulfat ($BaSO_4$) ve sodyum tetraborat ($Na_2B_4O_7$) çözeltilerinden hazırlanmaktadır. Boyalarda, beyazlatıcı, alev geciktirici, küf ve korozyon önleyici katkı maddesi olarak kullanılır. Baryum borat dihidrat sodyum metaborat ve baryum klorür çözeltisinden $90-95\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hazırlanmaktadır. Boyalarda alev geciktirici, tekstilde ve kağıtta kullanılmaktadır.

Baryum metaborat UV ışınlar ve neme karşı dirençlidir. Polivinil klorür (PVC) için UV stabilizör olarak kullanılabilir. Ancak çözünürlüğü baryum metaboratın pigment olarak kullanılmasında bir dezavantaj oluşturmaktadır. Çinko oksitlerle değişik oranlarda karıştırılarak kullanılan baryum boratlar sinerjik performans göstermektedir.

Yüksek sıcaklık formunda tanımlanan alfa baryum borat (α - BaB_2O_4), yüksek çift kırılımlı ve 189 nm 'den 3500 nm 'ye kadar geniş optik geçirgenliğe sahip bir optik malzemedir. Kalsit, titanyum dioksit ve lityum niyobatin yerini alabilecek olan α - BaB_2O_4 iyi mekanik özelliklere ve yüksek güçte UV polarizasyona sahiptir. Nötron dedektörü olarak kullanılabilir.

BaB₂O₄ üretim yöntemleri, sıvı çözeltilerinden kristal hidratların hazırlanması, alkoksitlerin hidrolizi, anhidroz katı hal sentezi ve eritme/eritme çözeltileri sentezlemeleri olarak sıralanabilir [30].

3.6 Çinko Boratlar

Çinko borat (2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O), borik asit (B(OH)₃) ve çinko (Zn) metalinden sentetik bir biçimde üretilen beyaz, nem çekmeyen ve yarı toz halde bir borattır. 980°C'de eriyen çinko boratın özgül ağırlığı amorf ise 3.64 g/cm³, kristal ise 4.22 g/cm³'dir. Amorf çinko borat su ve hidroklorik asit (HCl) içerisinde kısmen çözünür.

En yaygın olarak kullanılan çinko borat 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O'dur. Bunun yanında Çizelge 3.4'de verilen farklı formülasyonlarda çinko boratlar mevcuttur (Ting C., vd., [33]).

Çizelge 3. 4 Çinko boratın farklı formülasyonları [33]

Çinko boratlar
4ZnO.B ₂ O ₃ .H ₂ O
2ZnO.3B ₂ O ₃ .9H ₂ O
ZnO.B ₂ O ₃ .2H ₂ O
6ZnO.5B ₂ O ₃ .3H ₂ O
2ZnO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O
2ZnO.3B ₂ O ₃ .3H ₂ O
3ZnO.5B ₂ O ₃ .14H ₂ O
ZnO.5B ₂ O ₃ .4.5H ₂ O

Çinko borat hidrasyon suyunu 290-300°C'ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerine olanak sağlar. Böylece sıcak polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Çinko borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de yarı şeffaflığı muhafaza eder. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma, veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir [34].

Çinko boratın en çok tercih edilen diğer tipi tek sulu (4ZnO.B₂O₃.H₂O) çinko borattır. Genellikle polimer katkı malzemesi ve ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Çünkü 415°C'den yüksek sıcaklıklarda dehidrasyona başlar ve diğer yüksek su dehidrasyonu olan çinko boratlara göre plastik ve lastik gibi polisülfonat ve poliketonlarda artan ısılarda daha avantajlıdır. Polimer katkı malzemesi olarak diğer yangın geciktiricilerle

kullanılarak sinerjik bir etki yaratmakta, duman ve parlama bastırıcı, kömürleşmeyi destekleyici, elektriksel ve optik özellikleri değiştirici olarak da kullanılmaktadır [35].

Ülkemizde ticari boyutta üretimi olmayan çinko borat; alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon önleyici olarak polimerlerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Yanmaya dayanıklı kablolar, boyalar, kumaşlar, elektronik parçalar, halı kaplamalar, otomobil ve uçak iç aksamaları, tekstil ve kağıt endüstrisi gibi pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Çinko boratın alev geciktiriciliği üzerine PVC, EVA, MDF, ahşap ve yalıtım malzemeleri alanında yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu konuda yapılan çalışmalarda alev geciktirici katkı maddesi olarak ürüne çinko borat, magnezyum hidroksit ve antimon oksit karışımları eklenmiştir. Sonuç olarak, ürünün mekanik özellikleri değişmeden istenilen yanmazlık özelliğine ulaşıldığı görülmüştür [36].

Alev geciktirici bor içeren bileşikler arasında çinko boratlar ticari öneme sahip bileşiklerdir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak Çizelge 3.4'te verilen çinko boratlar üretilebilmektedir.

Çizelge 3. 5 Başlıca ticari çinko boratlar [37]

Formülü	Dehidrasyon Sıcaklığı (°C)	Ticari Adı
$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$	170	ZB-237
$2ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$	200	ZB-223
$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$	290	Yangın freni ZB
$2ZnO \cdot 3B_2O_3$	-	Yangın freni 500
$4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$	>415	Yangın freni 415

Çinko boratlar çok fonksiyonlu sinerjik katkı maddeleri olarak diğer alev geciktirici katkı maddeleri ile polimerlerde alev geciktirici performansını arttırmak, duman çıkışını azaltmak ve alev geciktirici özelliklerinin dengesini mekaniksel, elektriksel ve diğer özelliklere karşı ayarlamak için kullanılabilirler. Boratların genel özelliklerinden dolayı anti-korozif ve antimikrobiyal madde üretimi, biyostatik, kızılötesi adsorpsiyonu ve eritiş malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar. Çinko borat, madeni yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu borat bileşikleri ikincil harmonik üreteçlerin, elektro-optik cihazların ve fotorekraktif cihazların yapımında da kullanılır [37].

3.7 Stronsiyum Boratlar

Bir sulu stronsiyum-borat minerali olan tunelit ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilk olarak 1957 yılında, Erd tarafından Kaliforniya'daki Kramer borat yataklarının Jenifer ocağından toplanan numuneler arasında tanınmıştır. Yapılan ilk mineralojik araştırmalar tunelitin optik özelliklerinin yaklaşık olarak hidroborasite ($\text{MgCaB}_6\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ait olanlara uyduğunu göstermiştir. Bu ilk araştırmada numunelerin XRD analizi yapılmamıştır. Daha sonra aynı ocaktan toplanan numunelerin kimyasal analizini yapan Morgan tunelitin kimyasal formülünün $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğunu saptamıştır. 1959 yılında McAllister aynı minerali Kaliforniya'daki Death Valley bölgesinin Furnace Creek yataklarında gözlemiştir. Bu numuneler Clark tarafından goniometrik ve XRD metotlarıyla incelenmiş ve elde edilen sonuçlar tunelitin nobleit ($\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile izomorf yeni bir borat türü olduğunu göstermiştir.

Sarıkaya borat yataklarında, Türkiye'de bilinen diğer yataklardan farklı olarak, başta Na-borat olmak üzere, Na-Ca-, Mg-, Ca-, Mg-Ca- ve Sr-borat minerallerine bir arada rastlanmıştır. Bu yataklarda tunelit, şimdilik ekonomik bir değer taşımamakla beraber, boraks, üleksit, kurnakovit ve kolemanitten sonra en fazla gözlenen bir mineraldir. Tunelit sınırlı bir dağılıma sahiptir ve Emet yataklarındaki borat bölgesinin sadece üst kısımlarında, Kırka ve Bigadiç yataklarında çok az olarak kil tabakalarında bulunmaktadır. Saf tunelit kristalleri renksiz, şeffaf olup, {100} yüzeylerinde, çok güzel dilinimlenmeden dolayı, inci parlaklığına sahiptir. Diğer yüzeylerinde ise ikinci derece cam parlaklığı hâkimdir. Bir kısım tunelit kristalleri ise, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi dilinim yüzeylerinin arasına giren kil minerali nedeniyle gri-beyaz ve donuk veya hafif dehidratasyon nedeniyle gümüş-beyazı renktedir [13].

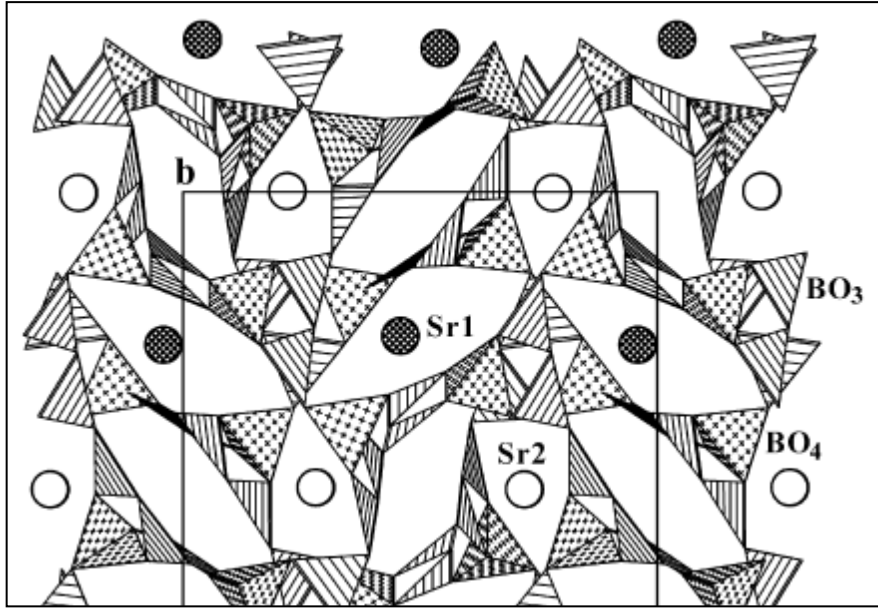


Şekil 3. 3 Tunelit minerali [37]

Bir diğer stronyum içerikli mineral olan veaçit ($4\text{SrO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) çok ender olarak, Emet yataklarının kuzey havzasında bir düzeyde yersel olarak gözlenmektedir. Söz konusu mineral, küçük (çapı 2 cm'ye kadar) ve büyük (çapı 6 cm'ye kadar) nodüllü, genellikle kil kapsamlı çok saf beyaz bir mineral olarak görünmektedir.

Veaçit genellikle, kolemanit ile birlikte bulunmaktadır. Arazi ve dokusal veriler, kolemaniti yerinden ettiği ve diğer bir Sr boratı olan tunelit ile birlikte bulunmadığını göstermektedir (Baysal, O., [38] ve [13]).

Diğer toprak alkali metal boratlarda olduğu gibi SrB_4O_7 mükemmel mekanik ve yüksek SHG katsayılı, yüksek optik bozunma eşikli optik özelliklerinden dolayı potansiyel NLO malzemesidir. SrO- B_2O_3 sistemi dört farklı oranda bir araya gelerek $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrB_2O_4 ve SrB_4O_7 bileşiklerini oluşturur. Bunların arasından $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ Sr^{+2} iyonları arasında dağılmış düzlemsel BO_3 gruplarını içerir. $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ iki BO_3 grubunun üçgen olarak bağlanması sonucu oluşan B_2O_5 gruplarını içerir. SrB_2O_4 yüksek basınç altında polimorf olarak bulunur. Şekil 3.4'te gösterildiği gibi normal basınç altında köşelerde BO_3 bulunan tek boyutlu kafes sistemine sahip SrB_2O_4 yüksek basınç altında köşelerde BO_4 bulunan üç boyutlu bir yapı oluşturur (Tang, Z., [40]).



Şekil 3. 4 SrB_2O_4 'un kristal yapısı [40]

3.8 Bakır Boratlar

Bakır (I) oksit $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de B_2O_3 ile tüm oranlarda kolayca karıştırılabilir. Volfram oksit (WO_3) ilavesi, Foex tarafından bileşimi verilen iki sıvı formun oluşmasına neden olur. Foex, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Cu_2O 'nun B_2O_3 'teki % 5'lik (mol olarak) çözeltiden demir üzerine bağlanan dakikada santimetrekare başına 12 mg bakır kaplama yapmayı başarmıştır.

Bakır (II) oksit, B_2O_3 ile $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'den çok daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon verir. $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ sistemi; CuO 'dan daha hızlı oksijen kaybetmeye yönelir ve oksijenin bu sistem üzerinde buhar basıncı tespit edilmiştir. Bakır borat hidrojenle Cu , B_2O_3 ve H_2O vermek üzere kolayca indirgenir.

Dibakır diborat, bakır (2:1) borat, $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bakır oksit ve borik asit çözeltilerinin (mol oranı $\text{CuO} / \text{B}_3\text{O}_3 = 1$) karışımının 115 gün veya daha fazla süre bırakılmasıyla mavi amorf bir yapı toz halinde elde edilmiştir. Önce yüksek miktarda su içeren ve ara ürün olan üç bakır borat önce oluşur ve bunların hepsi ana çözeltide yavaş yavaş $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşür. Mavimsi, saydam, sıcak suda, soğuk suda veya organik çözücülerde çözünmeyen yüksek hidratlılar, yüksek konsantrasyonlu borik asit ile veya amonyak varlığında elde edilirler. Boraks çözeltisi, bakır klorür çözeltisine ilave edildiğinde $3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde hidratlı çözelti oluşur. Bu iki yıl saklandığında $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşür.

Bakır diborat, $\text{CuO.B}_2\text{O}_3.x\text{H}_2\text{O}$ tek başına değil, tetrahedral $\text{B}(\text{OH})_4^-$ grubu içeren bandilit, $\text{CuO.B}_2\text{O}_3.\text{CuCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ minerali gibi çift tuz şeklinde bulunur.

Nanometrik tane boyutuna getirilmiş bakır boratlar motor ve makine yağlarıyla belli oranlarda homojen olarak karıştırılarak bir tür dispersiyon çözeltisi elde edilir ve bu suretle ilgili yağın kaydırıcı özelliği arttırılmış olur. Bu bakımdan bakır boratlar makine sanayinde aşınmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidratlı bakır metaborat ($\text{CuO.B}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$) kerestelerde ve diğer selüloz materyallerinde mantar önleyici olarak kullanılmaktadır. Susuz tuz ($\text{CuO.B}_2\text{O}_3$) ise yağ pigmenti olarak kullanılmaktadır (Yılmaz, A., [41]).



Şekil 3. 5 Nano boyuttaki bakır borat parçacıkları [42]

Bakır borat, ağaç malzemelerin küfe mantara ve çeşitli böceklenmelere karşı bozunmasını önleyen bir özelliğe sahiptir. Bakırın bu yüksek koruma özelliğinden dolayı ağaç koruyucu malzemelerde kullanımı son yıllarda artmıştır. Şekil 3.5'te nano boyutta kalınlığa sahip bakır borat parçacıkları Span 60 yüzey aktif madde kullanılarak elde edilmiştir [42].

SODYUM METABORATIN (NaBO_2) GENEL ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

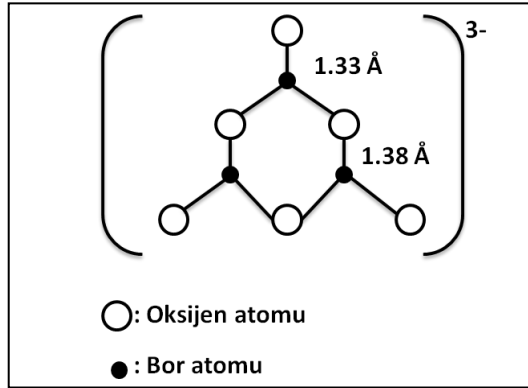
4.1 Genel Özellikleri

Endüstride çok yaygın ve çeşitli kullanım alanlarına sahip sodyum boratın önemi ve kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Sodyum borat, borat tuzları arasında en yaygınlarından biridir. Sodyum boratlar perborat üretimi, fotoğrafçılık ve tekstil kimyasalları, temizleyici ve yapıştırıcı üretimi, cam ve seramik endüstrisi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, ticari bir boraks türevi olan sodyum metaborat (NaBO_2), hidrojen depolama ortamı olan sodyum borhidrür (NaBH_4) üretiminde bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, son dönemlerde NaBO_2 'nin ticari boratlar sınıfındaki önemi giderek artmaktadır [5].

Borakslar suda oldukça fazla çözündüğünden dolayı sadece yağışı az olan bölgelerde görülebilmektedir. Ayrıca NaBO_2 , bakır, krom, kobalt, demir, nikel ve uranyum gibi karakteristik renk veren önemli elementler içerisinde düşük sıcaklıklarda kolaylıkla çözünebilmektedir. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ cevherinin çıkarılması 1864 yılında ABD'de Tehama şehrindeki Boraks Gölünden $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ üretiminin gerçekleştirilmesiyle başlamıştır. Death Valley olarak bilinen bölgede 1883-1889 yılları arasında bulunmuştur. Daha sonra 1925'li yıllarda Mojave çölünün kıyılarında Californiya'da rastlanmıştır. Şili'deki Atakama çölünde de çıkarılabilir ölçüde konsantrasyona sahip boraks mevcuttur [43].

NaBO_2 , doğada genellikle kristal suyuyla birlikte bulunur. Susuz NaBO_2 ise sulu olanların ısıtılmasıyla elde edilir ve Şekil 4.1'de gösterilen trinükleer halkalı anyon ($\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$) birimlerine sahiptir. Sodyum metaboratlar, $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ve $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi siklik ve zincir anyonlar içeren ve oksijen: bor oranı 2:1 olan yapılardır. Bazı metal boratlar BO_3 ve BO_4

koordinasyonlarını birlikte içerirken sodyum metaborat sadece BO_3 (siklik trimerik borik asit) koordinasyonunu içerir [44].



Şekil 4. 1 Sodyum metaboratın yapı birimi [44]

NaBO_2 bileşikler yapılarında bulunan su miktarına göre susuz, 2-hidrat ve 4-hidrat olarak sınıflandırılmaktadır. Yapıdaki su miktarı azaldıkça sertliğin arttığı görülmektedir. Ayrıca yapıda bulunan $(\text{OH})^-$ gruplarıyla pH yakından ilişkilidir. Çizelge 4.1'de bazı sodyum metaborat bileşiklerine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Bazı sodyum metaboratların fiziksel ve kimyasal özellikleri [45,46]

Özellikler	Susuz Sodyum Metaborat	Sodyum Metaborat Dihidrat	Sodyum Metaborat Tetrahidrat
Kimyasal Formülü	NaBO_2	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Moleküler Ağırlığı	65.80	101.83	137.88
Renk	Beyaz	Beyaz	Beyaz
Görünüm	Kristal/Toz-Kokusuz	Kristal/Toz-Kokusuz	Kristal/Toz-Kokusuz
Yoğunluk	2.464	1.9	1.74
Erime Noktası	966 °C	90-95 °C	53.5 °C

Çizelge 3.3'te de görüldüğü gibi çoğu özellik benzerken yapıdaki su oranı arttıkça yoğunluk ve erime noktası sıcaklığı azalır. NaBO_2 'ların sudaki çözünürlükleri sodyum boratlardan ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) daha fazladır. Konsantrasyona bağlı olarak 10-12 gibi yüksek pH değerlerine sahiptirler [37].

$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 53.5 °C gibi düşük sıcaklıklarda kolaylıkla $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dönüşebilmektedir. NaBO_2 'nin çözünürlüğünün sıcaklığa bağlı hesaplanması Eşitlik 4.1'de verilmektedir [6].

$$\text{NaBO}_2 \text{ 'nin } \text{Çözünürlüğü (g / 100 g su)} = 245 + 0.915 \times T \text{ (K)} \quad (4.1)$$

4.2 Kullanım Alanları

Sodyum boratlar ve türevleri kimya ve metalurji sanayisinin ve hatta sağlık sektörünün temel hammaddesi niteliğindedir. Özellikle, ticari olarak kullanımı sodyum perborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olan sodyum metaboratın (NaBO_2) fotoğrafçılık, tekstil kimyasalları, deterjanlar, temizleyiciler ve yapıştırıcılarda kullanımı yaygındır [6].

Ticari anlamda sodyum metaboratlar da diğer bor bileşikleri gibi B_2O_3 içeriğine göre sınıflandırılarak satışa sunulmaktadır. NaBO_2 , sanayinin pek çok alanında katkı maddesi olarak kullanılmasının yanı sıra enerji taşıyıcı bileşik olan NaHB_4 'ün üretiminde ana hammadde olma özelliğinden dolayı öne çıkmaktadır. Kullanım alanları ise bölgelere göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, ABD'de en önemli kullanım alanı izolasyon fiberleri olup, bunu tekstil fiberleri, borosilikat cam üretimi, deterjan ve seramik sanayi takip etmektedir. Avrupa'da deterjan sanayi en önemli kullanım alanı olmaya devam etmekte, Japonya'da ise tekstil fiberleri ilk sırada yer almaktadır [47].

Türkiye'de boratların tüketimi çok düşük seviyede olup, dünya tüketiminin %1 - 2'si civarındadır. 2000 yılı itibariyle Türkiye'de borun %27'si demir-çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve firit, %12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı diğer sektörlerde tüketilmiştir.

Boratların ana kullanım yeri cam endüstrisidir. Bütün Dünya'da bor kullanımının % 42'si cam endüstrisindedir. Dolayısıyla cam endüstrisi NaBO_2 'ın ana endüstrisi konumundadır. Borosilikat camlar, tekstil cam elyafı ve yalıtım cam elyafı önemli ürünler arasında yer almaktadır. Boratlar çok güçlü cam yapıcıdır. Diğer bir ifadeyle genişmeyi düşürdüğünden ısı şoklara dayanımı artırır ve devitrifikasyonu önler. Yalıtım cam elyafı inşaat sektöründe, bina yalıtımı amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca pek çok sanayi alanında da boru, kazan ve tank kaplamada, yalıtım panelleri, otomobiller ve ses yalıtım uygulamalarında kullanılır. Fiberglas üretiminde kullanılan sodyum metaboratlar sayesinde kristalleşme eğilimi düşerken, liflerin dayanıklılığı ve neme karşı direnci artmaktadır.

NaBO_2 'lar güçlü beyazlatıcı ve pH düzenleyici etkisiyle suyu yumuşatır, yağları parçalar ve aktif oksijeni dengeler. Böylece düşük sıcaklıklarda bile etkin sonuçlar vererek çamaşırların daha az yıpranmasını ve renklerinin korunmasını sağlar. Kumaşa sağladığı katkıların yanı sıra makine parçalarının da aşınmasını ve matlaşmasını da önler. ABD'de

deterjanlarda klor bazlı ağartıcı kullanılmasına karşı çevresel ve Avrupa baskılarının artması sebebiyle sodyum hipoklorit (NaOCl) gibi çevreye zararlı olan ağartıcılar yerini NaBO_2 'lara bırakmıştır.

Az bir miktar bor katkısı, eriyiğin viskozitesini azaltırken akıcılığını artırır. Böylece düzgün yüzey oluşur. Boratlar termal genleşme katsayısını düşürerek bünye ile cam tabaka arasında iyi bir uyum sağlar. Böylece yüzey termal şoklara dayanıklı hale gelir. Boratların sırda kullanımı suda çözünürlüğüne göre değişir. NaBO_2 'lar da suda oldukça kolay çözünebilir bileşikler olduğundan dolayı sır hammaddesi olarak kullanılması durumunda bu maddeler fritleştirilmelidir. Fritleştirme, sır hammaddelerinin eritilerek suda çözünmeyen inert bir cama dönüştürülmesi işlemidir [47, 48].

Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılır. Bunun yanı sıra, kumaş boyalarını koruduğu için kumaş boyalarında ve aprelemede kullanılmaktadır. Yaygın kullanıma sahip polimerler kimyasal bileşimlerinden dolayı kolayca alev alabilmektedirler. Polimerler, alev geciktirici veya alevlenmeyi engelleyici özellikler kazanmak için NaBO_2 gibi boratlarla kompozit oluştururlar. Odun, selüloz ve kağıt ürünlerine eklenen NaBO_2 alevlenmeyi azaltan ciddi etkilere sahiptir [37, 47, 48]. Demir-çelik sanayisinde hammaddelerin ergime sıcaklığını düşürür, cürufun akışkanlığını azaltır, çeliğin sertleşmesini sağlarken fırının aşınmasını önlediği için tüketilen enerjide ciddi ölçüde tasarruf sağlar. Düşük konsantrasyonlarda gübrelere katkı olarak kullanıldığında bitkilerin gelişimine olumlu katkı sağlarken, yüksek konsantrasyonlarda zararlı bitkileri öldürücü etkisi vardır.

Yukarıda belirtilen kullanım alanlarının yanı sıra tıpta, antibakteriyel ve dezenfektan olarak, antiseptiklerde, diş macunlarında, parfümlerde, şampuan ve lens solüsyonlarında kullanılmaktadır. Kimya sanayinde, çeşitli tür boyalarda, elektrolitik işlemlerde, korozyon önleyicilerin üretiminde de yararlanılmaktadır [47].

Gelecekteki kullanımından bahsedecek olursak araçlarda yakıt olarak kullanımı söz konusudur. Bu konuda teknik ve ekonomik problemleri çözmeye yönelik çalışmalar gerek bu tez çalışmasında gerekse literatürde devam etmektedir. Sodyum metaboratın araçlarda yakıt olarak kullanılması için öncelikle hidrojen gazı ile doyurularak hidrojen taşıyıcı bir bileşik olan NaBH_4 'e dönüştürülmesi, daha sonra taşınan bu hidrojen gazının motorlarda ya da yakıt pillerinde yakılması şeklinde olabilir. Eşitlik 4.2'de gösterilen

katalizör eşliğindeki ekzotermik reaksiyonda suyun buharlaşmasından dolayı %100 nemli hidrojen gazı elde edilebilmektedir.



Cooper ve arkadaşları NaBO_2 'nin NaBH_4 'ye oda sıcaklığında elektrokimyasal dönüşümü üzerine çalışmalar yapmışlardır. NaBO_2 'den gelen borat iyonlarının, bor hidrür iyonlarını katyonik seçici membran ile ayrılmış anot ve katot bölümlerine sahip elektrolitik hücre içerisinde indirgeyebildiği sonucuna varmışlardır.

Kojima ve Haga NaBH_4 'ün NaBO_2 'den tavlama tekniğiyle sentezlenebileceği kararını vermişlerdir. Eşitlik 4.3'te gösterilen NaBO_2 ve MgH_2 reaksiyonu 550°C sıcaklıkta 7 MPa hidrojen basıncı altında 2 saatte gerçekleştirilmiştir.



NaBH_4 'ün sentezlenmesinde Mg_2Si ve NaBO_2 'nin kullanıldığı bir diğer reaksiyon da Eşitlik 4.4'te verilmektedir. NaBO_2 ve Si ile karıştırılan Mg'nin reaksiyonu $400\text{-}550^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 7 MPa hidrojen basıncı altında 2 saatte gerçekleştirilmiştir.



Li ve arkadaşları ise bor hidratın tuz içeren hidrat ile metaboratın oda sıcaklığında bilyeli öğütücü metodu kullanılarak gerçekleştirilen mekano-kimyasal reaksiyonu sonucu Eşitlik 4.5 veya 4.6'daki gibi elde edilebileceğini raporlamışlardır. Her ne kadar NaBH_4 dönüşüm oranı teorik değere göre farklılık gösterse de % 100 NaBH_4 dönüşüm oranına MgH_2 'nin fazlası (stokiometrik miktardan 1.25 kat fazla) eklendiğinde erişilebilmektedir.



veya



Görüldüğü gibi NaBO_2 temelli NaBH_4 üretim teknolojileri incelendiğinde NaBO_2 'nin ticari boratlar sınıfında ve hidrojen enerjisi araştırmalarındaki önemi dikkat çekmektedir [6].

Bor çözeltilisinden elde edilen hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılmasının avantajları ve dezavantajları Çizelge 4.2'de verilmektedir [47, 48].

Çizelge 4. 2 Bor çözeltilisinden elde edilen hidrojen gazının avantaj ve dezavantajları [48]

	Avantajları	Dezavantajları
Yakıt NaBH₄	<ul style="list-style-type: none">• Zehirsiz• Alev almaz• Yenilenebilir• Depolanması güvenilir ve kolay• Dışarıdan ısı gerekmez• Deposu benzin deposuyla aynı ebatlarda olabilir• Mevcut benzinli motorlarda kullanılabilir	<ul style="list-style-type: none">• Türkiye’de ticari olarak üretimi yok• Pahalı
NaBO₂	<ul style="list-style-type: none">• Zehirsiz• Emisyonsuz• Yenilenebilir• Depolanması güvenilir ve kolay• Yanmaz, patlamaz	<ul style="list-style-type: none">• Türkiye’de ticari olarak üretimi yok• Pahalı

KATI HAL REAKSİYON MEKANİZMALARI

Çözücü kullanılmayan kimyasal reaksiyon olan katı hal reaksiyonlarına kuru ortam reaksiyonları veya çözücsüz reaksiyonları adı verilmektedir. Katı hal olmayan reaksiyonlarda, reaksiyon ajanı yani reaktan reaksiyon başlamadan önce çözücü içinde yer alır. Bu reaktanlar, yeni madde formu oluşturmak üzere reaksiyon verirler. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürünün çözücünden uzaklaştırılması gerekir. Bununla beraber katı hal reaksiyonları reaktanın kimyasal olarak çözücü olmadan reaksiyona girmesine olanak tanır.

Katı hal reaksiyonlarının avantajları nedeniyle birçok endüstride uygulama alanı giderek yaygınlaşmaktadır. Bunun başlıca ve en önemli nedeni katı hal reaksiyonlarda çözücünün kullanılmaması sebebiyle ürün maliyetlerinin düşürülmesidir. Bunun sonucunda bu ürünlerin daha ucuza alınabilmesi durumu ortaya çıkmaktadır. Normal reaksiyonlarla, arta kalan çözücünün reaksiyon tamamlandıktan sonra sonuç üründen uzaklaştırılması gerekir. Katı hal reaksiyonla üretilen ürünlerde saflaştırma proseslerinin direk olarak uygulanabilme olanağı vardır [49].

Katı hal reaksiyonların avantajları arasında kolay uygulanabilir olmaları, başlangıç maddelerinin kolay bulunabilir olması ve bileşiklerinin büyük miktarlarda hazırlanmaya elverişli olması sayılabilir. Ayrıca, saflaştırma, ayırma, kalsinasyon gibi ön işlemlere gerek duyulmadan üretim prosesi gerçekleştirilerek sonuç ürüne ulaşılabilir.

Katı hal reaksiyonlarının dezavantajlarının başında uzun süreçli olması gelir. Bu nedenle tercih edilmediği durumlar mevcuttur. Ayrıca, kimyasal homojenliğin zayıf olması yani kimi durumlarda reaksiyon esnasında sonuç ürünün yanında ikincil bir fazın oluşması da kullanımını kısıtlamaktadır. Tane boyutu küçültülemeyen maddeler için uygulaması

oldukça zordur. Yüksek sıcaklık dolayısıyla yüksek maliyet gerektirmesi ve sıcaklığın kontrol edilememesi gibi sorunlar da dezavantajları arasındadır. Tüm bunların sonucu olarak, ürünlerde kontrol eksikliği sorunu doğmaktadır.

Çözücünün reaksiyondan çıkarılmasıyla, katı hal reaksiyonlarıyla normal reaksiyonlara nazaran daha fazla ürün üretilebilmektedir. Reaksiyon sonunda giderilmesi gereken atık olmaması sebebiyle, katı hal tepkimeleri çok daha çevre dostudur.

Katı hal reaksiyonları diğer endüstrilerce tamamıyla değiştirilerek, yenilenebilir katalizörün geliştirilmesi mümkün hale gelmiştir. Bu katalizör reaksiyon sonunda tamamen uzaklaştırılabilmekte ve tekrar kullanılabilir. Öncelikle katalizör reaktan içinde çözünmemekte ve kendisini sonuç üründen ayırıp, yenilenip ve tekrar kullanılma kabiliyetine sahiptir. Reaktan diğer bir reaktan ile reaksiyona girerken, katalizör ise katı yapıya yavaşça katılmaktadır.

Katı hal reaksiyonların uygulandığı farklı durumlar mevcuttur. Örneğin, fırın tekniğinde yüksek sıcaklıkta çözücüsüz reaksiyonlar mümkündür. Erime tekniğinde ise reaktanlar beraber erirler ve sıvı halde birbirini etkileyerek katı içinde sertleşip hamur haline gelirler. Bu tip reaksiyonlarda, maddeler reaktif gaz akımına maruz bırakılır ve prosesler "gaz reaksiyonları" olarak adlandırılır.

Sonuç olarak, katı hal reaksiyonların gelişmesiyle birçok yarar sağlanabildiği gibi birçok olumsuzluğun da oluştuğunu söylenebilir. İdeal bir proses, homojen ve uniform olarak sonuçlanmalı, içerisinde madde ve bazı katı hal reaksiyonları olmamalıdır. Dolayısıyla, çözücü gerektiren bu tip reaksiyonlarda kuru ortamın kullanılmasının verimli olmadığı açıktır [49].

5.1 Katı Hal Reaksiyonların Mekanizması

Katı hal reaksiyonların mekanizmaları faz değişimleriyle başlar. Faz değişimleriyle faz sınırları şekillenerek katı yapıda çekirdeklenme meydana gelir. Katı hal reaksiyonlarında difüzyon kontrollü difüzyon prosesleri gerçekleştirilir. Katıda bu prosesler meydana gelirken proses hızında değişimler olabilmektedir.

Reaksiyon mekanizmaları tek fazlı (homojen) ve iki farklı fazlı (heterojen) olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Faz değişimleriyle kastedilen, katı haldeki form veya yapı dönüşümüdür.

Çizelge 5. 1 Tek faz geçişleri (Ropp, [50])

Faz Değişimleri	Açıklama	
Gaz- Sıvı	Yoğunlaşma	G→S
Gaz- Katı	Yoğunlaşma	G→K
Sıvı- Gaz	Buharlaştırma	S→G
Sıvı- Katı	Katılaşma	S→K
Katı- Gaz	Süblimleşme	K→G
Katı- Sıvı	Erime	K→S
Katı- Katı	Polimerik Dönüşüm	K→K

Homojen karışımlar için çeşitli dönüşümler Çizelge 5.1’de verilmektedir. Bu farklı dönüşümlerde, sadece tek bir faz mevcuttur. Ancak iki farklı katının faz dönüşümleri incelendiğinde farklı reaksiyon mekanizmaları oluşturulmaktadır. Bu tip reaksiyonlar “heterojen reaksiyon” olarak adlandırılmakta ve etkin olan mekanizmalar Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5. 2 Heterojen katı hal reaksiyonlarının çeşitleri (Ropp, [50])

Reaksiyon Çeşitleri	Son Ürün	Reaksiyon Örneği
1. Ayrışma $A \rightarrow B + C$	K + K K + G G + G	$3 \text{ AuCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + 2 \text{ Au}$ $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$
2. Sentez $A + B \rightarrow C$	K	$2 \text{ AgI} + \text{HgI}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgI}_4$ $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ $\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3$
3. Yer Değiştirme $A + B \rightarrow C + D$	K + K K + G	$\text{Cu} + \text{AgCl} \rightarrow \text{CuCl} + \text{Ag}$ $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
4. Ardışık $A \rightarrow B \rightarrow C$	K + K	$\text{La}_2\text{O}_3 + 11\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LaAlO}_3 + 10\text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{LaAlO}_3 + 10\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$

5.2 Faz Sınırının Katı Hal Reaksiyonlardaki Rolü

A ve B gibi toz halindeki iki katı göz önüne alındığında, iyice karıştırılıp ısıtıldıklarında Şekil 5.1’de gösterildiği gibi reaksiyona girerler. Bir yapıdaki katyonlar ve/veya anyonlar taşınmakta ya da bir mekanizma ile yeni bir bileşik oluşturmak üzere değişmektedir. Bu nedenle, dispersiyon derecesi ve katının diğer katı ile karıştırılması, katı hal reaksiyonlarda en önemli noktalardan biridir [50].



Şekil 5. 1 Faz sınırının katı hal reaksiyonundaki rolü (Ropp, [50])

5.3 Heterojen Katı Hal Reaksiyonların Sınıflandırılması

Şekil 5.2’de, çeşitli katı hal reaksiyonlarının sınıflandırılmasını görmekteyiz. Hem katı hem de sıvı ürünlerin dönüşümü verilmiştir. Ayrıca yüzey ve/veya hacim çekirdeklenmesini de içermektedir.

Model A → Sıvı ürünlerin dönüşüm mekanizması

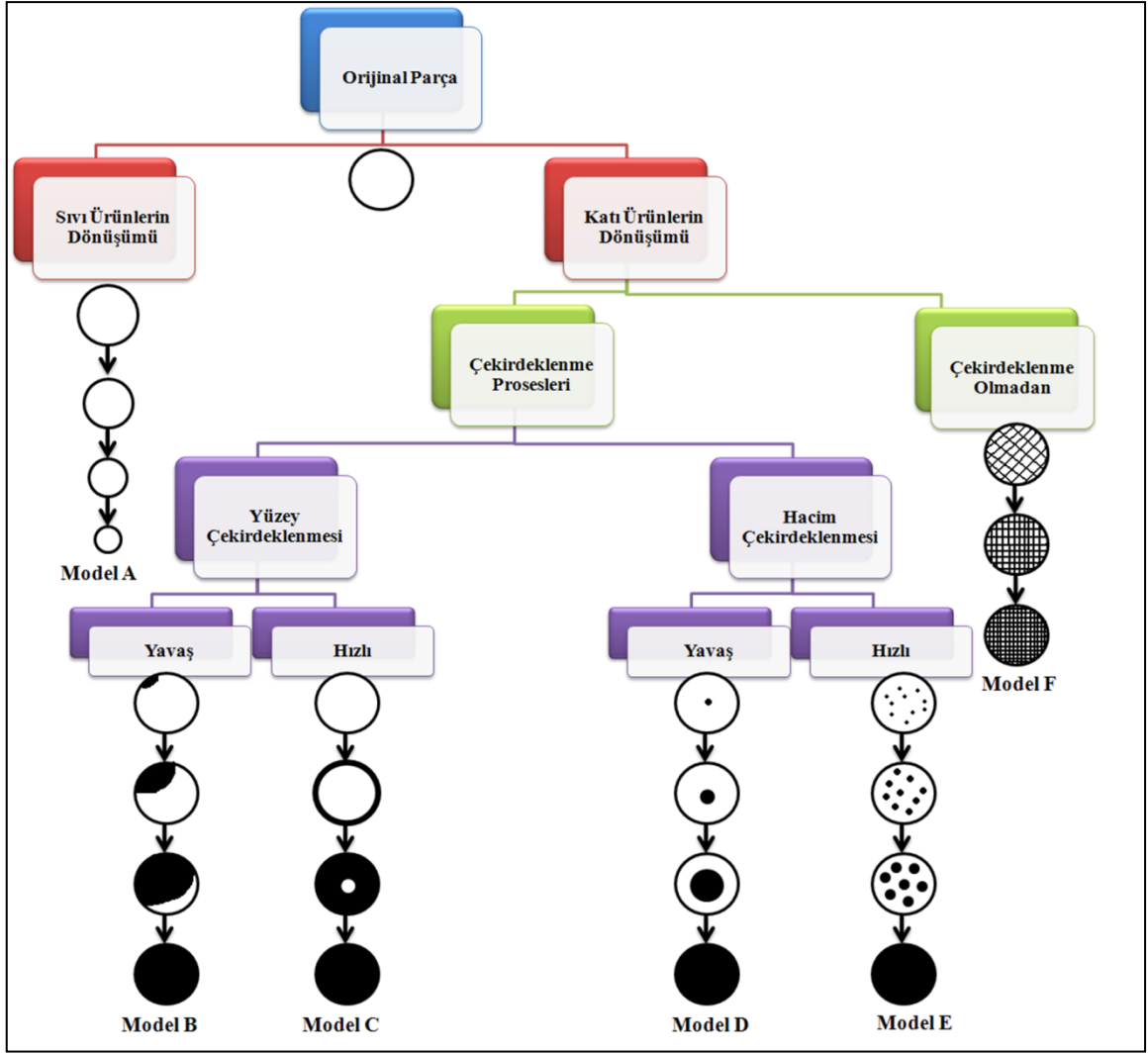
Model B → İki reaktan parçacığın bir araya gelerek tek bir benek oluşturduğu yavaş olarak gerçekleşen yüzey çekirdeklenmesi

Model C → Gazların katı parçacıklarla gerçekleştirdiği hızlı gerçekleşen yüzey çekirdeklenmesi

Model D → Katıların bozunmasında yavaş gerçekleşen hacim çekirdeklenmesi

Model E → Katıların gaz veya sıvı çekirdeklenmesini içeren hızlı gerçekleşen hacim çekirdeklenmesi

Model F → Çekirdeklenmenin gerçekleşmediği katı reaktanların tüm hacimlerinin uniform olduğu durum (Ropp, [50]).



Şekil 5. 2 Heterojen kıta hal reaksiyonlarının sınıflandırılması (Ropp, [50])

5.4 Kıta Hal Reaksiyonlarındaki Kıta Parçacıklar ve Özellikleri

Katıları sınıflandırmak için pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan en kullanışlı olanları kristal ve amorf katılar olarak sınıflara ayırmaktır. Kristal katılar “birim hücre” olarak bilinen düzenli tekrarlanan dizilimle karakterize edilen atomlara sahiptirler. Bu düzenli tekrarlanan yapıyı göstermeyen kıta da amorf olarak sınıflandırılmaktadır. Kristal ve amorf katılar arasındaki temel farklılıklar Çizelge 5.3’te özetlenmektedir [51].

Çizelge 5. 3 Kristal ve amorf katılar arasındaki farklar [51]

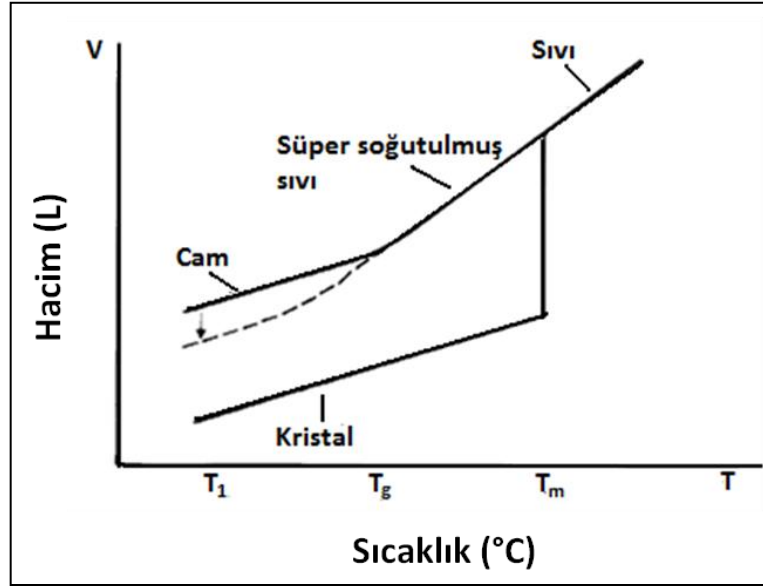
Kristal Katı	Amorf Katı
Birim hücre olarak tanımlanan düzenli tekrarlanan yapı	Birim hücre olarak tanımlanmayan düzensiz tekrarlanan yapı
Atomik ölçekte yüksek derecede simetri	Atomik ölçekte düşük simetri
Belirgin erime noktası	Geniş erime noktası aralığı
Belirgin difraksiyon paterni	Dağınık difraksiyon paterni

5.4.1 Amorf katılar

Kristal katıların aksine, kristal olmayan veya amorf katılar düzenli tekrarlanan yapıya sahip değildir. X-ışını veya elektron difraksiyon sonuçları keskin olmayan piklerle geniş ve dağınık paternler halindedir. Eriyik halden kesin soğutma koşulları altında, bazı bileşikler veya bileşik karışımları aşırı soğumuş sıvı veya cam olarak form alır. Camlarda atomik düzenleme aslında düzensiz tekrarlanan dizilimli atomlar ve yapıları etkili bir şekilde belirtilen donmuş sıvıdır.

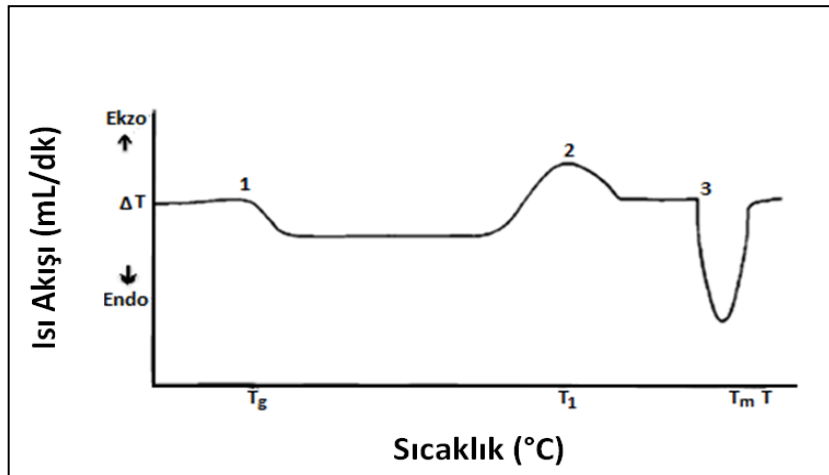
Amorf katıların pek çok özelliği, örneğin iyonik iletkenlik gibi katı malzemenin çevre koşullarına göre uymasına bağlı değildir. Bu yüzden izotropik olarak adlandırılırlar. Uzun aralıklı düzen eksikliği, en iyi olarak iyonik iletimin kristal katılardan daha düşük olması olarak tanımlanabilir.

Camlar, cam geçişi gösteren amorf katılar olarak tanımlanabilir. Belirli koşullar altında normal kristalizasyon noktasını atlayarak ve yarı-kararlı halden kristal faza dönüşen aşırı soğuk sıvı veya camı erimiş haldeki camsı formadaki bileşiği soğutmak mümkündür. Bu dönüşümler dilatometreyi de kapsayan pek çok sayıdaki tekniklerle takip edilebilir. Şekil 5.3'te hipotetik cam formunun dilatometre eğrisi gösterilmektedir [51].



Şekil 5. 3 Hipotetik cam formunun dilatometre eğrisi [51]

Cam formu yönetmenin diğerlerine göre daha kesin ve uygun yolu DTA (diferansiyel termal analiz) gibi bir termal analiz yöntemi kullanmaktır. Şekil 5.4'te ısıtıldığında cam yapım sisteminin şematik olarak DTA çizimi gösterilmektedir. T_m daha keskin bir endotermik piki işaret ederken T_g ise daha geniş bir endotermik pik olarak görülmektedir.

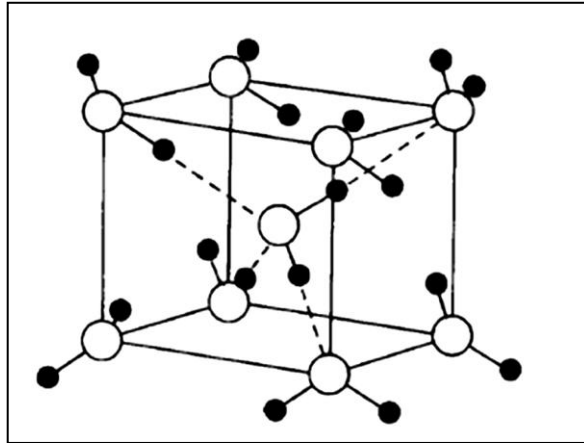


Şekil 5. 4 Isıtıldığında cam yapım sisteminin tipik DTA çiziminin şematik gösterimi [51]

5.4.2 Kristal katılar

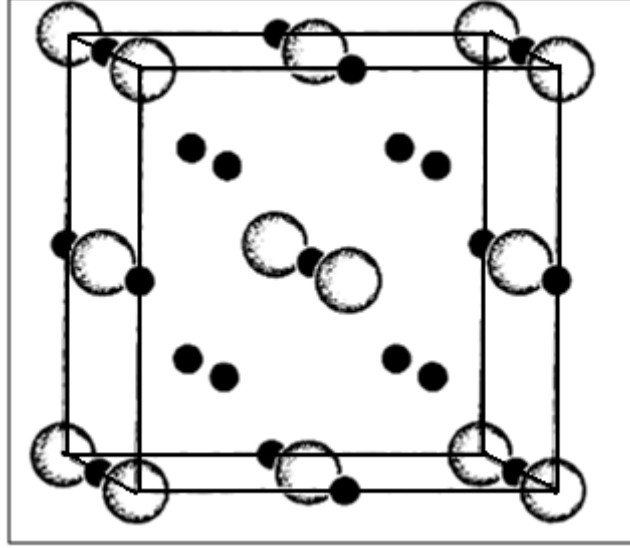
Düzenli tekrarlanan kristal yapı formuna sahip katılar genel kullanımda katı maddelerin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bu katılar, moleküler olmayan atom veya iyonların

birincil bağ ile bir araya gelmesiyle uzayan bir, iki ve üç boyutun olduğu üç boyutlu yapılar olabilirler. Buna rağmen moleküler katılar, molekül içi etkileşimin birincil bağ (genellikle kovalent) aracılığıyla ve moleküller arası temasın hidrojen bağı gibi zayıf ikincil etkileşimle katı içinde ayrı halde kalan moleküller olarak karakterize edilir [51]. Moleküler katılar, moleküler olmayan katılardan daha düşük bağlanma enerjisine sahip olarak karakterize edilirler. Bu durum, moleküler katıların yüksek oranda transfer olduğunun göstergesidir. Moleküler olmayan katılar, genel olarak van der Waals kuvveti olarak bilinen molekülleri birkaç tipte elektrostatik kuvvetle bir arada bağlanma enerjisine sahiptirler. Etkileşimin en önemli tipleri düzenli dipol ve uyarılmış dipoldür. Buz sıcaklık ve basınca bağlı olarak bazı kristal formları edinmiştir. Şekil 5.5'te buz-VIII'in yapısı gösterilmektedir. Şekle göre su molekülleri ayrı halde bulunurken oksijen ve komşu moleküllerdeki hidrojen kalıcı dipol etkileşimlerle katı hal içinde tutulmaktadır. Sırasıyla, H ve O atomları siyah ve beyaz yuvarlaklardır. Moleküller arası etkileşim kesikli çizgiler olarak gösterilmektedir [51].



Şekil 5. 5 Buz-VIII'in yapısı [51]

Birçok inorganik kristal katı moleküler değildir. Bunlar metalik, kovalent veya iyonik olarak sınıflandırılmaktadır. Metalik katılar, genel olarak metalik elementler veya alaşımlardan oluşur. Bu katılar, genellikle elektropozitif elementler arasında oluşur. Metallerle uygulanan yapılar, Ag, Au, Fe ve Pb gibi kübik yakın dolgular; Be, Co ve Mg gibi hegzagonal yakın dolgular iken Ba, Cr ve K düşük yoğun merkezli kübik dolgulardır. Alaşım olması halinde, metal atomlarının boyutları arasında belirgin farklılıklar görülmektedir. Daha küçük metal atomları ara yerde konumlanmaktadır. Örneğin Li_3Bi , Bi ile Li bütün ara yerde kübik yakın paketler olarak tanımlanabilir (Şekil 5.6).



Şekil 5. 6 Li_3Bi içeren birim hücre [51]

Katılar için kovalent bağlanma belirli elementlerle tercih edilen kesin koordinasyon geometrileri için yüksek olarak yönlü bağlardan oluşur. Kovalent bağlar, iyonik katılardaki kadar büyük olmayan elektronegatiflik farkının olduğu elementlerin arasında yer alır. Pek çok gerçek sistemde, gerçek bağ karakterleri iyonik ve kovalent sınırları arasındadır.

İyonik katılar, elektronegatiflik farkı fazla olan elementler arasında yer alır. İyonik katılara uygulanan belirli yapılar pek çok sayıda faktöre göre yürütülür. Kompleks iyonik kristaller için Pauling kuralları geçerlidir. Pauling'in birinci kuralı, iyonik katılarda belirli koordinasyonlarla iyonlara uygulanan katyon yarıçapının anyon yarıçapına oranına " r^+ / r^- " bağlı olarak ifade edilir. Bu genellikle "yarıçap oran kuralı" olarak isimlendirilir. Düzenli çok yüzlü koordinasyonlar için limitler Çizelge 5.4'te özetlenmektedir [51].

Çizelge 5. 4 Çok yüzlü koordinasyonlar için yarıçap oran limitleri [51]

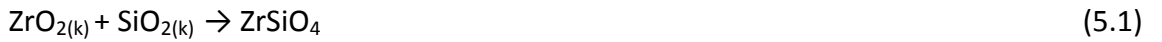
Maksimum r^+ / r^-	Beklenen koordinasyon
0.155	Lineer
0.225	Trigonal düzlem
0.414	Tetrahedral
0.732	Oktahedral / Kübik düzlem

5.5 Katı Hal Reaksiyonlarında Numune Hazırlama Yöntemlerinin Sınıflandırılması

İnorganik maddelerin katı hal bileşik hazırlanması genellikle toz ya da kristaller halinde olmaktadır. Genelde, inorganik maddelerin kristal faz özelliklerinin karakterizasyonu X-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Buna ek olarak, iletkenlik ve manyetizma gibi fiziksel özellikleri de çeşitli enstrümantal analiz teknikleri kullanılarak incelenmektedir. Böylece, yapısal ve fiziksel özellikleri arasındaki bağıntılar tespit edilmektedir [52].

5.5.1 Seramik yöntem

Seramik yöntem, uçucu olmayan iki katının istenilen ürün formunu oluşturmak için beraber ısıtılarak reaksiyona girmesiyle meydana gelen basit ve oldukça yaygın bir yoldur. Karışım metal oksitler, sülfidler, nitritler, aluminasilikatlar gibi tüm bu maddelerin sentezlenmesinde, endüstride ve laboratuarda kullanılan bir yöntemdir. Örneğin ilk yüksek sıcaklıkta süper iletken seramik yöntemle sentezlenmiştir. Basit bir örnek olarak, seramik endüstrisinde camlara renk veren yüksek sıcaklık pigmenti olarak kullanılan zirkonun ($ZrSiO_4$) dönüşümünü ele alabiliriz. Bu dönüşüm zirkonyum (ZrO_2) ve silikanın (SiO_2) $1300^\circ C$ sıcaklıkta direk olarak reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir:



Stokiyometrik miktarlarda ikili oksitler alınarak havanda uniform küçük parçacık boyutuna getirilmek üzere öğütülür, daha sonra alümina potalarda birkaç saat için fırında ısıtılır [52].

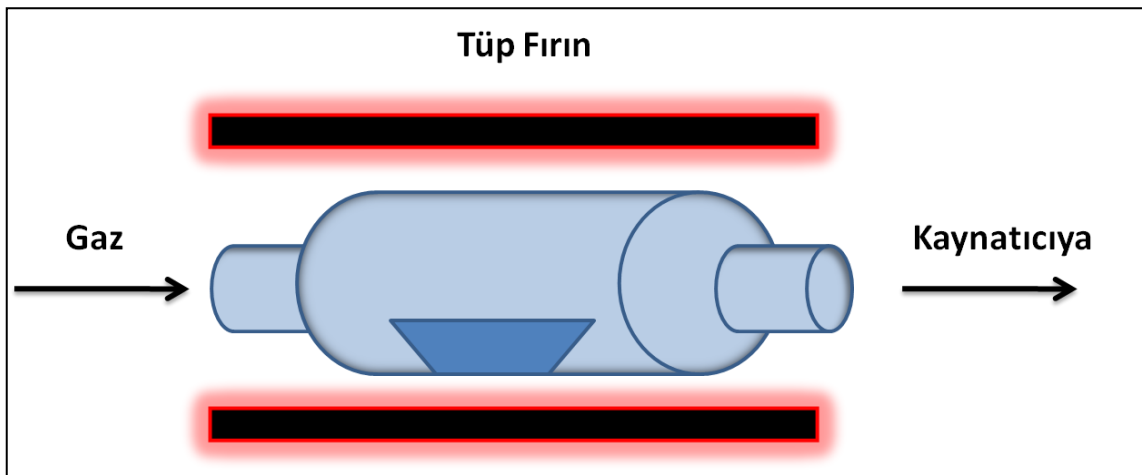
5.5.2 Kapalı tüp yöntemi

Kapalı tüpler, ürünler ya da reaktanlar havaya ya da suya karşı duyarlı ya da uçucu olmaları durumlarında kullanılmaktadır. Samaryum sülfid (SmS) hazırlanması bu yöntemle örnek olarak verilebilir. Bu durumda, sülfür düşük kaynama sıcaklığına ($717K$) sahiptir. Bu nedenle kapalı tüp yöntemi uygulanarak, kaynama ve reaksiyon kabından kayıplar önlenir.

Toz halindeki samaryum metali, toz haline getirilmiş sülfür ile stokiometrik oranda karıştırılır ve havası boşaltılmış silika tüplerde 1000K civarına ısıtılır. Genel olarak reaksiyon sıcaklığına göre, payreks ya da silika reaksiyon tüpleri tercih edilir. Bunlar yeteri kadar inerttirler ve payreks vakum sistemiyle kolay kullanım için kapatılabilmektedir. İlk ısıtma ile elde edilen ürün homojenleştirildikten sonra tantal tüpte 2300K civarına tekrar ısıtılır. Isıtma elektrik akımı tüpten geçirilerek tantal direncinden sağlanır. Kapalı reaksiyon tüplerinde elde edilen basınç çok yüksek olmakta ve patlamalar kaçınılmazdır. Bu yüzden de tüplerin yapımlarına dikkat edilmelidir. Güvenlik önlemleri almak amacıyla, tüpün etrafını koruyucu metal ile sarılır ve güvenlik ekranları kullanılır [52].

5.5.3 Özel atmosferler

Kararsız oksidasyon hali içeren bileşikler hava ortamında hazırlanamazlar. İndirgenmiş veya yükseltgenmiş atmosfer ortamlarından birine ihtiyaç duyarlar. Bu bileşiklerin hazırlanması özel atmosfer altında gerçekleşmektedir. Yüksek oksidasyon basamağını önlemek için inert bir gaz olan argon kullanılmaktadır. Bunun yanında yüksek oksidasyon basamağındaki dönüşümü korumak için oksijen atmosferi kullanılabilir ya da bütün bunların tersine düşük oksidasyon basamağı gerçekleştirmek için hidrojen atmosferi de kullanılabilir [52].



Şekil 5. 7 Katıların özel gaz atmosferinde reaksiyona girmesi (Smart, [53])

Genellikle, bu tür için deneysel çalışmalarda Şekil 7.4'te verildiği gibi, reaktan katıların küçük bir tekne içinde yer aldığı tüpte yatay fırın içinde yürütülmektedir. Boru

şeklindeki fırın içindeki reaksiyon karışımı üzerinden gazı (H₂ / N₂, O₂) geçirilir. Gaz belli bir süreyle reaktanlardan geçirilerek tüm hava cihazdan dışarı atılır ve daha sonra ısıtma ve soğutma döngüleri boyunca reaktanlardan geçer, pozitif basıncı sürdürmek ve havanın geri difüzyonla girişini engellemek amacıyla kaynatıcıya doğru çıkış olur.

- İndirgenmiş atmosfer ortamında reaksiyon (V⁵⁺ → V²⁺):



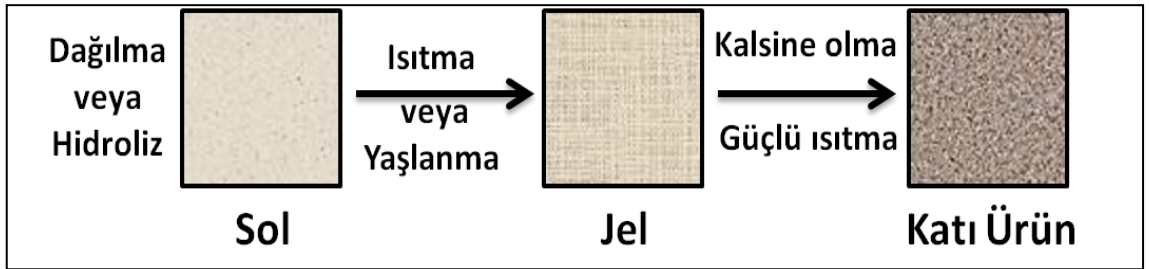
- Yükseltgenmiş atmosfer ortamında reaksiyon (Ni²⁺ → Ni³⁺):



Daha homojen ürün elde etmenin yanı sıra daha iyi bir reaksiyon hızına ulaşmak için, reaktanlar öğütülerek daha küçük parçacıklar haline getirilmelidir [52].

5.5.4 Sol-jel metodu

Çökeltme metotlarında, eğer çözeltide bir veya daha fazla iyon kalmışsa, çökelti stokiometrisinin tam yapılamaması her zaman dezavantaj oluşturur. Sol-jel metodu bu sorunun üstesinden gelmektedir. Çünkü sol-jel metodunda reaktanlar hiçbir zaman çökelti oluşturmazlar. Öncelikle, reaktanların konsantre çözeltisi veya koloidal süspansiyonundan “sol” kısmı hazırlanır. Daha sonra bu kısım konsantre veya olgunlaşmış “jel” formuna dönüşür. Bu homojen jelin, ısıyla muamele edilerek ürün formuna geçmesi sağlanır. Sol-jel prosesinin ana basamakları Şekil 5.8’de verilmektedir. Sentez için sol-jel prosesinin ilk araştırması 19. yüzyılın ortalarında yapılmıştır. Bu araştırma, silika camların silikon alkoksidinin hidroliziyle elde edilen sol ile hazırlanmasında kullanılmıştır. Ne yazık ki, ürün krakingini önlemek ve iyi bir toz formu elde etmek için, yaşlanma periyodu veya daha fazlası gerekmiştir (Smart, [53]).



Şekil 5. 8 Sol-jel prosesi adımları (Smart, [53])

Sol-jel metodu, yüksek kimyasal homojenlik sağlayabilen küçük koloidallerin (1-1000 nm çapında) farkına varılmasından sonra 1950 ve 1960'ların ilerleyen zamanlarında gelişme göstermiştir. Sol, sıvı içindeki koloidal süspansiyonunun parçacıklarıdır. Jel, koloidal veya polimerik olan madde sistemi içeren bir çözücünde bulunan yarı-sert bir yapıdır [53].

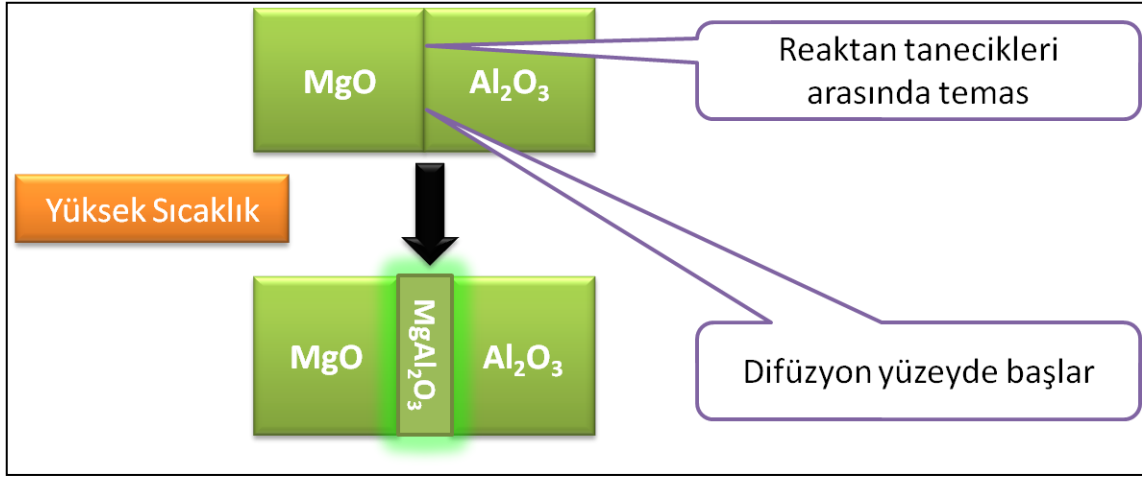
Katıların hazırlanmasında kullanılan sol-jel metodunda, öncelikle reaktanların sol kısmı uygun bir sıvıda elde edilir. Sol hazırlama, basit bir şekilde çözünmez katının dağılımıyla veya çözücüyle beraber reaktanlara yardımcı bir madde eklenerek koloidal ürün formuna dönüştürülmesiyle olur. Oksitlerin veya hidroksitlerin su içinde ayarlanmış bir pH'da dağılımıyla elde edilen sol birinci yol için tipik bir örnektir. pH ayarlanmasıyla katı parçacıklar çökme yerine katı süspansiyon içinde kalabilmiştir. Su içine metal alkoksitlerinin eklenmesiyle alkoksitler hidrolize uğrayarak suya koloidal ürün olarak oksitlerini vermesi de ikinci yol için tipik bir örnektir.

Dehidrasyon veya polimerizasyonla sol zaman içinde jel formuna geçebilmektedir. Son ürünü elde etmek için jelin ısıtılması gerekmektedir. Bu ısıtma, çözücünün ayrılması, alkoksitler veya karbonatlar gibi oksit veren anyonların bileşenlerine ayrılması, katı yapının tekrar bir araya gelmesinin sağlanması ve kristalizasyonun görülmesi gibi birtakım amaçlara hizmet etmektedir. Sol-jel metodunu seramik metottan ayıran en önemli özellik sıcaklık ve sürenin düşürülmesidir. Uygun şartlarda, süre günlerden saatlere, sıcaklık ise birkaç yüz derece düşürülmektedir (Smart, [53]).

5.6 Katı Hal Sentez Reaksiyonları

İnorganik maddeler kafes şeklinde büyüyen ve ayrı olmayan moleküller olarak karakterize edilir. Koordinasyon kimyacıları bir fonksiyonu ya da kompleks oluşturmaya yarayan metal katyonlarla bağlanan molekül veya iyonları değiştirirken katı hal kimyacılar bu olayın bütünüyle ilgilenirler. Şekil 5.9'da katı hal sentez reaksiyonunun şematik gösterimi verilmektedir.

Katı hal sentez reaksiyonları geleneksel ve geleneksel olmayan sentez yöntemleri olarak ikiye ayrılır. Bunlardan mikrodalga yöntemi geleneksel olmayan yeni bir yöntemken, yanma ve yüksek basınç yöntemi geleneksel yöntemlerdir [52].



Şekil 5. 9 Katı hal sentez reaksiyonu [52]

5.6.1 Mikrodalga sentezi yöntemi

Mikrodalga radyasyonunu yiyeceklerin pişirilmesinde reaksiyon hızını arttırmak için kullanılmaktadır. Günümüzde, oksit karışımları gibi katı haldeki maddelerin sentezlenmesinde bu yöntem kullanılmaktadır. İlk katı hal reaksiyon denemeleri, ev tipi fırınların modifiye edilmesiyle uygulanmıştır. Bunlar hala kullanılmakla birlikte koşulların daha iyi kontrolü için bazı özel fırınlar da geliştirilmiştir ancak pahalıdırlar. Katı ve sıvıların mikrodalgada nasıl ısıtıldığını inceleyerek hangi reaksiyonun bu yöntem için uygun olduğuna karar verilmiştir.

Sıvı veya katıda, moleküller serbest değildir, ancak kendi etraflarında dönebilirler. Bu nedenle ısıtma, gaz fazında olduğu gibi moleküllerin dönme geçişiyle mikrodalganın absorpsiyonunun sonucu değildir. Katı veya sıvılarda, mikrodalga radyasyonunun alternatif elektrik alanı iki farklı yolla etki edebilir. Eğer yüklü parçacıklar katı veya sıvı boyunca serbest olarak hareket edebiliyorsa, daha sonra üretilen titreşimli elektrik akımı alanı etkisi altında hareket edecektir. Bunların hareketlerinin direnci ısı olarak çevreye transfer edilebilen enerjiye sebep olmaktadır. Buna iletim ısı denilmektedir. Eğer hiçbir parçacık serbest olarak hareket edemiyorsa, ama dipol momentli molekül veya birimler mevcut ise, daha sonra elektrik alan dipol momentlere sırayla etki eder. Bu etkiyle dielektrik ısıtma üretilir ve yiyeceklerdeki su moleküllerine etki ettiği zaman, ev tipi mikrodalga fırınlarda genellikle ısıtma/pişirme ile sorumludur. Mikrodalga radyasyonunun elektrik alanı, tüm elektromanyetik radyasyonlarda olduğu gibi,

radyasyon frekansında titreşir. Katılarda elektrik dipolları sırasıyla hemen değişmezler, ama karakteristik süreleri (τ) vardır. Eğer elektrik alan titreşimi değişirse, yönü yavaşlar ve beraberinde süre değişimleri τ 'den daha büyük olur, daha sonra dipollar değişimi takip ederler. Az miktarda enerji çevreyi ısıtmak için transfer edilirken dipol tekrar sıralanır ama bu sadece az miktarda ısıtma etkisi gösterir. Eğer radyasyon elektrik alanının titreşimleri çok hızlıysa, dipollar yeteri kadar hızlı olarak karşılık veremezler ve sıralanamazlar. Mikrodalga radyasyonunun frekansı, elektrik alan değişimleri gibi τ olarak aynı büyüklükte ve hızda ifade edilmektedir. Bu koşullar altında, dipolun yeniden sıraya konması elektrik alan değişimi ve mikrodalga radyasyonun katı absorpsiyonu yanında belli belirsiz olarak gecikme gösterir. Bu absorplanan enerji ısıya dönüştürülür. Bu prosese yön veren nicelikler, dipol sıralanmasının uzunluğunu belirleyen dielektrik sabit ve ısıya dönüştürülen absorplanan radyasyon enerjisinin ne kadar verimli olduğunu gösteren dielektrik kayıplardır.

Katı hal sentezlerinde mikrodalga'nın ısıtma için kullanılması için reaksiyon karışımındaki en az bir bileşiğin mikrodalga radyasyonunu absorplaması gerekmektedir. Reaksiyon prosesinin hızı, hem katı hal reaksiyon hızının artmasıyla hem de difüzyon hızının artmasıyla artmaktadır ve hız genellikle limitleyen basamaktır [53].

5.6.2 Yanma sentezi yöntemi

Yanma sentezleri kendiliğinden üretilen yüksek sıcaklık sentezleri olarak bilinmektedir. Reaktanlar boyunca iyonların difüzyonuna dayanan yöntem olan seramik yöntemine alternatif bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Bu nedenle uniform ürün elde etmek gerektiğinde tekrarlanan ısıtma ve uzun süreli öğütme yapılmalıdır. Yanma sentezleri, oldukça yüksek ısı ekzotermik ($\Delta H < -170 \text{ kJmol}^{-1}$) reaksiyonlardır ve aynı zamanda kendiliğinden üretilen yüksek reaksiyon sıcaklığını sürdüren patlayıcı reaksiyonlardır. Ayrıca yanma sentezleri, boritler, nitritler, oksitler, silisitler, intermetalikler ve seramikler gibi birçok ısıya dayanıklı maddenin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Reaktanlar beraberce karışırlar, pelet formuna gelirler ve daha sonra yüksek sıcaklıkta tutuşturulurlar (lazer, elektrik akımı, ısıtma bobini). Bir kere tutuşturulan reaksiyon pelet boyunca kendiliğinden dalga gibi (dalga sentezi) devam eder ve reaksiyon

oluşturulmasından ya da söndürülmesinden daha az ısı kaybetmelidir; sıcaklık hızlı reaksiyonlar boyunca 3000K olarak sağlanmalıdır [53].

5.6.3 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntemde, reaktanlar suyla birlikte Şekil 5.10'da görülen otoklav denen kapalı kaplarda ısıtılmaktadır. Otoklav, genellikle basınca dayanıklı kalın paslanmaz çelikten imal edilir ve güvenli supapla sıkıştırılır. Bu supaplar reaktif olmayan teflon gibi maddelerle kaplanabilir. Otoklav ısıtılır, basınç artar ve su normal kaynama sıcaklığı olan 373K'nin üzerinde sıvı kalmaktadır. Suyun bu hali "kızgın su" olarak adlandırılmaktadır. Doğada var olan hidrotermal koşullar ve doğal yollardan oluşan zeolitleri içeren mineraller bu prosesle şekillenir.



Şekil 5. 10 Otoklav (Smart, [53])

Sentetik zümrüt de hidrotermal şartlar altında sentezlenmektedir. İlimli olarak artan basınç ve seramik ve sol-jel sentezlerinden daha düşük sıcaklık koşulları diğer sistemlere genişletilmiştir. Düşük sıcaklığın kullanılması bu yöntemin avantajlarından biridir. Diğer yöntemler, alışılmadık oksidasyon basamakları veya fazları yüksek sıcaklık ve basınçta sabitleyerek bileşiklerin hazırlanmasını içerirler. Atmosferik basınç altında suda çözünmeyen, ancak hidrotermal koşullardaki kızgın suda çözünebilir metal oksit sistemler için oldukça kullanışlıdır. Başlangıç maddesini çözmek için sıcaklık ve basıncın yeterli olmadığı yerlerde, katıyla beraber anyonlarının alkali veya metal tuzları eklenerek çözünür hale getirilir (Smart, [53]).

5.7 Katı Hal Reaksiyonlarının Karakteristiği

Katılarda reaksiyonu başlatmak için çeşitli yollar vardır. Isı uygulaması, elektromanyetik radyasyon, basınç, ultrases dalgası veya enerjinin bazı diğer formları katılarda dönüşümü başlatabilir. Yüzyıllardan beri, katı malzemenin termal kararlılığını, fiziksel özelliklerini belirlemek veya bir malzemeyi başka bir malzemeye dönüştürmek için katı malzemeyi ısıya maruz bırakmak yaygın olarak uygulanmaktadır. Kireç üretmek için kullanılan önemli bir ticari reaksiyonu Eşitlik 5.4'de yer almaktadır.



Katı haldeki reaksiyonlar aynı malzemelerin çözelti fazındaki reaksiyonlarından çok farklıdır. Çünkü katı haldeki pek çok reaksiyon inorganik maddeler içermektedir. Bunun önemi bazı tipteki reaksiyonlarda gösterilmiştir. Ancak katı halde gerçekleşen yüzlerce reaksiyon için kapsamlı bir içerik oluşturulmamıştır. Bununla birlikte bazı reaksiyonlar iki katı fazın reaksiyonunu içermektedir. Ama incelemeler bir bileşik için öncelikli olarak yapılmaktadır. Eşitlik 5.4'de gösterildiği gibi pek çok sayıda reaksiyon katıların bozunmasını, farklı bir katıya dönüşmesini ve çeşitli ürünlerin oluşmasını içermektedir. Genel olarak yaygın olmasa bile, iki katının reaksiyona girdiği pek çok durum mevcuttur. Karışmış katıların ısıtılmasıyla veya ısı/basınç gibi enerjilerin uygulanmasıyla reaksiyon gerçekleştirilir. İki katı inert bir sıvıda süspansiyon oluşturduğunda ultrason etkisi yaratarak da reaksiyon oluşabilmektedir. Bazı durumlarda, ultrases dalgası etkisi ani basınç ve sıcaklık uygulamasıyla benzerlik göstermektedir. Çünkü parçacıklar beraber hareket ederek kavitasyon oluşturmaktadır. Ultrason kavitasyona sebep olur ve kavite içeriye doğru patladığı zaman süspansiyon haldeki parçacıklar içsel basıncın etkisiyle birlikte hızlı bir şekilde hareket ederler. Bu basınç, atmosfer basıncının neredeyse birkaç bin katı büyüklüğündedir. Tüm bunlar olduğunda parçacıklar arasında reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu tip prosese örnek olarak;



İki katı arasındaki reaksiyon için özel bir model olmamasına rağmen bazı kinetik modelleri reaksiyona giren katılar için kullanmak mümkündür. İzotermal olmayan kinetik ölçümlerde zaman ve reaksiyon oluşumu arasında lineer bir ilişki mevcuttur. Birinci dereceden hız kanuna göre belirli bir sıcaklıktaki hız sabiti Eşitlik 5.6'daki gibidir.

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \quad (5.6)$$

Ayrıca sabit ısıtma hızında gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyon oluşumu sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sabit ısıtma hızında sıcaklık arttığı zaman Eşitlik 5.6, Eşitlik 5.7'ye dönüştürülebilir.

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = k(T) \quad (5.7)$$

Bu eşitlikte “ β ” ısıtma hızı olup “ dT/dt ”ye eşittir. Eşitlik 5.7’yi de Arrhenius kinetik modeline uyarlırsak Eşitlik 5.8 elde edilmiş olur.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}} = A' e^{-E_a/RT} \quad (5.8)$$

Yıllar önce geliştirilen tozların reaksiyon modeli için hız kanunu olarak bilinen “Jander eşitliği” aşağıdaki gibidir:

$$\left[1 - \left(\frac{100-\gamma}{100}\right)^{1/3}\right]^2 = k.t \quad (5.9)$$

“ γ ” reaksiyonun tamamlanma yüzdesini göstermektedir. Bu eşitlik aşağıdaki gibi de yazılabilir:

$$\left[1 - \left(1 - \frac{\gamma}{100}\right)^{1/3}\right]^2 = k.t \quad (5.10)$$

“ γ ” reaksiyon yüzdesini gösterirken, “ $\gamma/100$ ” reaksiyon fraksiyonudur. “ α ”ya eşit olan reaksiyon fraksiyonu kullanılarak oluşturulan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = k.t \quad (5.11)$$

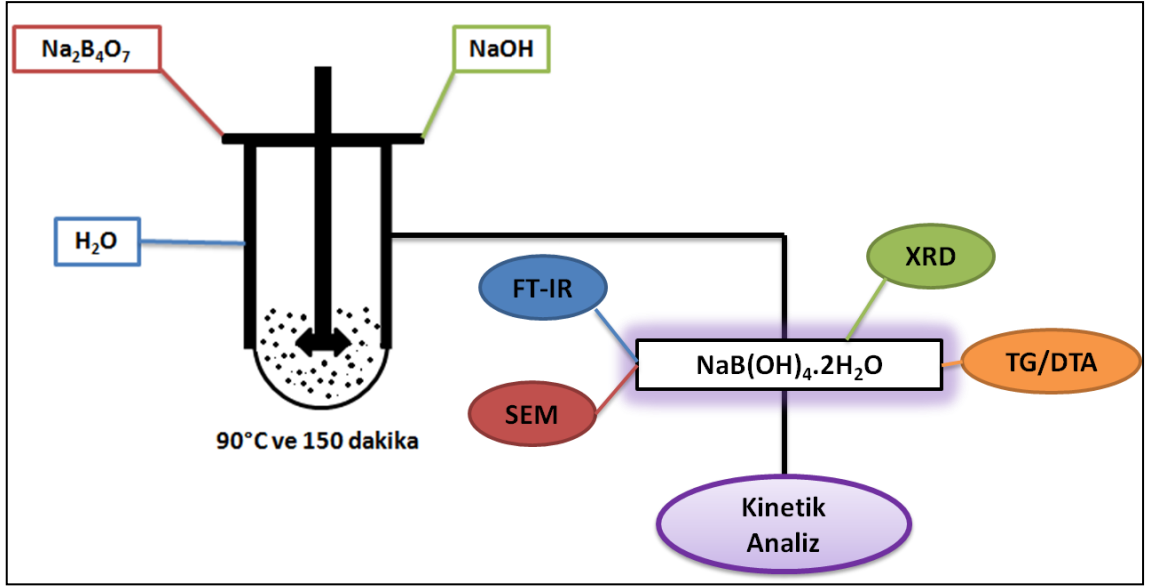
Bu eşitlik üç boyutlu difüzyon ile aynı forma sahip bir eşitliktir. Jander eşitliği yukarıda verilen reaksiyon eşitliğini modellemek için bulunmuş bir eşitliktir. İki katı arasındaki reaksiyonda, reaksiyon yüzeyde başlayıp içeriye doğru ilerler. Yapısında an-izotropi olmayan katılar için, difüzyon her yöne eşit olarak gerçekleşir. Bunun sonucunda, üç boyutlu difüzyon modelinin uygun olduğu görülmektedir [54,55].

NaBO₂ SENTEZİYLE İLGİLİ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatüre baktığımızda, Yıldız Teknik Üniversitesi Bor Teknolojileri grubunun sodyum metaborat (NaBO₂) üretimiyle ilgili yaptığı çalışmalar karşımıza çıkmaktadır. NaBO₂ üretimindeki genel eğilim konsantre tinkal (Na₂B₄O₇·10H₂O) veya susuz boraksın (Na₂B₄O₇) sodyum hidroksitle (NaOH) stokiometrik oranlarda karıştırılarak gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu ürün elde etmektir [5, 6, 56, 57].

Kantürk ve diğerleri (2008), susuz boraks ve sodyum hidroksitin stokiometrik oranlarda hazırlanan karışımının reaksiyonu sonucu sodyum metaborat tetrahidratı (NaB(OH)₄·2H₂O) sentezlemişlerdir. Eti Maden Bandırma İşletmesi'nden temin edilen %99 saflıktaki boraks dekahidratın içeriği %36.52 B₂O₃, %16.25 Na₂O ve %47.23 H₂O'dur.

Şekil 6.1'de gösterildiği gibi Na₂B₄O₇-NaOH karışımı ve H₂O, sodyum metaborat hidratın sentezi için iç hacmi 1 litre olan karıştırılmalı cam kesikli reaktör içine doldurulmuştur. Başlangıç malzemelerine eklenen su miktarı reaksiyon sıcaklığında Eşitlik 4.1'de verilen çözünürlük denkleğine göre hesaplanmıştır. Eklenecak su miktarı da belirlendikten sonra reaktör 90°C sıcaklığa ısıtılarak 150 dakika boyunca tutulmuştur. Reaksiyon sırasında karışımın renk değişimi takip edildiğinde renksizden beyaza doğru değişim gözlemlenmiştir. Reaksiyon tamamlandığında, doymuş çözelti filtre edilip oda sıcaklığına soğutulmuştur. Doymuş borat çözeltisi soğutulduktan sonra kristallerin kolaylıkla oluştuğu görülmüştür. XRD analiz sonuçlarına göre kristal yapı 4 mol sulu sodyum metaborat (NaB(OH)₄·2H₂O) olarak tanımlanmıştır.



Şekil 6. 1 Reaksiyon ve karakterizasyon prosedürünün akış diyagramı [6]

$\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kimyasal bağ tanımlanması, FT-IR cihazında (Perkin Elmer Spectrum One) ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 4000 'den 650 cm^{-1} spektrum aralığında ortam sıcaklığında ve 8 cm^{-1} çözünürlük kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

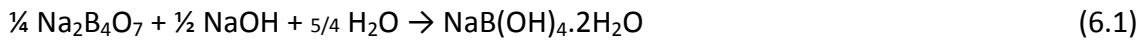
4 mol sulu sodyum metaboratın mikro yapısı, Jeol JSM-5410 LV markalı SEM cihazıyla incelenmiştir. SEM görüntülerine göre partikül boyutu yaklaşık olarak $444 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen ürünün termal dehidrasyonu ise Perkin Elmer Diamond markalı TG/DTA enstrümantal cihazı kullanılarak azot (N_2) atmosferi ortamında gerçekleştirilmiştir. $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analizden önce agat havanda toz haline getirildikten sonra platin krozeyle alınarak 2°C/dk , 5°C/dk ve 10°C/dk gibi farklı ısıtma hızlarında 100 ml/dk 'lık sabit akış hızıyla analiz yürütülmüştür. Coats-Redfern non-izotermal kinetik modeli kullanılarak kinetik analizler gerçekleştirilmiştir. Kinetik analiz sonucunda farklı ısıtma hızlarında E_a ve k_0 değerleri her bir reaksiyon adımı için hesaplanmıştır.

Bu çalışma sonucunda, $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun sentezlenmesi, kristal yapısı ve kinetik analizi incelenmiş ve bazı anahtar noktalar belirlenmiştir. $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'un sentezlenmesi sırasında reaktöre eklenen su miktarı asıl önemli noktalardan biri olduğu görülmüştür. $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun termal dehidrasyonu azot atmosferi altında beş kademe gerçekleşmiştir. İlk iki adım kristal suyun uzaklaştırılması olup diğer üç adım ise yapısal suyun giderilmesidir. Bütün adımlardaki toplam kütle kaybı 4 mol su olarak

hesaplanmıştır. Farklı ısıtma hızlarındaki sonuçlar karşılaştırıldığında ısıtma hızının toplam kütle kaybına bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Birinci dereceden reaksiyon olarak tahmin edilen reaksiyonun kinetik parametreleri Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak hesaplandığında E_a ve k_0 değerlerinin farklı ısıtma hızlarında birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür.

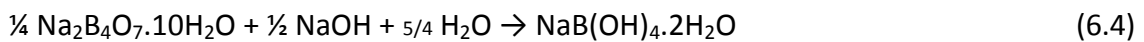
Sentezlenme ve dehidrasyon adımlarını içeren üretim prosesi aşağıda verilen eşitliklerle ifade edilmiştir.



Elde edilen NaBO_2 , ihtiyaç olan her yerde ve özellikle NaBH_4 üretimi için başlangıç hammaddesi olarak kullanılabilir [6].

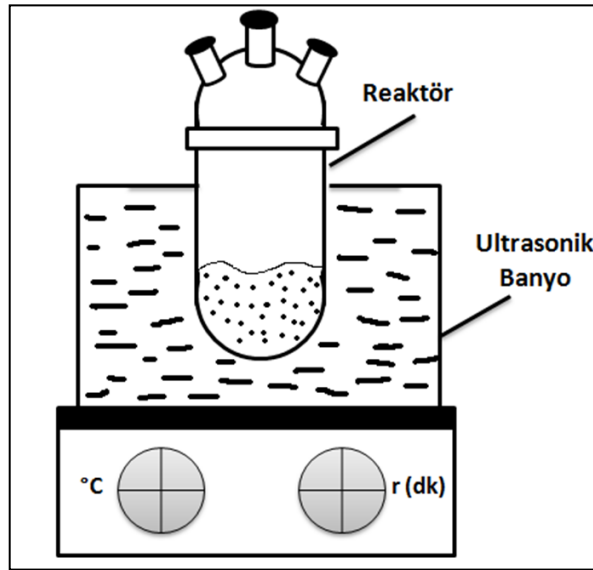
Yılmaz ve diğerleri (2009), ultrasonik koşullar altında sodyum metaborat (NaBO_2) üretimini gerçekleştirmişlerdir. NaBO_2 üretiminde başlangıç hammaddesi olarak Eti Maden Bandırma İşletmesi'nden temin edilen boraks minerali kullanılmıştır. Boraks minerali görünür safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra kırma işlemi ile küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra mineral, ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş 90 mesh'lik elek ile elenerek çalışmalara hazır hale getirilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarda Riedel-de Haen marka saf sodyum hidroksit peletleri ve referans madde olarak da yine Riedel-de Haen marka %98 saflıkta sodyum metaborat 4-hidrat ($\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

Sodyum metaborat (NaBO_2), boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksitin (NaOH) Eşitlik 6.4'te verilen reaksiyonuna göre elde edilmiştir.



Daha önceki çalışmada olduğu gibi yine reaksiyon sıcaklığındaki çözünürlük parametrelerine göre hesaplanan miktarda su eklenerek reaksiyon karışımı 1 litrelik cam reaktörde ve $80-85^\circ\text{C}$ 'de ultrasonik koşullar altında reaksiyona sokulmuştur. Bir önceki çalışmadan farklı olarak karıştırma işlemi ultrasonik dalgaların titreşim

özelliğinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 6.2’de verilmektedir.



Şekil 6. 2 Hidrotermal yöntem deney düzeneği [5]

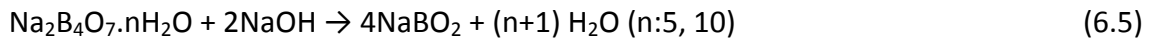
NaBO₂ oluşumunu gözlemlemek amacıyla, üretimin ilk 15. dakikasından itibaren numuneler alınarak FT-IR analizleri yapılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün doygun sodyum borat çözeltisi oda sıcaklığına soğutularak kristallerin oluşumu sağlanmıştır. Soğutma işlemiyle elde edilen kristallerin faz özellikleri XRD tekniği kullanılarak incelenmiş ve sodyum borat hidrat (NaB(OH)₄.2H₂O) olduğu saptanmıştır.

Elde edilen ürün ile karşılaştırma yapmak amacıyla referans maddenin 100 kat büyütmeyle SEM görüntüleri çekilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, referans madde ve ürünün küresel yapıda oldukları gözlemlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, bir önceki çalışmadan farklı olarak karıştırmalı reaktör yerine ultrasonik banyo kullanılarak ultrasonik dalgaların titreşim özelliklerinden yararlanılarak karıştırma işleminin gerçekleştirildiği görülmüştür [5].

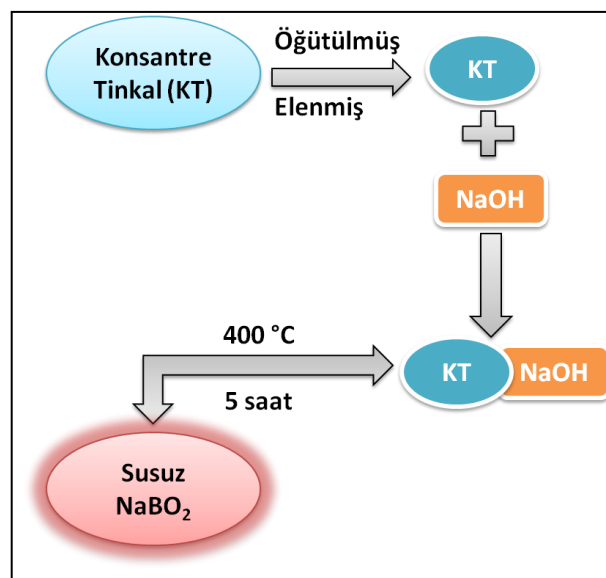
Kantürk ve Pişkin’in 2010 yılında gerçekleştirdiği bir diğer çalışma da, hidrojen depolama uygulamaları için susuz NaBO₂’nin katı hal reaksiyon temelli sentezlenmesidir. Kramik ve yıkama işlemlerinden geçirilerek saflaştırılan konsantre tinkal Eti Maden İşletmeleri’nden temin edilmiştir. Yaklaşık olarak % 33 B₂O₃, % 14 Na₂O ve % 42 H₂O içermektedir. Konsantre tinkal analizden önce öğütülmüş ve dolomanit, quartz, magnezyum silikat ve magnezyum silikat hidroksi hidrat gibi

safsızlıklardan ayrılmak üzere ASTM standartlarında 230 mesh'lik elek kullanılarak elenmiştir. Saflaştırılan konsantre tinkalin XRD ve FT-IR analizleri yapılmış ve boraks mineraliyle karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak konsantre tinkalin öğütme ve eleme dışında herhangi bir başka saflaştırma işlemine tabi tutulmasına gerek olmadığı görülmüştür. Konsantre tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) Eşitlik 6.5'teki gibi stokiometrik oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan karışım alümina bazlı yüksek sıcaklık krozelerine alınmıştır.



Parametrik çalışmalar, sentez reaksiyonu için optimum üretim parametrelerinin bulunmasına yönelik iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Bu basamakların birincisinde, 200°C, 300°C ve 400°C gibi farklı sıcaklıklarda reaksiyon süresini 5 saate sabitleyerek deneyler gerçekleştirilmiş ve 400 °C sıcaklığın reaksiyonun tamamlanması için optimum sıcaklık olduğuna karar verilmiştir. İkinci basamakta ise sıcaklık optimum sıcaklık olarak belirlenen 400 °C'de sabit tutularak reaksiyon süreleri sırasıyla 5 saat, 4 saat ve 3 saat olarak değiştirildiğinde sodyum metaborat üretim reaksiyonunun tamamlanabilmesi için optimum reaksiyon süresinin de 5 saat olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.3'teki akış diyagramında görüldüğü gibi yüksek sıcaklık krozelerine alınan bu karışım daha sonra yüksek sıcaklık fırınında 400°C sıcaklıkta 5 saat boyunca tutularak reaksiyona sokulmuştur [56].



Şekil 6. 3 Sodyum metaboratın katı hal sentezinin akış diyagramı [56]

Reaksiyon sonucu elde edilen ürünün de XRD ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların ticari NaBO₂ ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın daha önceki çalışmalardan en büyük farkı ve avantajı hidrotermal yöntem yerine katı hal sentezi yöntemi kullanılarak kalsinasyon basamağının ortadan kaldırılmasıyla susuz NaBO₂ elde edilmesidir. Katı hal sentez yöntemi kullanılarak üretilen susuz NaBO₂, hidrojen depolama uygulamaları için kullanılan sodyum bor hidratın üretimine direk olarak katılabilmektedir. Eğer susuz sodyum metaborat daha ekonomik olarak sentezlenebilirse, hidrojenin NaBH₄ içinde depolanması daha fazla uygulanabilir hale gelebilir [56, 57].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmının ülkemizde olduğu düşünüldüğünde sodyum metaboratın (NaBO_2) ekonomik ve politik katkısı göz ardı edilemez. Bu tez çalışmasında, Türkiye’de üretimi gerçekleştirilmeyen NaBO_2 ’ın genel özellikleri ve susuz olarak üretim yöntemleri incelenerek özellikle enerji politikasındaki önemine yer verilmiştir. Çünkü bilindiği gibi NaBO_2 sodyum bor hidrür (NaBH_4) sentezinin temelini oluşturmaktadır. NaBH_4 , hidrojen depolama ortamı olarak gelecek vaat eden bir bileşiktir.

7.1 Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler

7.1.1 Susuz Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Deneysel çalışmalarda, ana hammadde olarak Eti Maden İşletmesinden temin edilen Etibor-68 ticari adlı susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanılmıştır.



Şekil 7. 1 Etibor-68’in ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) görüntüsü [2]

ETİBOR-68 ticari adlı susuz boraksın kimyasal bileşimi ve özellikleri Çizelge 7.1'de verilmektedir.

Çizelge 7. 1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın bileşimi ve özellikleri [2]

FORMÜL	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
BİLEŞİM (%)	
B_2O_3	68
Na_2O	30.27
Diğer	1.73
Molekül ağırlığı	201.27 g/mol
Erime Sıcaklığı	741°C
Sudaki Çözünürlüğü	2.48 g/100 g H_2O (20°C)
Özgül ağırlığı	2.3 g/cm ³

7.1.2 Sodyum Hidroksit (NaOH)

Katı hal reaksiyonuyla sentezlenen NaBO_2 için ana hammadde olan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin yanında sodyum hidroksit (NaOH, kostik) kullanılmıştır.



Şekil 7. 2 Sodyum hidroksitin (NaOH) görüntüsü [58]

Merck marka, 567530 ürün, 1310-73-2 CAS numaralı NaOH'in bileşimi ve özellikleri Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7. 2 NaOH'in bileşimi ve özellikleri [58]

FORMÜL	NaOH
Form	Beyaz kristal pelet
BİLEŞİM (%)	
NaOH	≥ 95 %
Na ₂ CO ₃	≤ 1 %
Cl	≤ 0.01 %
SO ₄	≤ 0.01 %
Pb gibi ağır metaller	≤ 0.002 %
Al	≤ 0.002 %
Fe	≤ 0.002 %
Molekül ağırlığı	40 g/mol
Erime Sıcaklığı	318°C
Kaynama Sıcaklığı	1390°C
Sudaki Çözünürlüğü	1090 g/ L H ₂ O (20°C)
pH Değeri	14 (50 g/L H ₂ O) (20°C)

7.1.3 Standart 4 Mol Sulu Sodyum Metaborat (NaBO₂.4H₂O)

Deneysel çalışmalarda, karşılaştırma yapabilmek amacıyla Sigma markalı %99 saflıktaki NaBO₂.4H₂O 370°C'de 5 saat boyunca kurutularak standart susuz NaBO₂ elde edilmiş ve XRD analizleri yapılarak kristal faz özellikleri belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, elde edilen standart susuz NaBO₂'nin FT-IR analizleri de yapılarak kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bütün incelemelerde, standart sulu NaBO₂ ve standart susuz NaBO₂'nin karakterizasyon sonuçları beraber verilmiştir ([56], EK-A).

7.2 Enstrümantal Analiz Cihazları

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm enstrümantal analiz cihazlarının validasyon ve kalibrasyonu yapılmıştır.

7.2.1 Diferansiyel termal analiz / termal gravimetri (DTA / TG)

Malzemelerin termal analizlerinde Şekil 7.3'te gösterilen Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7. 3 DTA / TG cihazı

Deneysel çalışmaların başlangıcında, ana hammaddenin katı hal reaksiyon mekanizmasındaki termal davranışını gözlemleyebilmek amacıyla Çizelge 7.3’de verilen analiz parametreleri kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Çizelge 7. 3 DTA / TG analiz parametreleri

DTA / TG	
Sıcaklık Aralığı (°C)	20-700
Isıtma Hızı (°C/dk)	5, 10, 20
Kroze	Platin
Numune kütlesi (mg)	15

7.2.2 X-Işını difraktometre (XRD) cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddenin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, Şekil 7.4’te gösterilen Philips Panalytical X’Pert Pro X-Işını difraktometre cihazıyla incelenmiştir.



Şekil 7. 4 XRD cihazı

Hammadde ve elde edilen ürünlerin ölçümünde kullanılan XRD analiz parametreleri Çizelge 7.4'te verilmektedir.

Çizelge 7. 4 XRD analiz parametreleri

XRD	
Işın üretim parametreleri	CuK α , 45 kV, 40 mA
2 θ Difraksiyon Açısı Aralığı (2 θ °)	10-60
Adım Sayısı (2 θ °)	0.02
Tarama programı (°/dk)	1

7.2.3 Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR)

Malzemelerin fonksiyonel grup özellikleri Şekil 7.5'de gösterilen Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektroskopisinde incelenmiştir.



Şekil 7. 5 FT-IR cihazı

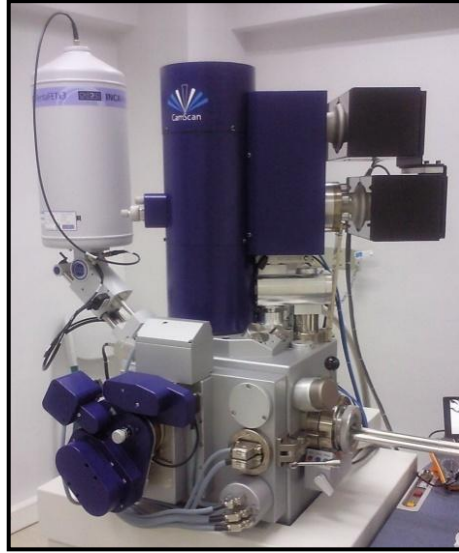
Hammadde ve elde edilen ürünlerin ölçümünde kullanılan FT-IR analiz parametreleri Çizelge 7.5'te verilmektedir.

Çizelge 7. 5 FT-IR analiz parametreleri

FT-IR	
Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})	4000-6000
Çözünürlük (cm^{-1})	8
Tarama Sayısı	4
Teknik	ATR

7.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda, ana hammaddenin ve elde edilen en iyi sonuca sahip ürünlerin mikro yapıları Şekil 7.6'da gösterilen CamScan marka SEM (taramalı elektron mikroskobu) cihazı ile incelenmiştir.



Şekil 7. 6 SEM cihazı

Kristaller, yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlendikten sonra altın ile kaplanarak iletken hale getirilerek analiz için hazırlanmıştır.

7.2.5 İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

DeneySEL çalışmalarında, eser madde miktarı tayini yapmak için Şekil 7.7'de gösterilen Perkin Elmer Optima 2100 DV marka ICP-OES enstrümantal cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7. 7 ICP-OES cihazı

Analiz edilecek numuneler, $H_3PO_4:HCl:HNO_3:HF$ gibi asitler 2:2:1:1 oranlarında kullanılarak mikrodalgada çözümlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Çözümlendirme

işleminde dört adımlı bir ısıtma metodu kullanılmıştır. Eser madde miktarı tayininde kullanılan ICP-OES'in analiz parametreleri Çizelge 7.6'da verilmektedir.

Çizelge 7. 6 ICP-OES analiz parametreleri

ICP-OES	
Plazma akış hızı	15 L/dk
Yardımcı akış hızı	0.2 L/dk
Nebülizör akış hızı	0.8 L/dk
Güç	1300 vat

Bu parametrelerde gerçekleştirilen analizler üç paralel şekilde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçların ortalaması alınarak analiz sonuçları elde edilmiştir.

7.3 Ekipmanlar

7.3.1 Agat öğütücü

Eti Maden İşletmesinden granül halde temin edilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin toz hale getirilmesi işlemi agat havanda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan öğütücü, Şekil 7.8'de görüldüğü gibi öğütme havanı, öğütme tokmağı ve bir adet bıçak içermektedir.



Şekil 7. 8 Agat öğütücü (a) Kapalı, (b) Açık ve (c) Bıçağının görüntüsü

7.3.2 Yüksek sıcaklık krozeleri

Katı hal reaksiyonları Al_2O_3 ve ZrO_2 bazlı krozelerde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek sıcaklık krozeleri Şekil 7.9'da verilmektedir.



Şekil 7. 9 Kullanılan yüksek sıcaklık krozeleri (a) ZrO_2 , (b) Al_2O_3

7.3.3 Yüksek sıcaklık fırını

Deneysel çalışmalarda, Şekil 7.10'da gösterilen Protherm marka maksimum 1100 °C'ye çıkan yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.



Şekil 7. 10 Yüksek sıcaklık fırını

7.3.4 Hidrolik pres

Deneysel çalışmalarda, reaksiyona giren toz karışımının hazırlanmasında geliştirilen teknikte Şekil 7.11'de görülen hidrolik pres kullanılmıştır.



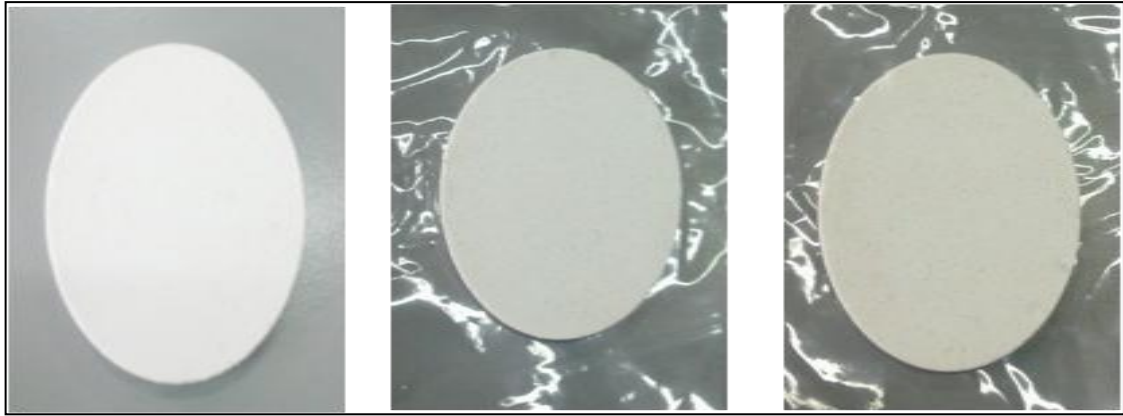
Şekil 7. 11 Hidrolik pres

Katı hal üretiminde kullanılan peletleme için en uygun basınç ve sürenin belirlenebilmesi için Çizelge 7.7’de verilen parametreler göz önünde bulundurularak ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda, susuz boraks-NaOH karışımının peletlenmesi için en uygun basıncın 5 bar ve en uygun sürenin 5 saniye olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7. 7 Peletleme parametreleri

BASINÇ (BAR)	SÜRE (SANİYE)
10	10
10	5
5	5

Yukarıda verilen parametrelere göre yapılan peletleme işlemi sonucu elde edilen peletlerin görüntüsü Şekil 7.12’deki gibidir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 7. 12 Ön deneme peletlerin görüntüsü (a) 10 bar-10 sn, (b) 10 bar-5 sn,
(c) 5 bar-5 sn

7.3.5 Laboratuvar gereçleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm teraziler, etüvler, cam malzemeler, desikatör gibi laboratuvar araç ve gereçleri kalibre edilmiştir.

7.4 Deneysel Yöntem

7.4.1 Katı hal üretim yöntemleri

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, katı hal reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla kullanılan hammaddenin tipi/partikül boyutu ve reaksiyona giren karışımın hazırlanma tekniği gibi parametreler göz önünde bulundurularak toz, granül, pelet-toz ve pelet-granül olarak adlandırılan dört farklı yöntemle katı hal temelli susuz NaBO_2 üretimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda uygulanan yöntem, hammadde tipi/partikül boyutu ve reaksiyona giren karışımın hazırlanma tekniği Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7. 8 Uygulanan katı hal yöntemleri ve özellikleri

YÖNTEMİN ADI	HAMMADDE TİPİ/ PARTİKÜL BOYUTU	REAKSİYONA GİREN KARIŞIMIN HAZIRLANMA TEKNİĞİ
Toz	Toz susuz boraks	Karıştırma
Granül	Granül susuz boraks	Karıştırma
Pelet-toz	Toz susuz boraks	Peletleme
Pelet-granül	Granül susuz boraks	Peletleme

NaBO₂ üretimi aşağıda verilen eşitlik temel alınarak gerçekleştirilmiştir.



Genel olarak deneysel yöntem; hammaddenin hazırlanması, reaksiyona giren karışımın hazırlanması, katı hal reaksiyonunun gerçekleştirilmesi ve elde edilen ürünün karakterizasyonu olmak üzere dört adımdan oluşmaktadır (Şekil 7.13).

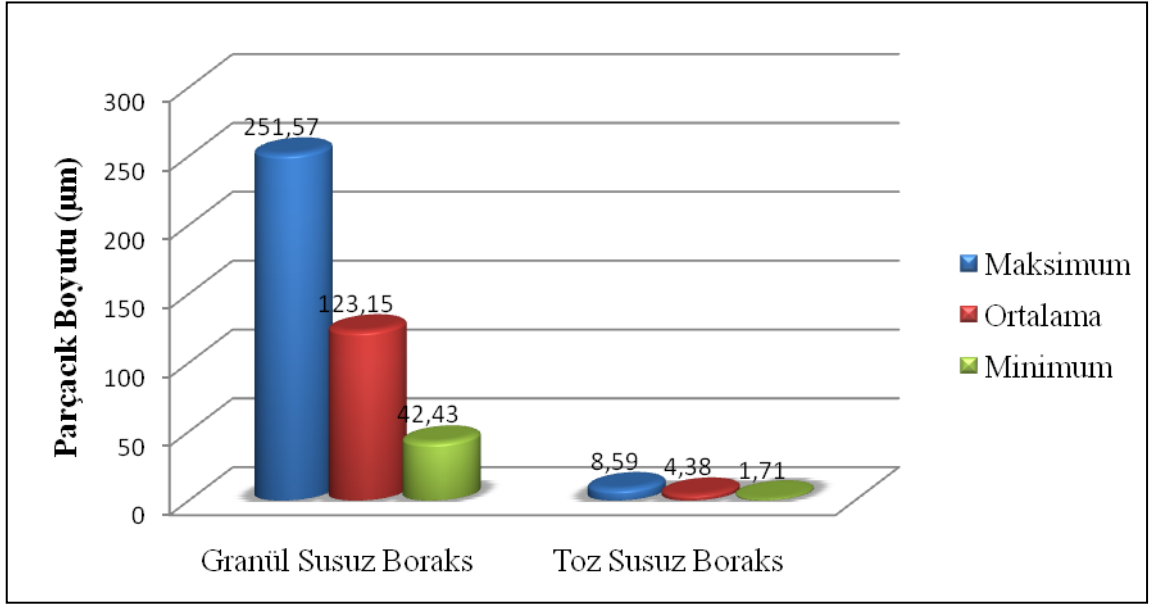


Şekil 7. 13 Katı hal üretiminin deneysel yöntemi

Granül ve pelet-granül olarak adlandırılan katı hal üretim yöntemlerinde Eti Maden işletmelerinden ana hammadde olarak ticari susuz boraks (SB) kullanılmıştır. Ticari

olarak satın alınan granül haldeki susuz boraksın ortalama partikül boyutu SEM analiz tekniği kullanılarak 123.15 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 7.14).

Granül-katı hal üretimi olarak adlandırılan bu yöntemde, susuz boraks herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan granül halinde kullanılmıştır. Eşitlik 7.1 'de verilen stokiometrik oranlar göz önünde bulundurularak NaOH ile karıştırılıp reaksiyona giren karışım elde edilmiştir. Elde edilen bu karışım yüksek sıcaklık krozesine alınarak yüksek sıcaklık fırınında katı hal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 14 Granül ve toz susuz boraksın partikül dağılımı

Toz ve pelet-toz olarak adlandırılan katı hal üretim yöntemlerinde Eti Maden İşletmelerinden granül halde satın alınan susuz boraks agat öğütücüde 5. seviyede 10 dakika boyunca öğütülerek toz hale getirilmiştir. Toz haldeki susuz boraksın ortalama partikül boyutu SEM analiz tekniği kullanılarak 4.38 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 7.14).

Toz-katı hal üretimi olarak adlandırılan bu yöntemde, Eşitlik 7.1'de verilen stokiometrik oranlar göz önünde bulundurularak toz susuz boraks ve NaOH ile karıştırılıp reaksiyona giren karışım elde edilmiştir. Elde edilen bu karışım yüksek sıcaklık krozesine alınarak yüksek sıcaklık fırınında katı hal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

7.4.2 Katı hal üretim mekanizmasının belirlenmesi

Katı hal üretimine geçilmeden önce, reaksiyon üretim sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla Eşitlik 7.1'de verilen reaksiyonun stokiometrik oranı temel alınarak hazırlanan susuz boraks ve NaOH karışımının termal analizi gerçekleştirilmiştir. Termal analiz, 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk'lık farklı ısıtma hızlarında 20-700°C sıcaklık aralığında platin krozede gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri Bölüm 8, Şekil 8.1'de verilmektedir. DTA eğrileri incelendiğinde 70°C, 130°C, 295°C, 463°C ve 595°C tepe noktalı beş adet endotermik reaksiyon piki dikkat çekmektedir. Her bir endotermik pik farklı katı hal reaksiyonunu temsil etmektedir. Dolayısıyla katı hal temelli üretim mekanizması incelenirken her sıcaklık değeri için reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

70°C ve 130°C gibi düşük sıcaklıklardaki katı hal reaksiyonları sonucunda sodyum metaborat üretiminin gerçekleşmediği tespit edilmiştir (EK-B). Reaksiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için 300°C, 450°C ve 600°C sıcaklıklarda ve 3 saat, 5 saat ve 7 saatlik reaksiyon parametrelerinde, her bir katı hal üretim yöntemi uygulanmıştır. Belirtilen bu deneylere ait katı hal reaksiyon parametrelerinin Çizelge 7.9'de verilmektedir.

Çizelge 7. 9 Katı hal reaksiyon parametreleri

T (°C)	t _{reaksiyon} (saat)
300	7
300	5
300	3
450	7
450	5
450	3
600	7
600	5
600	3

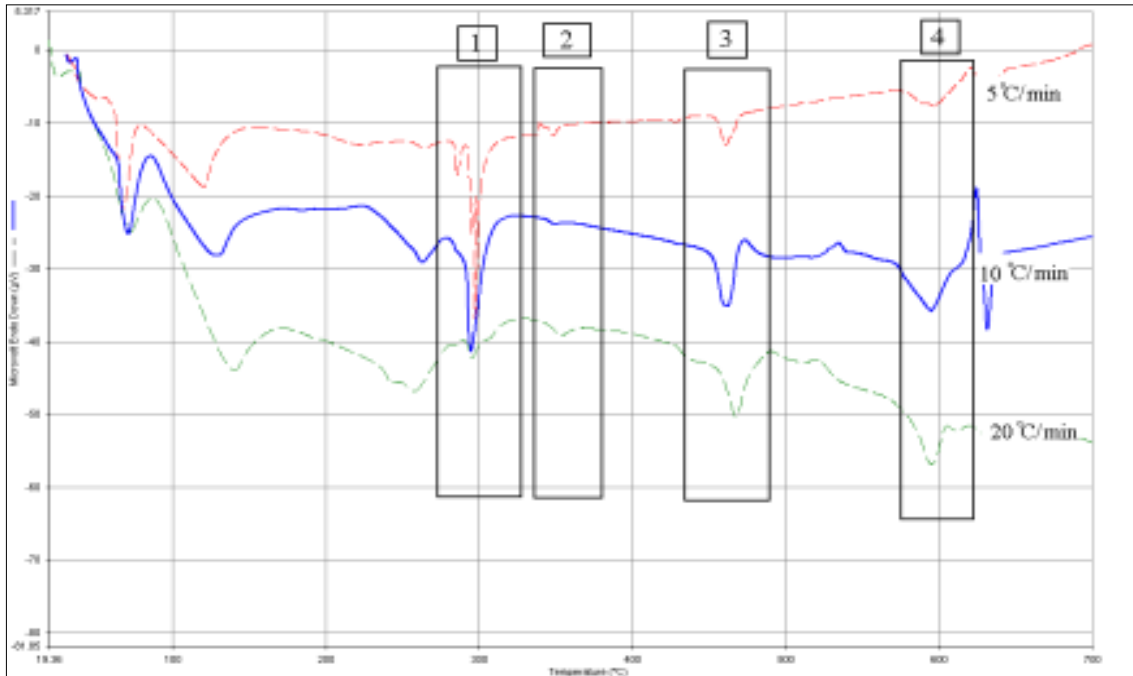
Farklı katı hal reaksiyon parametrelerinde gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi yapılmış ve NaBO₂ kristalini ve yan ürünü temsil eden karakteristik piklerin 2θ ve şiddet değerleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada, XRD analiz sonuçlarından elde edilen iki karakteristik pikin şiddetlerinin birbirine oranı dönüşümün fonksiyonu olarak ifade edilmiş ve “statistica” adlı istatistik programı kullanılarak reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına olan etkisi incelenmiştir. Üç boyutlu yüzey grafikleri (3-D) çizilen her bir katı hal reaksiyon mekanizması için optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiş ve en uygun hammadde tipi, reaksiyona giren karışımın hazırlanma tekniği, sıcaklık ve süre tespit edilmiştir. Bunun sonucunda, katı hal üretim yöntemi için uygun reaksiyon parametresinde sonuç ürün üretimi gerçekleştirilerek elde edilen ürünün karakterizasyonu yapılmıştır.

DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Susuz Boraks-NaOH Karışımının Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

NaBO₂'ın üretim denklemine göre stokiometrik oranlarda hazırlanan hammadde karışımıyla katı hal mekanizması kullanılarak üretiminin incelenmesi DTA eğrileri temel alınarak yapılmıştır. Şekil 8.1'te görüldüğü gibi T_m değerinin ısıtma hızına göre farklılık gösterdiği dört bölgede endotermik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. DTA eğrilerine göre katı hal reaksiyon sıcaklıkları sırasıyla, (1) 295°C, (2) 350°C,(3) 463°C ve (4) 595°C olarak saptanmıştır [61].



Şekil 8. 1 Susuz boraks ve NaOH karışımının 5, 10, 20°C/dk'lık ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri (Figen Kantürk vd, [61])

Bununla beraber, 70°C ve 130°C gibi düşük sıcaklıklardaki katı hal reaksiyonları sonucunda NaBO₂'ye dönüşümün gerçekleşmediği yapılan deneyler sonucunda tespit edilerek katı hal üretim mekanizmasına eklenmiştir (EK-B).

8.2 Toz Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi

Ticari olarak Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen susuz boraks agat havanda öğütülerek 4.38 µm partikül boyutuna getirilmiştir. Eşitlik 7.1 temel alınarak stokiometrik oranlarda NaOH ile karıştırılmış ve katı hal üretimi için yüksek sıcaklık krozelerinde yüksek sıcaklık fırınına alınmıştır (Şekil 7.13).

Belirtilen toz yöntem deney prosedürüne göre ve Çizelge 7.9'da belirlenen reaksiyon parametreleri doğrultusunda toz yöntem üretimi gerçekleştirilmiştir.

8.2.1 Kristal faz karakterizasyonu (XRD)

Toz katı hal (TKH) sentez sonunda elde edilen kristallerin 10-60° 2θ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak XRD paternleri Şekil 8.2, Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'de verilmiştir. XRD paternlerine göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO₂'ye dönüşümün arttığı ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürünün bozunduğu görülmektedir.

Birinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.2'de verilmektedir. TKH reaksiyonu 300°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde kristal yapının ana fazlarının sodyum metaborat (NaBO₂, PDF: 00-037-0115) ve sodyum borat hidroksit (Na₂BO₂(OH), PDF: 00-037-0173) olduğu belirlenmiştir.

Ana fazın yanında yer alan diğer faz ise dönüşmeyen sodyum borattır (Na₄B₂O₅, PDF: 00-036-0878). NaBO₂ kristalinin karakteristik pikleri 32.84° (%100), 29.11° (%72.70) ve 34.31° (%63.28) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, Na₂BO₂(OH) fazının karakteristik pikleri sırasıyla 32.84°, 29.11° ve 34.31° 2θ açılarında ve %100, %72.70 ve %63.28 şiddet değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. Yan faz olarak Na₄B₂O₅ 'nin 36.81°, 44.55° ve 40.59° 2θ açılarında ve sırasıyla %62.56, %43.88 ve %42.36 şiddet değerlerinde karakteristik pikleri belirlenmiştir. 300°C'de 7 saat, 5 saat

ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen TKH reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Birinci grupta elde edilen ürünlerde, $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$ ve $\text{Na}_2(\text{BO}_2(\text{OH}))$ gibi sodyum metaborat yapısına dönüşmeyen hidrat fazların varlıkları belirlenmiştir. Sonuç olarak, 300°C ’de NaBO_2 fazın oluşmaya başladığı ancak tam dönüşüm sağlanmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 8. 1 TKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

300 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-037-0115 00-037-0173 00-036-0878	00-037-0114 00-032-1046 01-074-1647	00-037-0115 00-037-0173 01-071-1348 01-081-1512
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat	Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit Hidrat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit
Kimyasal Formülü	NaBO_2 $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ NaBO_2 $\text{Na}_2\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	NaBO_2 $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$
Karakteristik Pikler	32.84° (%100), 29.11° (%72.70), 34.31° (%63.28); 32.84° (%100), 29.11° (%72.70), 34.31° (%63.28); 36.81° (%62.56), 44.55° (%43.88), 40.59° (%42.36)	32.88° (%100), 44.64° (%62.15), 29.02° (%43.37); 32.88° (%100), 29.02° (%43.37), 34.34° (%32.06); 32.88° (%100), 44.64° (%62.15), 16.69° (43.98)	32.86° (%100), 36.26° (%55,31), 29.02° (%40.92); 32.86° (%100), 36.26° (%55,31), 44.61° (%51.52); 32.86° (%100), 36.26° (%55,31), 16.72° (%42.73)

İkinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.3’de verilemektedir. TKH reaksiyonu 450°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın sodyum bor hidrat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2[\text{BO}_2(\text{OH})]$) olduğu ama bunun yanında NaBO_2 ’ye dönüşümün arttığı belirlenmiştir. $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-023-0657) kristaline ait karakteristik pikler 33.32° (%100) ve 30.44° (%40.05) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. $\text{Na}_2[\text{BO}_2(\text{OH})]$ (PDF:

00-034-0259) kristaline ait pikler ise 32.93° (%75), 30.44° (%40.05) ve 34.34° (%26.5) 2θ değerlerinde yer almaktadır.

Bununla beraber, ana fazın yanında dönüşümü artış gösteren NaBO₂ (PDF: 00-037-0115) kristaline ait karakteristik pikler de 32.93° (%75) ve 34.34° (%26.5) 2θ değerlerinde görülmüştür. Çizelge 8.2'de 450°C sıcaklıkta 7saat, 5 saat ve 3 saatlik reaksiyonlar için kristal fazların XRD analiz sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 8. 2 TKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

450 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-023-0657 00-034-0259 00-037-0115	00-037-0115 00-036-0878 01-071-1348	00-037-0115 00-006-0122 01-081-1512
Bileşik Adı	Sodyum Bor Hidrat Sodyum Bor Hidroksit Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidrat Sodyum Bor Hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₄ B ₂ O ₅ .5H ₂ O Na ₂ [BO ₂ (OH)] NaBO ₂	NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅ Na ₄ B ₂ O ₅	NaBO ₂ NaBO ₂ .2H ₂ O Na(B(OH) ₄)
Karakteristik Pikler	33.32° (%100), 30.44° (%40.05); 32.93° (%75), 30.44° (%40.05), 34.34° (%26.5); 32.93° (%75), 34.34° (%26.5)	36.42° (%100), 29.18° (%81.95), 34.41° (%75.95); 36.42° (%100), 29.18° (%81.95), 37.22° (%60.19); 36.42° (%100), 29.18° (%81.95), 37.22° (%60.19)	32.97° (%100), 29.22° (%98.79), 34.39° (%85.72); 40.71° (60.89), 45.77° (%40.9); 32.97° (%100), 40.71° (%60.89)

Sonuç olarak, toz susuz boraksın (Na₂B₄O₇) ana hammadde olarak kullanıldığı TKH temelli NaBO₂ üretiminin gerçekleştiği ancak yeterli olmadığından dolayı reaksiyon sıcaklığının 450°C'nin üzerinde olacağı düşünülmüştür.

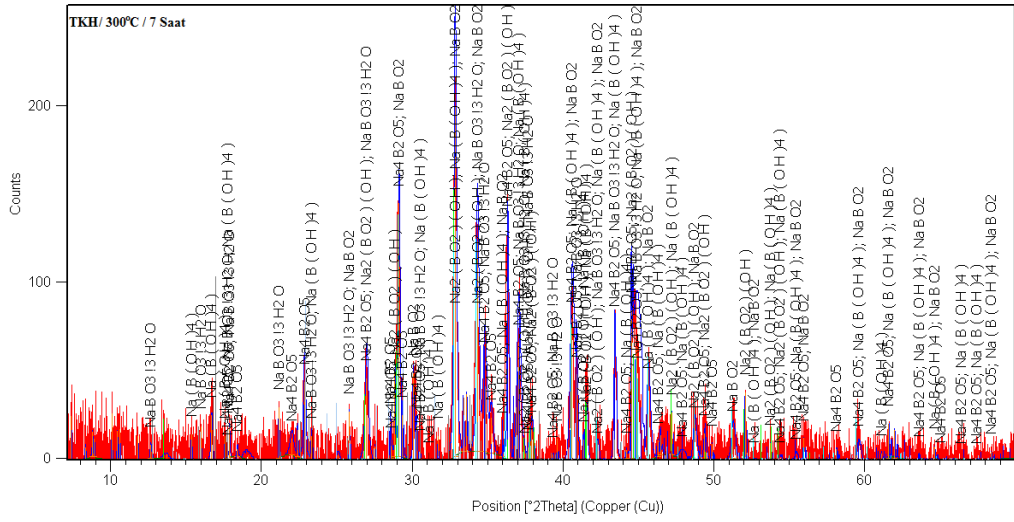
Üçüncü gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.4'de verilmektedir. TKH 600°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın NaBO₂ (PDF: 00-032-1046) olduğu belirlenmiştir. NaBO₂ rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 29.21° (%100), 34.35° (%85.10) ve 32.86° (%74.81) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir.

Bununla beraber, ana fazın yanında hidroksi ($\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$, PDF: 00-037-0173) ve hidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PDF: 00-006-0122) gibi ikincil fazlara ait difraksiyon piklerine rastlanmıştır. Bu kristallerin karakteristik pik şiddetleri $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ kristali için 34.35° (%85.10), 32.86° (%74.81); $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristali için ise 40.63 (%52.61), 45.65 (%45.63) 2θ değerlerinde okunmuştur. Çizelge 8.3'te 600°C sıcaklıkta 7 saat, 5 saat ve 3 saatlik reaksiyonlar için kristal fazların XRD analiz sonuçları verilmiştir.

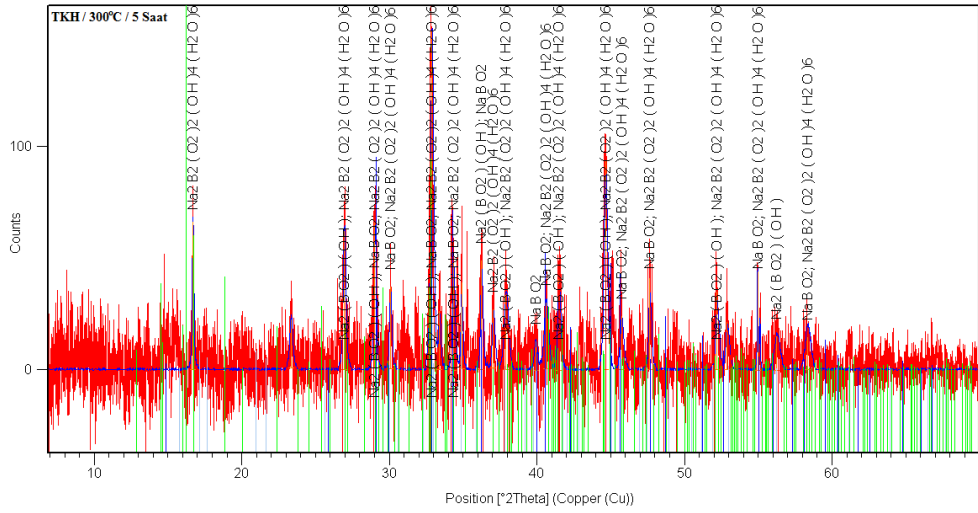
Çizelge 8. 3 TKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

600 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-032-1046 00-037-0173 00-006-0122	00-032-1046 00-001-0222 00-081-1512	01-076-0750 01-081-1512 00-037-0173
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat Hidrat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidrat Sodyum Bor Hidroksit	Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit Sodyum Borat Hidroksit
Kimyasal Formülü	NaBO_2 $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaBO_2 $\text{NaBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$	NaBO_2 $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$ $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$
Karakteristik Pikler	29.21° (%100), 34.35° (%85.10), 32.86° (%74.81); 34.35° (%85.10), 32.86° (%74.81); 40.63 (%52.61), 45.65 (%45.63)	29.19° (%100), 34.47° (%77.96), 32.90° (%75.37); 29.38° (%89.05), 32.90° (%75.37), 34.34° (%74.97); 32.90° (%75.37), 40.74° (%72.17)	29.03° (%100), 32.78° (%73.61), 34.17° (%72.4); 40.50° (%54.1), 44.92° (%37.91); 29.03° (%100), 32.78° (%73.61), 34.17° (%72.4)

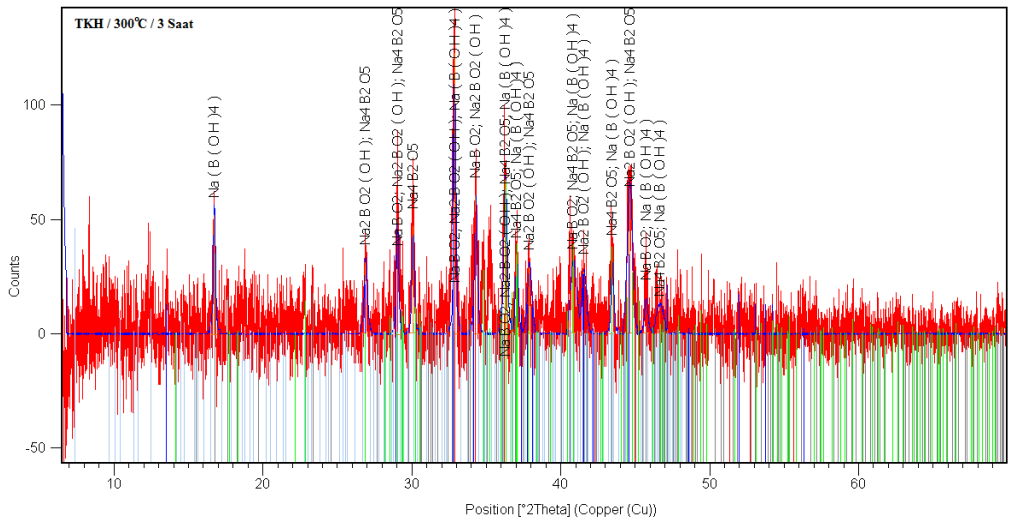
Sonuç olarak, toz susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO_2 üretiminin reaksiyon sıcaklığının 600°C olması beklenirken hala ikincil fazlar görülmektedir. Bunun sebebi olarak, ana hammadde olarak kullanılan susuz boraksın toz formuna getirildiğinde kristal yapısının bozulması düşünülebilir.



(a)

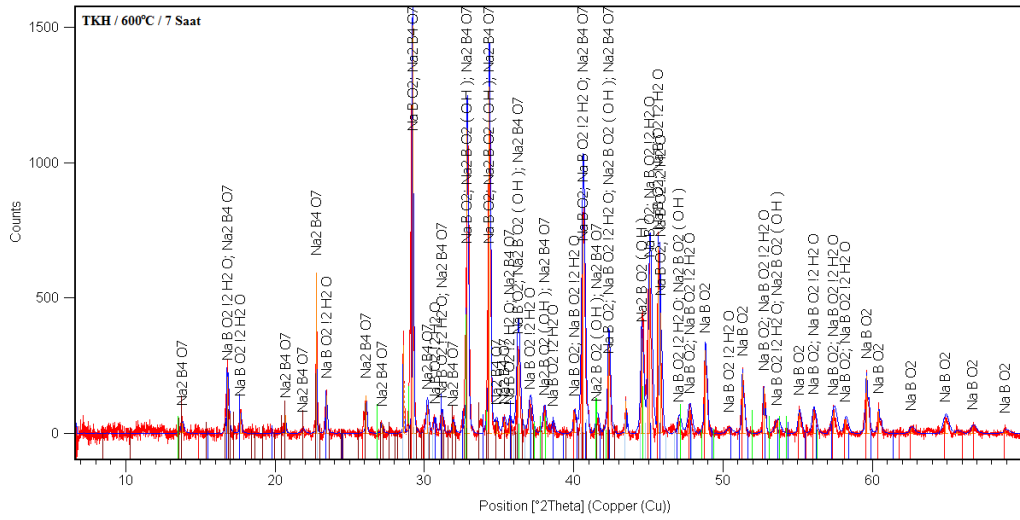


(b)

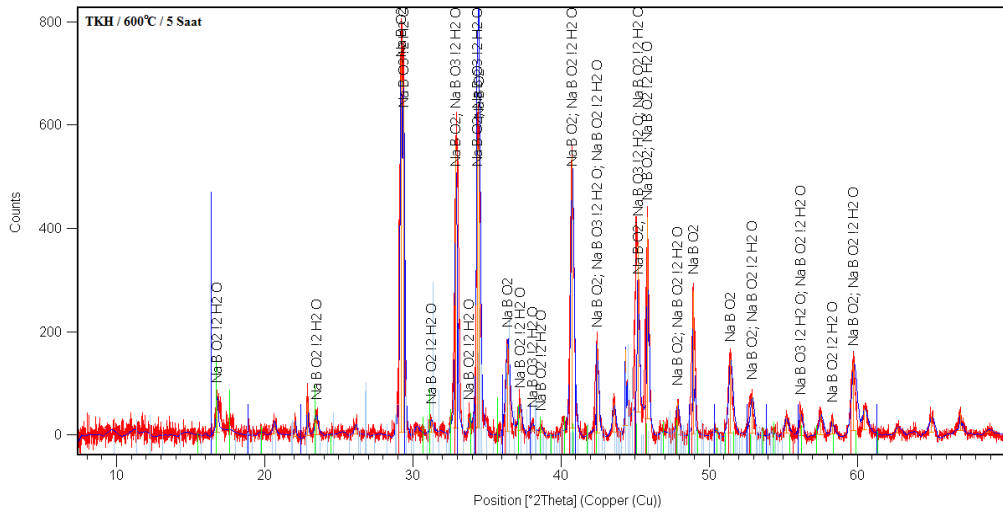


(c)

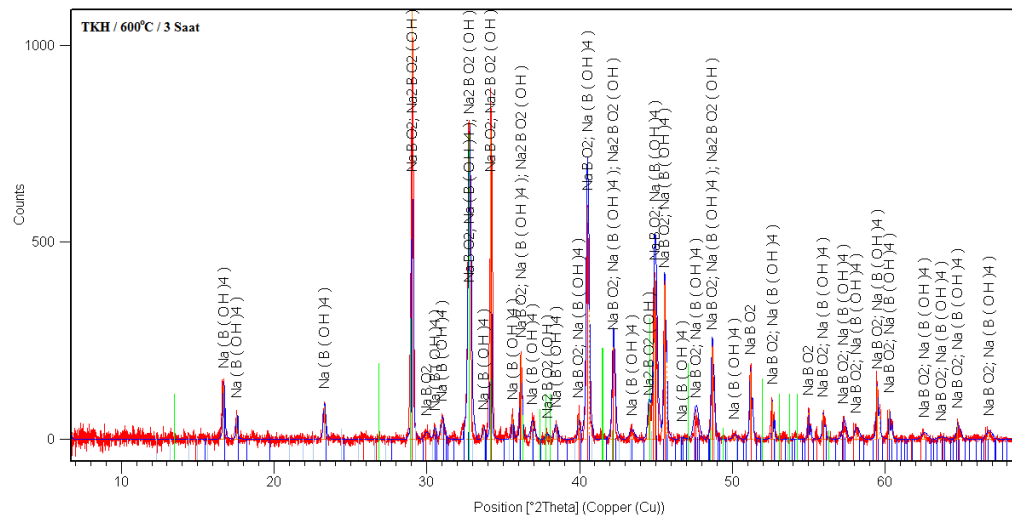
Şekil 8. 2 300 °C’de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat



(a)



(b)



(c)

Şekil 8. 4 600 °C’de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat

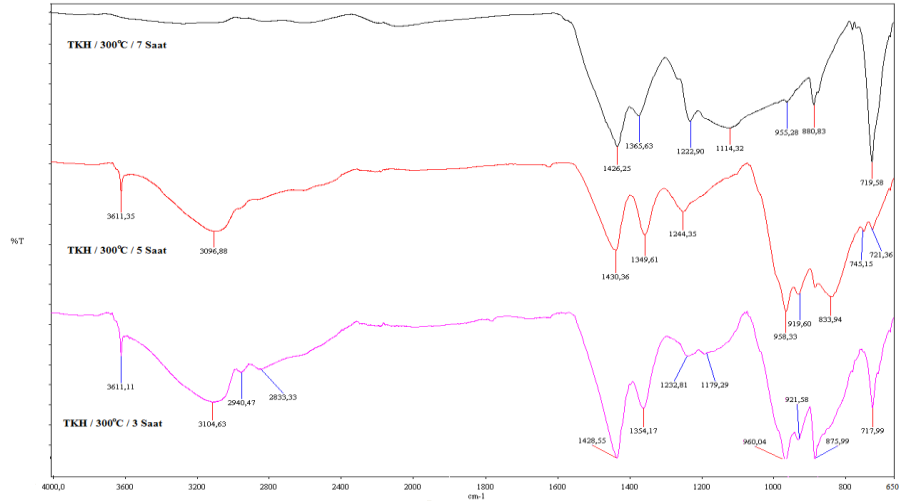
8.2.2 Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)

Toz katı hal (TKH) sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerin kimyasal bağ yapısındaki değişimlerin belirlenebilmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak FT-IR spektrumları Şekil 8.5'de verilmiştir. XRD paternleriyle uyum gösteren FT-IR spektrumlarına göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO_2 'ye dönüşüm artmış ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürün bozunmaya başlamıştır. TKH yöntemde öğütmeden dolayı aglomerasyon oluştuğundan dolayı yüksek sıcaklıklara çıkılmasına rağmen OH^{-1} uzama ve serbest su bandına rastlanmaktadır.

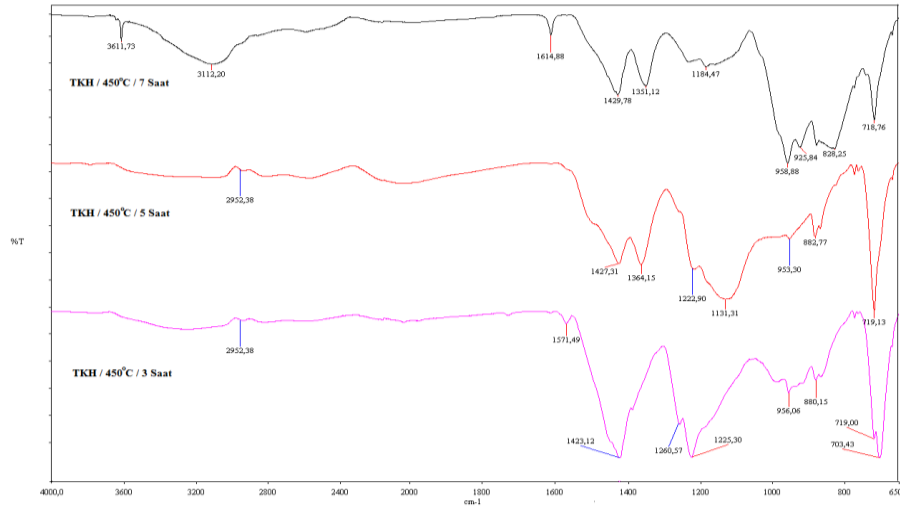
Birinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.5-(a)'da verilmektedir. TKH reaksiyonu 300°C 'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan $3611\text{-}2833\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı (OH^{-1} uzama ve serbest su bandını), 1430 ve 1426 cm^{-1} B-O asimetrik uzama bandı, $1365\text{-}1244\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, $1114\text{-}717\text{ cm}^{-1}$ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 958 cm^{-1} dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını temsil etmektedir.

İkinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.5-(b)'de verilmektedir. TKH reaksiyonu 450°C 'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan $3611\text{-}2952\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı (OH^{-1} uzama ve serbest su bandını), 1615 cm^{-1} dalga sayısı serbest su bandını, 1429 ve 1423 cm^{-1} B-O asimetrik uzama bandı, $1364\text{-}1222\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, $1184\text{-}719\text{ cm}^{-1}$ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 958 cm^{-1} dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını ifade etmektedir.

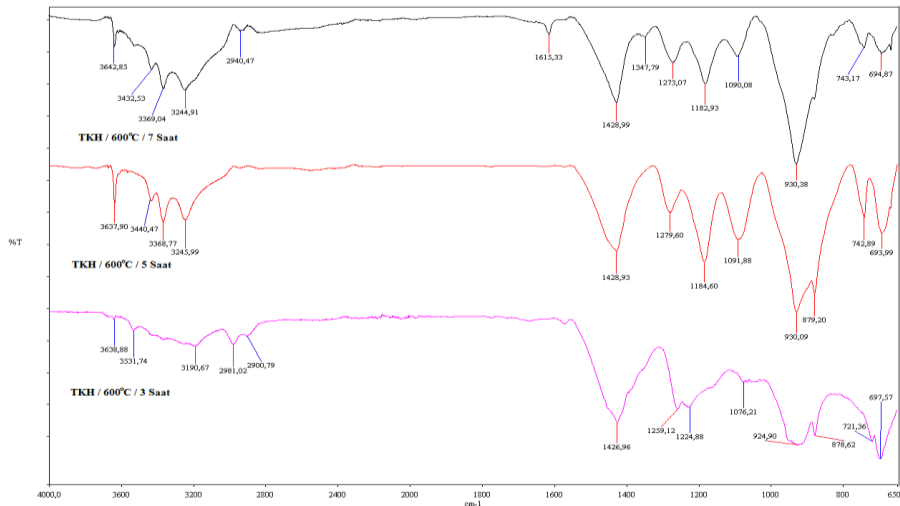
Üçüncü gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.5-(c)'de verilmektedir. TKH reaksiyonu 600°C 'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan $3642\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı (OH^{-1} uzama ve serbest su bandını), 1615 cm^{-1} dalga sayısı serbest su bandını, 1428 ve 1426 cm^{-1} B-O asimetrik uzama bandı, $1347\text{-}1224\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, $1182\text{-}694\text{ cm}^{-1}$ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 930 cm^{-1} dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını belirtmektedir (Pişkin, 1983).



(a)



(b)

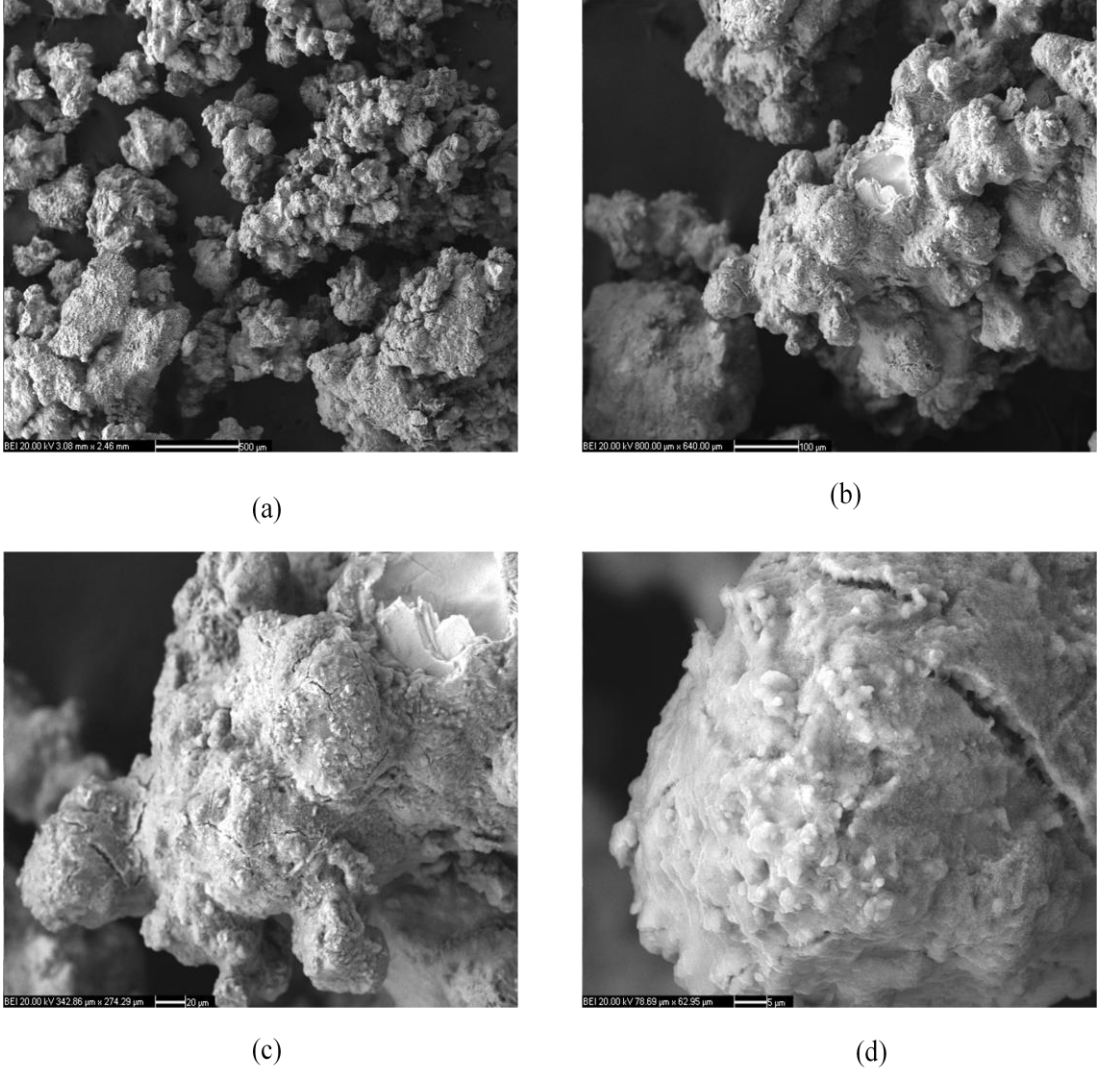


(c)

Şekil 8. 5 TKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C

8.2.3 Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)

TKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerden en iyi NaBO_2 dönüşümüne sahip ürünün SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 39, 150, 350 ve 1500 kat büyütme oranlarına ait görüntüler Şekil 8.6'da verilmiştir.



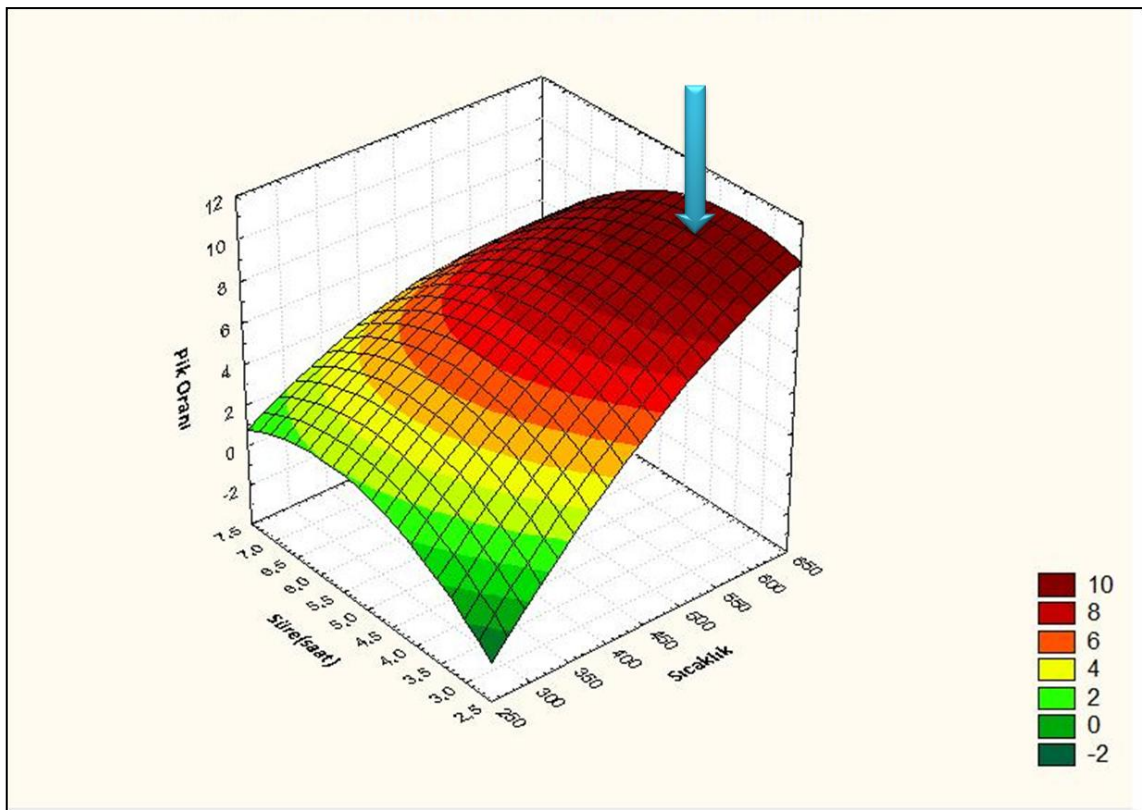
Şekil 8. 6 TKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 39, (b) X 150, (c) X 350, (d) X 1500

TKH sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde parçacık boyutlarının maksimum 1330 µm, minimum 153.04 µm ve ortalama 898.71 µm olduğu görülmüştür. SEM görüntülerine bakıldığında, keskin sınırlara sahip parçacıkların

oluşmadığı ve kümeleşmenin meydana geldiği tespit edilmiştir. Parçacıkların aglomerasyonundan kaynaklı heterojen bir parçacık dağılımı gözlemlenmektedir.

8.2.4 Toz katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi

TKH sentez yöntemi sonucu sentezlenen ürünlere ait XRD analiz sonuçları temel alınarak, susuz NaBO_2 ve hidratlı ikincil ürünü temsil eden karakteristik piklerin şiddetleri oranı susuz NaBO_2 'nin dönüşüm oranının fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Statistica istatistik programı kullanılarak reaksiyon dönüşüm oranının reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı değişimini gösteren 3-D grafiği oluşturulmuştur.

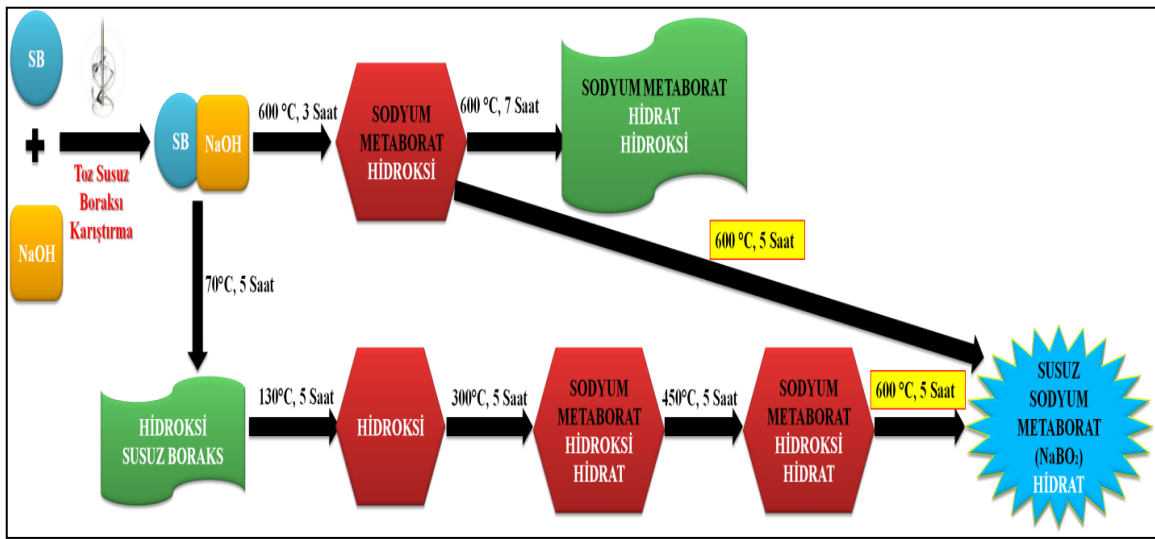


Şekil 8. 7 TKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği

Şekil 8.7'de verilmekte olan pik şiddeti oranının, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimini gösteren 3-D grafiği incelendiğinde; 300°C sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça dönüşüm oranının arttığı, 450°C ve 600°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen katı hal reaksiyonların süresi 5 saati aştığında ise NaBO_2 'ye dönüşüm oranının azaldığı görülmektedir. 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen katı hal reaksiyonlarında NaBO_2 dönüşümüne sıcaklık ve sürenin pozitif etkisi ve üstündeki

sıcaklıklarda ise sürenin negatif etkisi tespit edilmiştir. 3-D grafiği incelendiğinde, TKH reaksiyon yöntemi için, optimum reaksiyon parametreleri 600°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir. 4.38 µm boyutlu susuz boraksın ana hammadde olarak kullanıldığı ve reaksiyon karışımı hazırlama tekniği olarak karıştırma yönteminin uygulandığı TKH yöntemi ile optimum reaksiyon parametrelerinde elde edilen susuz NaBO₂ dönüşüm oranı %10.29 olarak hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen TKH yöntem denemeleri sonucunda, Şekil 8.8'de verilmekte olan TKH yöntem üretim mekanizması blok diyagramı oluşturulmuştur.



Şekil 8. 8 TKH yöntem üretim mekanizması

Sonuç olarak, 70°C ve 130°C sıcaklıklarda NaBO₂'ye dönüşüm olmamaktadır. Bu sıcaklıklarda susuz boraksın hidrokşi fazlarına dönüşümü gerçekleşmektedir. NaBO₂'ye ilk dönüşümün başlaması için gereken minimum sıcaklık ve süre 300°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir. 450°C ve 5 saatte sodyum metaboratın hidrokşi ve hidrat fazlarıyla beraber bulunduğu ancak 600°C ve 5 saatte hidrokşi fazının tamamen hidrat fazına dönüştüğü belirlenmiştir. İkincil faz olarak kristal yapıda yer alan hidrat fazının uzaklaştırılması için süre arttırılmasına rağmen hidrat fazının yapıdan uzaklaşmadığı ve yapının bozunması sonucunda hidrokşi yapısının tekrar oluştuğu görülmektedir.

8.3 Granül Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi

Ticari olarak Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen susuz boraks 123.15 µm partikül boyutundadır. Eşitlik 7.1 temel alınarak stokiometrik oranlarda NaOH ile karıştırılmış ve katı hal üretimi için yüksek sıcaklık krozelerinde yüksek sıcaklık fırınına alınmıştır.

Şekil 7.13'de belirtilen granül yöntem deney prosedürüne göre ve Çizelge 7.9'da belirlenen reaksiyon parametreleri doğrultusunda toz yöntem üretimi gerçekleştirilmiştir.

8.3.1 Kristal faz karakterizasyonu (XRD)

Granül katı hal (GKH) sentez sonunda elde edilen kristallerin 10-60° 2θ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak XRD paternleri Şekil 8.9, Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de verilmiştir. XRD paternlerine göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO₂'ye dönüşümün arttığı ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürünün bozunduğu görülmektedir.

Birinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.9'da verilmektedir. GKH reaksiyonu 300°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde kristal yapının ana fazlarının sodyum borat (Na₄B₂O₅, PDF: 00-036-0878) ve sodyum borat hidroksit (Na₂BO₂(OH), PDF: 00-037-0114) olduğu belirlenmiştir. Ana fazın yanında yer alan diğer faz ise sodyum borat hidrattır (NaBO₂.2H₂O, PDF: 00-036-0878). Na₄B₂O₅ kristalinin karakteristik pikleri 36.21° (%100), 37.02° (%79.39) ve 44.57° (%55.11) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, Na₂BO₂(OH) fazının karakteristik pikleri sırasıyla 36.21° (%100), 32.86° (%61.81) ve 44.57° (%55.11) 2θ açılarında olduğu tespit edilmiştir. İkincil faz olarak ana fazın yanında yer alan NaBO₂.2H₂O 'nin 16.71°, 37.02° ve 40.89° 2θ açılarında ve sırasıyla %79.84, %79.39 ve %53.01 şiddet değerlerinde karakteristik pikleri tespit edilmiştir. 300°C'de 7 saat, 5 saat ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen GKH reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Ancak, NaBO₂.2H₂O ve Na₂(BO₂(OH)) gibi NaBO₂ yapısına dönüşmeyen hidrat fazların varlıkları belirlenmiştir. Sonuç olarak, 300°C'de NaBO₂ fazın oluşmaya başladığı ancak tam dönüşüm sağlanmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 8. 4 GKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

300 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-036-0878 00-037-0114 00-036-0878	00-034-0259 00-037-0114 00-071-1348	00-036-0878 00-006-0122 01-074-1424
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat Hidrat	Sodyum Borat Hidrat Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidrat Sodyum Borat Hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₄ B ₂ O ₅ Na ₂ BO ₂ (OH) NaBO ₂ .2H ₂ O	Na ₂ BO ₂ (OH) Na ₂ BO ₂ (OH) Na ₄ B ₂ O ₅	Na ₄ B ₂ O ₅ NaBO ₂ .2H ₂ O Na ₂ BO ₂ (OH)
Karakteristik Pikler	36.21° (%100), 37.02° (%79.39), 44.57° (%55.11); 36.21° (%100), 32.86° (%61.81), 44.57° (%55.11); 16.71° (%79.84), 37.02° (%79.39), 40.89° (%53.01)	41.8° (%100), 30.37° (%58.04), 44.61° (%41.02); 41.8° (%100), 44.61° (%41.02), 36.25° (%32.04); 30.37° (%58.04), 44.61° (%41.02), 36.25° (%32.04)	36.31° (%100), 37.06° (%89.36), 34.82° (%58.1); 37.06° (%89.36), 40.93° (%51.11); 36.31° (%100), 32.88° (50.65), 44.56° (%49.66)

İkinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.10'da verilmektedir. GKH reaksiyonu 450°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın NaBO₂ (PDF: 00-037-0115) ve Na₂BO₂(OH) (PDF: 01-074-1424) olduğu belirlenmiştir. NaBO₂ kristal fazın karakteristik pikleri 32.92° (%100) ve 36.36° (%67.11) 2θ, Na₂BO₂(OH)'nin karakteristik pikleri ise 32.92° (%100), 44.65° (%86.56), 36.36° (%67.11) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, ana fazın yanında sodyum boratın dönüşmeyen kristal fazları (Na₄B₂O₅, PDF: 00-036-0878) görülmüştür. Na₄B₂O₅ kristalinin karakteristik pikleri ise 44.65° (%86.56), 30.37° (%83.53) 2θ değerlerinde bulunmaktadır. 450°C'de 7 saat, 5 saat ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen GKH reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.5'de verilmiştir.

Çizelge 8. 5 GKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

450 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-037-0115 01-074-1424 00-036-0878	00-037-0115 00-036-0878 01-074-1424	00-037-0115 01-071-1348
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit	Sodyum Borat Sodyum Borat
Kimyasal Formülü	NaBO ₂ Na ₂ BO ₂ (OH) Na ₄ B ₂ O ₅	NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅ Na ₂ BO ₂ (OH)	NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅
Karakteristik Pükler	32.92° (%100), 36.36° (%67.11); 32.92° (%100), 44.65° (%86.56), 36.36° (%67.11); 44.65° (%86.56), 30.37° (%83.53)	36.42° (%100), 29.16° (%32.26), 44.91° (31.93); 36.42° (%100), 43.48° (%85.85), 40.92 (81.48); 36.42° (%100), 44.56° (30.78)	36.36° (%100), 40.84° (%64.83), 29.08° (%56.47); 36.36° (%100), 37.01° (%93.95), 44.55° (%89.76)

Sonuç olarak, granül Na₂B₄O₇ ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO₂ üretiminin reaksiyon sıcaklığının 450°C'nin üzerinde olacağı düşünülmüştür.

Üçüncü gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.11'de verilmektedir. GKH 600°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın NaBO₂ (PDF: 00-032-1046) olduğu belirlenmiştir. NaBO₂ rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 29.17° (%100), 32.94° (%52) ve 34.32° (%47.68) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Ana fazın yanında hidrat gibi ikincil faza ait difraksiyon piklerine rastlanmamıştır. 600°C'de 7 saat, 5 saat ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen GKH reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.6'de verilmiştir.

Sonuç olarak, granül Na₂B₄O₇ ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO₂ üretiminin reaksiyon sıcaklığının 600°C olması ve reaksiyon süresinin 5 saat olduğu belirlenmiştir.

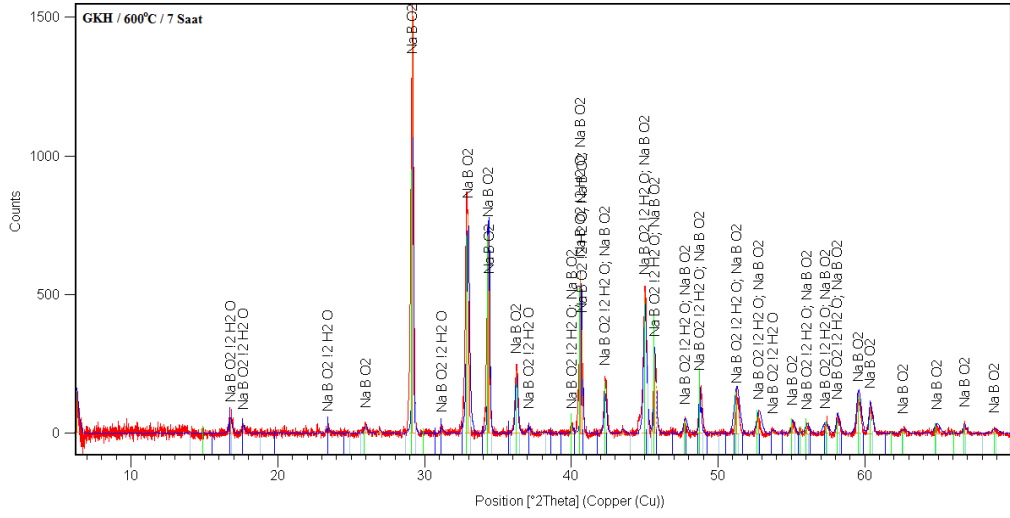
Çizelge 8. 6 GKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

600 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-032-1046	00-032-1046	00-032-1046 01-081-1512
Bileşik Adı	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit
Kimyasal Formülü	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂ Na(B(OH) ₄)
Karakteristik Pikler	29.17° (%100), 32.94° (%52), 34.32° (%47.68)	29.10° (%100)	29.08 ° (%100), 29.12° (%89.95), 32.78° (%72.71); 32.78° (%72.71), 40.55° (%36.64)

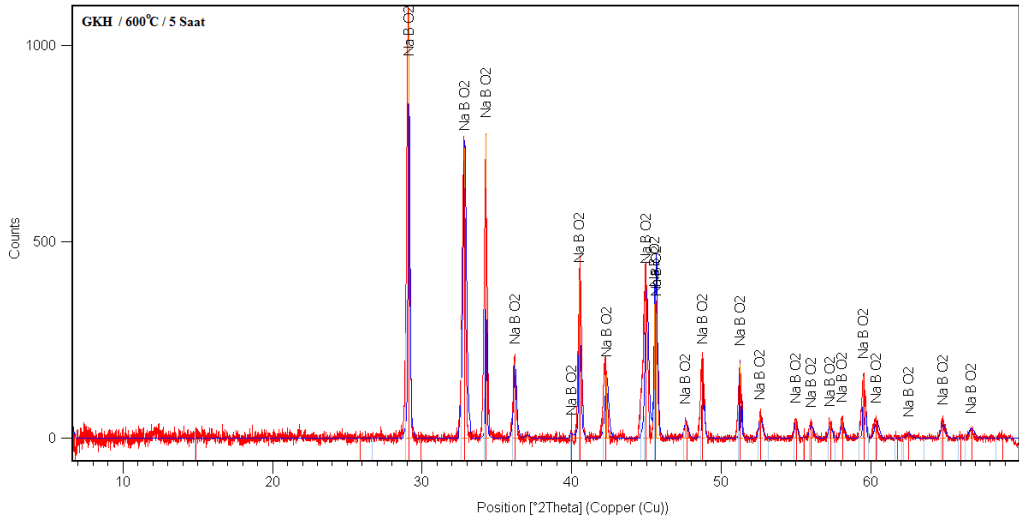
8.3.2 Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)

GKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerin kimyasal bağ yapısındaki değişimlerin belirlenebilmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak FT-IR spektrumları Şekil 8.12’de verilmiştir. XRD paternleriyle uyum gösteren FT-IR spektrumlarına göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO₂’ye dönüşüm artmış ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürün bozunmaya başlamıştır.

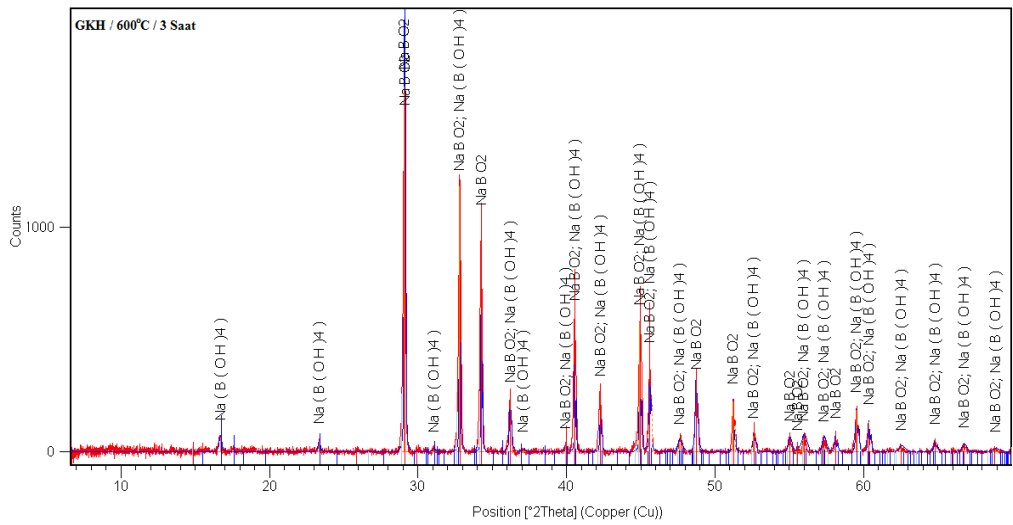
Birinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.12-(a)’da verilmektedir. GKH reaksiyonu 300°C’de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3638-2944 cm⁻¹ dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1614 ve 1619 cm⁻¹ dalga sayısı serbest su bandını, 1438 ve 1428 cm⁻¹ B-O asimetrik uzama bandını, 1365-1245 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, 1181-717 cm⁻¹ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 958 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını temsil etmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8. 11 600 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat

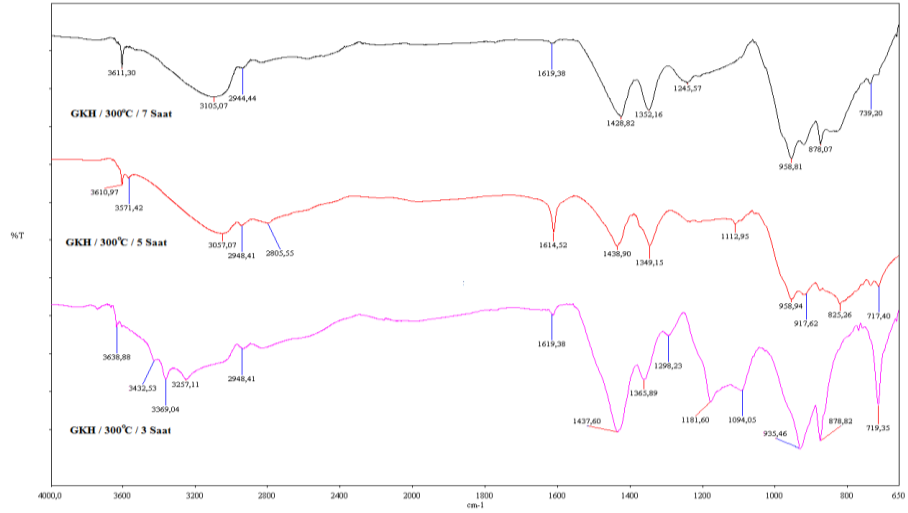
İkinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.12-(b)'de verilmektedir. GKH reaksiyonu 450°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3638-2940 cm^{-1} dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1615 cm^{-1} dalga sayısı serbest su bandı, 1434 ve 1428 cm^{-1} B-O asimetrik uzama bandı, 1363-1350 cm^{-1} dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, 1185-715 cm^{-1} dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 954 cm^{-1} dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını belirtmektedir.

Üçüncü gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.12-(c)'de verilmektedir. GKH reaksiyonu 600°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3639-2900 cm^{-1} dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1573 ve 1571 cm^{-1} dalga sayısı serbest su bandını, 1436 ve 1422 cm^{-1} B-O asimetrik uzama bandı, 1287-1225 cm^{-1} dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, 1183-859 cm^{-1} dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 954 cm^{-1} dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını ifade etmektedir (Pişkin, 1983).

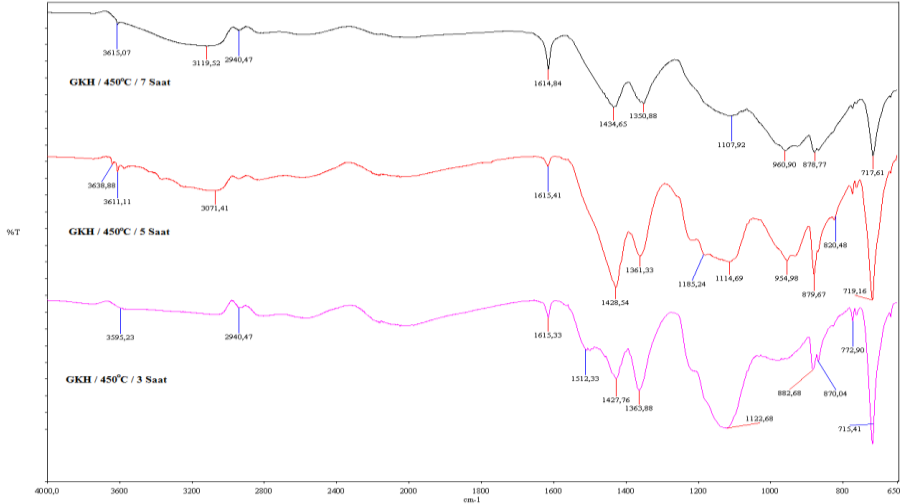
8.3.3 Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)

GKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerden en iyi NaBO₂ dönüşümüne sahip ürünün SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 38, 100, 450 ve 1000 kat büyütme oranlarına ait görüntüler Şekil 8.13'te verilmiştir.

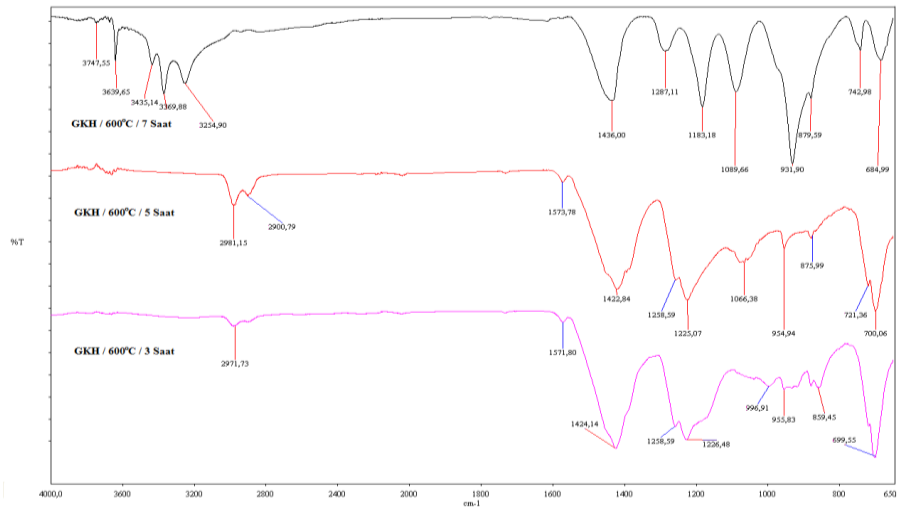
GKH sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, parçacık boyutlarının TKH sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin parçacık boyutlarına göre daha homojen ve daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, parçacık boyutları maksimum 640.89 μm , minimum 234.99 μm ve ortalama 412.9 μm değerlerindedir.



(a)

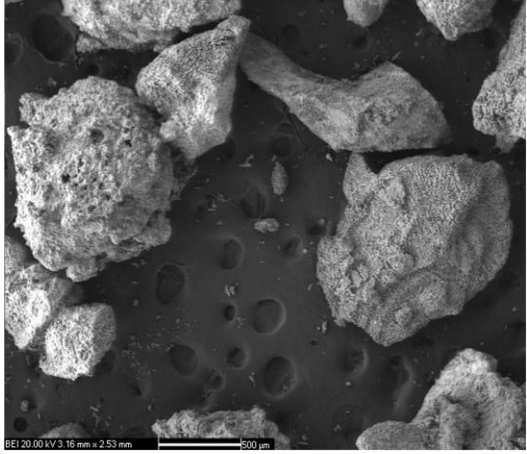


(b)

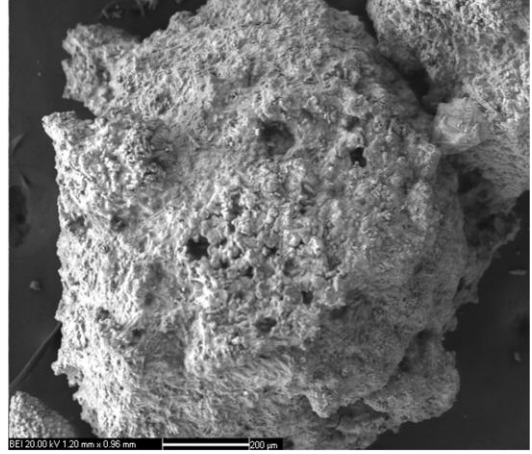


(c)

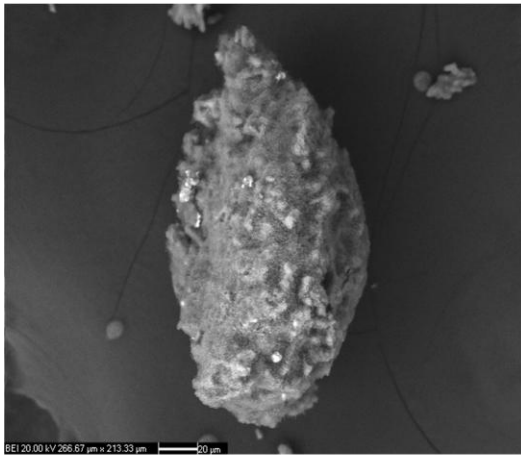
Şekil 8. 12 GKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C



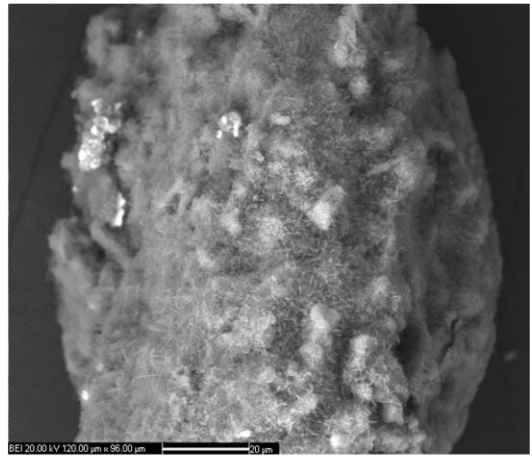
(a)



(b)



(c)

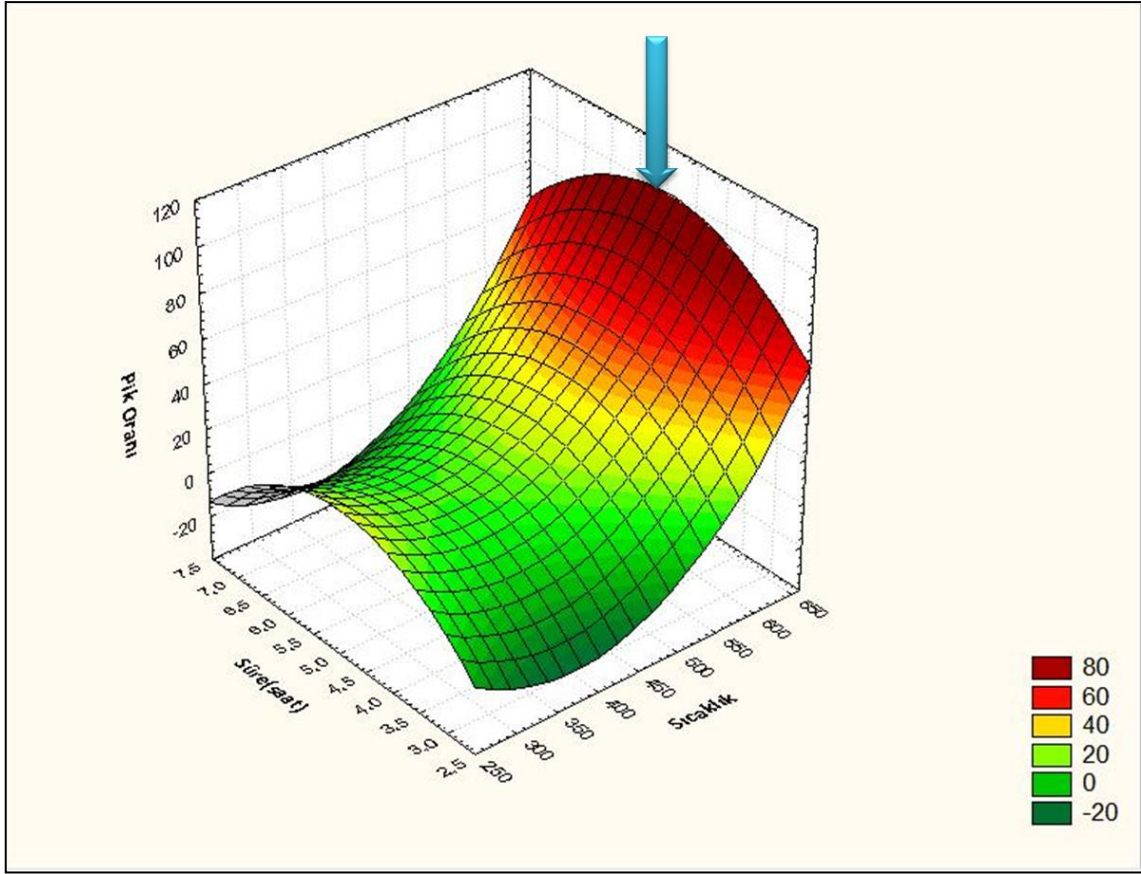


(d)

Şekil 8. 13 GKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 100, (c) X 450, (d) X 1000

8.3.4 Granül katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi

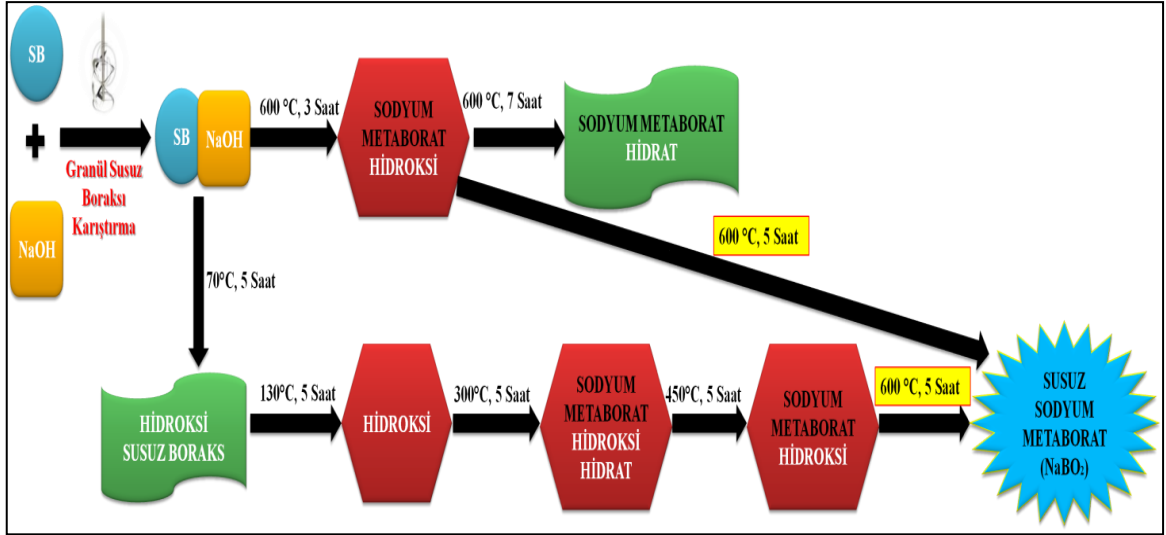
GKH sentez yöntemi sonucu elde edilen ürünlere ait XRD analiz sonuçları temel alınarak, susuz NaBO_2 ve hidratlı yan ürünü temsil eden karakteristik piklerin şiddetleri oranı susuz NaBO_2 'nin dönüşüm oranının fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Dönüşüm oranının pik şiddetiyle reaksiyon sıcaklığı ve süresinin bağıntısını gösteren 3-D grafiği statistica istatistik programı kullanılarak oluşturulmuştur.



Şekil 8. 14 GKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği

Şekil 8.14'de gösterilen pik oranının, reaksiyon süresi ve sıcaklığına bağlı değişimini gösteren 3-D grafiği incelendiğinde; 300°C sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça önemli bir değişim olmadığı, 450°C ve 600°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen katı hal reaksiyonların süresinin 5 saati aştığında ise NaBO_2 'ye dönüşüm oranının azaldığı görülmektedir.

GKH reaksiyon yöntem için, optimum reaksiyon parametreleri 600°C ve 4.5 saat olarak belirlenmiştir. 123.15 μm boyutlu susuz boraksın ana hammadde olarak kullanıldığı ve reaksiyon karışımı hazırlama tekniği olarak karıştırma yönteminin uygulandığı GKH yöntemi ile optimum reaksiyon parametrelerinde elde edilen susuz NaBO_2 dönüşüm oranı %100 olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen GKH yöntem denemeleri sonucunda Şekil 8.15'de gösterilen GKH üretim mekanizması blok diyagramı oluşturulmuştur.



Şekil 8. 15 GKH yöntem üretim mekanizması

Sonuç olarak, 70°C ve 130°C sıcaklıklarda NaBO_2 'ye dönüşüm olmamaktadır. Bu sıcaklıklarda susuz boraksın hidroksi fazlarına dönüşümü gerçekleşmektedir. NaBO_2 'ye ilk dönüşümün başlaması için gereken minimum sıcaklık ve süre 300°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir. 300°C ve 5 saatte sodyum metaborat hidroksi ve hidrat yan fazlarıyla birlikte bulunurken 450°C ve 5 saatte ise hidroksi yan fazıyla beraber bulunmaktadır. 600°C ve 5 saatte ise hidroksi fazının tamamen saf susuz NaBO_2 'ye dönüştüğü görülmektedir. Ancak reaksiyon süresi 5 saati aştığında NaBO_2 yapısının bozunduğu ve hidrat fazlarının tekrar oluştuğu tespit edilmiştir.

8.4 Pelet-Toz Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi

Ticari olarak Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ agat havanda öğütülerek 4.38 μm partikül boyutuna getirilmiştir. Eşitlik 7.1 temel alınarak stokiometrik oranlarda NaOH ile karıştırılmış hidrolik pres ile 5 bar, 5 saniye boyunca preslenerek pelet haline getirilip ve katı hal üretimi için yüksek sıcaklık krozelerinde yüksek sıcaklık fırınına alınmıştır (Şekil 7.13).

Belirtilen toz yöntem deney prosedürüne göre ve Çizelge 7.9'da belirlenen reaksiyon parametreleri doğrultusunda pelet-toz yöntem üretimi gerçekleştirilmiştir.

8.4.1 Kristal faz karakterizasyonu (XRD)

Pelet-toz katı hal (PTKH) sentez sonunda elde edilen kristallerin 10-60° 2θ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak XRD paternleri Şekil 8.16, Şekil 8.17 ve Şekil 8.18’de verilmiştir. XRD paternlerine göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO₂’ye dönüşümün arttığı ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürünün bozunduğu görülmektedir.

Çizelge 8. 7 PTKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

300 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-037-0115 00-034-0259 00-036-0878	00-037-0115 00-034-0259 00-035-0443	01-076-0750 00-036-0878 00-037-0114
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidrat Sodyum Borat Hidroksit	Sodyum Borat Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit
Kimyasal Formülü	NaBO ₂ Na ₂ BO ₂ (OH) Na ₄ B ₂ O ₅	NaBO ₂ Na ₂ BO ₂ (OH) NaB ₅ O ₆ (OH) ₄	NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅ Na ₂ BO ₂ (OH)
Karakteristik Pikler	34.28° (%100), 29.07° (%77.89), 32.83° (%75.79); 29.07° (%77.89), 36.30° (%71.34), 40.60° (%65.65)	29.22°(%100), 32.95° (74.5), 34.5° (%73.03); 29.22°(%100), 32.95° (74.5), 44.99° (%51.92); 29.22°(%100), 32.95° (74.5), 33.19° (%59.06)	34.17°(%100), 36.28°(%94.68), 28.96°(%86.79); 36.28°(%94.68), 40.82° (%63.68), 44.73° (%63.4); 34.17°(%100), 36.28°(%94.68), 28.96°(%86.79)

Birinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.16’da verilmektedir. PTKH reaksiyonu 300°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde NaBO₂ (PDF: 00-037-0115) yapısı oluşmaya başlamış ancak Na₂BO₂(OH) (PDF: 00-034-0259) kristalinin de ana fazda olduğu belirlenmiştir. NaBO₂ ve Na₂BO₂(OH) kristallerinin karakteristik pikleri 34.28° (%100), 29.07° (%77.89), 32.83° (%75.79) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Ana fazın yanında 29.07° (%77.89), 36.30° (%71.34) ve 40.60° (%65.65) 2θ değerlerinde Na₄B₂O₅ (PDF: 00-036-0878) kristal fazına ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. 300°C’de 7, 5 ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen PTKH reaksiyonları sonucunda elde

edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.7’de verilmiştir. Ancak, $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ ve $\text{Na}_2(\text{BO}_2(\text{OH}))$ gibi sodyum meta borat yapısına dönüşmeyen hidrat fazların varlıkları belirlenmiştir. Sonuç olarak, 300°C ’de NaBO_2 fazın oluşmaya başladığı ancak tam dönüşüm sağlanmadığı sonucuna varılmıştır.

İkinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.17’de verilemektedir. PTKH reaksiyonu 450°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın NaBO_2 (PDF: 01-076-0750) olduğu belirlenmiştir. NaBO_2 rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 34.10° (%100), 32.66° (%93.37) ve 28.95° (%90.18) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, ana fazın yanında dönüşmeyen boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, PDF: 00-037-0114) gibi ikincil faza ait difraksiyon pikleri de görülmüştür. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ’ye ait karakteristik pikler ise ana faz olan NaBO_2 ile aynı açı değerlerinde yer almaktadır. 450°C ’de 7 saat, 5 saat ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen PTKH reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.8’de verilmiştir.

Çizelge 8. 8 PTKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

450 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	01-076-0750 00-051-1718	01-076-0750 00-036-0878	01-037-0115 00-036-0878 00-037-0173
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit
Kimyasal Formülü	NaBO_2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaBO_2 $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$	NaBO_2 $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$
Karakteristik Pikler	34.10° (%100), 32.66° (%93.37), 28.95° (%90.18); 34.10° (%100), 32.66° (%93.37), 28.95° (%90.18)	28.92° (%100), 34.18° (%76.73), 32.72° (%74.75); 40.47° (%58.81), 44.80° (%42.21)	29.08° (%100), 34.34° (%96.68), 29.41° (%96.29); 29.08° (%100), 29.41° (%96.29), 36.54° (91.48); 29.08° (%100), 34.34° (%96.68), 36.54° (91.48)

Sonuç olarak, toz susuz boraksın ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO₂ üretiminin reaksiyon sıcaklığının 450°C'nin üzerinde olacağı düşünülmüştür.

Üçüncü gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.18'de verilmektedir. PTKH 600°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın 00-037-0173 PDF nolu Na₂BO₂(OH) olduğu belirlenmiştir. Na₂BO₂(OH) kristalinin karakteristik pikleri 28.71° (%100), 33.9° (%98.03) ve 32.48° (%90.03) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, ana fazın yanında NaBO₂ (PDF: 01-076-0750) ve Na₂B₆O₁₀ (PDF: 01-070-1446) gibi ikincil fazlara ait difraksiyon piklerine rastlanmıştır. NaBO₂ 'ye ait karakteristik pikler 32.48° (%90.03) ve 40.25° (%64.58) 2θ değerlerinde yer almaktadır. Na₂B₆O₁₀ kristaline ait karakteristik pikler ise 33.9° (%98.03) ve 32.48° (%90.03) 2θ değerlerinde görülmektedir. 600°C'de 7, 5 ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen PTKH reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Çizelge 8.9'de verilmiştir.

Çizelge 8. 9 PTKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

600 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-037-0173 01-076-0750 01-070-1446	01-076-0750 01-071-1348	01-076-0750 00-030-1162
Bileşik Adı	Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₂ BO ₂ (OH) NaBO ₂ Na ₂ B ₆ O ₁₀	NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅	NaBO ₂ Na ₂ [B ₄ O ₆ (OH) ₂]
Karakteristik Pikler	28.71° (%100), 33.9° (%98.03), 32.48° (%90.03); 32.48° (%90.03), 40.25° (%64.58); 33.9° (%98.03), 32.48° (%90.03)	28.91° (%100), 32.66° (%81.61), 34.12° (%80.14); 28.91° (%100), 40.41° (%54.84), 44.80° (%41.14)	28.91° (%100), 34.15° (%97.89), 32.7° (%86.18); 28.91° (%100), 34.15° (%97.89), 32.7° (%86.18)

Sonuç olarak, toz susuz boraksın ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli peletlenmiş NaBO₂ üretiminin reaksiyon sıcaklığının 600°C olması gerekirken hala ikincil fazlar görülmektedir.

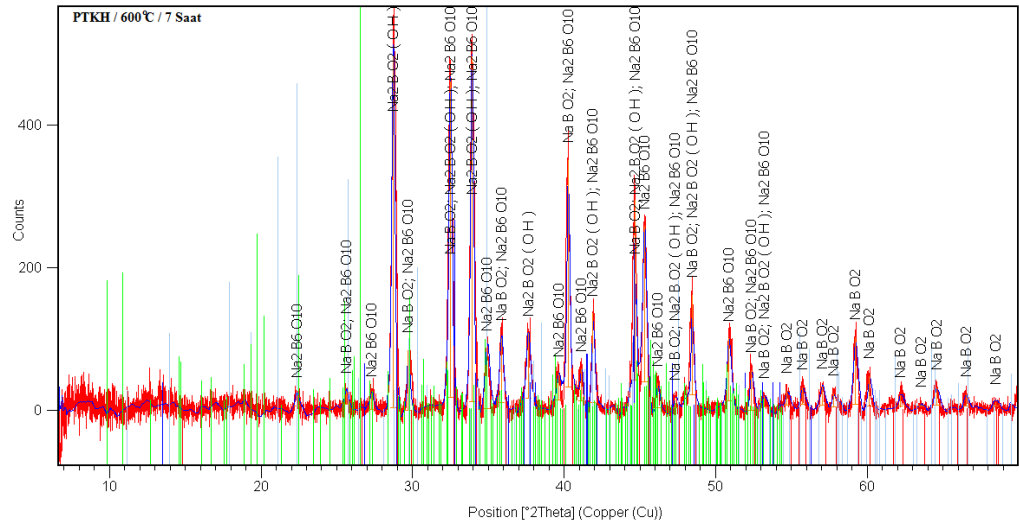
8.4.2 Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)

PTKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerin kimyasal bağ yapısındaki değişimlerin belirlenebilmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak FT-IR spektrumları Şekil 8.19'da verilmiştir. XRD paternleriyle uyum gösteren FT-IR spektrumlarına göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO₂'ye dönüşüm artmış ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürün bozunmuştur.

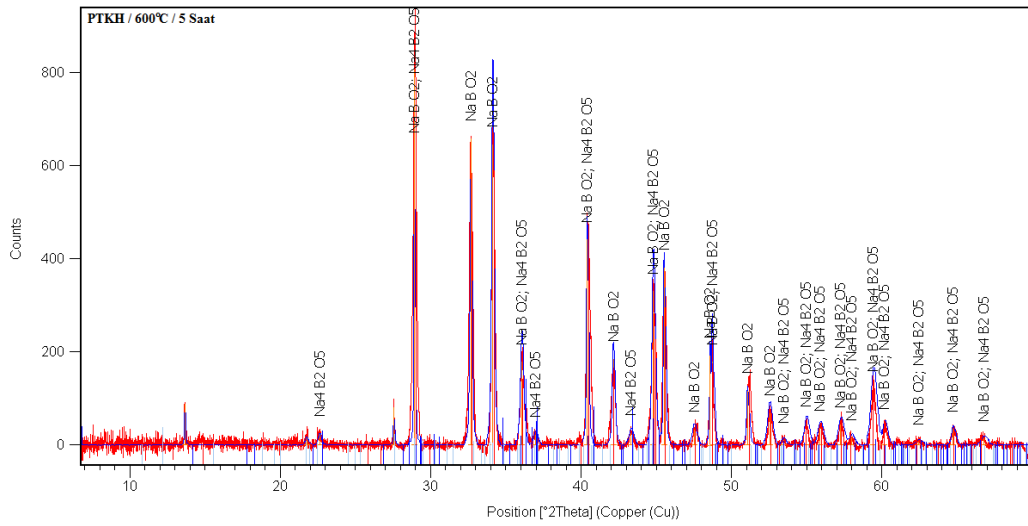
Birinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.19-(a)'da verilmektedir. PTKH reaksiyonu 300°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 2981 cm⁻¹ dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1614 ve 1617 cm⁻¹ dalga sayısı serbest su bandını, 1426 cm⁻¹ B-O asimetrik uzama bandını, 1357-1218 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor bandını, 1084-719 cm⁻¹ dört dönümlü bor bandını ve 878 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor bandını ifade etmektedir.

İkinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.19-(b)'de verilmektedir. PTKH reaksiyonu 450°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3186-2984 cm⁻¹ dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1569 cm⁻¹ dalga sayısı serbest su bandı, 1426-1224 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı B-O asimetrik uzama bandını, 1363 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor bandını, 879-700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı dört dönümlü bor bandını ve 956 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor bandını temsil etmektedir.

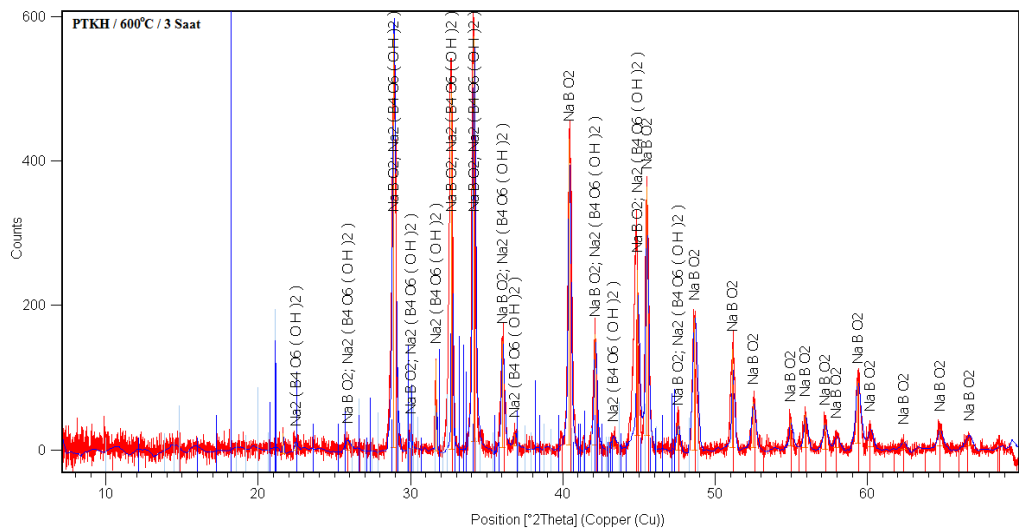
Üçüncü gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.19-(c)'de verilmektedir. PTKH reaksiyonu 600°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3639-2900 cm⁻¹ dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1573 cm⁻¹ dalga sayısı serbest su bandını, 1428-1424 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı B-O asimetrik uzama bandını, 1259-1220 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor bandını, 1190-693 cm⁻¹ dört dönümlü bor bandını ve 953-924 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor bandını temsil etmektedir (Pişkin, 1983).



(a)

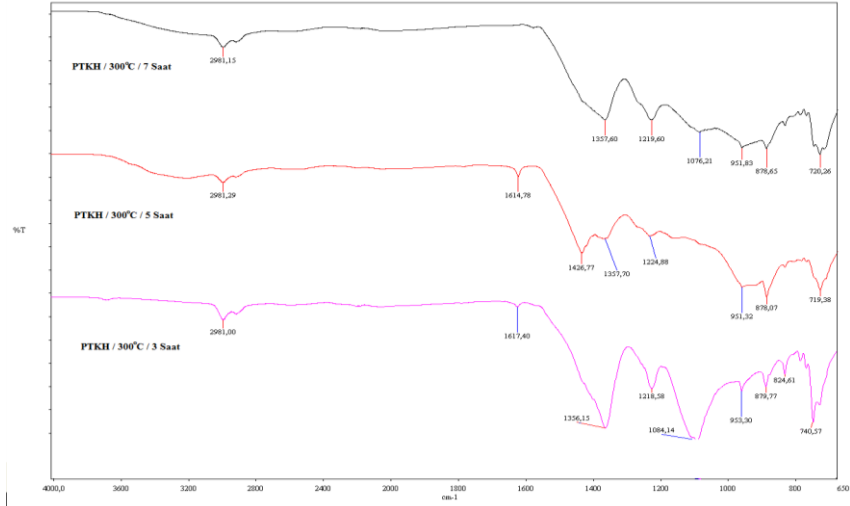


(b)

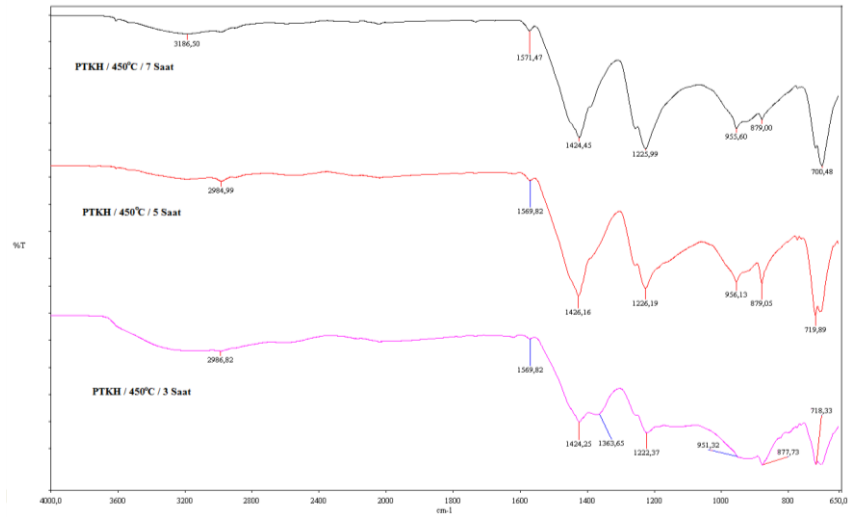


(c)

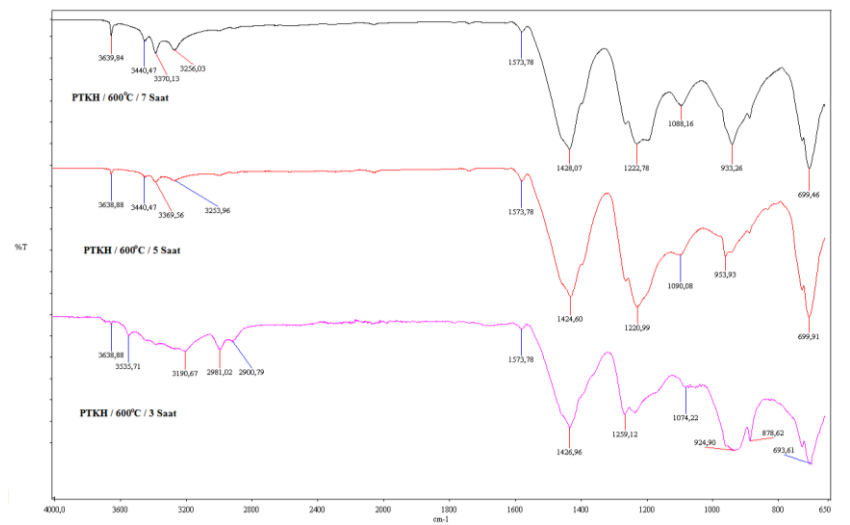
Şekil 8. 18 450 °C'de TKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat



(a)



(b)

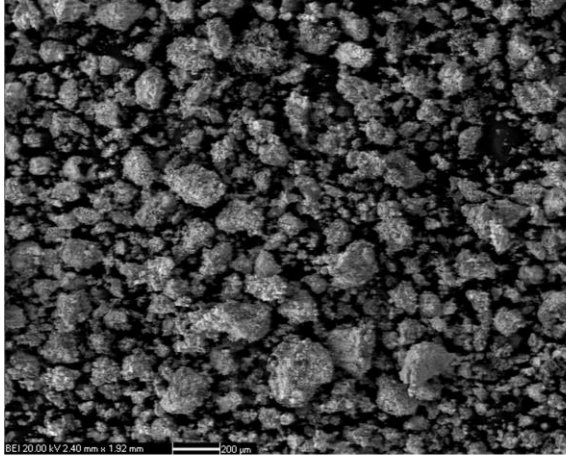


(c)

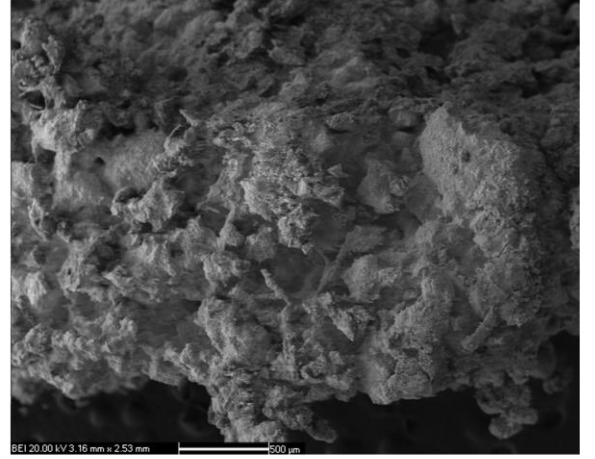
Şekil 8. 19 PTKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C

8.4.3 Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)

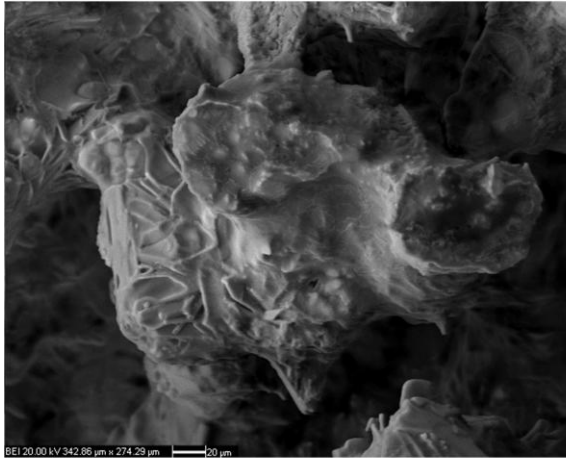
PTKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerden en iyi NaBO_2 dönüşümüne sahip ürünün SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 38, 50, 350 ve 800 kat büyütme oranlarına ait görüntüler Şekil 8.20’de verilmiştir.



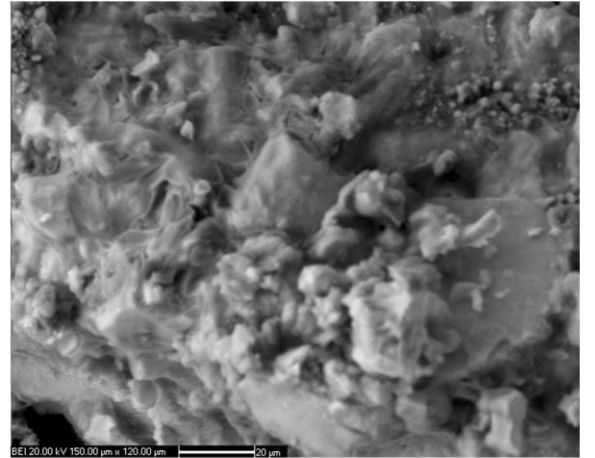
(a)



(b)



(c)



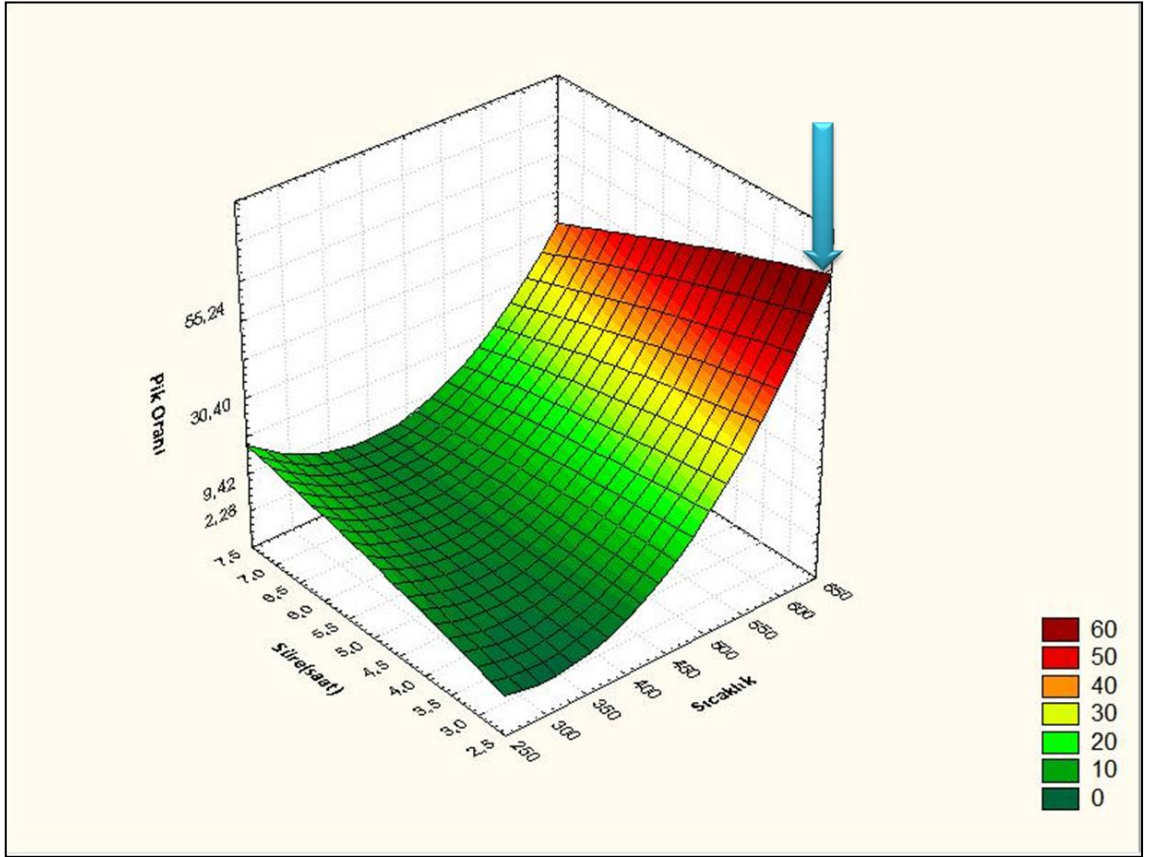
(d)

Şekil 8. 20 PTKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 800

PTKH yöntemine ait en iyi dönüşüme sahip ürünün SEM görüntüleri incelenerek yüzey morfolojisiyle ilgili yorum yapılabilir. Şekil 7.20’de görüldüğü gibi peletlemeden dolayı mikro taneciklerin yüzeyinde değişim söz konusudur. Bununla beraber, PTKH yöntemle elde edilen ürünün tanecik boyutu dağılımı heterojen ve çok fazlı katmanlar dikkat çekmektedir.

8.4.4 Pelet-toz katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi

PTKH sentez yöntemi sonucu sentezlenen ürünlere ait XRD analiz sonuçları temel alınarak, susuz NaBO_2 ve hidratlı ikincil ürünü temsil eden karakteristik piklerin şiddetleri oranı susuz NaBO_2 'nin dönüşüm oranının fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Statistica istatistik programı kullanılarak reaksiyon dönüşüm oranının reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı değişimini gösteren üç boyutlu yüzey grafiği (3-D) oluşturulmuştur.

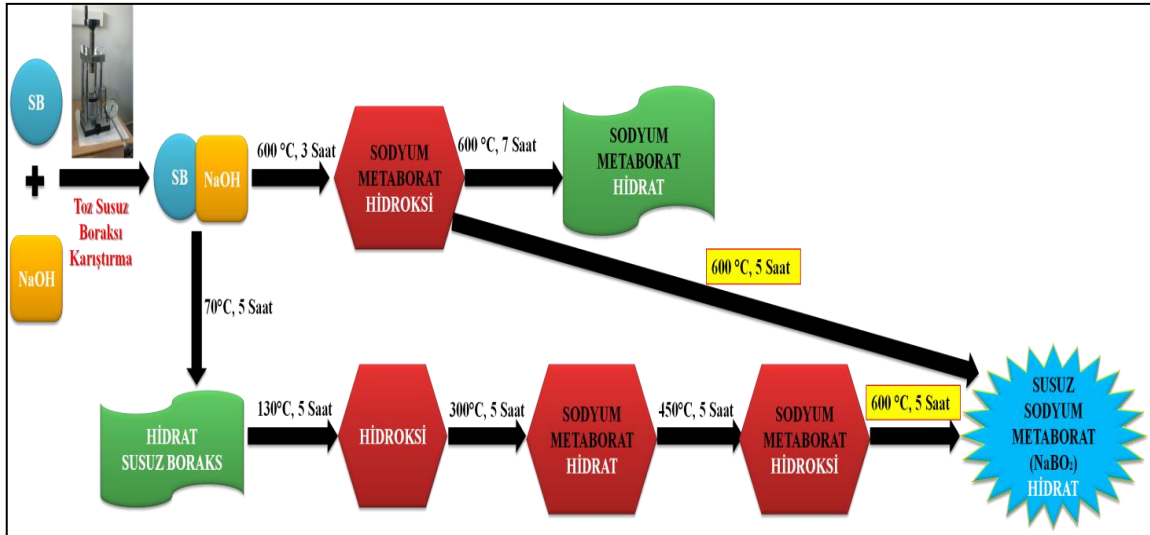


Şekil 8. 21 PTKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği

Şekil 8.21'de verilmekte olan pik şiddeti oranının, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimini gösteren 3-D grafiği incelendiğinde; 300°C sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça dönüşüm oranının arttığı, 450°C ve 600°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen katı hal reaksiyonların süresi 5 saati aştığında ise NaBO_2 'ye dönüşüm oranının artmaya devam ettiği görülmektedir. 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen katı hal reaksiyonlarında NaBO_2 dönüşümüne sıcaklık ve sürenin pozitif etkisi tespit edilmiştir. 3-D grafiği incelendiğinde, pelet toz katı hal reaksiyon yöntem

için, optimum reaksiyon parametreleri için noktasal değerlerin belirlenmesi pek mümkün değildir. Ancak reaksiyon parametreleri aralığından bahsedilebilir. Buna göre optimum değerler aralığı 600-650 °C ve 4-4.5 saat olarak verilebilir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen PTKH yöntem denemeleri sonucunda, Şekil 8.22’de verilmekte olan PTKH yöntem üretim mekanizması blok diyagramı oluşturulmuştur.



Şekil 8. 22 Pelet-toz yöntem üretim mekanizması

Sonuç olarak, 70°C ve 130°C sıcaklıklarda NaBO_2 'ye dönüşüm olmamaktadır. Bu sıcaklıklarda susuz boraksın hidroksi fazlarına dönüşümü gerçekleşmektedir. NaBO_2 'ye ilk dönüşümün başlaması için gereken minimum sıcaklık ve süre 300°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir. 300°C ve 5 saatte sodyum metaborat hidrat yan fazlarıyla birlikte bulunurken 450°C ve 5 saatte ise hidroksi yan fazıyla beraber bulunmaktadır. 600°C ve 5 saatte ise yapının büyük bir bölümünün NaBO_2 'ye dönüştüğü, ancak hala hidrat fazının varlığı görülmektedir. Reaksiyon süresi 5 saati aştığında NaBO_2 yapısından hidrat fazının peletleme etkisinden dolayı uzaklaşmadığı tespit edilmiştir.

Reaksiyona giren karışımın pelet hale getirilmesiyle taneciklerin yaklaşarak daha düşük sıcaklık ve sürede NaBO_2 dönüşümü gerçekleşmesi beklenirken diğer yöntemlere kıyasla 600°C ve 5 saat sürede daha düşük bir NaBO_2 dönüşüm yüzdesi elde edilmiştir. Katı hal reaksiyonların temelini oluşturan iki katı taneciğin bir araya gelerek reaksiyona başlaması için tanecikler arasında belli bir miktar boşluk kalarak titreşim göstermesi gerekir. Ancak pelet hale getirilen karışımdaki iki farklı parçacığın mesafesi

azaltıldığında yeterli miktarda titreşim gerçekleşmediğinden dolayı susuz NaBO_2 'ye dönüşüm verimi düşmektedir.

8.5 Pelet-Granül Katı Hal Üretim Mekanizmasının İncelenmesi

Ticari olarak Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen $123.15 \mu\text{m}$ partikül boyutuna sahip $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Eşitlik 7.1 temel alınarak stokiometrik oranlarda NaOH ile karıştırılmış hidrolik pres ile 5 bar, 5 saniye boyunca preslenerek pelet haline getirilip ve katı hal üretimi için yüksek sıcaklık krozelerinde yüksek sıcaklık fırınına alınmıştır (Şekil 7.13).

Belirtilen pelet-granül yöntem deney prosedürüne göre ve Çizelge 7.9'da belirlenen reaksiyon parametreleri doğrultusunda pelet-granül yöntem üretimi gerçekleştirilmiştir.

8.5.1 Kristal faz karakterizasyonu (XRD)

Pelet-granül katı hal (PGKH) sentez sonunda elde edilen kristallerin $10-60^\circ 2\theta$ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak XRD paternleri Şekil 8.23, Şekil 8.24 ve Şekil 8.25'de verilmiştir. XRD paternlerine göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO_2 'ye dönüşümün arttığı ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürünün bozunduğu görülmektedir.

Birinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.23'de verilmektedir. PGKH reaksiyonu 300°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde dönüşmeyen fazlar olduğu gibi hidroksi ve metaborat fazlarına da rastlanmıştır. Ana fazda $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$, NaBO_2 ve $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ kristallerinin birlikte olduğu belirlenmiştir. $\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ (PDF: 00-037-0173) kristalinin karakteristik pikleri 36.33° (%100) ve 44.80° (%42.24) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. NaBO_2 (PDF: 00-037-0115) kristalinin karakteristik pikleri 36.33° (%100) ve 44.80° (%42.24) 2θ değerlerinde, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ (PDF: 00-036-0878) kristalinin karakteristik pikleri ise 36.33° (%100) ve 37.07° (%50.85) olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 8. 10 PGKH yöntemi ile birinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

300 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	00-037-0173 00-037-0115 00-036-0878	01-076-0750 00-037-0173	01-076-0750 00-029-1179
Bileşik Adı	Sodyum Borat Hidroksit Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit	Sodyum Borat Boraks
Kimyasal Formülü	Na ₂ BO ₂ (OH) NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅	NaBO ₂ Na ₂ BO ₂ (OH)	NaBO ₂ Na ₂ B ₄ O ₇
Karakteristik Pikler	36.33° (%100), 44.80° (%42.24); 36.33° (%100), 44.80° (%42.24); 36.33° (%100), 37.07° (%50.85)	44,42° (%100), 36.03° (%96.4), 32.76° (%71.28); 44,42° (%100), 36.03° (%96.4), 32.76° (%71.28)	36.03° (%100), 44.61° (%44.65); 34.65° (%45.96), 44.61° (%44.65)

Ancak, NaBO₃.2H₂O ve Na₂(BO₂(OH)) gibi sodyum meta borat yapısına dönüşmeyen hidrat fazların varlıkları belirlenmiştir. Sonuç olarak, 300°C'de NaBO₂ fazın oluşmaya başladığı ancak tam dönüşüm sağlanmadığı sonucuna varılmıştır.

İkinci gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.24'de verilemektedir. PGKH reaksiyonu 450°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın Na₄B₂O₅ (PDF: 01-071-1348) olduğu belirlenmiştir. Na₄B₂O₅ monoklinik kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 37.09° (%100), 44.84° (%87.71) ve 43.40° (%66.49) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bunun yanında sodyum meta borat (NaBO₂, PDF: 00-012-038) oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür. NaBO₂'ye ait karakteristik pikler 34.83° (%90.77) ve 44.84° (%87.71) 2θ değerlerinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 8. 11 PGKH yöntemi ile ikinci grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

450 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	01-071-1348 00-012-038	00-012-0383 00-024-1054 00-007-0413	00-012-0383 01-071-1348 01-074-1424
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidrat Sodyum Borat Hidrat	Sodyum Borat Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₄ B ₂ O ₅ NaBO ₂	NaBO ₂ Na ₂ B ₂ O ₅ .4H ₂ O NaBO ₃ .H ₂ O	NaBO ₂ Na ₄ B ₂ O ₅ Na ₂ BO ₂ (OH)
Karakteristik Pikler	37.09° (%100), 44.84° (%87.71), 43.40° (%66.49); 34.83° (%90.77), 44.84° (%87.71)	35.99° (%100), 34.02° (%51.69); 28.76° (%54.25), 44.53° (%41.74); 35.99° (%100), 44.53° (%41.74)	33.83° (%100), 38.00° (%83.03), 34.58° (%68.72); 38.00° (%83.03), 34.58° (%68.72); 38.00° (%83.03), 34.58° (%68.72);

Sonuç olarak, toz Na₂B₄O₇'nin ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO₂ üretiminin reaksiyon sıcaklığının 450°C'nin üzerinde olacağı düşünülmüştür.

Üçüncü gruba ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Şekil 8.25'de verilmektedir. PGKH 600°C ve 7 saatte gerçekleştirildiğinde ana fazın NaBO₂ (PDF: 01-076-0750) olduğu belirlenmiştir. NaBO₂ rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 28.97° (%100), 34.03° (%81) ve 32.63° (%79.9) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, ana fazın yanında hidroksi gibi ikincil faza ait difraksiyon piklerine rastlanmıştır. Na(B(OH)₄) (PDF: 01-081-1512) kristaline ait karakteristik pik değerleri 34.03° (%81) ve 32.63° (%79.9) 2θ değerleri olarak belirlenmiştir.

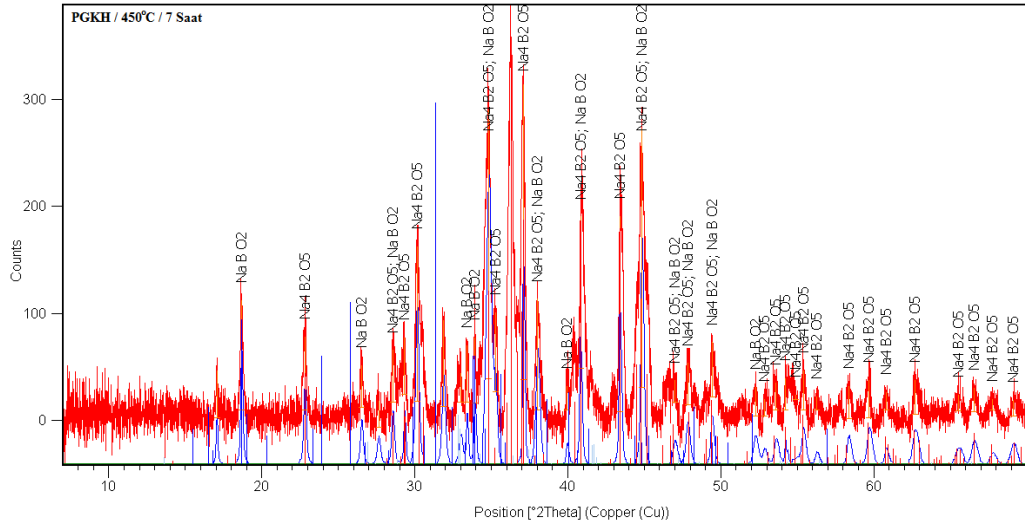
Çizelge 8. 12 PGKH yöntemi ile üçüncü grupta elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

600 °C	Reaksiyon Süresi (saat)		
	7	5	3
PDF No	01-076-0750 01-081-1512	01-076-0750	01-076-0750 01-070-0789
Bileşik Adı	Sodyum Borat Sodyum Bor Hidroksit	Sodyum Borat	Sodyum Borat Sodyum Borat Hidroksit
Kimyasal Formülü	NaBO ₂ Na(B(OH) ₄)	NaBO ₂	NaBO ₂ Na(B(OH) ₄) Na ₂ B ₄ O ₆ (OH) ₂
Karakteristik Pikler	(%100), 34.03° (%81), 32.63° (%79.9); 34.03° (%81), 32.63° (%79.9)	29.09° (%100), 29.01° (%89.45), 32.78° (%65.79)	28.94° (%100), 32.62° (%91.54), 34.08° (%84.26); 28.94° (%100), 34.08° (%84.26), 40.36° (%61.71)

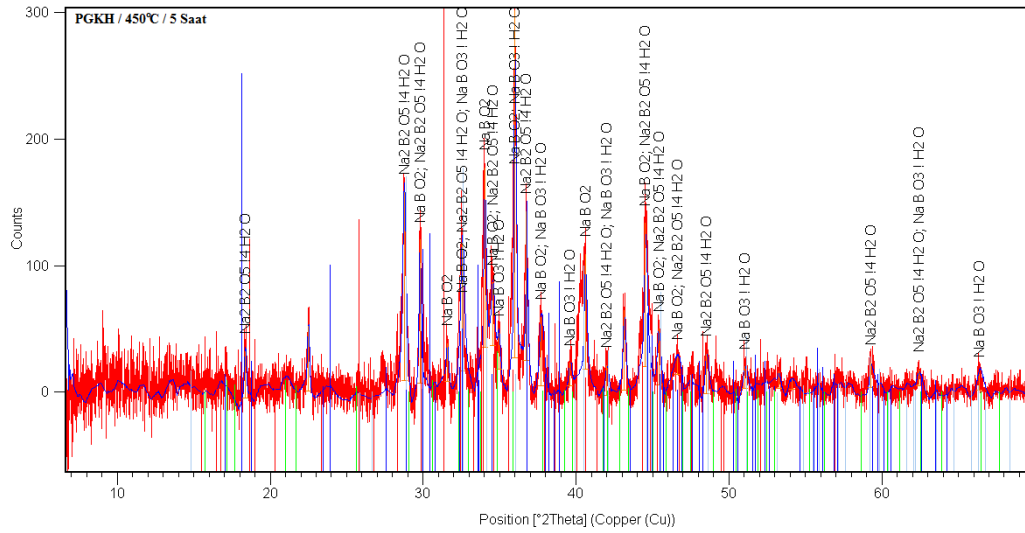
Sonuç olarak, toz susuz boraksın ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO₂ üretiminin reaksiyon sıcaklığının 600°C olması gerekirken hala ikincil fazlar görülmektedir. Bunun sebebi, ana hammadde olarak kullanılan susuz boraksın toz formuna getirildiğinde kristal yapısının bozulmasıdır.

8.5.2 Kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu (FT-IR)

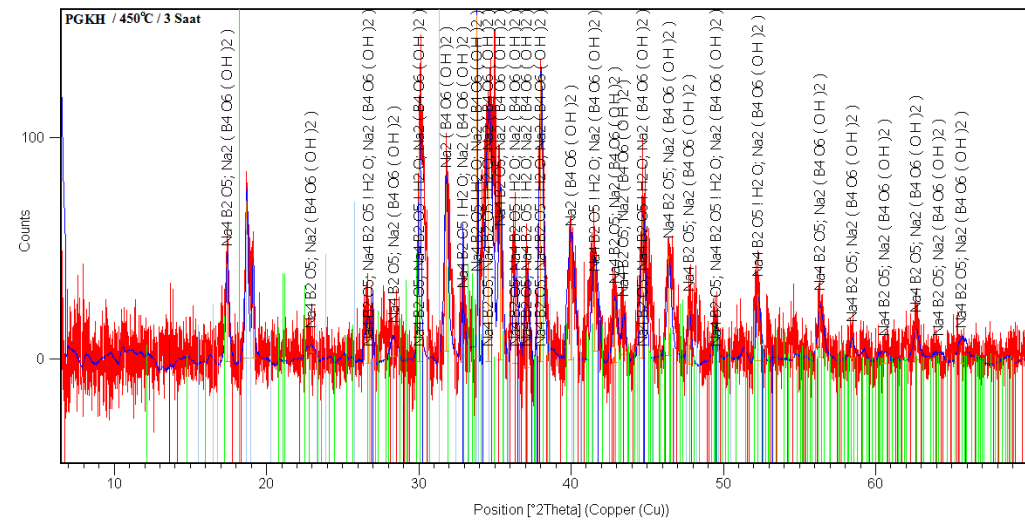
PGKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerin kimyasal bağ yapısındaki değişimlerin belirlenebilmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıktaki deneyler gruplanarak FT-IR spektrumları Şekil 8.26'da verilmiştir. XRD paternleriyle uyum gösteren FT-IR spektrumlarına göre sıcaklık ve süre arttığında NaBO₂'ye dönüşüm artmış ancak belli bir süreden sonra sıcaklığa maruz kalan ürün bozunmaya başlamıştır.



(a)

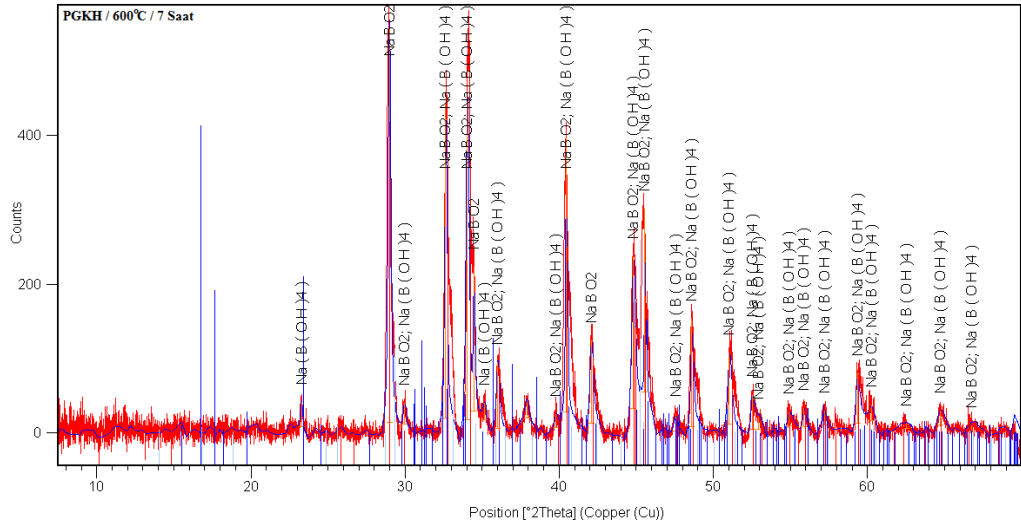


(b)

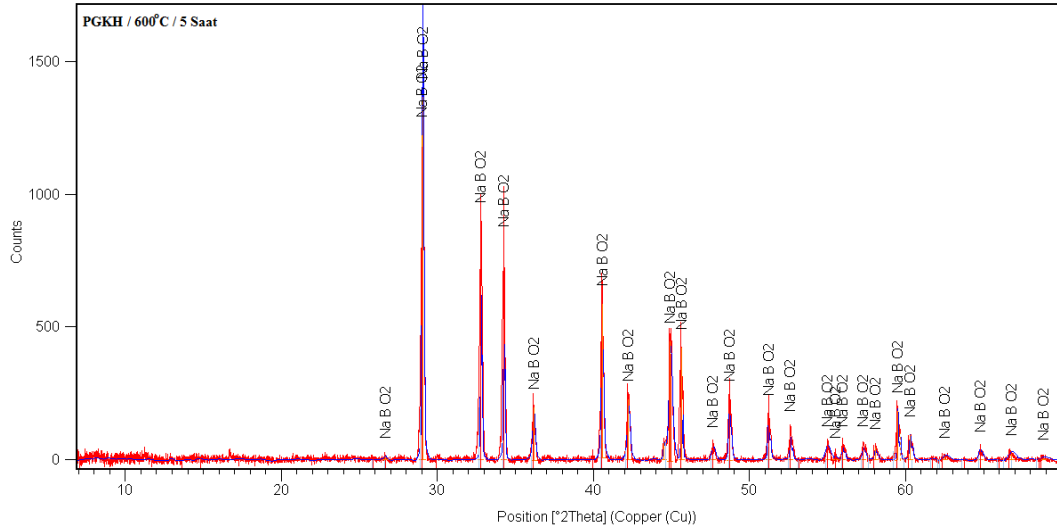


(c)

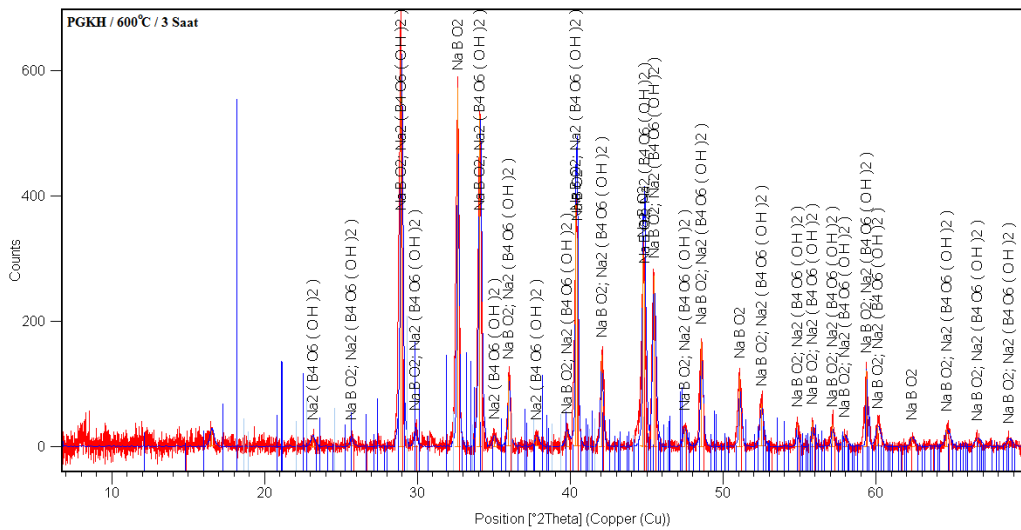
Şekil 8. 24 450 °C'de PGKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat



(a)



(b)



(c)

Şekil 8. 25 600 °C’de PGKH ürünlerinin XRD paternleri: (a) 7 saat, (b) 5 saat, (c) 3 saat

Birinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.26-(a)'da verilmektedir. PGKH reaksiyonu 300°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 2984-2900 cm⁻¹ dalga sayısı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1614 cm⁻¹ dalga sayısı serbest su bandını, 1429-1347 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı B-O asimetrik uzama bandını, 1226 ve 1240 cm⁻¹ dalga sayıları üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, 1082-717 cm⁻¹ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 875 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını temsil etmektedir.

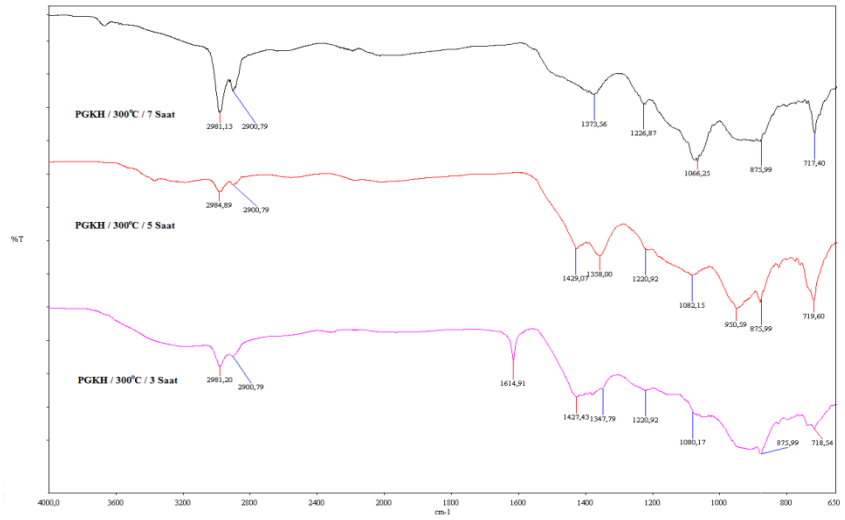
İkinci gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.26-(b)'de verilmektedir. PGKH reaksiyonu 450°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3670-2904 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1615 cm⁻¹ dalga sayısı serbest su bandı, 1428-1250 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı B-O asimetrik uzama bandını, 1066-717 cm⁻¹ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 953 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını temsil etmektedir.

Üçüncü gruba ait kimyasal bağ yapısı karakterizasyonu sonuçları Şekil 8.26-(c)'de verilmektedir. PGKH reaksiyonu 600°C'de gerçekleştirildiğinde, kızıl ötesi spektrumunda bulunan 3675-2896 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı (OH)⁻¹ uzama ve serbest su bandını, 1617-1571 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı serbest su bandını, 1425 ve 1421 cm⁻¹ B-O asimetrik uzama bandı, 1226 ve 1222 cm⁻¹ üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını, 1084-694 cm⁻¹ dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandını ve 955 cm⁻¹ dalga sayısı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını temsil etmektedir (Pişkin, 1983).

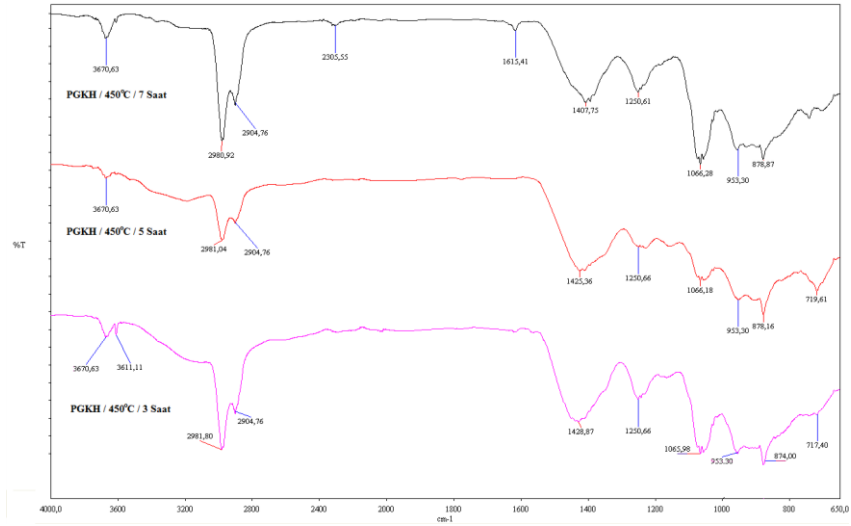
8.5.3 Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)

PGKH sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerden en iyi NaBO₂ dönüşümüne sahip ürünün SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 38, 50, 350 ve 1000 kat büyütme oranlarına ait görüntüler Şekil 8.27'de verilmiştir.

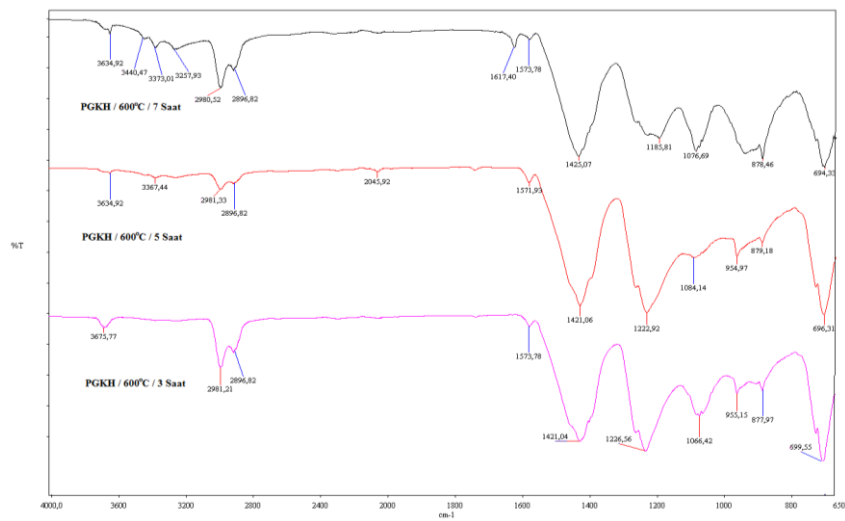
PGKH yöntemine ait en iyi dönüşüme sahip ürünün SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey morfolojisindeki değişimler göze çarpmaktadır. Şekil 8.27'de görüldüğü gibi peletlemeden dolayı mikro taneciklerin yüzeyinde değişim söz konusudur. Bununla beraber, PGKH yöntemle elde edilen ürünün taneciklerin dağılımı heterojen ve çok fazlı katmanlar içermektedir.



(a)

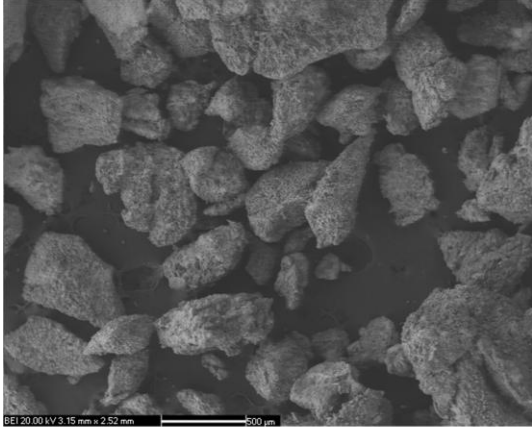


(b)

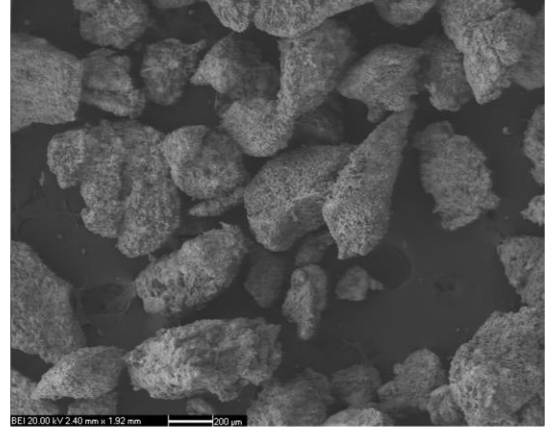


(c)

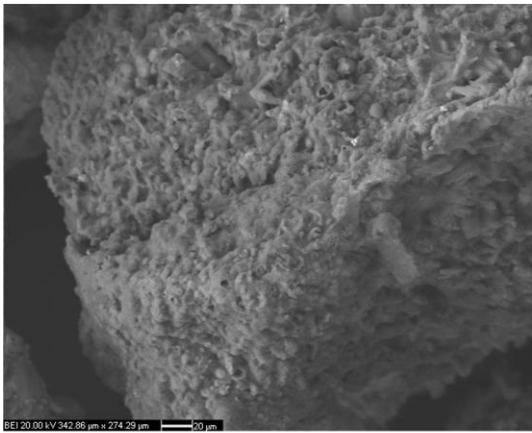
Şekil 8. 26 PGKH ürünlerinin 7, 5 ve 3 saatlik FT-IR spektrumları: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C



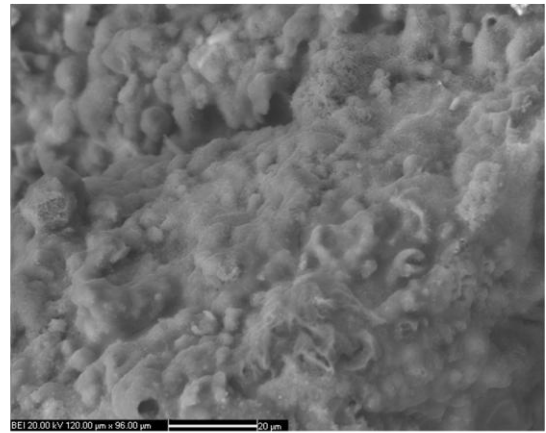
(a)



(b)



(c)

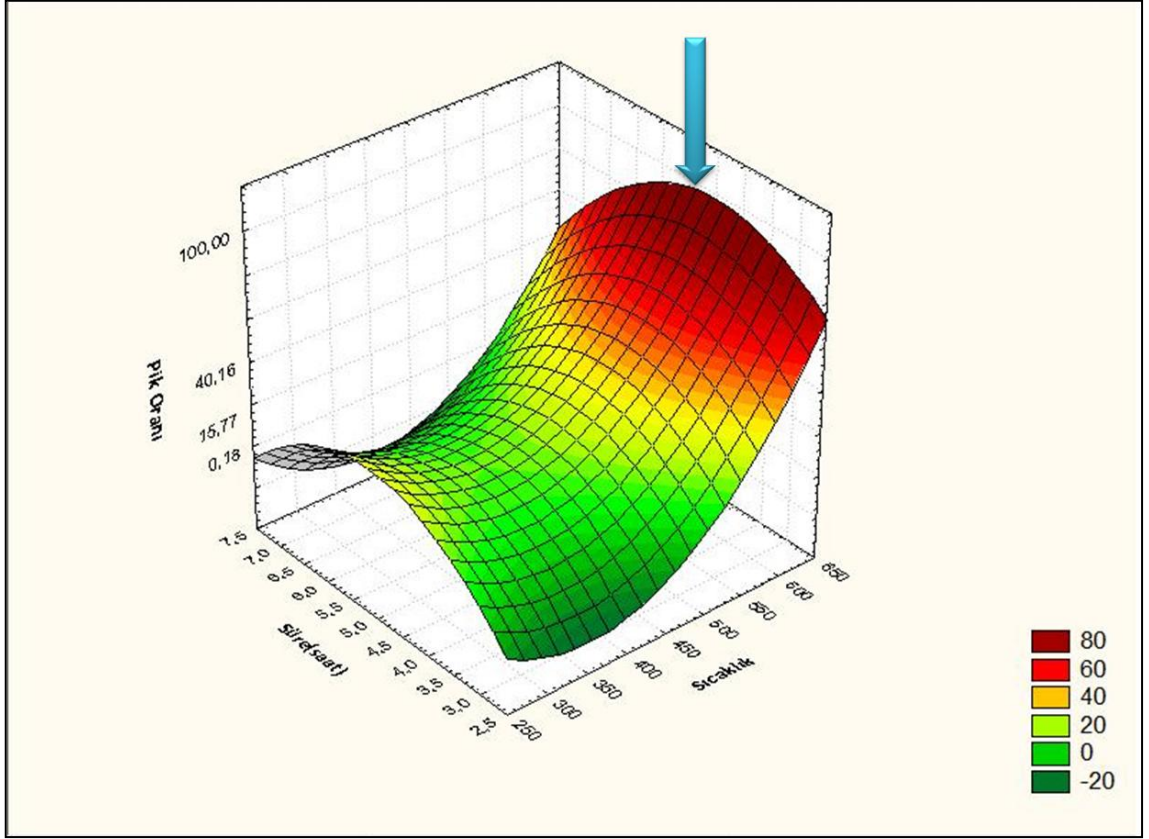


(d)

Şekil 8. 27 PGKH yönteminin en iyi ürününün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 1000

8.5.4 Pelet granül katı hal reaksiyon parametrelerinin dönüşüm oranına etkisi

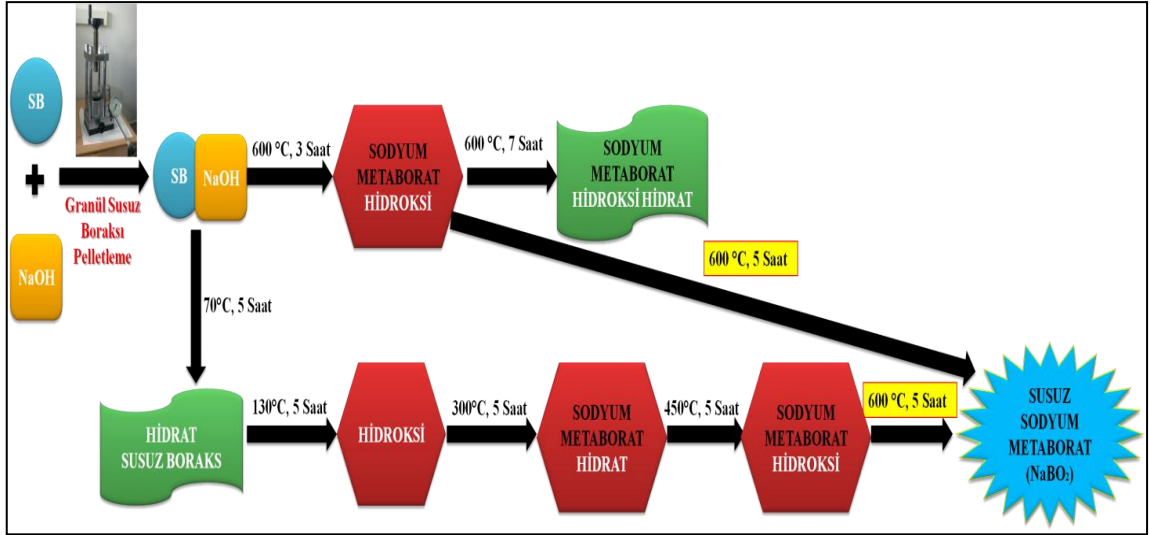
PGKH sentez yöntemi sonucu sentezlenen ürünlere ait XRD analiz sonuçları temel alınarak, susuz NaBO_2 ve hidratlı ikincil ürünü temsil eden karakteristik piklerin şiddetleri oranı susuz NaBO_2 'nin dönüşüm oranının fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Statistica istatistik programı kullanılarak reaksiyon dönüşüm oranının reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı değişimini gösteren üç boyutlu yüzey grafiği (3-D) oluşturulmuştur.



Şekil 8. 28 PGKH yöntemi için sıcaklık ve süreye bağlı pik oranının 3-D grafiği

Şekil 8.28’de verilmekte olan pik şiddeti oranının, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimini gösteren 3-D grafiği incelendiğinde; 300°C sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça dönüşüm oranının arttığı, 450°C ve 600°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen katı hal reaksiyonların süresi 5 saati aştığında ise NaBO_2 ’ye dönüşüm oranının artmaya devam ettiği görülmektedir. 450°C’nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen katı hal reaksiyonlarında NaBO_2 dönüşümüne sıcaklığın pozitif etkisi tespit edilmiştir. Ancak süre için 5 saat ideal olurken daha kısa veya daha uzun sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için negatif etki söz konusudur. 3-D grafiği incelendiğinde, pelet granül katı hal reaksiyon yöntem için, optimum reaksiyon parametreleri granül katı hal ile örtüşmektedir. Ancak yine de GKH kadar yüksek bir dönüşüm yüzdesi dağılımına sahip değildir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen PGKH yöntem denemeleri sonucunda, Şekil 8.29’de verilmekte olan PGKH yöntem üretim mekanizması blok diyagramı oluşturulmuştur.

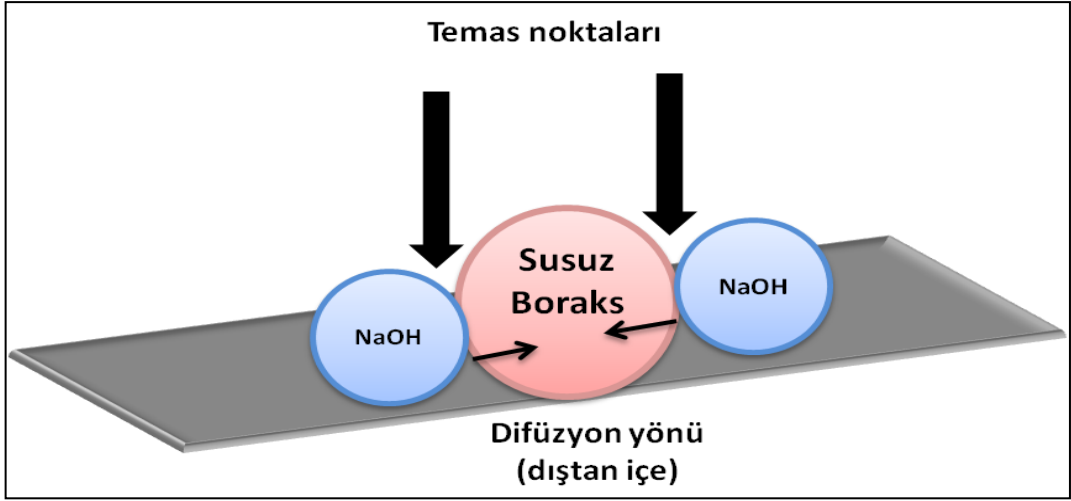


Şekil 8. 29 Pelet-granül yöntem üretim mekanizması

Sonuç olarak, 70°C ve 130°C sıcaklıklarda NaBO_2 'ye dönüşüm olmamaktadır. Bu sıcaklıklarda susuz boraksın hidroksi ve hidrat fazlarına dönüşümü gerçekleşmektedir. NaBO_2 'ye ilk dönüşümün başlaması için gereken minimum sıcaklık ve süre 300°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir. 300°C ve 5 saatte sodyum metaborat hidrat yan fazıyla birlikte bulunurken 450°C ve 5 saatte ise hidroksi yan fazıyla beraber bulunmaktadır. 600°C ve 5 saatte ise hidroksi fazının tamamen saf susuz NaBO_2 'ye dönüştüğü görülmektedir. Ancak reaksiyon süresi 5 saati aştığında NaBO_2 yapısının bozunduğu ve hidroksi hidrat fazlarının tekrar oluştuğu tespit edilmiştir. GKH yönteminde olduğu gibi susuz NaBO_2 üretimin gerçekleştirilebildiği bu yöntem düşük dönüşüm yüzdesi sebebiyle tercih edilmemiştir.

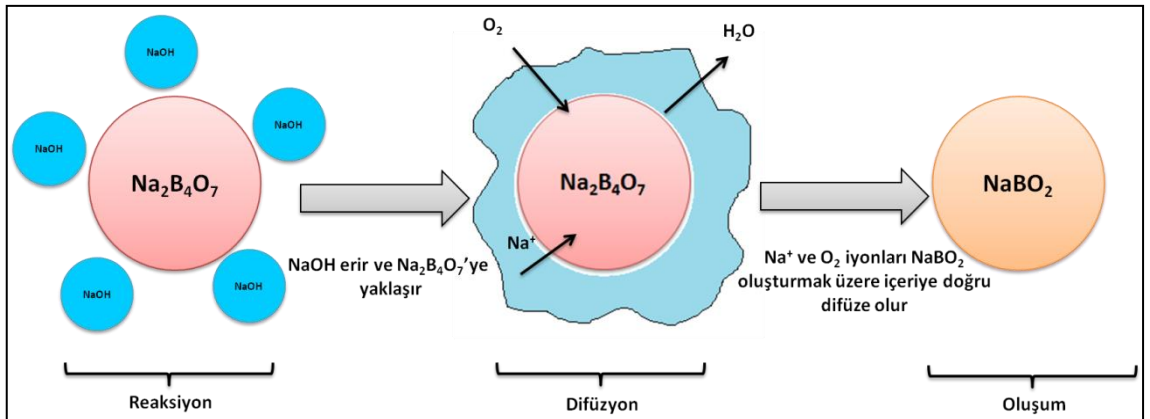
8.6 Susuz NaBO_2 'nin Katı Hal Üretim Reaksiyon Mekanizması

NaBO_2 'nin katı hal reaksiyonu mekanizmasında, Şekil 8.30'da görüldüğü gibi susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve NaOH moleküllerinin birbiriyle karışması yani temas yüzeyi katı hal reaksiyonlarının ilk basamağıysa, karışan bu moleküllerin difüzyonu da ikinci basamağı oluşturmaktadır. Temas noktalarından Na^+ ve O_2 iyonları dıştan içe doğru difüze olmaktadır. Sonuç olarak karıştırılarak elde edilen reaksiyon karışımının difüzyon hızının yığın haldeki karışımın difüzyon hızından büyük olduğu görülür. Burada kimyasal difüzyon hızını sınırlayan oluşan NaBO_2 katmanıdır [59].



Şekil 8. 30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve NaOH moleküllerinin difüzyonunun şematik gösterimi

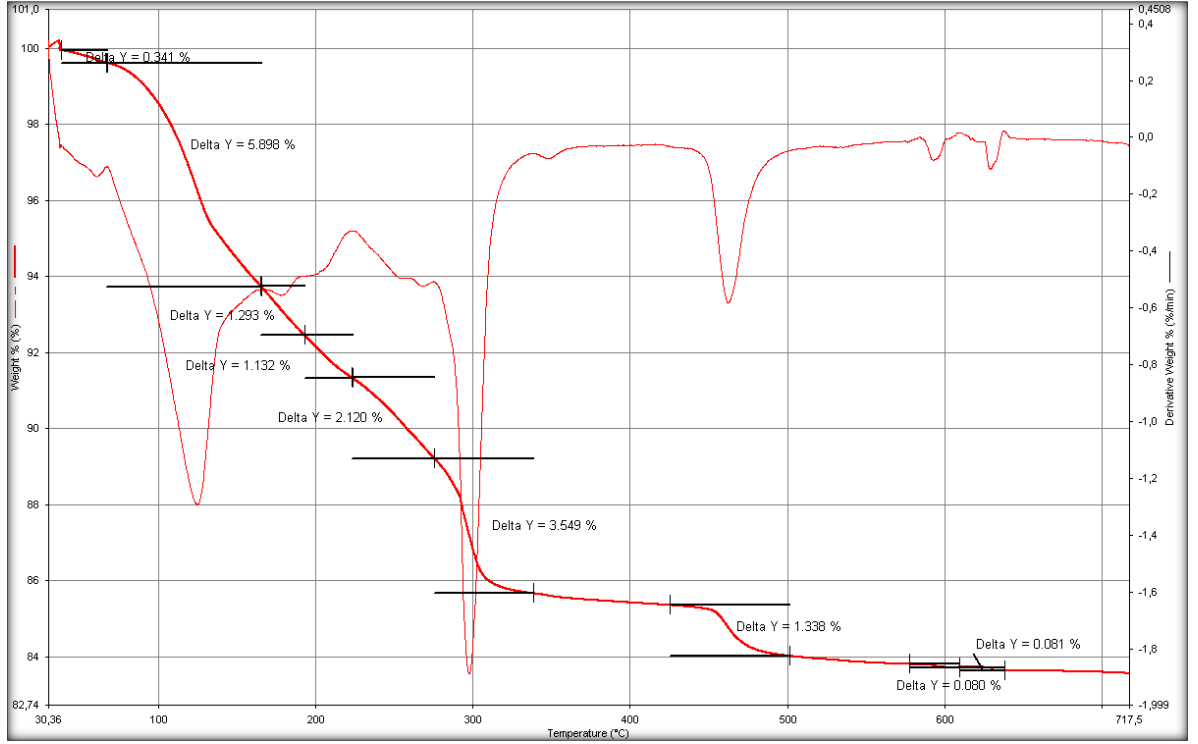
Hazırlanan bu karışımda reaksiyonun başlayabilmesi için temas yüzeyi ne kadar önemliyse sıcaklığın da o kadar önemli olduğu görülmüştür. Stokiyometrik oranlarda karıştırılarak elde edilen reaksiyon karışımı reaksiyon kabına alındığı zaman NaOH 'ın havayla temas etmesiyle eriyerek susuz boraks içine difüze olduğu gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklıkta bir artış olmadan herhangi bir dönüşüm ve NaBO_2 oluşumu söz konusu değildir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte susuz boraks ve NaOH molekülleri reaksiyona girerek öncelikle yüzeyde kabuk halinde NaBO_2 oluşumu gözlemlenirken beraberinde H_2O ve OH^- çıkışları da olmaktadır. İlerleyen reaksiyon süresiyle beraber NaOH susuz boraks içine doğru difüze olarak NaBO_2 tabakasının kalınlığı arttırır. Reaksiyonun tamamlanması için yeterli süre geçtikten sonra difüzyon tamamlanarak NaBO_2 kararlı katı malzemesi elde edilmiş olur. Şekil 8.31'de NaBO_2 'nin reaksiyon modeli şematik olarak gösterilmektedir [60].



Şekil 8. 31 NaBO_2 'nin katı hal reaksiyon modeli

8.7 NaBO₂ üretim reaksiyonunun kinetik parametrelerinin belirlenmesi

Na₂B₄O₇ ve NaOH karışımının 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen Şekil 8.32'deki TG/DTG verileri kullanılarak NaBO₂ üretim reaksiyonunun kinetik parametreleri Arrhenius tipi kinetik modeli uygulanarak hesaplanmıştır. İzotermal olmayan reaksiyonun kinetik analizi aşağıda yer alan genel eşitlik temel alınarak yapılabilir.



Şekil 8. 32 Na₂B₄O₇ ve NaOH karışımının 10°C/dk ısıtma hızındaki TG/DTG eğrisi

$$\frac{dW}{dt} = k \cdot W^n \quad (8.1)$$

$$k = A_r \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8.2)$$

Birinci dereceden reaksiyona kinetiğine göre “n=1” olarak alınırsa;

$$\frac{dW}{dt} = A_r \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot W \quad (8.3)$$

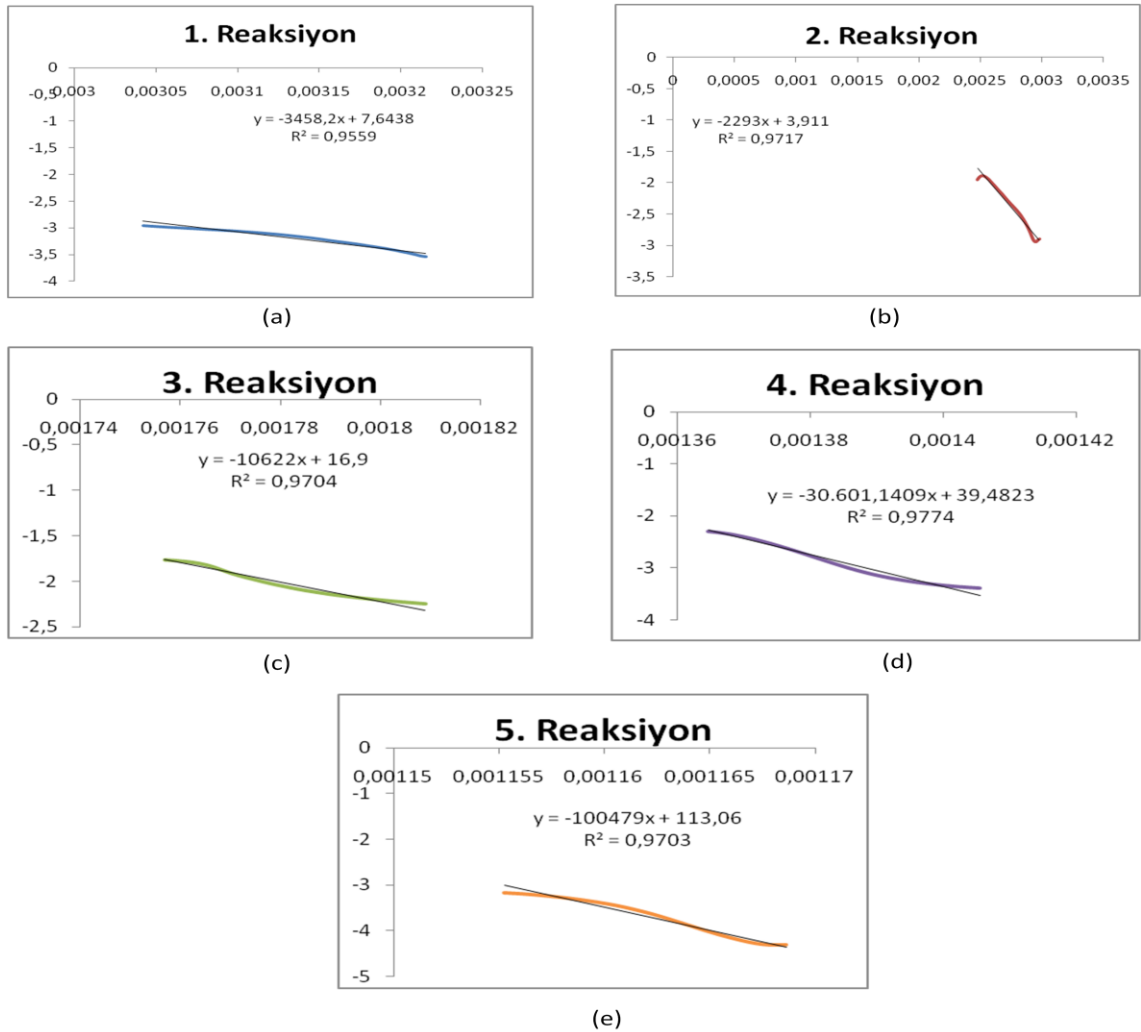
Eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınırsa;

$$\log \left[\left(\frac{dW}{dt} \right) \left(\frac{1}{W} \right) \right] = \log A_r - \frac{E}{2.303RT} \quad (8.4)$$

" $\frac{dW}{dt}$ " değeri birimi $\%dk^{-1}$ cinsinden reaksiyona giren maddenin kütleindeki değişimin hızı, " A_r " değeri birimi $1 dk^{-1}$ cinsinden Arrhenius sabiti veya frekans faktörü, " E " değeri birimi $kJmol^{-1}$ cinsinden aktivasyon enerjisi, " T " değeri birimi K cinsinden sıcaklık, " n " değeri reaksiyon derecesi ve " R " değeri $8.314 mol^{-1}K^{-1}$ olarak gaz sabitidir.

Şekil 8.33'te gösterilen Arrhenius kinetik modeline göre, $\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\log \left[\left(\frac{dW}{dt} \right) \left(\frac{1}{W} \right) \right]$ grafikleri çizilirse elde edilen doğrunun eğimi $\frac{E}{2.303R}$ değerini verir. Eğim değerinden aktivasyon enerjisi hesabı yapılabilir. Arrhenius sabiti (A_r) de kesim noktasından hesaplanabilir.

Birinci dereceden reaksiyona göre $NaBO_2$ üretimi için beş adımda gerçekleşen reaksiyonların sıcaklık aralığı, reaksiyon denklemleri ve regresyon faktörü olarak bilinen R^2 değerleri Çizelge 8.13'de verilmektedir.



Şekil 8. 33 Arrhenius kinetik modeline göre, $1/T$ 'ye karşı $\log [(dW/dt)(1/w)]$ grafiği

Çizelge 8. 13 NaBO₂ üretim reaksiyonu ve kinetik parametreleri

Reaksiyon	Sıcaklık aralığı (°C)	Reaksiyon denklemi	Regresyon faktörü (R ²)	E (kJmol ⁻¹)	A _r (1 dk ⁻¹)
1	38.01-62.71	$y = -3458,2x + 7,6438$	R ² = 0,9559	66.21	4.4x10 ⁷
2	62.71-156.08	$y = -2293x + 3,911$	R ² = 0,9717	43.90	8.15x10 ³
3	275.55-338.65	$y = -10622x + 16,9$	R ² = 0,9704	203.38	7.94x10 ¹⁶
4	425.16-501.54	$y = -30601x + 39,482$	R ² = 0,9774	585.92	3.03x10 ³⁹
5	582.71-603-88	$y = -100479x + 113,06$	R ² = 0,9703	1923.88	-

NaBO₂ üretim reaksiyonu için kinetik parametrelerini hesapladıktan sonra reaksiyon hızına geçiş yapabilmek mümkündür. Çizelge 8.14'te birinci dereceden reaksiyonlara ait hız ifadeleri yer almaktadır. 5. reaksiyonun hız sabiti Arrhenius kinetik modeline uymadığından dolayı hız ifadesi oluşturulamamıştır.

Çizelge 8. 14 NaBO₂ üretim reaksiyonunun hız ifadeleri

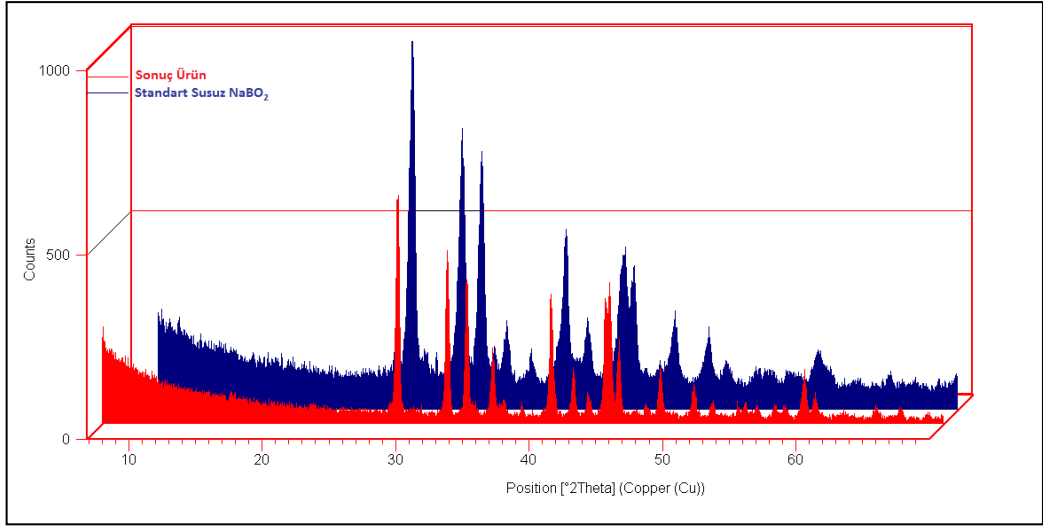
Reaksiyon	Hız ifadesi
1	$r_1 = 4.4x10^7 x e^{-66.21/RT}$
2	$r_2 = 8.15x10^3 x e^{-43.90/RT}$
3	$r_3 = 7.94x10^{16} x e^{-203.38/RT}$
4	$r_4 = 3.03x10^{39} x e^{-585.92/RT}$

8.8 Sonuç Ürün

Belirlemiş olduğumuz optimum reaksiyon koşullarında üretilen sonuç ürününün kristal faz özellikleri, kimyasal bağ yapısı, mikro yapısı referans olarak kullanılan % 99 saflıktaki ticari susuz NaBO₂ ile karşılaştırılmıştır.

8.8.1 Standart NaBO₂ ile karşılaştırmalı XRD grafiği

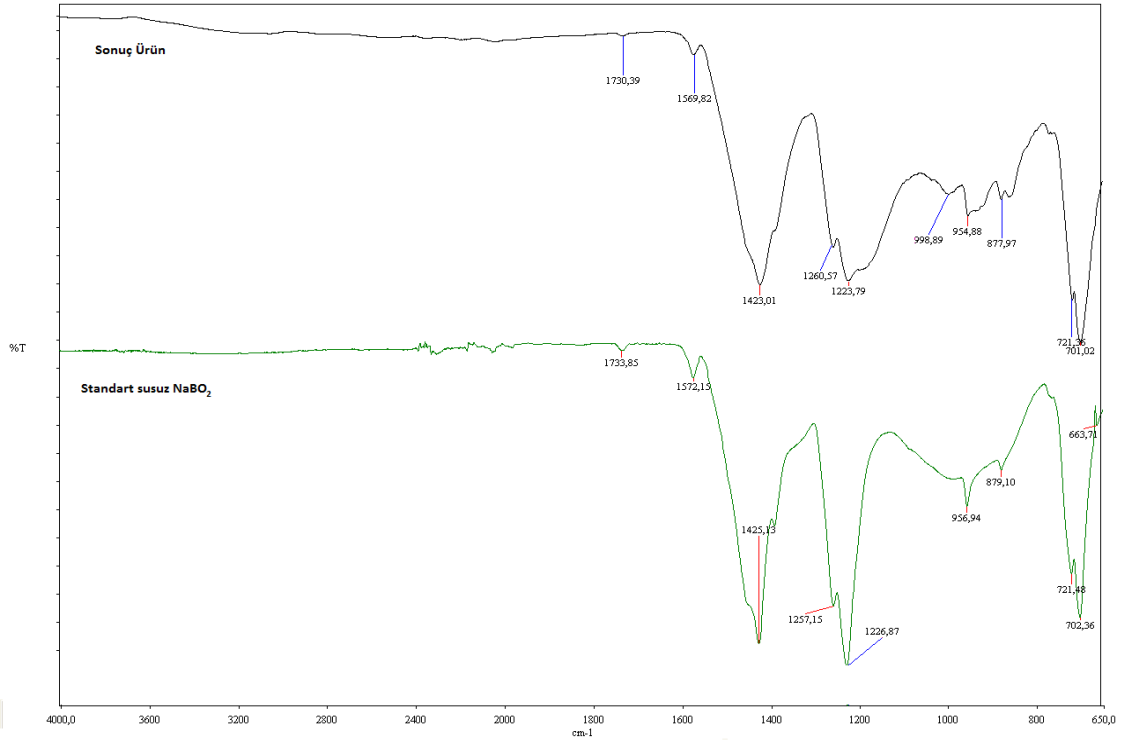
Şekil 8.34'te verilen XRD grafiğine göre sentezi gerçekleştirdiğimiz ürün ile ticari olarak piyasada satışta olan standart susuz NaBO₂'nin karakteristik piklerinin birbiriyle örtüştüğü ve kristal faz parametrelerinin uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 8. 34 Standart susuz NaBO₂ ile sonuç ürünün karşılaştırmalı XRD grafiği

8.8.2 Standart NaBO₂ ile karşılaştırmalı FT-IR grafiği

Şekil 8.35’de verilen FT-IR spektrumuna göre sonuç ürünün ve standart susuz NaBO₂’nin bant aralıklarının birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

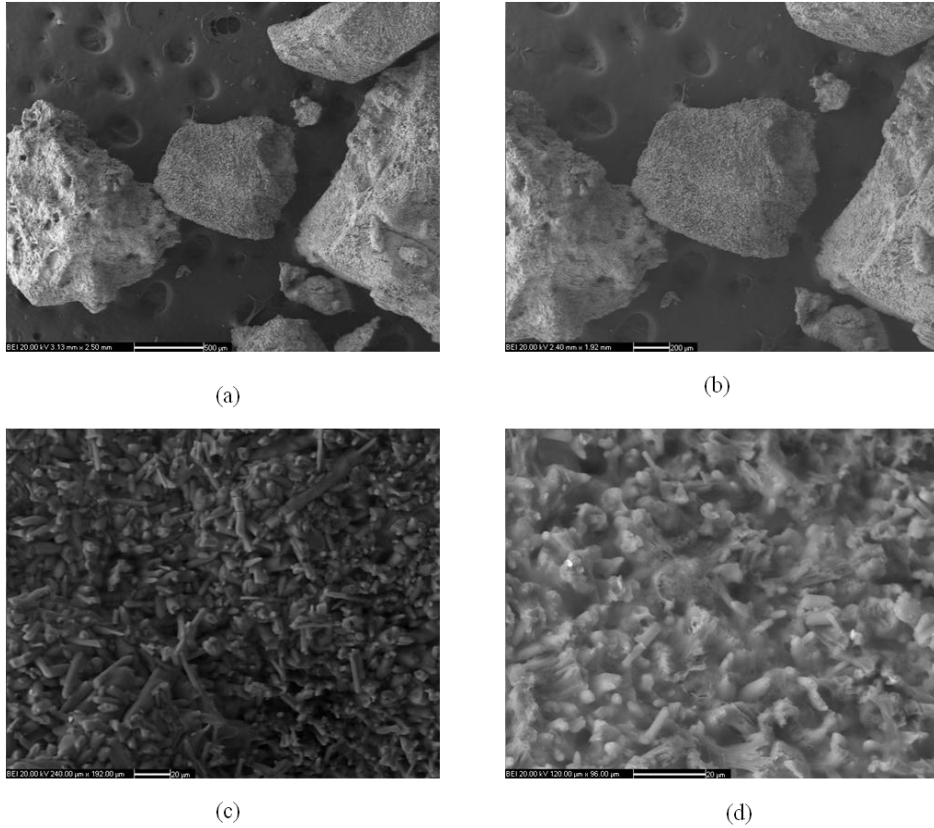


Şekil 8. 35 Standart susuz NaBO₂ ile sonuç ürünün karşılaştırmalı FT-IR grafiği

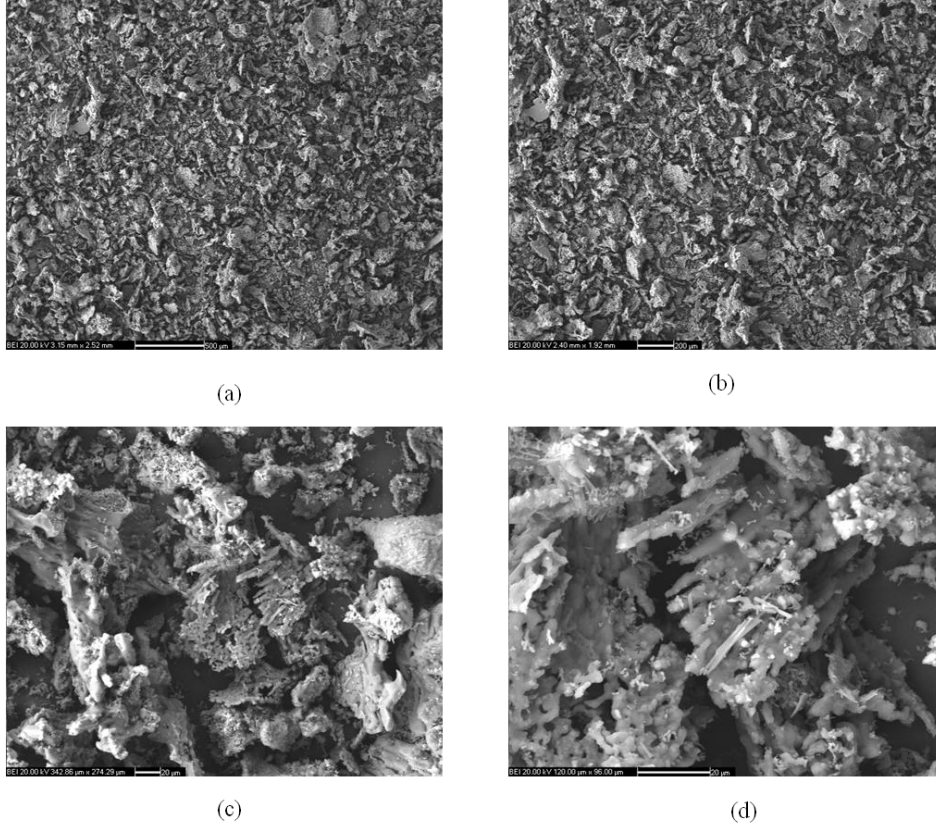
8.8.3 Mikro yapı karakterizasyonu (SEM)

Sonuç ürüne ve standart NaBO_2 'ye ait 38, 50, 350 ve 1000 kat büyütme oranlarındaki görüntüler sırasıyla Şekil 8.36 ve Şekil 8.37'de verilmiştir. Şekil 8.36'daki SEM görüntülerinden hesaplandığında, parçacık boyutları maksimum 894.25 μm , minimum 451.19 μm ve ortalama 630.56 μm değerlerinde olduğu görülmüştür.

Hidrotermal yöntem ile üretimi gerçekleştirilmiş standart NaBO_2 'nin SEM görüntüleri incelendiğinde ise partikül boyutunun sonuç ürüne göre daha küçük olduğu görülmüştür. Böylece NaBO_2 'nin üretiminde kullanılan katı hal reaksiyonunun partikül boyutunu etkilediği sonucuna varılmıştır. Şekil 8.37'deki SEM görüntülerinden partikül boyutu hesaplandığında, maksimum 109.13 μm , minimum 16.74 μm ve ortalama 54.60 μm değerlerinde bulunmuştur. Sonuç olarak, en homojen parçacık boyutuna sahip olan sonuç ürün elde edilmiştir.



Şekil 8. 36 Sonuç ürünün SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 1000



Şekil 8. 37 Standart NaBO₂'nin SEM görüntüleri: (a) X 38, (b) X 50, (c) X 350, (d) X 1000

8.8.4 Sonuç ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Granül katı hal yöntemiyle hazırladığımız reaksiyon karışımıyla 600 °C ve 4.5 saatte üretimini gerçekleştirdiğimiz susuz NaBO₂'nin eser madde miktarı tayini ICP-OES cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz sonucunda temel bileşenler olan B, Na ve O₂ dışında eser miktarda Fe, Ca, As, Si, S gibi elementlere de rastlanmıştır. Bu elementlerin miktarı Çizelge 8.15'de verilmiştir.

Susuz NaBO₂'nin yığın yoğunluğu tayini Türk Standardı Enstitüsü'nün (TSE) hazırlamış olduğu "Sanayide Kullanılan Sodyum Perboratların Yığın Yoğunluğu Tayini (TS 2573)" standardına göre yapılmıştır (EK-C).

Üç paralel halinde gerçekleştirilen deneysel ölçümler sonucunda TS 2573 numaralı standartta yer alan formüle göre yığın yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Sonuç ürüne ait yığın yoğunluğu değeri 1.0249 g/ml olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 15 ICP-OES analiz sonuçları

Eser elementler	
S	745.43 ppm
Ca	140.85 ppm
Fe	15.425 ppm
Si	> 0.5 ppm
As	> 0.02 ppm

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bor ürünlerine olan talep, gerek geleneksel pazarda, gerekse bor teknolojisinin gelişmesiyle gelişen bor pazarında giderek artmaktadır. Borun konsantre mineral olarak tüketildiği sektörler olmasına rağmen asıl kullanım alanını bor kimyasalları oluşturmaktadır. Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze doğru bakıldığında, cam sektörü en fazla miktarda bor tüketen sektör olma özelliğini korumaktadır. Türkiye’de bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, bor oksit, kalsine tinkal, susuz boraks ve öğütülmüş kolemanit) üreterek iç ve dış piyasalara sunulmaktadır. Ülkemiz katma değeri yüksek olan bor kimyasallarının üretimini ve satışını arttırıp, konsantre bor satışlarını düşürmeyi temel politika olarak benimsemiştir. Buna rağmen sodyum metaborat (NaBO_2) gibi katma değer açısından son derece önemli bir bor bileşiğinin üretimi henüz yapılmamaktadır.

Bu tez çalışmasında, tek kademedede, daha kolay ve ekonomik uygulama şartlarına sahip olan katı hal reaksiyon mekanizması geliştirilerek susuz sodyum metaborat üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretim mekanizmasının aydınlatılabilmesi amacıyla farklı sıcaklık ve sürelerde, farklı hammadde hazırlama metodları kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Toz katı hal (TKH) yöntemiyle hazırlanan reaksiyon karışımıyla 300°C, 450°C ve 600°C sıcaklıklarda 3 saat, 5 saat ve 7 saatlik sürelerde katı hal sentez yöntemi kullanılarak sodyum metaborat üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sonuçlarının karakterizasyonu yapılarak tüm sıcaklık ve sürelerdeki üretim sonuçları incelenmiştir. Elde edilen NaBO₂ dönüşüm veriminin sıcaklığa ve süreye bağlı olarak değişimini gösteren üç boyutlu grafiği “statistica” adlı istatistiksel programı kullanılarak oluşturulmuştur. Bunun sonucunda, TKH yöntemi için optimum reaksiyon parametreleri 600 °C ve 5 saat olarak belirlenmiştir. Ancak bu yöntem kullanılarak saf susuz NaBO₂ elde etmek mümkün olmamıştır. susuz NaBO₂'nin yanında hidrat ikincil fazlara da rastlanmıştır.
2. Granül katı hal (GKH) yöntemiyle hazırlanan reaksiyon karışımı 300°C, 450°C ve 600°C sıcaklıklarda 3 saat, 5 saat ve 7 saatlik sürelerde katı hal sentez yöntemiyle sodyum metaborat üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sonuçlarının karakterizasyonu yapılarak tüm sıcaklık ve sürelerdeki üretim sonuçları incelenmiştir. Elde edilen NaBO₂ dönüşüm veriminin sıcaklığa ve süreye bağlı olarak değişimini gösteren üç boyutlu grafiği “statistica” adlı istatistiksel programı kullanılarak oluşturulmuştur. Bunun sonucunda, GKH yöntemi için optimum reaksiyon koşulları 600°C ve 4.5 saat olarak belirlenerek % 100 dönüşüm verimi için sonuç ürün üretim parametreleri belirlenmiştir. Yani GKH yönteminin sonuç ürün üretimi için seçilmesine karar verilmiştir.
3. Pelet-Toz katı hal (PTKH) yöntemiyle hazırlanan reaksiyon karışımı 300°C, 450°C ve 600°C sıcaklıklarda 3 saat, 5 saat ve 7 saatlik sürelerde katı hal sentez yöntemiyle susuz NaBO₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sonuçlarının karakterizasyonu yapılarak tüm sıcaklık ve sürelerdeki üretim sonuçları incelenmiştir. Elde edilen NaBO₂ dönüşüm veriminin sıcaklığa ve süreye bağlı olarak değişimini gösteren üç boyutlu grafiği “statistica” adlı istatistiksel programı kullanılarak oluşturulmuştur. Ancak PTKH yönteminde TKH ve/veya GKH yöntemlerinde olduğu gibi bir dönüşüm seyri gözlemlenememiştir. PTKH yöntemi için optimum reaksiyon koşulları aralığından bahsetmek mümkündür. Buna göre 600-650°C ve 4-4.5 saat aralığında bu yöntem için en iyi üretim sonuçları elde edilebilmiştir. Ancak yine de saf susuz NaBO₂ üretilenmiş hidrat

fazlarına rastlanmıştır. Bunun sebebi olarak ise peletleme tekniğiyle partiküllerin birbiriyle teması kolaylaştırılmasına rağmen hareketlerinin engellenmesiyle homojenliğin sağlanamaması gösterilebilir. Ayrıca peletleme yöntemi kullanılırken NaOH'ın havayla teması sonucu bozunması dönüşüm verimini olumsuz etkilenmiştir. Tüm bu sebeplerden ötürü dönüşüm veriminde de düşüş gözlemlenmiştir.

4. Pelet-granül katı hal (PGKH) yöntemiyle hazırlanan reaksiyon karışımı 300°C, 450°C ve 600°C sıcaklıklarda 3 saat, 5 saat ve 7 saatlik sürelerde katı hal sentez yöntemiyle sodyum metaborat üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sonuçlarının karakterizasyonu yapılarak tüm sıcaklık ve sürelerdeki üretim sonuçları incelenmiştir. Elde edilen NaBO₂ dönüşüm veriminin sıcaklığa ve süreye bağlı olarak değişimini gösteren üç boyutlu grafiği "statistica" adlı istatistiksel programı kullanılarak oluşturulmuştur. PGKH yöntemiyle de GKH yönteminde olduğu gibi susuz NaBO₂ üretimi gerçekleştirilmiş olmasına rağmen peletleme tekniğinin olumsuzlukları bu yöntemde de devam etmektedir. Optimum reaksiyon koşulları 600°C ve 5 saat olarak belirlenmiş olup dönüşüm yüzdesi GKH yöntemine göre daha düşük olarak hesaplanmıştır. Ancak dönüşüm yüzdeleri PTKH yöntemine nazaran daha yüksektir. Bunun sonucunda da toz hale getirilen susuz boraks yerine granül haldeki susuz boraksın kullanımının daha uygun olduğu bir kez daha ispatlanmıştır.
5. NaBO₂ üretim reaksiyonlarının kinetik parametreleri, Arrhenius kinetik modeline göre 1. dereceden reaksiyon kabulü yapılarak non-izotermal koşullarda hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda beş adımda gerçekleşen NaBO₂ üretiminin dört reaksiyonunun bu modele uyduğu sonucuna varılarak aktivasyon enerjileri (E_a) ve reaksiyon hız sabitleri (k_0) hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri sırasıyla her bir reaksiyon için, 66.21 kJ/mol, 43.90 kJ/mol, 203.38 kJ/mol, 585.92 kJ/mol ve 1923.88 kJ/mol olarak bulunmuştur. Reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla, $4.4 \times 10^7 \text{ dk}^{-1}$, $8.15 \times 10^3 \text{ dk}^{-1}$, $7.94 \times 10^{16} \text{ dk}^{-1}$, $3.03 \times 10^{39} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Beşinci reaksiyon ise bu modele uygun olmadığından dolayı hız sabiti hesaplanamamıştır.

6. Elde edilen XRD ve FT-IR analizleri ticari olarak piyasada bulunan referans ürün olarak adlandırılan NaBO₂ ile karşılaştırması yapıldığında sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmüştür.
7. SEM görüntüsü çekilen sonuç ürünün maksimum 894.25 µm, minimum 451.19 µm ve ortalama 650.56 µm partikül boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir.
8. ICP tekniği kullanılarak sonuç ürün içerisinde bulunan eser miktardaki elementlerin tayini yapılarak sonuç ürünün içeriği tam olarak aydınlatılmıştır. 743.45 ppm S, 140.85 ppm Ca, 15.425 ppm Fe, > 0.5 ppm Si, > 0.02 ppm As bulunmuştur.
9. Ticarileşme hazır ürün olarak değerlendirilen sonuç ürünün yığın yoğunluğu TS 2573 numaralı standarda göre hesaplanarak 1.0249 g/ml olarak bulunmuştur.

NaBO₂'ın üretimindeki genel eğilim ise çözelti ortamında bir karıştırıcı yardımıyla homojenliğin sağlandığı uygun sıcaklığa getirilmiş bir reaktörde hidrotermal yöntemle sentezlenmesidir. Bu yöntem hızlı ve düşük sıcaklıklarda olmasına rağmen bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlardan en önemlisi çözelti ortamında doymuş olarak elde edilen ürünün kristal hale getirilmesi için soğutulup filtre edilmesi ve daha sonra kalsinasyon işlemine tabi tutularak susuz hale getirilmesi gerekmektedir. İlk etapta kolay ve çabuk görünen hidrotermal yöntem zorunlu kıldığı son işlemler yüzünden zahmetli ve maliyetli bir hale gelmektedir. Grubumuz, sodyum metaboratın üretimine yönelik hidrotermal ve ultrasonik yöntemlerin yanı sıra katı hal yönteminin de kullanımına başlamıştır.

Tüm bu sonuçlar doğrultusunda ticarileşmeye hazır ve pilot tesis uygulamaları için susuz NaBO₂'nin tek kademeli sentezi için reaksiyon karışımının granül katı hal yöntemiyle hazırlanması, 600°C sıcaklıkta ve 4.5 saatlik reaksiyon süresinde % 100 dönüşüm ile sentezlenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Üncü, Ü.R., Yerlikayalar, C., “Küreselleşme Sürecinde, Küresel Baronların Göz Diktiği Ulusal Maden Varlığımız”, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 2004, 3.
- [2] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Mineralleri, www.etiholding.gov.tr, 11 Nisan 2011.
- [3] Forum Bilginin Adresi, <http://www.bilgininadresi.net>, 12 Nisan 2011.
- [4] Douglas, A. K., (1999). “Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4:155-162.
- [5] Yılmaz, M. S., Kantürk, A. ve Pişkin, S. “Ultrasonik Koşullar Altında Sodyum Metaborat (NaBO₂) Üretimi”, 7th Industrial Minerals Symposium and Exhibition, 25-27 February 2009, Kuşadası, İzmir, Türkiye.
- [6] Kantürk, A., Sarı M., Pişkin S., (2008). “Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of NaB(OH₄).2H₂O”, Korean Journal Chemical Engineering, 25 (6): 1331-1337.
- [7] Yılmaz, O., AY, E., (2003). Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemiyle Lityum ve Borca Zengin Boratlı ve Borofosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Lisans Bitirme Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir.
- [8] Kalın, M. B., (2008). Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [9] E. S. Grew, L. M. Anovitz, (1996). Reviews in Mineralogy, Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Vol.33, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- [10] DPT, (2000). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, (2001-2005) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Ankara.
- [11] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Bor Hakkında, <http://www.boren.gov.tr>, 11 Nisan 2011.
- [12] Pişkin, S., (1983). Hidrat Bor Minerallerinin Termik Özellikleri, Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.

- [13] Helvacı, C., "Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası", 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- [14] Blogcu Bor Madeni, <http://bormadeni.blogcu.com>, 12 Nisan 2011.
- [15] Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003), "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları", BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5:59-72.
- [16] Dotsenko, V.P., vd., (2009). "Position of the optical absorption edge of alkaline earth borates", Optical Materials, 31:1428-1433.
- [17] Depci, T., Özbayoğlu, G., Yılmaz, A., (2008). "The thermoluminescent properties of lithium triborate (LiB_3O_5) activated by aluminium", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 266:755-762.
- [18] Özdemir Z., Özbayoğlu, G., "Katı-hal reaksiyon yöntemiyle lityum triborat (LiB_3O_5) sentezi", II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, Türkiye.
- [19] Wikipedia, Lithium Triborate, http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_triborate, 15 Mart 2011.
- [20] Redoptronics, Crystals, LBO Crystals, Lithium Triborate <http://www.redoptronics.com/LBOcrystal.html>, 15 Nisan 2011.
- [21] Thamizharasan, K., vd., (2000). "Growth, thermal and microhardness studies of single crystals of potassium penta borate (KB_5)", Journal of Crystal Growth, 218:323-326.
- [22] Borax, Potassium Tetraborate, Material Safety Data Sheet, http://www.borax.com/pdfs/dist/MSDS_Potassium_Tetraborate.pdf, 29 Nisan 2011.
- [23] Kawashima M., vd., (2009). "Elastic Properties of Potassium Borate Glass in a Wide Composition Range Studied by Brillouin Scattering", Japanese Journal of Applied Physics, 48: 07GA03.
- [24] Garret, E. D.; (1998). "Borates, Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use", Academic Press, USA.
- [25] Obut, A. ve Girgin İ., "Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması", II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, Türkiye.
- [26] Baysal O., (1972). "Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının mineralojik ve jenetik incelenmesi" (baskıda).
- [27] Chen, X., vd., (2008). "Synthesis and crystal structure of a new calcium borate, $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ ", Journal of Alloys and Compounds, 464: 332-336.
- [28] Xu, X.W., vd., (2002). "Growth and optical properties of a new nonlienar optical lanthanum calcium borate crystal", Journal of Crystal Growth, 237-239: 649-653.
- [29] United States Environmental Protection Agency, EPA-738-F-93-019, December 1993, <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/0632fact.pdf>, 30 Nisan 2011.
- [30] Wikipedia, The Free Encyclopedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Barium_borate, 30 Nisan 2011.

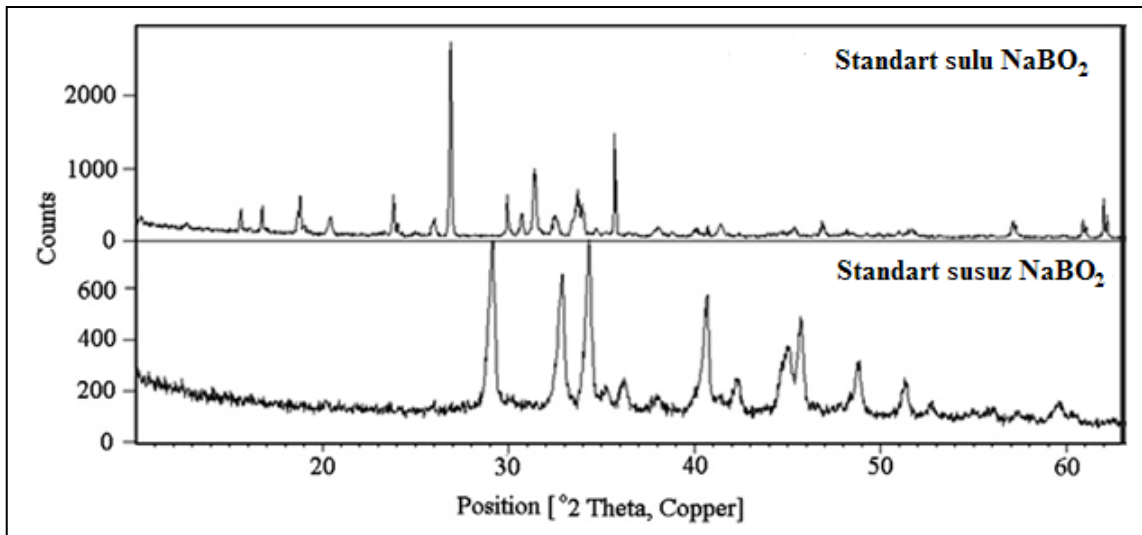
- [31] U.S Geological Sruvey, <http://www.usgs.gov/>, 30 Nisan 2011.
- [32] BBO crystals, February 24 2011, <http://bbocrystals.com/beta-barium-borate-crystals/>, 30 Nisan 2011.
- [33] Ting, C., vd., (2009). "Preparation and characterization of nano-zinc borate by a new method", Journal of Materials Processing Technology, 209: 4076-4079.
- [34] Ayar, B., (2007). Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [35] Alp, B., (2006). $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve ZnCl_2 Kullanılarak Yeni Çinko Borat Bileşikleri Eldesi Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [36] Kimya Mühendisliği, <http://www.kimmuh.com/>, 30 Nisan 2011.
- [37] Wilkie, C. A. ve Morgan, A. B., (2010). Fire Retardancy of Polymeric Materials, Secon Edition, CRC Press, New York.
- [38] Baysal, O., "Sarıkaya (Kırka) Borat Yataklarında Yeni Bir Stronsiyum Borat Minerali Tunelit", Hacettepe Üniversitesi, Yer Bilimleri Enstitüsü.
- [39] The Fine Mineral SEarch Engine, <http://www.minfind.com/mineral-51331.html>, 30 Nisan 2011.
- [40] Tang, Z., Chen, X. Ve Li, M., (2008). "Synthesis and crystal structure of a new strontium borate, $\text{Sr}_2\text{B}_{16}\text{O}_{26}$ ", Solid State Sciences, 10: 894-900.
- [41] Yılmaz A., (2005). Magnezyum ve Bakır Boratların Sentezi ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] Sünger, M. ve Tektaş, E., <http://mam.iyte.edu.tr/mansiyon3.pdf>, 30 Nisan 2011.
- [43] Mineral Zone, World Mineral Exchange, Borax and related borates, <http://www.mineralszone.com/minerals/borax.html>, 3 Mayıs 2011.
- [44] Durak, D., (2007). Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [45] Sodium metaborate, <http://www.chemblink.com/products/7775-19-1.htm>, 5 Mayıs 2011.
- [46] Sodium metaborate dihidrat and tetrahidrat, <http://www.borax.com>, 5 Mayıs 2011.
- [47] Bor ve bor ürünlerinin üretimi, kullanım alanları, <http://www.kimyamuhendisi.com>, 5 Mayıs 2011.
- [48] Bayça, S. U.¹, Köseoğlu, K.², Batar, T.³, "Bor mineral ve bileşiklerinin endüstride başlıca kullanım alanları", (1) Celal Bayar Üniversitesi, (2) Ege Üniversitesi, (3) Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [49] Wisegeek, <http://www.wisegeek.com/what-is-a-solid-state-reaction.htm>, 5 Mayıs 2011.

- [50] Ropp, R. C., (2003). Solid State Chemistry, Elsevier Science B. V., Amsterdam.
- [51] Gellings, P. J., Bouwmeester, H. J. M., (1997). The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, USA.
- [52] <http://chemistry.hull.ac.uk/lectures/mgf/Solid%20state%20reactions.pdf>, 30 Aralık 2010.
- [53] Smart, L. E., Moore, E. A., (2005). Solid State Chemistry, Taylor&Francis Group, LLC.
- [54] House J. E., (2008). Inorganic Chemistry, Elsevier Inc., USA.
- [55] Chen, P., Xiong, Z., vd., (2006). "Mechanistic Investigations on the Heterogeneous Solid-State Reaction of Magnesium Amides and Lithium Hydrides", J. Phys. Chem., 110: 14221-14225.
- [56] Figen K., A. ve Pişkin S., (2010). "Solid-State of Sodium Metaborate for Hydrogen Storage Application", International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.), Vol.2, N. 1.
- [57] Figen K., A. ve Pişkin S., (2010). "Parametric investigation on anhydrous metaborate (NaBO₂) synthesis from concentrated tincl", Advanced Powder Technology, 21 (5): 513.520.
- [58] Merck Chemicals International, <http://www.merck-chemicals.com>, 10 Mart 2011.
- [59] Jankowski, J., Thomas, G., Camby, L. P., (1997). "Kinetic study of cobalt chromite synthesis by reaction in the solid state between cobalt oxide Co₃O₄ and chromium oxide Cr₂O₃", Solid State Ionics, 101-103: 1321-1326.
- [60] Lu, C., Wu, P., (2008). "Reaction mechanism and kinetic analysis of formation of Sr₂SiO₄ via solid-state reaction", Journal of Alloys Compounds, 466: 457-462.
- [61] Figen K., A., Erguven H. Ve Pişkin S., (2011). "Investigation of solid state reaction mechanism for sodium metaborate (NaBO₂) production", TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition.

STANDART NaBO₂'NİN KARAKTERİZASYONU

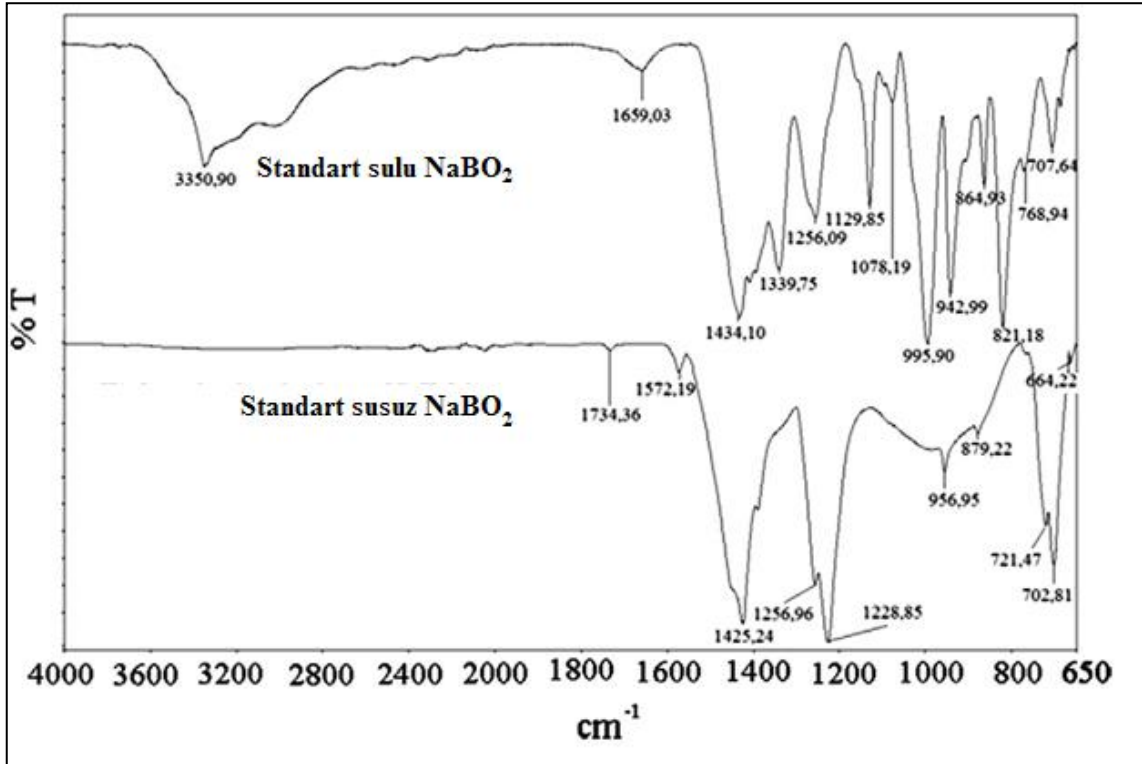
Deneysel çalışmalarda üretimi gerçekleştirilen susuz sodyum metaboratın özelliklerini belirlemede referans alabilmek için standart sodyum metaboratın karakterizasyonu yapılmıştır.

Şekil A-1' de standart sulu sodyum metaborata (NaBO₂.4H₂O) ve susuz sodyum metaborata (NaBO₂) ait XRD paternleri yer almaktadır. Standart NaBO₂.4H₂O paterninde yer alan pikler ICDD ve ICSD veri tabanına göre incelenmiş ve piklerin 01-076-0756 PDF no'lu NaB(OH)₄.2H₂O ile örtüştüğü görülmüştür. Kristaller P-1 uzay grubu ve 2 uzay grubu numaralı anortik sisteme sahiptirler.



Şekil A-1 Standart NaBO₂'ye ait XRD paternleri [58]

Şeki A-2'de standart sulu sodyum metaborata ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve susuz sodyum metaborata (NaBO_2) ait FT-IR spektrumu yer almaktadır. Standart NaBO_2 'ye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde $(\text{OH})^{-1}$ gruplarını temsil eden kızılötesi bant bölgelerinin oluşmadığı belirlenmiştir. Katı fazın FT-IR spektrumunda aynı dalga sayısı aralığında benzer absorpsiyon piklerinin elde edildiği gözlemlenmiştir [58].



Şekil A-2 Standart NaBO_2 'ye ait FT-IR spektrumu [58]

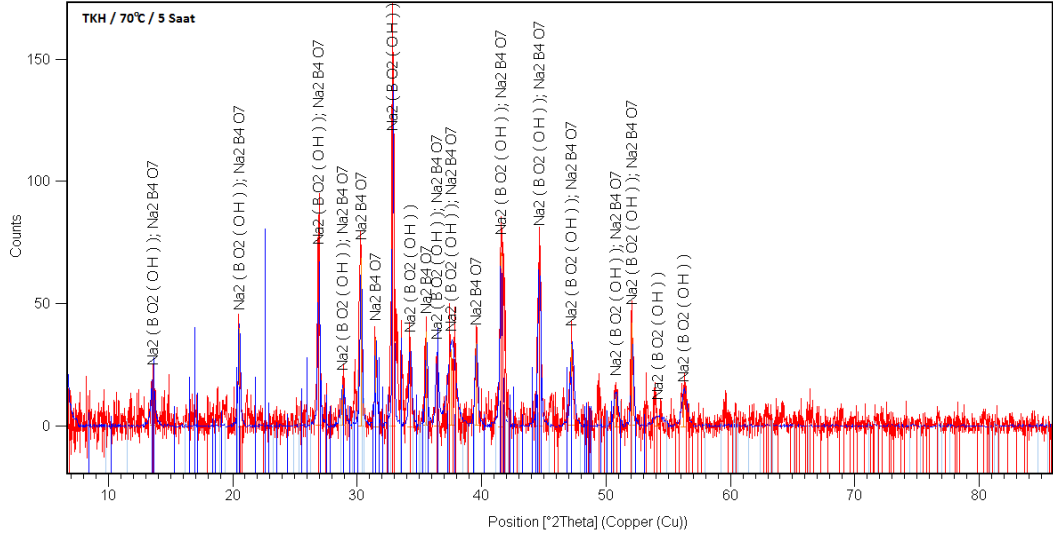
DÜŞÜK SICAKLIKLARDAKİ DENEY SONUÇLARI

DTA eğrileri incelendiğinde 70°C, 130°C, 295°C, 463°C ve 595°C tepe noktalı beş adet endotermik reaksiyon piki dikkat çekmektedir. Her bir endotermik pik farklı katı hal reaksiyonunu temsil etmektedir. Dolayısıyla katı hal temelli üretim mekanizması incelenirken her sıcaklık değeri için reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ancak gibi düşük sıcaklıklardaki katı hal reaksiyonları sonucunda sodyum metaborat üretiminin gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

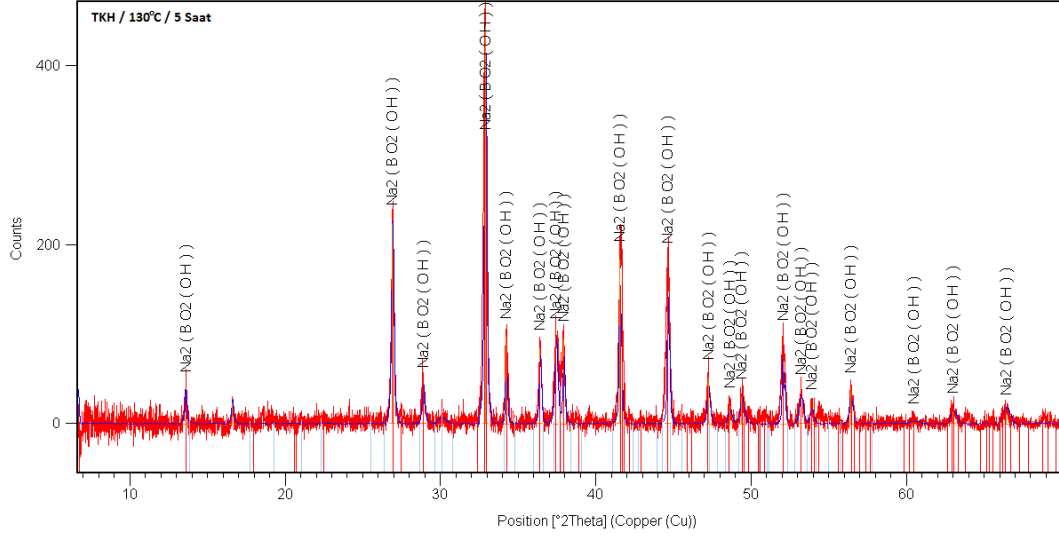
Deneysel çalışmalarda kullanılan dört farklı yöntem için de 70°C ve 130°C sıcaklıklarda ve belirlenen optimum reaksiyon süresine göre denemeler yapılmış ve hiç birinde sodyum metaborat dönüşümüne rastlanmamıştır.

B-1 Toz Katı Hal Yöntemi

Toz katı hal (TKH) yöntemine göre hazırlanan reaksiyon karışımının Şekil B-1'de verilen 70 °C ve 130°C sıcaklıklardaki XRD paternlerine göre sodyum metaborat dönüşümünün henüz başlamadığı ancak sodyum hidroksit yapılarının olduğu gözlenmiştir. Çizelge B-1'de ise bu sıcaklıklardaki karakteristik pikler ve oluşan ürünler sıralanmıştır.



(a)



(b)

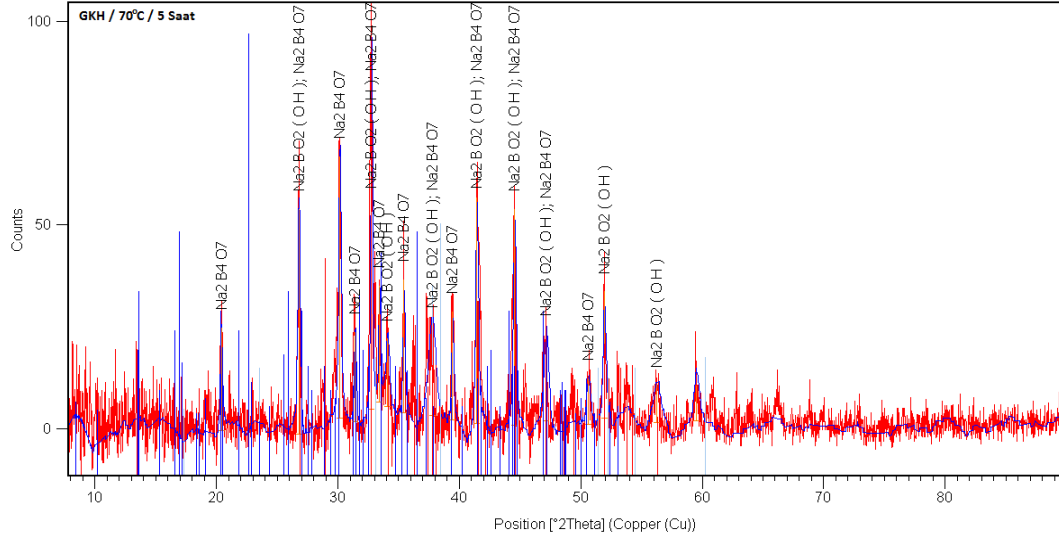
Şekil B-1 TKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70 °C, (b) 130 °C

Çizelge B-1 TKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları

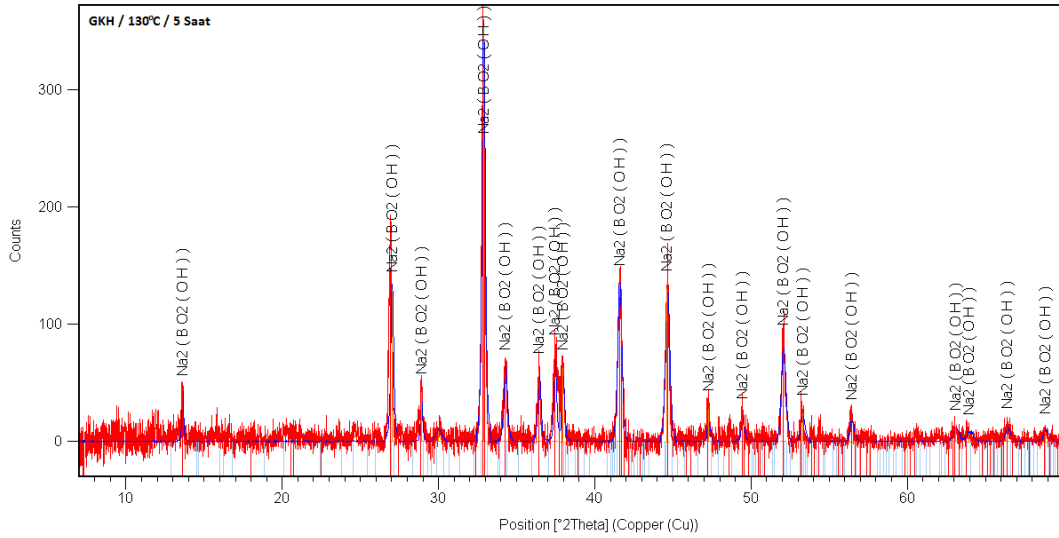
5 Saat	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	
	70	130
PDF No	01-074-1424 00-029-1179	01-074-1424
Bileşik Adı	Sodyum borat hidroksit Sodyum borat	Sodyum borat hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₂ BO ₂ (OH) Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ BO ₂ (OH)

B-2 Granül Katı Hal Yöntemi

Granül katı hal (GKH) yöntemine göre hazırlanan reaksiyon karışımının Şekil B-2'de verilen 70 °C ve 130°C sıcaklıklardaki XRD paternlerine göre sodyum metaborat dönüşümünün henüz başlamadığı ancak sodyum hidroksit yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Çizelge B-2'de ise bu sıcaklıklardaki karakteristik pikler ve oluşan ürünler sıralanmıştır.



(a)



(b)

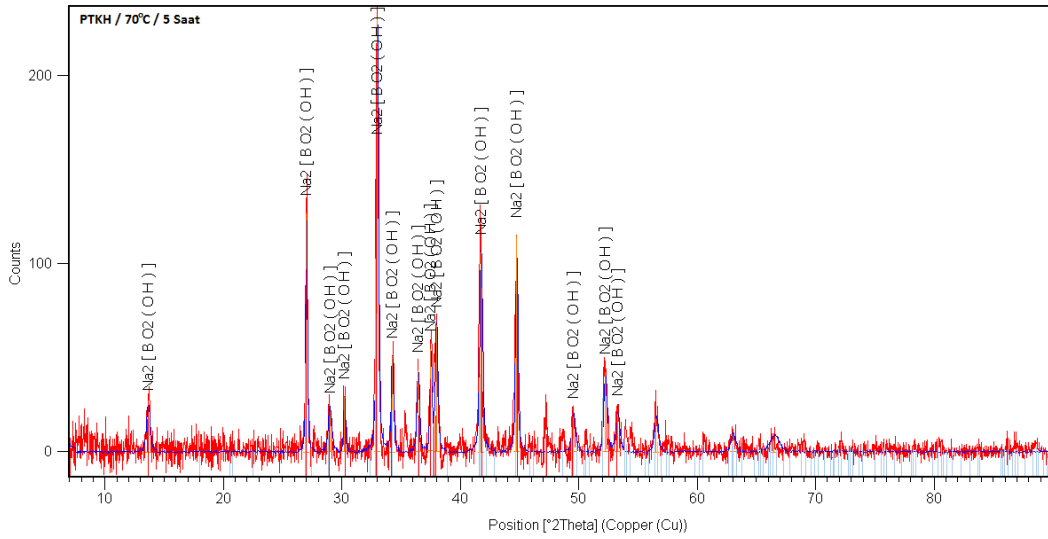
Şekil B-2 GKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70 °C, (b) 130 °C

Çizelge B-2 GKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları

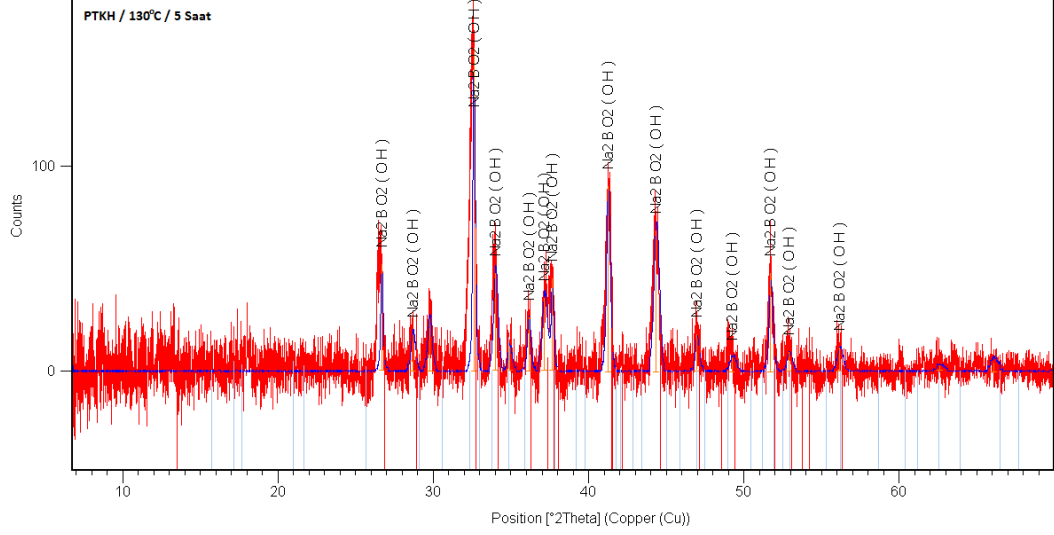
5 Saat	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	
	70	130
PDF No	00-037-0173 00-029-1179	01-074-1424
Bileşik Adı	Sodyum borat hidroksit Sodyum borat	Sodyum borat hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₂ BO ₂ (OH) Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ BO ₂ (OH)

B-3 Pelet Toz Katı Hal Yöntemi

Pelet toz katı hal (PTKH) yöntemine göre hazırlanan reaksiyon karışımının Şekil B-3’de verilen 70 °C ve 130°C sıcaklıklardaki XRD paternlerine göre sodyum metaborat dönüşümünün henüz başlamadığı ancak sodyum hidroksit yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Çizelge B-3’de ise bu sıcaklıklardaki karakteristik pikler ve oluşan ürünler sıralanmıştır.



(a)



(b)

Şekil B-3 PTKH yöntemi düşük sıcaklık XRD paternleri (a) 70 °C, (b) 130 °C

Çizelge B-3 PTKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları

5 Saat	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	
	70	130
PDF No	00-034-0259	00-037-0173
Bileşik Adı	Sodyum borat hidrat	Sodyum borat hidroksit
Kimyasal Formülü	Na ₂ BO ₂ (OH)	Na ₂ BO ₂ (OH)

B-4 Pelet Granül Katı Hal Yöntemi

Pelet granül katı hal (PTKH) yöntemine göre hazırlanan reaksiyon karışımının Şekil B-4'de verilen 70 °C ve 130°C sıcaklıklardaki XRD paternlerine göre sodyum metaborat dönüşümünün henüz başlamadığı ancak sodyum hidroksit yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Çizelge B-4'de ise bu sıcaklıklardaki karakteristik pikler ve oluşan ürünler sıralanmıştır.

Çizelge B-4 PGKH yöntemi düşük sıcaklık XRD sonuçları

5 Saat	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	
	70	130
PDF No	00-034-0259 00-051-1718	00-037-0173 00-030-1162
Bileşik Adı	Sodyum borat hidrat Sodyum borat	Sodyum borat hidroksit Sodyum borat hidroksit
Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{BO}_2(\text{OH})$ $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2)$

TÜRK STANDARDI 2573-SANAYİDE KULLANILAN SODYUM PERBORATLAR YIĞIN YOĞUNLUĞUNUN TAYİNİ

C-1 Konu, Kapsam ve Uygulama Alanı

Bu standart, sanayide kullanılan sodyum perboratlarda yığın yoğunluğun tayininde uygulanan bir metoda dairdir.

C-2 Prensip

Deney numunesi belirli koşullarda, belirli boyutlardaki huniden, bilinen boyutlardaki toplama kabına boşaltılır ve ağırlığı tayin edilir.

C-3 Cihaz

Gerekli cihazın ayrıntıları Şekil C-1’de açıklanmıştır. Cihaz temel olarak huni (A), kalibre edilmiş silindirik toplama kabı (B) ve huninin dibini örten kapama plakasından (C) oluşmuştur. Huni paslanmaz çelik, peştik veya tahta gibi herhangi bir uygun malzemeden yapımlı olabilir. Huninin madde ile temas eden iç çeperleri düzgün ve cilalı olmalı, akış sırasında oluşacak statik elektriği iletmeyen tipte olmalıdır. Toplama kabı uygun bu düzenle merkezlenerek yerleştirilebilmelidir. Kapama plakası, elle veya mekanik olarak kontrol edilebilmeli her iki durumda da akışa engel olmayacak bir konumda bulunmalıdır. Plakanın düz kısmı yaklaşık 150 mm uzunluğunda olmalıdır.

C-4 İşlem

C-4.1 Toplama kabının kalibrasyonu

Toplama kabının kalibrasyonu, hacmi aşağıda açıklanan şekilde tayin edilerek yapılır:

Boş ve temiz toplama kabı tartılır ve düzgün bir şekilde tam yatay bir düzey üzerine yerleştirilir. Toplama kabı deneyden önce kaynatılmış ve 20 °C'a soğutulmuş damıtık su ile doldurulur. Doldurma sırasında oluşan hava kabarcıkları, kabın kenarlarına hafifçe vurularak giderilir. Deneyden önce tartılmış, yaklaşık 100 mm x 100 mm x 7 mm boyutlarındaki bir cam levha toplama kabının ağzına yatay olarak sürülerek küçük bir aralık kalıncaya kadar örtülür. Aralıktan 1-2 ml su katılarak kaptaki su düzeyinin tam olması sağlanır ve cam sürülerek kap tümü ile kapatılır. Kabın dış çeperleri ve camın dışarıda kalan yüzeyleri bir süzgeç kağıdı ile iyice kurulanır. Bundan sonra toplama kabı, üzerindeki cam ile birlikte tartılır. Toplama kabının hacmi (V), mililitre olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$V = m_2 - (m + m_1)$$

Burada;

m = Toplama kabının boş olarak ağırlığı, g

m₁ = Cam levhanın ağırlığı, g

m₂ = Toplama kabının su ile dolu ve üzerindeki cam levha ile birlikte toplam ağırlığı, g

toplama kabının hacmi, ağız kısmı uygun bir şekilde işlenerek 500 ± 0.5 ml'ye ayarlanabilir.

C-4.2 Tayin

Huni (a), tuutcusuna bağlanır. Darası alınmış toplama kabı (B), çalışma durumunda yerleştirilir. Huninin alt açıklığı, kapatma plakası (C) ile örtülür. Huni, üst kenarına kadar numune ile doldurulur ve hızlı bir hareketle kapak (C) açılarak toplama kabına taşınmaya kadar serbestçe akması sağlanır.

NOT – Numunenin bölünmesi gerekiyorsa, bu işlem özellikle tane büyüklüğü dağılımı bakımından temsili numune edilebilmesi durumu göz önünde bulundurularak, döner bir koni cihazı ile yapılmalıdır.

Toplama kabındaki numunenin üst yüzeyi bir levha ile düzeltilir ve numune tozunun oturması için kaba hafifçe birkaç kez vurulur. Bundan sonra içerisinde numune bulunan toplama kabı yerinden alınır, dış çeperleri kuru bir bez ile silinir ve tartılır.

C-5 Hesaplama ve Sonuçların Gösterilmesi

Yığın yoğunluğu (D), gram / mililitre olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$D = \frac{m_1 - m_2}{V}$$

Burada;

m_1 = Toplama kabı ve içerisindeki numunenin toplam ağırlığı, g

m_2 = Toplama kabının boş ağırlığı, g

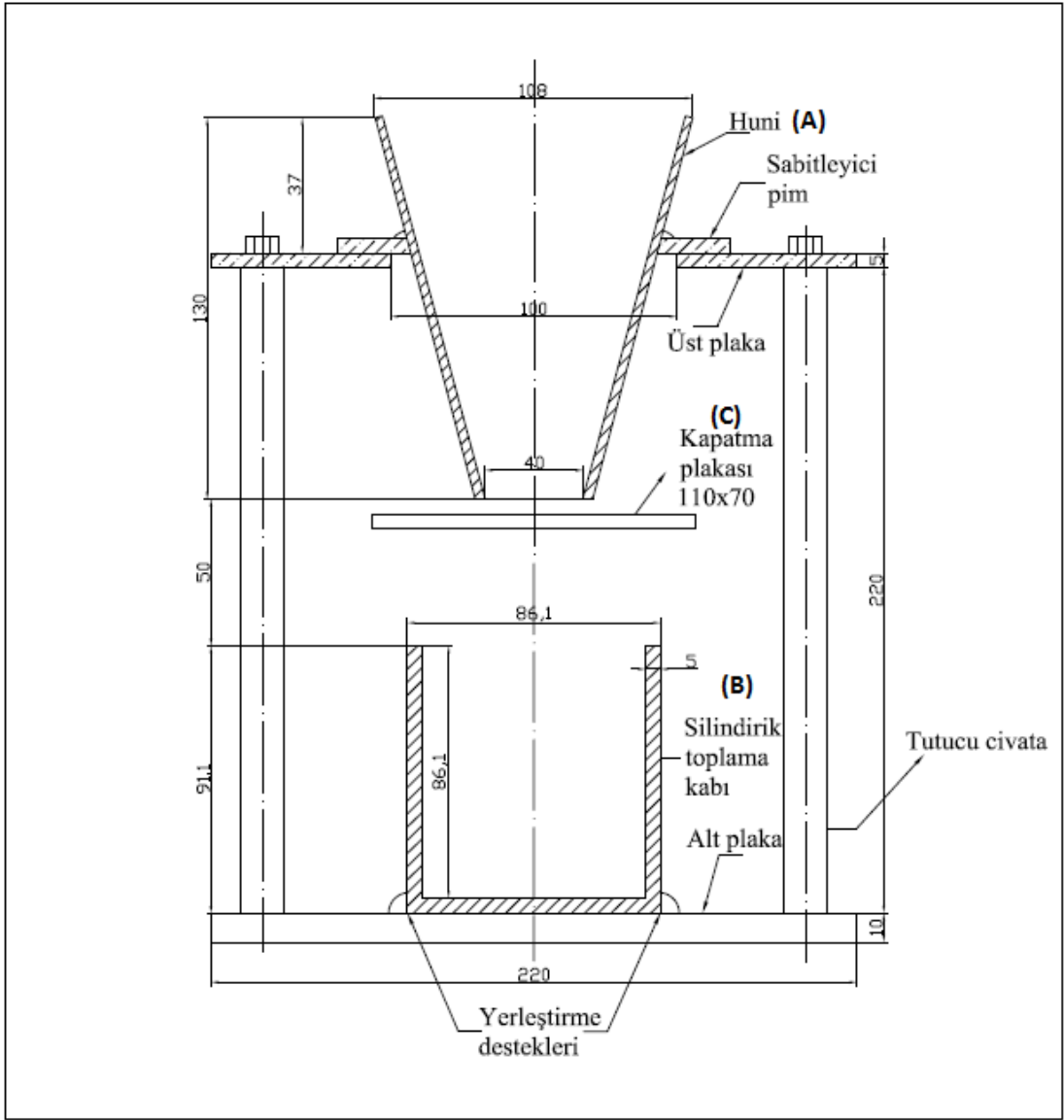
V = Toplama kabının hacmi, ml

C-6 Deney Raporu

Deney raporunda en az aşağıdaki bilgiler bulunmalıdır:

- Deneyin yapıldığı laboratuvarın, deneyi yapanın ve/veya raporu imzalayan yetkililerin adları, görevleri ve meslekleri,
- Deney tarihi,
- Numunenin tanıtılması,
- Deneyde uygulanan standartların numaraları,
- Sonuçların gösterilmesi,
- Deney sonuçlarını deđiŐtirebilecek etkenlerin sakıncalarını önlemek üzere alınan tedbirler,
- Uygulanan deney metodunda belirtilmeyen veya zorunlu görülmeyen fakat deneyde yer almıŐ olan işlemler,
- Rapor tarih ve numarası.

Bu Standard; sanayide kullanılan borik aside, borik okside, disodyum tetraboratlara, sodyum perboratlarda ve ham sodyum boratlara uygulanan bir dizi deney metodlarından bir tanesidir.



Şekil C-1 Sodyum perboratlarda yığın yoğunluğu tayininde kullanılan cihaz

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hatice ERGÜVEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.05.1986 / Ankara
Yabancı Dili : İngilizce, İtalyanca
E-posta : haticeerguven@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Adile Mermerci Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	Unido-Ichet	Ar-ge Projeleri Asistanı

YAYINLARI

Bildiri

1. A. Kantürk, **H. Ergüven**, S. Pişkin “Investigation of solid state reaction mechanism for sodium metaborate (NaBO₂) production”, TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition.
2. A. Kantürk Figen, **H. Ergüven**, G. Yeğen Özalp², O. M. Atanur, M. S. Yazıcı, S. Pişkin “Thermal Decomposition Characteristics Of Ammonia Borane As Hydrogen Source”, ICH2P 2011.

3. A. Kantürk, **H. Ergüven**, S. Pişkin “An Efficient Method of Solid-State Synthesis of Anhydrous Sodium Metaborate (NaBO_2) using Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)”, ISBB 2011
4. **H. Ergüven**, A. Kantürk, S. Pişkin “Bor Bileşiklerinin Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi”, 1.UKMÖK 2011