

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BORAKS VE METANOLDEN BORİK
ASİT ELDESİNDE KARBON DİOKSİT
İLE VERİMİN ARTIRILMASI VE
OPTİMUM ŞARTLARIN TAYİNİ**

Kim.Yük.Müh. Nebahat DEMİRHAN

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
hazırlanan
DOKTORA TEZİ**

Tez Savunma Tarihi : 24 Mayıs 1993
Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)
Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Eyüp ÖZCAN (İ.Ü.)
Prof.Dr. Tülay ESKİKAYA (İ.T.Ü.)

İSTANBUL, Mayıs 1993

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü desteği sağlayan hocam, Doç.Dr.Ulvi Avcıata'ya, bilgi ve deneyimlerinden geniş ölçüde yararlandığımız, Prof.Dr. Hüseyin Afşar'a, örneklerin sağlanmasında, yakın ilgilerini gördüğümüz Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları yetkililerine ve mesai arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Nebahat Demirhan

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	3
2.1. Bor ve Bor Bileşikleri	3
2.1.1. Boraks	4
2.1.2. Tinkal	7
2.1.3. Borik Asit	7
2.1.3.1. Eldesi	11
2.1.3.2. Tayin Yöntemleri	12
2.1.3.3. Kullanım Alanları	14
2.1.3.4. Esterleri ve Metil Borat	16
2.2. Karbon Dioksit	18
2.3. Metanol	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	20
3.1. Kullanılan Madde ve Cihazlar	20
3.1.1. Kimyasal Maddeler	20
3.1.2. Çözeltiler	20
3.1.3. Aletler ve Diğer Gereçler	21
3.2. Denemelerde Uygulanan Tayin Yöntemleri	21
3.2.1. Volumetrik Olarak Boraks ve Borik Asit Miktar Tayinleri	21
3.2.1.1. pH Metodu	21
3.2.1.2. İyodometrik Tayin	22
3.2.2. Boraksta Kristal Suyu ve Nem Tayini	22
3.2.3. Metanolde Karl Fischer Yöntemi ile Su Miktar Tayini ve Susuz Metanol Eldesi	23
3.2.4. Borik Asitte Safılık Tayini	23
3.3. Ön Denemeler	24

3.3.1. Çalışma Yönteminin Seçimi.....	24
3.3.2. Borik Asit Tayin Yönteminin Seçimi.....	26
3.4. Ön Denemelerde Belirlenen Çalışma Yöntemine	
Göre Borik Asit Eldesinin İncelenmesi.....	28
3.4.1. Boraksın Metanol ile Destilasyonu.....	28
3.4.2. Esterin Hidrolizi İçin Uygun Sıvı Miktarının Seçimi.....	33
3.4.3. Borik Asitden Suyun Uzaklaştırılması İçin Uygun	
Temperatürün Seçimi.....	34
3.4.4. Boraksın Metanol ile Destilasyonu ve Borik	
Asit Eldesinde Çeşitli Faktörlerin Verim Üzerine Etkisi.....	35
3.4.4.1. Fraksiyonlar Halinde Alkol İlavесinin	
Verim Üzerine Etkisi.....	35
3.4.4.2. Alkol İlavesi İle Birlikte Kalsiyum Klorürün	
Verim Üzerine Etkisi.....	36
3.4.4.3. Alkol İlavesi ile Birlikte Karbon Dioksit	
Gazının Verim Üzerine Etkisi.....	37
3.4.4.4. Karbon Dioksit Azot ve Havanın Verim	
Üzerine Etkisi.....	38
3.4.4.5. Kolonda Yükselen Destilata Ters Yönde	
Metanol İlavесinin Verim Üzerine Etkisi.....	42
3.4.4.6. Kullanılan Sistem ve Yöntemin Pozitif	
Deneme İle Kontrolü.....	43
3.4.5. Yarı Kesikli Refluks Ayarlı Sistemle	
Borik Asit Eldesi.....	44
3.4.6. Kesiksiz Bir Sistem ile Borik Asit Eldesi.....	47
3.4.7. Karbon Dioksit Kullanılarak Borik Asit	
Eldesinde Verimi Etkileyen Faktörler ve	
Optimum Şartların Tayini.....	49
3.4.7.1. Kolon Tipinin Verim Üzerine Etkisi.....	49
3.4.7.2. Destilasyon Süresinin Verim Üzerin	
Etkisi.....	51
3.4.7.3. Kalsinasyon Temperatürü ve Kalsine Olan Su	
Yüzdesinin Verim Üzerine Etkisi.....	52
3.4.7.4. Boraks Miktarının Verim Üzerine Etkisi.....	52

III

3.4.7.5. Karbon Dioksit Akış Hızının Verim	
Üzerine Etkisi.....	53
3.4.7.6. Reaksiyon Ortamındaki Su Miktarının Verim	
Üzerine Etkisi.....	54
3.4.8. Tinkal Cevheri ile Yapılan Ön Denemeler.....	55
3.4.8.1. Konsantre Tinkal Numunesi de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
ve B_2O_3 Tayini.....	56
3.4.8.2. Tinkal Cevherinden Optimum Şartlarda Karbon	
Dioksit Gazı Kullanılarak Borik Asit	
Eldesi ve Tanecik Büyüklüğünün Verim	
Üzerine Etkisi.....	57
3.4.8.3. Tinkal Saf Boraks Kullanılarak Elde Edilen	
Verim Değerlerinin Mukayesesi.....	60
3.4.9. Alkolün Geri Kazanılmasından Sonra Sulu	
Karışımdan Borik Asitin Ayrılmasında	
Uygun Şartların Tayini.....	61
3.4.10. Doygun Çözeltiden Kristallendirilerek	
Borik Asit Eldesi ve Aynı Sistemde	
Metanolün Geri Kazanılması.....	63
3.4.11. Geri Kazanım ile Elde Edilen Metanolün	
Kullanımının Verim Üzerine Etkisi.....	64
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	66
5. REFERANSLAR.....	77
6. EK.1 ve EK.2.....	85-85

ÖZET

Bu çalışmada boraks ve tinkal cevherlerinden, karbon dioksit gazı kullanılarak yeni bir metotla, borik asit eldesi araştırılmıştır. Boraksın hidrolisi ile oluşan borik asidin, metanol ile borik asit metil esteri şeklinde ayrılması ve tekrar hidroliz ile borik asit eldesi reaksiyonları üzerinde karbon dioksit gazının etkili olduğu, borik asit verimini % 49.99'dan % 84.65'e çıkardığı saptanmıştır.

Kolon tipinin, destilasyon süresinin, boraksın kalsinasyon sıcaklığı ve kalsine olan su yüzdesinin, reaksiyon ortamındaki su miktarının, karbon dioksit gazı akış hızının ve boraks miktarının verim üzerine etkileri araştırılmış, karbon dioksitli ortamda, borik asit eldesinde optimum şartlar tayin edilmiştir. Değişik kolon tipleri kullanıldığında verim üzerinde dikkate değer bir değişme gözlenmezken, diğer faktörlerin etkili olduğu saptanmıştır.

% 33.07 B_2O_3 ihtiva eden konsantre tinkal cevheri ile optimum şartlarda tanecik büyüklüğünün verim üzerine etkisi incelenmiş, tanecik boyutları küçüldükçe borik asit veriminin arttığı görülmüştür.

Borik asit çözelti halinde elde edildiğinden çözüldüğü en uygun şartlarda ayrılması, değişik yöntemlerle denenmiştir. Esterin hidrolizi ile elde edilen çözeltinin tekrar hidroliz amacı ile kullanımı daha ekonomik ve pratik olduğundan diğerlerine tercih edilmiştir.

Çalışmada, gerek saf borakstan, gerekse ocaktan gönderilen konsantre tinkal cevherinden elde edilen borik asit aynı saflıktadır. Bu işlemler sırasında kullanılan metanol, çok az bir kayıpla geri kazanılabilmektedir. Ayrıca üretim sırasında saf boraks kullanıldığında çevre kirliliğine neden olacak bir atık söz konusu değildir.

SUMMARY

In this work, we investigated the production of boric acid from borax with a new method using CO_2 . Boric acid produced by the hydrolysis of borax is separated as its methyl ester by the use of methanol. The ester is then hydrolyzed to boric acid. CO_2 effected these reactions and increased the boric acid yield from 49,99% to 84,65%.

The effects of factors such as kind of column type, distillation time, calcination temperature of borax and calcinated water percentage, percentage of water in reaction medium, flow rate of CO_2 and changes in quantities of borax and methanol on boric acid production were investigated and the optimum conditions for production of boric acid were determined. According to these observations, usage of different columns has no remarkable effect, but the other factors are effective on distillation.

At the optimum conditions, the effect of particle size on the production of boric acid from tincal (33,07% B_2O_3) was investigated. It was found that the usage of smaller granules gave higher yield.

Since boric acid is obtained as its solution, various methods were examined to recover it from its solution. The present method proposes to recover the boric acid and use the solution repeatedly for hydrolysis. This step makes the method economical and practical.

Boric acid produced either from tincal or borax have similar purities. During the operation, used methanol can be regenerated with minimum loss. The production of boric acid from borax with this method causes no environmental pollution.

1. GİRİŞ*

Dünya bor rezervlerine toplu olarak bakıldığında, Türkiye, hem rezervlerin en az % 60'ına sahip oluşu, hem de tüketici merkezlere yakınlığı bakımından rakipsizdir. Bu nedenlerle bor cevheri ve sanayii yurdumuz için kalkınmayı hızlandırıcı bir potansiyel olarak görülmektedir.

Borik asit, Bandırma'da Etibank'a ait Boraks ve Borik Asit Üretim tesislerinde ilk kez, kolemanit cevheri kullanılarak zor ve pahalı bir yöntemle üretilmeye başlanmış, tinkal cevherinin bulunmasından sonra da borik asit üretiminde, kolemanit kullanılmaya devam edilmiştir. Türkiye'de, dünyanın en zengin tinkal cevheri kaynakları bulunmasına karşın, borik asit üretimi için hâla kolemanit kullanılmaktadır. Borik asit, kolemanitin sülfirik asit ile reaksiyonundan elde edilmekte, sülfirik asidin korozyona sebep oluşu, kolemanitin kalsinasyonu için enerji gereksinimi, yan ürün olarak elde edilen jipsin süzülmesindeki zorluklar ve jipsin kullanım alanının olmayışı gibi nedenlerle üretilen borik asidin maliyeti artmaktadır. Ayrıca borik asit üretimi sonucu oluşan jips, körfeze akıtılarak, Bandırma körfezinde çevre kirliliğine neden olunmakta, çevre kirliliğinin önlenmesi için öngörülen tedbirler ise büyük yatırım gerektirmektedir.

Borik asit, hemen hemen her alanda kullanılabilir. Tıp ve ilaç sanayiinde kullanılan borik asidin safiyeti büyük önem taşımakta, saflaştırma işlemi uzun sürmekte ve maliyeti artırıcı bir çok işlem gerektirmektedir. Ayrıca ihraç malı olarak satışa sunulan borik asit milletler arası piyasada öngörülen spesifikasyona uygun olmalıdır (% 99.5).

Bu çalışmada amaç, kolemanit yerine tinkal cevheri ve Türkiye'deki fiyatları hızla artan sülfirik asit yerine çok daha ucuz olan karbon diok-

*Bu çalışma, Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir (90-B-01-02-06).

sit gazını kullanarak, yeni bir metotla saf borik asit elde etmektir.

Günlük yaşantımıza her yönü ile giren, adeta mucizevi bir element olarak anılan borun, önemli minerallerinden biri, tinkal cevheridir. Türkiye'nin Dünyanın en zengin tinkal rezervine sahip oluşunu bir şans olarak değerlendirip, bor kimyası ve teknolojisi yönünden de Dünya ülkeleri arasında, üstün ve ayrıcalıklı bir durumda olmamız gerektiğini düşünmekteyiz.



2. GENEL BÖLÜM

2.1. Bor ve Bor Bileşikleri

Bor yeryüzünde inorganik tuzlar ve mineraller halinde yaklaşık olarak % 0,001 oranında bulunur. Organik bor bileşikleri ve bor hidrürler doğada bulunmaz. Bor bileşiklerinin M.Ö. 2000 yılında ilk defa Babilliler tarafından kullanıldıkları bilinmektedir. 1808 yılında Gay-Lussac ve The-nard tarafından(1) borik asidin, potasyum tarafından indirgenmesinden, bor elde edilmiştir. 1955'den günümüze değin bor ve bileşikleri hakkında yapılan çalışma ve yayınlar artarak devam edegelmiştir. Bazı araştırmacı-lara göre bor kimyası henüz başlangıç safhasındadır(2,3).

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 60'ı Türkiye'de yer almakta olup, Türkiye'yi ABD, Arjantin, Bağımsız Devletler Topluluğu ve Çin Halk Cumhuriyeti takip etmektedir. Bor bileşiklerinin en büyük tüketicisi olan Avrupa, yılda 1.000.000 tona yaklaşam B_2O_3 ihtiyacını ABD ve Türkiye'-den temin etmektedir(4).

Bor ve bileşiklerinin çok değişik alanlarda kullanılması, doğada çok az bulunması, Dünya bor rezervlerinin en az % 60'ının Türkiye'de yer alması nedenleri ile yurdumuzda, son yıllarda, bor ve bor bileşikleri, bor teknolojisi üzerinde daha fazla çalışma yapma gereksinimi duyulmuştur. Bahsedilen rezerv zenginliği, Türkiye için kalkınmayı hızlandırıcı bir potan-siyel olarak görülmektedir. Türkiye sahip olduğu rezervle dünya tüketimini tek başına, 200-250 yıl gibi uzun bir süre karşılayabilir(5).

İlk bor yatakları 1854'te Kaliforniya'da bulundu. Türkiye'de ise, 1951'de orta Anadolu'nun batısında Sultançayırı'nda kolemanit yatakları,

1960'da Eskişehir ili Seyitgazi İlçesi, Kırka Nahiyesi, Sarıkaya Bölgesinde tinkal yatakları bulunmuştur. Türkiye'de işletilmekte olan bor minerali yatakları, Batı Anadolu özellikle Kırka (Eskişehir), Emet (Kütahya), Bigadiç (Balıkesir) ve Mustafakemalpaşa (Bursa) bölgelerinde bulunmaktadır. Bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu tinkal cevheri oluşturmaktadır. Büyük rezervleri olan diğer bor cevherleri ise kolemanit ve üleksittir(6,7).

Dünya'da bilinen yüzü aşkın bor mineralinden, ticari değeri yüksek olan ve endüstride en çok kullanılanları aşağıda görülmektedir(5,8).

Mineral	Bileşik	Ağırlıkça % B ₂ O ₃
sasolit	B(OH) ₃	56.4
boraks(tinkal)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.5
tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.8
kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0
inyonit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.6
meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.7
kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.8
priseit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	49.8
üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43.0
probertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	49.6
hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50.5
inderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.3
szaibelyit	2MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	41.4

2.1.1. Boraks

Boraks yaklaşık 4000 yıl önce Babilliler zamanında, nazarlık, yüzük, zırh yapımında, eski Mısır'da ise mumyacılıkta kullanılmıştır. İlk kez 13. yüzyıl sonunda Marco Polo tarafından Moğolistan'dan Avrupa'ya

getirilmiştir(3,9).

Türkiye'de ilk boraks üretimi, Bandırma'da açılan işletmede pandermit mineralinden gerçekleştirilmiş, 1954'de kaynak bittiğinden üretime son verilmiştir. 1954'de Orta Anadolu'nun batısında kolemanit kaynağının bulunması ile boraks üretimine kolemanit ile devam edilmiştir(9). 1970'de tinkalden boraks üretimine başlanmış bu gün Eskişehir, Kırka'da bulunan tinkal filizinden, hükümet kontrolünde, Etibank tarafından, Etibank Bandırma Üretim Tesislerinde yılda 55.000 ton boraks üretilecek şekilde üretim planlanmıştır. Türkiye bugün ABD'den sonra dünyanın en büyük boraks üreticisidir. 1970'den sonra, Türkiye'nin dünya boraks üretimindeki ve dış satım pazarlarındaki payı önemli ölçülere ulaşmıştır(10,11). En fazla temizlik malzemesi olmak üzere gübre, böcek ve mantar ilaçları, ısıya dayanıklı cam, emaye seramik yapımında ve nükleer reaktörlerde kullanılır(12).

Boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formülendirilir. Sodyum tetraborat dekahidrat olarak da isimlendirilmektedir. Formül ağırlığı: 381,37, E.N.: 741°C , spesifik ağırlığı: $1,715 \text{ g/cm}^3$ dir. Boraks, hidroliz reaksiyonu verir, sudaki çözeltisi zayıf bazik karakter gösterir (Tablo 1)(13,14).

Tablo 1. Boraks çözeltisinin pH değerlerinin, bilinen bazı alkaliler ile karşılaştırılması(9)

% Konsantrasyon	Farklı konsantrasyonlarda pH değerleri					
	NaOH	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	Na_3PO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaBO_2
0,1	11,9	10,7	11,3	11,0	9,26	10,70
0,5	12,7	11,3	12,1	11,8	9,23	11,04
1,0	13,1	11,4	12,3	11,9	9,24	11,18
2,0	13,3	11,5	12,7	12,2	9,24	11,36
5,0	13,8	11,6	13,1	12,4	9,32	11,72

Menzel(3), boraksın değişik konsantrasyonlarda hidroliz derecelerini bulmuş,

Molarite	0,4	0,2	0,1	0,04	0,02	0,01
%Hidroliz	0,50	0,57	0,76	1,22	1,70	2,30

Aynı zamanda

$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \approx 2\text{NaHCO}_3 + 4\text{NaBO}_2$ reaksiyonunun denge şartlarını incelemiştir.

Boraksın sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla artar(15).

Sıcaklık(C°)	0	10	30	60	80	100
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (g/100g.su)	1,23	1,58	3,75	16,7	23,9	34,3

Boraks, renksiz, şeffaf, monoklinik kristaller halindedir. Boraksın sudaki çözeltisinin 1 mol'ü 1 mol CO_2 absorblar. Isıtıldığında absorblanan CO_2 çözeltiden ayrılır(3,15). $340-400^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) elde edilir. Ergimiş boraks bazı metal oksitleri çözer. Yöntem analitik kimyada metallerin kalitatif tayininde kullanılmaktadır (Boraks incisi denemeleri). Boraks, laboratuvar da asitlerin ayarlanmasında birinci standart olarak, sıcaklık ve konsantrasyondaki artış ile pH'daki değişimin az oluşu nedeni ile tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılır(13,15).

Boraks, endüstride çok kullanılan bir bor ürünü olup tinkal, kernit, kolemanit, üleksit, pandermitten ve boraks içeren göl sularından rafine edilip kristalize hale getirilir.

Eldesi: Tinkal ve kernit suda çözülür, çözünmeyen gang mineraleri çöktürülür. Çözelti filtrelerde süzülür, kristalizörlerde soğutularak boraks kristalleri elde edilir.

Kolemanit, soda ve sodyum bikarbonat ile işlenir. Oluşan kalsiyum karbonat ve diğer gang mineralleri çöktürülür. Filtreden geçirilerek çökelti ayrılır ve süzüntüden soğutularak boraks kristalleri elde edilir.

Göl suyunda bulunan boraks mineralleri buharlaştırma ile önce konsantre hale getirilir, daha sonra yukarıda bahsedilen işlemler uygulanarak boraks elde edilir(10).

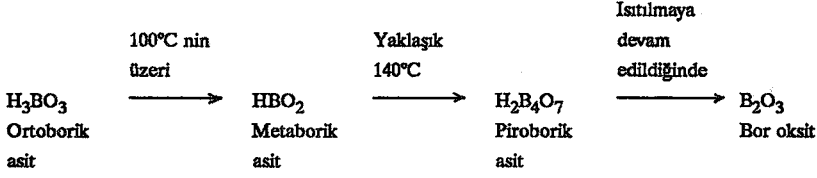
2.1.2. Tinkal

Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kuru göl yataklarında halit (NaCl) üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), Jips (CaSO_4), kalsit (CaCO_3) gibi minerallerle ayrıca yağışsız ve kurak bölgelerde toprakta ve sıcak su kaynaklarında bulunur. Eskişehir'de bulunan Kırka bölgesi, dünyanın en büyük tinkal yatağı olarak nitelendirilmekte, yatağın tinkal rezervi 514.940.000 ton olarak tahmin edilmektedir. Kırka sahası Etibank'a aittir ve bölgede minerali konsantre etmek için 400.000 ton/yıl kapasiteli bir konsantratör kurulmuştur(16,17). Saflaştırma işlemi için Kramer yöntemi uygulanmaktadır(18).

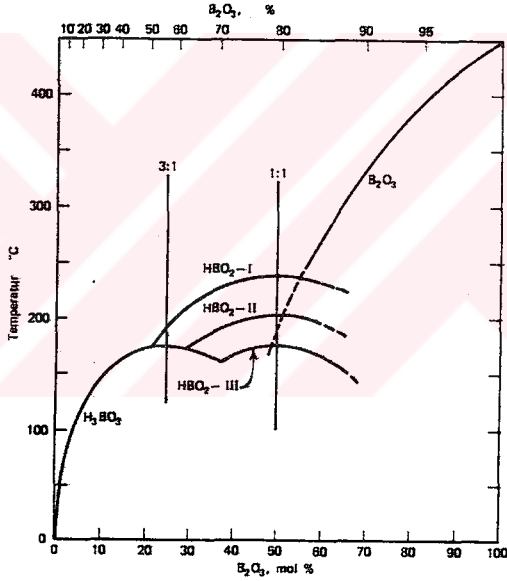
2.1.3. Borik Asit

Borik asit ilk kez 1702 yılında Tuscany Lagoonunda Homberg(13) tarafından bulunmuştur. Gene Homberg, 1702'de boraksı FeSO_4 ile ısıtarak borik asit elde etmiş, daha ziyade tıbbi özellikleri üzerinde durarak, borik asidi, FeSO_4 'ün verdiği bileşiklerden biri olarak tanımlamıştır. 1732'de Geoffroy(3), boraksla H_2SO_4 'ün reaksiyonundan beyaz kristaller halinde borik asit elde etmiştir. Pott(3), borik asidin pek çok özelliğini açıklamış, alkolle birlikte buharlaştırılıp yakıldığında yeşil renk verdiğini bulmuştur. Gay-Lussac, Thenard ve Moisson(1), nitrik asitle de borakstan borik asit elde edilebileceğini göstermişlerdir. 18. yüzyıl sonuna doğru, borakstan endüstriyel amaçlı borik asit elde edilmiştir(19).

Borik asit (ortaborik asit, H_3BO_3), endüstride çok çeşitli alanlarda kullanılan bir bor bileşiğidir. Molekül ağırlığı: 61,84, spesifik ağırlığı: 1,435 g/Cm³, E.N.: 171°C'dir. % 56.30 B_2O_3 , % 43.70 H_2O içerir. Isıtıldığında kademeli olarak suyunu kaybeder(20,21).

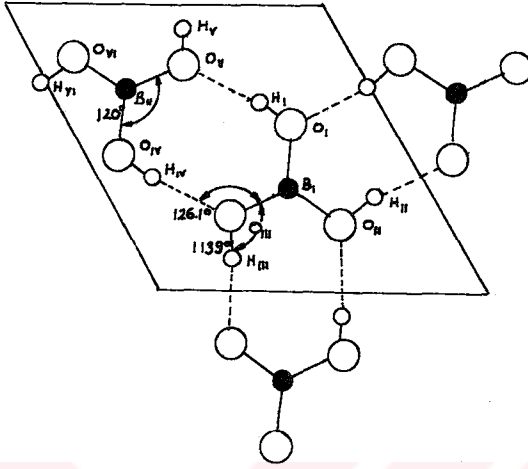


Metaborik asidin, HBO_2 , \u00fc\u00e7 modifikasyon g\u00f6sterdi\u011fi (I= k\u00fcbik, II= monoklinik, III= rombik), Kracek, Morey ve Mervin'in(22), H_2O ve B_2O_3 sistemi i\u00e7in \u00e7\u00f6z\u00fcn\u00fcl\u00fck diyagramlarından g\u00f6r\u00fclmektedir (\u015eekil 1).



\u015eekil 1. H_2O ve B_2O_3 sistemi i\u00e7in \u00e7\u00f6z\u00fcn\u00fcl\u00fck diyagramı(22,23)

Ortoborik asidin kristal yapısı, hidrojen ba\u011fları ile bir arada tutulan triangular yapılar olarak a\u00e7ıklanmaktadır (\u015eekil 2). Tabakalar arasında zayıf van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Bu nedenle kristaller kolaylıkla ince tabakalar halinde ayrılabilir(8).



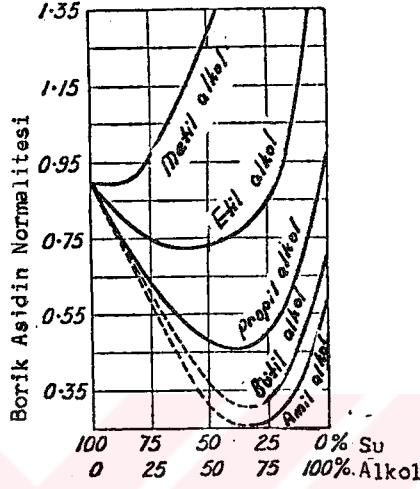
Şekil 2. Borik asidin molekül yapısı(1)

Borik asidin sudaki çözeltisi çok zayıf asidiktir. 18°C'de dissosiyasyon sabiti değerleri aşağıdaki gibidir(15):

1. Dissosiyasyon sabiti: $7,3 \cdot 10^{-10}$
2. Dissosiyasyon sabiti: $1,8 \cdot 10^{-13}$
3. Dissosiyasyon sabiti: $2 \cdot 10^{-14}$

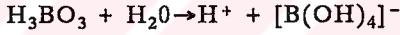
Artan borik asit konsantrasyonlarında, lityum, baryum ve stronsyum tuzlarının varlığında, iyonizasyon sabiti değerleri artmaktadır(13,24). Aşağıda görüldüğü gibi sıcaklıkla birlikte çözünürlük değerlerinde de önemli ölçüde artış görülmektedir(9,25).

Temp.(C°)	0	20	40	60	80	100	120
H ₃ BO ₃							
g/100 mlsu	2,65	5,04	8,71	14,81	23,62	40,25	110,08



Şekil 3. Borik asidin 25°C de alkol su karışımındaki çözünürlüğü(3)

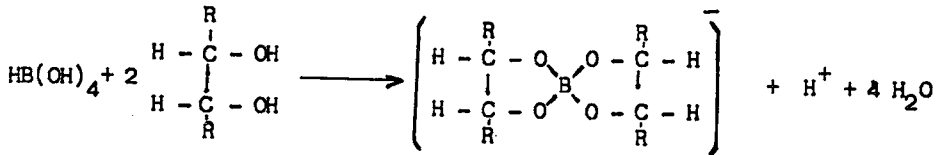
Borik asit su ile seyreltik çözeltilerde,



Derişik çözeltilerde,

$3\text{B}(\text{OH})_3 \rightarrow [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ muhtemelen polimer oluşumu şeklinde reaksiyon vermektedir(20).

Borik asit çözeltisine mannitol, glukoz, invert şeker, gliserol gibi organik polihidroksi bileşikler katıldığında kuvvetli asit özelliği kazanır (K_a : $1-2 \cdot 10^{-41}$)(26-29). Aşağıda borik asidin diollerle verdiği kompleks reaksiyonu görülmektedir(30,31).



2.1.3.1. Eldesi

Türkiye'de borik asit üretimi, Bandırma'da Etibank'a ait Bandırma Boraks ve Asit tesislerinde yapılmaktadır. Bandırma tesisleri Türkiye'de geniş tinkal yataklarının bulunmasından önce kurulmuş, 1967'de kolemanitten zor ve pahalı bir yöntemle borik asit üretimine başlamıştır(32,33). Dünya'nın en büyük borik asit üreticisi olan ABD'de borik asit üretimi, tamamen tinkal ve borakslı ana suların kullanımı ile yapılmaktadır. Türkiye'de ise dünya'nın en büyük tinkal rezervinin bulunmasına karşılık borik asit üretiminde kolemanit kullanılmaktadır. Etibank Bandırma tesislerinde borik asit üretim kapasitesi 35.000 ton/yıl'dır*. Yapılmakta olan ikinci borik asit üretim tesisinde, 100.000 ton/yıl üretim hedeflenmektedir(5).

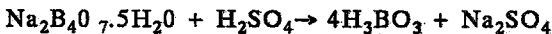
Borik Asit Üretim Yöntemleri

a) Kolemanitten Borik Asit Eldesi:



Kolemanit önce 10 mm boyutta öğütülür daha sonra döner fırınlara verilir. Döner fırında 400-500°C'de kalsine olan kolemanit, buharla ısıtılan kazanlarda % 96'lık H_2SO_4 ile reaksiyona sokulur. Teşekkül eden jips (CaSO_4), basınçlı filtrelerde süzöldükten sonra, soğutulan çözeltiden borik asit, santrifüjlenerek ayrılıp, kurtulur, torbalanır ve ana çözelti yeniden devreye verilir. Jips çözeltisinin süzülmesindeki zorluktan kaynaklanan duraklamalar, işlem zorlukları ve kayıplar maliyeti büyük ölçüde etkilemektedir(34).

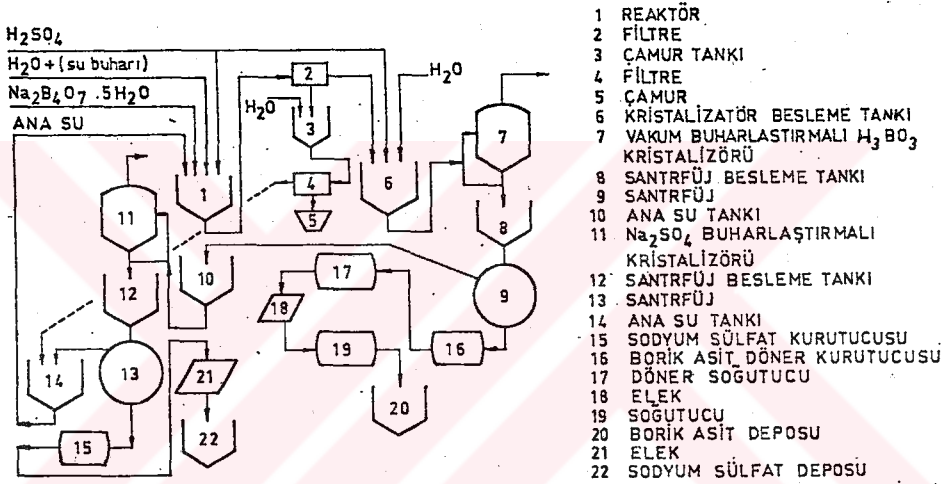
b) Tinkalden Borik Asit Eldesi:



Tinkalin kristal suyunun yarısı kalsinasyon yolu ile giderilip, boraks dehidrat boraksın stabil şekli olan boraks pentahidrata dönüştürülür. Şekil 4'de boraks pentahidrattan borik asit üretim şeması görülmektedir. boraks

*14.10.1992 tarihinde, Bandırma Boraks ve Asit Fabrikası Müessese Müdürlüğü tarafından borik asit üretim kapasitesinin 90.000 ton/yıl olduğu bildirilmiştir.

pentahidrat, sülfirik asit ve ana çözelti reaktörde açık buharla karıştırılır. reaksiyon 93°C'de bir saatte tamamlanır. Daha sonra yapılan işlem, borik asit ve glauber tuzunun ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) birbirinden ayrılma işlemidir. Ayrılma, glauber tuzunun sıcaklıkla çözünürlüğünün azalma özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilir(10,34).



Şekil 4. Tinkalden borik asit üretim şeması(34)

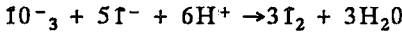
2.1.3.2. Tayin Yöntemleri

a) Gravimetrik Metod: Gravimetrik tayinde H_3BO_3 , baryum bis (tartarato) borat şeklinde çöktürülür, 700–800°C'de yakılır, $\text{Ba}_5[\text{B}_2\text{C}_2\text{O}_{14}]$ şeklinde tartılarak, miktarı tayin edilir(35).

b) Volumetrik Metod: Borik asitin sudaki çözeltisi nötürleşme noktasında herhangi bir indikatörle renk değişimi meydana getirmediğinden, indikatör varlığında doğrudan doğruya titre edilemez. Eğer polihidroksi alkol, örneğin gliserin veya mannitol ilave edilirse daha kuvvetli asit teşekkül ettiğinden ($\text{Ka}_1: 7,3 \times 10^{-10}$ dan $\text{Ka}_1: 1,2 \times 10^{-4}$) indikatör

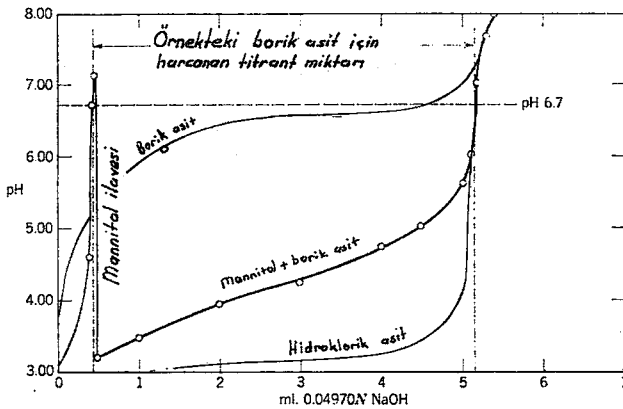
varlığında titrasyon mümkündür. Mannitol, borik asit ile verdiği kompleksin dönüm noktasının keskin oluşu ve hacim artışına neden olmayışından diğerlerine tercih edilir(36-40). Volumetrik tayinde iki ayrı metod uygulanır:

1- İyodometrik Tayin Metodu: Mannitol ilavesi ile kuvvetli asit özelliği kazanan borik asit çözeltisi, aşağıdaki reaksiyona göre iyot açığa çıkarır:



Açığa çıkan iyot, nişasta indikatörlüğünde ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir(41,42).

2- pH Metodu: Bu metodu borik asit tayininde çok fazla uygulama alanı bulmuştur. Karbon dioksit uzaklaştırıldıktan sonra, mannitollü ortamda uygun bir indikatörle (en fazla fenolftalein) veya cam elektrod ve pH metre kullanılarak, ayarlı NaOH çözeltisi ile titrasyon sırasında, pH daki değişimden yararlanılarak, tayin gerçekleştirilir. Safsızlıkların fazla olmadığı durumlarda diğer metodlara tercih edilmektedir(43-50).



Şekil 5. Borik asit ve hidroklorik asidin mannitollü ve mannitolsüz ortamda standart sodyum hidroksit ile elektrometrik titrasyonu(3)

c) Spektrofotometrik Tayin Yöntemleri(35)

1- H_3BO_3 'ün H-resorsinol veya tiyazin boyası ile verdiği kompleks reaksiyonu, UV/Visible spektrofotometrik analiz için uygulanmaktadır.

2- H_3BO_3 'ün brilliant yeşili ile 637 nm'de spektrofotometrik tayini yapılmıştır.

3- H_3BO_3 'ün % 94 H_2SO_4 içinde, asetil kinalizarin ve kinalizarin kompleksi ile spektrofotometrik tayini denenmiştir.

4- Catechola borat kompleksi H_3BO_3 ün spektrofotometrik tayini için uygulanmıştır.

5- H_3BO_3 ün, $B(OCH_3)_3$ 'e dönüştürüldükten sonra 546 nm'de alev emisyon spektrofotometrisinde miktar tayini yapılmıştır.

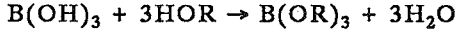
6- Safsızlık varlığında H_3BO_3 ün BF_4 -metil kompleksi şeklinde 580 nm'de kolorimetrik tayini yapılabilmektedir.

2.1.3.3. Kullanım Alanları

Tablo 2'de görüldüğü gibi borik asit çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bor kimyasının henüz başlangıç safhasında olduğu kabul edilirse, sınırların daha da genişleyeceği kuşkusuzdur.

2.1.3.4. Esterleri ve Metil Borat

Borik asit alkollerle ester meydana getirecek şekilde reaksiyona girer.

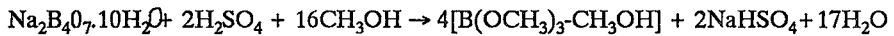
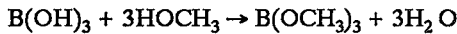


Borik asit esterlerinden literatürde en fazla borik asidin metanol ile verdiği borik asit metil esteri (metil borat) üzerinde durulmuştur. Bazı önemli borik asit esterleri aşağıda görülmektedir(52).

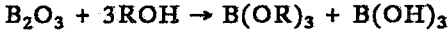
Bileşik	İsim	K.N.(°C)
$\text{B(OCH}_3)_3$	Metil borat	68-68,5
$\text{B(OCH}_3)_3\text{-CH}_3\text{OH}$	Metil borat azeotropu	54,3
$\text{B(OCH}_2\text{CH}_3)_3$	Etil borat	117-119
$\text{B(OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etil borat azeotropu	76,6
$\text{B(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	n-propil borat	176-179
$\text{B(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	n-bütül borat	227
$\text{B(OC}_6\text{H}_5)_3$	Fenil borat	360-370

Tri alkoksi boratlarda bor atomu sp^2 hibriti şeklinde alkoksi grupları ile bir arada bulunur. Her bir O-B-O bağı arasındaki açı, büyük hacimli alkil gruplarında 120° den biraz sapar. Tri alkil, aril oksiboratlar yüksek sıcaklıkta stabildir. Borik asit esterlerinin kullanımını sınırlandıran en önemli özellik, su varlığında hidroliz olma eğilimidir.

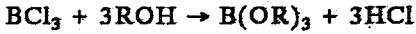
Metil borat renksizdir, kolay tutuşur, nemden etkilenir(52). Borik asitten ve borakstan metil borat eldesi aşağıdaki gibi gösterilmektedir(9).



Reaksiyon sonunda açığa çıkan su, reaksiyonu yavaşlattığından reaksiyonun devamı için, ortamdaki suyun veya esterin uzaklaştırılması gerekmektedir(53,54). Suyun etkisini azaltmak için borik asit yerine B_2O_3 kullanılabilir(22).



Borik asit esterlerinin eldesinde daha çok BCl_3 kullanılır(22).



Borik asit ve metanol karışımına H_2SO_4 katılarak, açığa çıkan suyun tutulması ile reaksiyon ester oluşumu yönünde sağa kaydırılabilir.

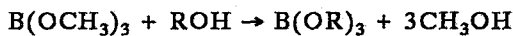
Metil borat, su varlığında hidroliz olma eğilimindedir. Atmosferdeki su buharı bile ester, borik asit ve metanole dönüşmesi için yeterlidir(9,22).



Borik asit esterlerinin suda hidroliz hızı(55)

<u>Ester</u>	<u>% 50 Hid. için</u>
Metil borat	Ölçülemeyecek kadar hızlı
Tri etil borat	7,8 s.
Tri -n-bütil borat	18,3 s.
Tri-tert-bütil borat	2,81 sa.

Transesterifikasyonla daha yüksek molekül ağırlıklı esterler elde edilebilir(22).



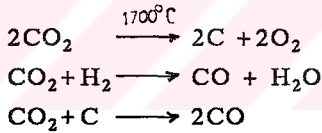
Metil borat yakıldığında karakteristik yeşil renk verir. Yöntem

bor bileşiklerinin kalitatif tayininde uygulanmaktadır. Ancak, bakır ve baryum alev testine engel olur(2).

Metil borat, kaynak flaksı, elektronik endüstrisi uygulamaları, yağ reçine vakslar için, çözücü olarak, transesterifikasyonla yüksek molekül ağırlıklı esterlerin hazırlanmasında ve polimerizasyon katalizörü olarak kullanılır. Metil boratın 470°C'de stabil olduğu belirtilmiştir, ancak bu özelliğinden dolayı metil boratın, yağlama yağları ve ısı transfer ortamında kullanılması, esterin su ve oksijene ilgisinden dolayı mümkün olamamaktadır(8).

2.2. Karbon Dioksit

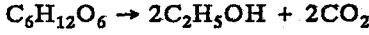
Karbon dioksit karbonun son oksidasyon ürünüdür. Normal şartlarda aktif değildir. Su ile H_2CO_3 şeklinde reaksiyona girer. H_2CO_3 , $K_{a1}:3,5 \cdot 10^{-7}$ (18°C), $K_{a2} = 4,4 \cdot 10^{-11}$ (25°) olan zayıf bir asittir. Doymuş CO_2 çözeltisinin pH'ı 1 atm'de 3,7, 23,4 atm'de ise 3,2 dir. Değişik ortamlarda indirgenir(56).



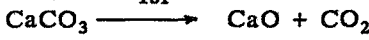
Yangın söndürücülerde, çürümeye engel olucu etkisinden dolayı yiyeceklerin korunmasında, döküm ve kalıp hazırlanmasında, seracılıkta, madencilikte, meşrubat yapımında, gübre (üre), plastik (amonyum karbamat) yapımında kullanılır(58).

Eldesi (Endüstride):

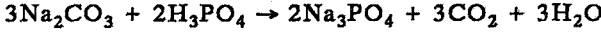
- 1- Fuel-oil, gaz yakıt, kok gibi karbonlu maddelerin yakılmasından (gaz % 10-18 CO_2 ihtiva eder).
- 2- Sentetik amonyak ve hidrojen eldesinde yan ürün olarak
- 3- Fermantasyondan



4- Karbonatların termal bozulmasından



5- Sodyum fosfat üretiminden



6- Doğal kaynaklardan

Elde edilen CO_2 çoğu zaman diğer gazlarla karışım halindedir. CO_2 gazının karışımından ayrılabilmesi için. Sodyum karbonat prosesi potasyum karbonat prosesi, girbotol-amin prosesi sulfinol prosesi, rektisol prosesi, prisol prosesi fluor prosesi uygulanmaktadır(57,58).

2.3. Metanol

Metanol, odunun bozunmasından elde edildiği için odun ruhu veya odun alkolü olarak bilinir. K.N.: $64,70^\circ C$, D.N.: $-97,68^\circ C$ dir(59).

Üretilen metanolün yaklaşık olarak yarısı formaldehit üretiminde, çözücü olarak ve metanasyon reaktanı olarak kullanılmaktadır.

Metanol tipik alkol özelliği gösterir. Oksidatif dehidrogenasyon ile Ag, veya Mo-Fe oksiditin katalitik etkisi ile formaldehite, Co veya Rh un katalitik etkisi ile karbonilasyondan asetik aside, suyun eliminasyonu ile dimetil eter'e dönüşür, ayrıca benzinin oktan düzenlenmesinde kullanılan metil tert-bütül eter (MTBE) elde edilir(14,59).

Endüstriyel önemi olan en eski üretim şekli odunun bozundurulması ile elde edilmiştir. 19.yüzyıl ortasından 20.yüzyılın ilk yarısına kadar bu yöntem uygulanmıştır. Daha sonra H_2 ve karbon oksitlerden eldesi üzerinde çalışılmıştır. Günümüzde hidrokarbonların oksidasyonundan ve Fischer Tropsch sentesi ile elde edilmektedir(60).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

3.1. Kullanılan Madde ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

1- Boraks dekahidrat, D(-) mannitol, borik asit, potasyum iyodür ve potasyum iyodat (Merck).

2- Tinkal (konsantre halde Etibank Boraks ve Asit Fab. Müesseselerinden temin edilmiştir)

3- Karbon dioksit gazı (sanayi tipi, 20 kg'lık çelik tüp içinde. Denemelerde, doy. NaHCO_3 çözeltisinden geçirilerek asit giderme ve der. H_2SO_4 den geçirilerek nem giderme işlemlerinden sonra kullanılmıştır).

4- Metanol (denemelerde, teknik metanol, sönmemiş kireç üzerinden destillendikten ve suyu uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmıştır).

3.1.2. Çözeltiler

1- 0.1 N sodyum hidroksit: 4.2 g analitik saflıkta sodyum hidroksit küçük bir beherde tartılarak, destile su ile litreye tamamlanır, çalkalayarak karıştırılır. Lastik tıpalı borasilikat camından yapılmış bir şişe içinde saklanır. Metil oranj indikatörlüğünde, ayarlı klorür asidi çözeltisi ile faktörü ayarlanır.

2- 0.1 N klorür asidi: Saf derişik klorür asidinden 9 ml, 500 ml su içeren 1 lt'lik balon jojeye aktarılır, destile su ile litreye tamamlanır. Metil oranj indikatörlüğünde, 260-270°C de kurutulmuş sodyum karbonat ile ayarlanır.

3.1.3. Aletler ve Diğer Gereçler

- 1- Buble flowmetresi (1/200 taksimatlı, 200 cm³)
- 2- Mekanik karıştırıcı (Drehzahlregulierung)
- 3- pH metre (Metrohm Herisau E510), Elektrot (cam elektrot E121)
- 4- Vakum pompası (Vakuum pump DS8)
- 5- Infrared Spektrofotometre (Philips PU 970 Series)
- 6- Wigreux kolonu (uzunluk: 34, çap: 3 cm)
- 7- Termostatlı ısıtıcı (Julabo Labortechnik GMBH)
- 8- Santrifüj (Janetzki T30)
- 9- Kolon dolgu maddesi (porselen resistans boncukları)

3.2. Denemeler ve Uygulanan Tayin Yöntemleri

3.2.1. Volumetrik Olarak Boraks ve Borik Asit Miktar Tayinleri

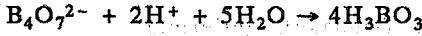
3.2.1.1. pH Metodu

Yöntemin uygulanması: Yaklaşık 4 g boraks ile 250 ml'lik çözelti hazırlanır. Bu çözeltiden alınan 25 ml'lik bir kısım 0,1N HCl ile metiloranj veya metil-oranj-indigo karmin indikatörlüğünde titre edilir.

1 ml 0,1N HCl : 0,010065 g. Na₂B₄O₇

Alınan diğer bir 25 ml'lik diğer boraks çözeltisine, yukarıda tesbit edilen asit miktarı kadar, 0,1N HCl konur. Çözeltinin ağzı saat camı ile kapatılarak CO₂ nin uzaklaştırılması için 10 dak. kadar kaynatılır. Karbonik asidin bulunması halinde sonuçlar bir miktar yüksek çıkar. Uzun süre kaynatmak, buharla birlikte bir miktar borik asit sürükleneceğinden, borik asit kaybına neden olur. Çözelti oda sıcaklığına soğutulur. 2 g kadar mannitol ilave edilir. Mannitol çözündükten sonra bir kaç damla fenolftalein indikatörlüğün de 0,1N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Titrasyona renksiz çözeltide pembe renk görülene kadar devam edilir. 0,5 g daha mannitol ila-

ve edilerek gerekiyorsa (renk kaybolmuşsa) 0,1N NaOH ile kalıcı renk ortaya çıkana kadar titrasyona devam edilir(38-41).



1 ml 0,1N NaOH: 0,006184 g H_3BO_3

1 ml 0,1N NaOH: 0,005033 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

3.2.1.2. İyodometrik Tayin

Yöntemin Uygulanması: 1,5g borik asit ile 250 ml çözelti hazırlanır. Bu çözeltiden alınan 10 ml örnek üzerine 1,5 g mannitol ilave edilir. 2 dak. karıştırılır. 1 g potasyum iyodat ve potasyum iyodür katılarak 5 dak. daha karıştırılır. Açığa çıkan iyodun rengi kaybolana kadar 0,1 N, ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde (% 1) titre edilir(41,42).

1 ml 0,1N $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 0,006184 g H_3BO_3

İyodometrik yöntemde boraks tayini, pH metodunda olduğu gibi, mevcut boraks borik aside dönüştürülerek gerçekleştirilir.

3.2.2. Boraksta Kristal Suyu ve Nem Tayini

Belirli hacimde boraks çözeltisinden alınan örnekler, metil oranj veya metil kırmızısı indikatörlüğünde, standart 0,1N HCl çözeltisi ile titre edilir ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ g miktarı hesaplanır. 1 ml 0,1N HCl, 0,010065 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'e karşı gelmektedir.

Alınan örnekteki $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ yüzdesi: $P = \frac{B}{W} \cdot 100$

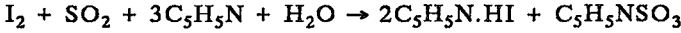
Kristal suyu + nem yüzdesi: 100-P

W: Alınan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tartımı

B: Titrasyon ile hesaplanan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarı(39)

3.2.3. Karl Fischer Yöntemi ile Metanolde Su Miktar Tayini ve Susuz Metanol Eldesi

a) Su Miktar Tayini:



Reaksiyonuna göre su, iyot, kükürt dioksit ve piridin mutlak metanoldeki çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir. Reaktif havanın nemine ışığa karşı duyarlıdır. Su miktarı, Karl Fischer Reaktifi kullanılarak titrimetrik veya potansiyometrik olarak tesbit edilir(61,62).

b) Susuz Metanol Eldesi

Teknik metanol (% 95) 600-700°C de 2 saat kavrulmuş CaO ile geri soğutucu altında bir kaç saat kaynatıldıktan sonra hemen destille edilir(63). Çok kuru metanol elde etmek için geri soğutuculu iki litrelik yuvarlak dipli bir balonda 5 g, magnezyum, 0,5 g. iyot ve 70 cm³CaO ile kurutulmuş metanol karışımı, iyodun rengi gidinceye kadar ısıtılır magnezyumun tamamının reaksiyona girmesinden sonra karışıma 900 cm³ CaO ile kurutulmuş metanol eklenir ve karışım 30 dak. kaynatılır. Alkol daha sonra CaCl₂ li kurutma tüpü takılmış bir şişeye destillenir(64,65). Denemelerimizde pratik olduğu için ilk yöntem tercih edildi.

3.2.4. Borik Asitte Sıfırlık Tayini

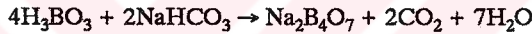
IR piklerinden: Genelde safsızlıkların bulunması belli bandların keskinliğini azaltır, resolüsyonda bir kayba neden olur. Ayrıca ekstra bandlar ortaya çıkartabilir. Böyle durumlarda, saf madde ile spektrum alınarak safsızlık bulunduğu tahmin edilen örnekle arasında fark gözlenebilir. Bu yöntem fark yöntemi denir. Fark yönteminde saf madde ile hazırlanan örnek, aynı kalınlıkta hazırlanan saflığı tayin edilecek numune ışınına yerleştirilerek fark spektrumları alınır. Parmak izi bölgesi adı verilen 1300-600 cm⁻¹ arasında, iki bileşiğin özdeş olup olmadığı bu bölgedeki spektrumların karşılaştırılması ile anlaşılabilir(66,67).

	Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Pik Özelliği
B-0	1400-800	Kuvvetli B-O Ger. Tit.
B-0	900-600	OBO açısal bükülme titreşimi
O-H	3360-3100	Kuvvetli

Erime Noktalarından: Saf bir bileşik genellikle keskin bir erime noktası gösterir. Bir başka deyişle erimenin başlayışı ile sona erışı 0,5°C lik alanda tamamlanır. Eser miktarda safsızlık bile erime noktasını düşürür. Katı maddenin saflık kontrolünde erime noktasının tayini gereklidir. Katı maddenin erime noktası, kapiler bir tüp ile ya bir ısıtma banyosunda veya erime noktası tayin cihazında tayin edilir(67,68).

3.3. Ön Denemeler

3.3.1. Çalışma Yönteminin Seçimi



Reaksiyonu ile borik asitden boraks elde edilmektedir. Çalışmamızda, CO₂ nin denge üzerindeki etkisi göz önüne alınarak dengenin borik asit eldesi yönünde değiştirilmesi amaçlandı ve aşağıdaki ön denemeler yapıldı.

1- Otoklavda, doymuş boraks çözeltisinden 10 kp/cm²'de CO₂ gazı geçirildi. Çökelti görülmedi.

2- 45°C'de doymuş boraks çözeltisinden CO₂ gazı geçirildi. Çökelti görülmedi.

3- Oda sıcaklığında doymuş boraks çözeltisinden CO₂ gazı geçirildi ve pH'ı birer saat ara ile ölçüldü ve aşağıdaki değerler bulundu.

Başlangıç	pH:	9,25
1 saat sonra	pH:	7,60
2 saat sonra	pH:	6,95
3 saat sonra	pH:	6,94
4 saat sonra	pH:	6,95

pH'ı 6,95 olan çözeltiden alınan 50 ml'lik çözeltilerden biri oda sıcaklığında, diğer örnek 60°C'ye ısıtıldıktan sonra açık bir beherde bekletildi ve pH değerleri birer gün ara ile ölçüldü.

	<u>Isıtılmayan çöz.pH'ı</u>	<u>Isıtılan çöz.pH'ı</u>
1 gün sonra	7,50	8,38
2 gün sonra	8,33	8,70
3 gün sonra	8,68	8,98
4 gün sonra	8,76	9,20

4.gün sonunda, ilk çözeltiden alınan kristaller yıkandı (3 defa 50 ml destile su ile). Geri kalan kristallerin oda sıcaklığında doymuş çözeltisinin pH'ının 9,20 olduğu görüldü.

4- 45°C'de doymuş boraks çözeltisinden CO₂ gazı geçirildi. İşlem bittikten sonra, çökelti 8 defa yıkandı. Geri kalan çökeltiden hazırlanan oda sıcaklığındaki doymuş çözeltinin pH'ının 9,20 olduğu görüldü.

5- 1 g. NaHCO₃ ve 1 g H₃BO₃ karışımı 500 ml suda çözüldüğünde, CO₂ çıkışı görülmüş, aynı deneme NaHCO₃ yerine Na₂CO₃ ile tekrar edildiğinde, CO₂ çıkışı daha az, ancak, ısıtıldığında artış tesbit edilmiştir.

6- 0,02 mol boraks dekahidrat ve 100 ml metanol karıştırıldı ve reaksiyon kabından 1 saat CO₂ geçirildi. İşlem bittikten sonra karışım destillendi. Destilat ile NaOH çözeltisi karıştırıldığında boraks çöktü(68).

7- Deneme 6'da borik asit elde edilebileceği görülmüş, uygun şartların belirlenmesi için aşağıdaki denemeler yapılmıştır.

a) 0,02 mol Na₂B₄O₇ . 10H₂O + 100 ml CH₃OH + CO₂
(60°C'de 1 saat)

b) 0,02 mol Na₂B₄O₇ . 10H₂O + 100 ml CH₃OH + CO₂ (Oda sıcaklığında, 1 saat)

c) $0,02 \text{ mol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 100 \text{ ml CH}_3\text{OH}$ (oda sıcaklığında)

Yukarıda belirtilen şartlarda elde edilen karışım destillendi. Destilat su ile karıştırılarak hidroliz edildi ve oda sıcaklığında açıkta bırakılarak suyun ve metanolün uzaklaştırılması sağlandı. Her bir işlemten sonra elde edilen borik asit miktarları aşağıda gösterilmiştir.

	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g})$	% H_3BO_3 verimi
a)	0,9853	19,90
b)	1,2589	25,43
c)	0,8249	16,67

Yapmış olduğumuz ön denemelerin sonuçlarına göre, reaksiyon ortamındaki su, borik asit oluşumunu engellemektedir (1,2,3,4 ve 5. denemeler). Boraks çözeltisi ile normal ve yüksek basınçta karbon dioksitin reaksiyonundan oluşan sodyum bikarbonat veya sodyum karbonat, borik asit ile boraks verecek şekilde reaksiyona girdiğinden, sulu ortamda borik asit eldesi mümkün değildir (5. deneme).

Deney 6, 7'de boraks ve metanol karışımının destilasyonu ile borik asit metil esteri ve hidrolizle borik asit elde edilmiş, CO_2 gazının, oda sıcaklığında borik asit verimini artıracak şekilde etkili olduğu saptanmıştır.

3.3.2. Tayin Yönteminin Seçimi

Borik Asidin iyodimetrik ve pH metodu ile tayinlerin mukayese si:

1 g/250 ml ve 0.5 g/250 ml'lik borik asit çözeltileri hazırlandı. Her iki çözeltilerden alınan 10 ar ml'lik hacimlerde bölüm 3.2.1'de açıklanan yöntemlerle 6 kere pH ve iyodimetrik metodlar uygulanıp, volumetrik olarak borik asit miktar tayinleri yapıldı. Deney sonuçları Tablo 3'de görülmektedir.

Tablo 3. 1 g/250 ml ve 0.5 g/250 ml'lik borik asit çözeltilerinden alınan 10'ar ml'lik hacimlerde tayin edilen borik asit g miktarları

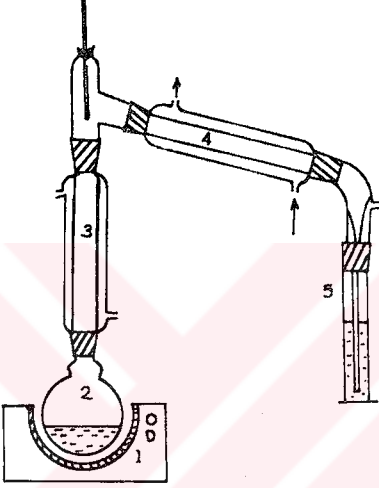
	H ₃ BO ₃	1	2	3	4	5	6	ORT
İyodometrik Tayin	0.04 g/10 ml	0,039	0,039	0,039	0,040	0,040	0,038	0,039
	0.02 g/10 ml	0,018	0,019	0,019	0,020	0,019	0,019	0,019
pH metodu	0.04 g/10 ml	0,040	0,039	0,041	0,041	0,039	0,041	0,040
	0.02 g/10 ml	0,020	0,020	0,020	0,020	0,021	0,020	0,02

pH metodunda madde sarfiyatı az ve dönüm noktasını tam olarak tesbit etmek, çok sayıda deney ve gözlem yaptıktan sonra mümkündür. İyodometrik tayinde dönüm noktası daha net olarak tesbit edilmektedir. Ancak, birbiri ardından bir dizi reaksiyonu gerektirdiğinden ve diğerine göre madde sarfiyatı fazla olduğundan iyodometrik tayin pratik görülmedi. pH metodu ile tayinde, 1 g/250 ml ile 0,2 g/250 ml konsantrasyon aralığında daha keskin dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenlerle çalışmalarımızda, pH metodunu tercih ettik.

Literatürde(37) 2 g mannitol'ün 4 g/250 ml boraks çözeltisi ve buna ekivalen miktarda borik asit çözeltisinden alınan 25 ml için yeterli olduğu belirtilmektedir. Denemelerimizde böyle bir çözelti için 1-1,5 g mannitol'ün yeterli olduğu görülmüştür.

3.4. Ön Denemelerde Belirlenen Çalışma Yöntemine Göre Borik Asit Eldesinin İncelenmesi

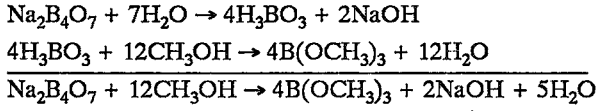
3.4.1. Boraksın Metanol ile Destilasyonu



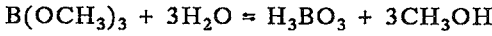
Şekil 6. Boraksın metanol ile destilasyonu ve alkolün geri kazanılmasında kullanılan basit destilasyon sistemi

1. Mantolu ısıtıcı
2. Metanol+ boraks
3. Dest.kolonu olarak kullanılan Liebig soğ.
4. Soğutucu
5. Esterin hidrolizinde kullanılan toplama kabı

Şekil 6'da gösterilen düzenek ile 7,63 g (0,02 mol) boraks deka-hidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve 150 ml susuz metanol, 500 ml'lik balon içinde karıştırılarak, mantolu ısıtıcı ile ısıtıldı. K.N.'sı $52-54^\circ\text{C}$ olan metil borat-metanol azeotropik karışımı elde edildi. Destilat, soğutucusunda geçirilerek toplam kabına alındı. Balondaki tüm sıvı faz geçene kadar destilasyona devam edildi. Bu işlemler yaklaşık 30 dak.'da tamamlanmaktadır ve söz konusu olan reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Destilasyonla elde edilen metil borat-metanol azeotropu toplama kabında su içinden geçirilerek, hidrolizle borik asit elde edildi. Hidroliz için en uygun su miktarı, bölüm 3.4.2'de açıklanan yöntem ve elde edilen verilerden tayin edilmiştir. Hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Hidroliz sonucunda oluşan, metanol-borik asit-su karışımından metanolün geri kazanılması için Şekil 6'da gösterilen destilasyon sisteminde yararlanıldı. 73°C'de ilk destilat alınmaya başlandı. Destilasyon sırasında önce metanolce zengin bir karışım elde edildi. Su miktarındaki artışla birlikte K.N.'da yükseldi. Destilasyon balonunda kalan derişiklendirilmiş borik asit çözeltisi, 250 ml'lik bir beher içinde tamamen kuruyuncaya kadar 40°C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi ve ele geçen borik asit tartıldı. Borik asit çözeltisinden suyun uzaklaştırılması için en uygun sıcaklık, bölüm 3.4.3'de açıklanan yöntem ve elde edilen veriler ile tayin edildi.

Bu işlemler, belirtilen şartlarda yedi kez tekrar edildi.

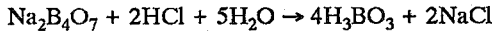
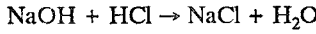
İşlemler tamamlandıktan sonra balonda kalan katı madde tartıldı ve bölüm 3.2.1.1'de açıklanan yönteme göre analiz edilerek bileşimi tesbit edildi. Tablo 4'de (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I) olarak belirtilen veriler elde edildi.

40°C ye ayarlı etüvde kurutularak elde edilen borik asit tartıldı, 500 ml'lik çözelti hazırlandı. Elde edilen borik asit çözeltisinin incelenmesi ile, Tablo 4'de (J), (K), (L), (M), (N) olarak belirtilen veriler elde edilmiştir.

Reaksiyon Sonunda Balonda Kalan Kısımın Analizi

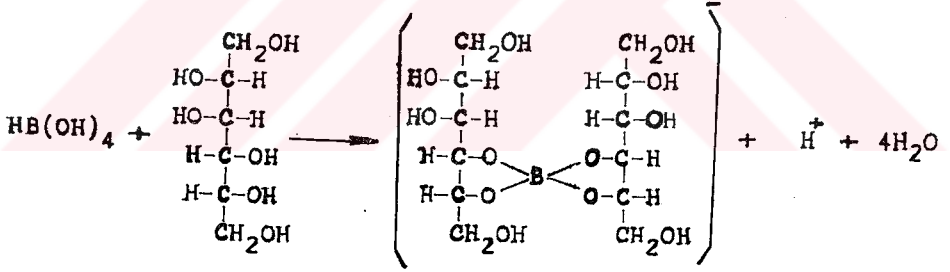
Reaksiyon bitiminde oda sıcaklığına soğutulan balonun darası çıkarıldıktan sonra, reaksiyondan arta kalan toplam madde miktarı bulundu.

Balon içinde kalan maddeler çözülerek 250 ml'ye tamamlandı. Bu çözeltiden alınan belirli hacimlerde volümetrik yolla $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve NaOH miktarları tayin edildi. Bu amaçla ana çözeltiden alınan 25 ml'lik kısım, metil oranj indikatörlüğünde 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilerek, çözeltideki NaOH ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ için tüketilen toplam HCl miktarı (S_1) bulundu.



$S_1 \text{ ml } 0,1\text{N HCl}$

Ana çözeltiden alınan diğer bir 25 ml'lik kısma S_1 ml HCl ilave edildikten sonra üzerine yaklaşık 1-1,5 g. mannitol katılarak, 0,1 N NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi. Mannitol il borik asidin kompleks oluşturması sonucu borik asidin dissosiyasyon sabiti, $7,3 \cdot 10^{-10}$ den $1-2 \cdot 10^{-4}$ e yükseldiğinden, doğrudan NaOH çözeltisi ile titrasyonu yapılabildi(41,42).



Borik asit-mannitol kompleksi

Yukarıdaki reaksiyon uyarınca tüketilen 0,1N NaOH çözeltisi (S_2) yalnızca borik asit için kullanılmıştır. Reaksiyondan görüldüğü gibi, borik asidin etkiye değeri 1 olup, 1 mol borakstan 4 mol borik asit oluştuğuna göre, bu titrasyonda boraksın etkiye değeri 4 olur ve boraks miktarı;

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}(\text{mg}) = S_2 \cdot 0,1 \cdot \frac{201,22}{4} \cdot 10$$

şeklinde hesaplanır.

HCl çözeltisi ile yapılan titrasyonda tüketilen HCl miktarı (S_1) ile, mannitollü ortamda yapılan titrasyonda tüketilen NaOH miktarları arasındaki farktan, ortamdaki NaOH miktarları hesaplanır. Doğrudan titrasyonda boraksın etkiye değeri 2, dolaylı titrasyonda boraksın etkiye değeri 4 ve her iki çözeltide aynı normalitede olduğundan ilk titrasyonda boraks için tüketilen HCl çözeltisi;

$S_1 - S_2/2$ ml olacaktır.

Bu durumda ortamdaki NaOH miktarı;

$$T_{\text{NaOH}}(\text{mg}) = (S_1 - S_2/2) \cdot 40 \cdot 0,1 \cdot 10$$

şeklinde hesaplanır.

Elde Edilen Borik Asidin Tayini

Ester şeklinde destillenen ve su ile hidroliz sonucu ele geçen borik asit, etüvde 40°C 'de kurutulduktan sonra tartıldı. Bu yolla tesbit edilen borik asit miktarı ayrıca volumetrik yolla da tayin edildi. Ele geçen borik asidin tamamı suda çözülerek 500 ml'ye tamamlandı. Borik asidin monomer olarak kalmasını sağlamak amacı ile çözelti seyreltik hazırlandı(20). Bu çözeltiden alınan 25 ml'lik kısım üzerine mannitol ilave edilerek fenolftalein indikatörlüğünde, 0,1N NaOH çözeltisi ile titre edildi. Borik asidin etkiye değeri 1 olduğuna göre NaOH tüketimi S_3 ml ise borik asit miktarı;

$$T_{\text{H}_3\text{BO}_3}(\text{mg}) = 6,184 \cdot S_3 \cdot 20$$

Reaksiyona 7,63 g boraksla başladığında göre, teorik olarak elde edilmesi gereken borik asit miktarı 4,9489 g olup % verim;

$$\% \text{ verim} = \frac{T_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{4948,9} \cdot 100$$

şeklinde hesaplanır.

Tablo 4. 0,02 mol boraks ve 150 ml metanolün destilasyonundan sonra balonda kalan karışım ve elde edilen borik asidin analiz sonuçları

	1	2	3	4	5	6	7	Ort.	SD
Reak.Sonra balonda kalan toplam madde miktarı (A)	3,13	3,20	3,21	3,57	3,43	3,17	3,02	3,25	0,188
25 ml. Çözelti için 0,1N HCl Sarfiyatı: S ₁ (ml) (B)	39,21	41,07	41,87	41,30	40,63	39,63	39,40	40,44	1,038
25 ml Çözelti için 0,1N NaOH Sarfiyatı S ₂ (ml) (C)	44,91	44,89	46,02	45,99	48,31	45,55	44,86	45,79	1,221
Oluşan NaOH gr. miktarı (D)	0,67	0,74	0,75	0,73	0,66	0,67	0,68	0,70	0,038
Balonda Kalan Na ₂ B ₄ O ₇ gr miktarı (E)	1,76	1,76	1,71	1,71	1,59	1,73	1,76	1,72	0,060
Borik aside dönüşen Na ₂ B ₄ O ₇ gr. miktarı (F)	2,26	2,26	2,31	2,31	2,43	2,29	2,26	2,30	0,060
Oluşan NaOH'a göre meydana gelen H ₃ BO ₃ gr. miktarı (G)	2,07	2,29	2,32	2,26	2,04	2,07	2,10	2,16	0,120
Harcanan Na ₂ B ₄ O ₇ den meydana gelen H ₃ BO ₃ gr mik. (H)	2,78	2,78	2,84	2,84	2,99	2,81	2,78	2,83	0,075
Balonda bulunması gereken toplam teorik maddenin gr. miktarı (I)	2,93	3,00	3,06	3,04	3,09	2,96	2,94	3,00	0,062
H ₃ BO ₃ çözeltisinin 25 ml.si için 0,1NNaOH sarf. S ₃ (ml) (J)	14,92	15,77	15,38	15,13	15,33	15,18	14,54	15,21	0,409
Destilatıta titrasyonla bulunan H ₃ BO ₃ gr. miktarı (K)	1,84	1,95	1,93	1,87	1,90	1,88	1,79	1,88	0,054
Destilatıtan titrasyonla Bulunan % H ₃ BO ₃ verimi (L)	37,18	39,40	39,01	37,79	38,39	37,99	36,17	37,99	1,095
Destilatıtan tartularak bulunan H ₃ BO ₃ gr miktarı (M)	1,83	1,97	1,96	1,87	1,93	1,93	1,89	1,91	0,050
Tartularak Bulunan % H ₃ BO ₃ Verimi (N)	36,98	39,76	39,60	37,79	39,01	39,01	38,19	38,62	1,010

3.4.2. Esterin Hidrolizi İçin Uygun Su Miktarının Tayini

7,63 g boraks, 150 ml metanol karışımı, Şekil 6'da gösterilen düzenek kullanılarak destillendi. Elde edilen metil borat-metanol azeotropu, Tablo 5'de belirtilen miktarlarda sudan geçirilerek hidroliz edildi. Karışımdan metanol destilasyonla geri kazanıldıktan sonra geriye kalan borik asit çözeltisi 40°C'ye ayarlanmış etüvde bekletilerek kurutuldu. Elde edilen kuru borik asitten, tartıldıktan sonra 500 ml çözelti hazırlandı ve bu çözeltiden alınan 25 ml'de bölüm 3.2.1.1'de açıklanan yöntemle göre, volimetrik olarak borik asit miktarı tayin edildi.

Geri kazanılan metanol ile sürüklenen borik asit miktarı, destilat, kendi hacmi kadar su ile karıştırılıp, 40°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulduktan sonra, tartılarak ve volumetrik olarak tayin edildi.

Tablo 5. Hidroliz için kullanılan değişik hacimlerdeki su miktarlarının borik asit verimi üzerine etkisi

Hid.Kul Su (ml)	Metanol Geri Kazandıktan Sonra, Sulu Karışımdaki $H_3 BO_3$ 'ün			Geri Kazanılan Metanol ile birlikte geçen $H_3 BO_3$ 'ün		
	25 ml çöz. için NaOH sarf (ml)	Tit.ile hesaplanan $H_3 BO_3$ (g)	Tartımla bulunan $H_3 BO_3$ (g)	25 ml çöz. için NaOH sarf. (ml)	Tit.ile hesaplanan $H_3 BO_3$ (g)	Tartımla bulunan $H_3 BO_3$ (g)
50	13,27	1,64	1,63	4,95	0,31	0,31
100	14,95	1,85	1,95	0,82	0,05	0,13
150	15,21	1,88	1,89	0,51	0,03	0,09
200	15,31	1,89	1,89	0,20	0,01	0,01
250	15,28	1,89	1,86	0,31	0,02	0,02

Hidroliz için kullanılan su miktarına bağlı olarak, metanolün geri kazanımı sırasında metanol ile birlikte destilata geçen borik asidin, toplam ürüne göre %'si aşağıda görülmektedir.

H ₂ O(ml)	Top.Ürün Mik.(g)	H ₃ BO ₃ (%)
50	1,64 + 0,31 = 1,95	15,89
100	1,85 + 0,05 = 1,90	2,63
150	1,88 + 0,03 = 1,91	1,58
200	1,89 + 0,01 = 1,90	1,52
250	1,89 + 0,02 = 1,91	1,05

3.4.3. Borik Asitden Suyun Uzaklaştırılması İçin Uygun Temperaturün Seçimi

20 g boraks ve 500 ml mutlak metanol karışımı Şekil 6'da gösterilen düzene kullanılarak destillendi. Destilat 500 ml su içinden geçirilip hidroliz edilerek toplandı. Metanol geri kazanıldıktan sonra, 75'er ml'lik karışımlar, 250 ml'lik beher içinde 30, 40, 50, 70, 90 ve 100°C ye ayarlanmış etüvde bekletilerek kurutuldu. 75 ml'den elde edilen borik asit miktarından, 500 ml'de elde edilebilecek borik asit miktarları hesaplandı. Tablo 6'da belirtilen verim değerleri bulundu.

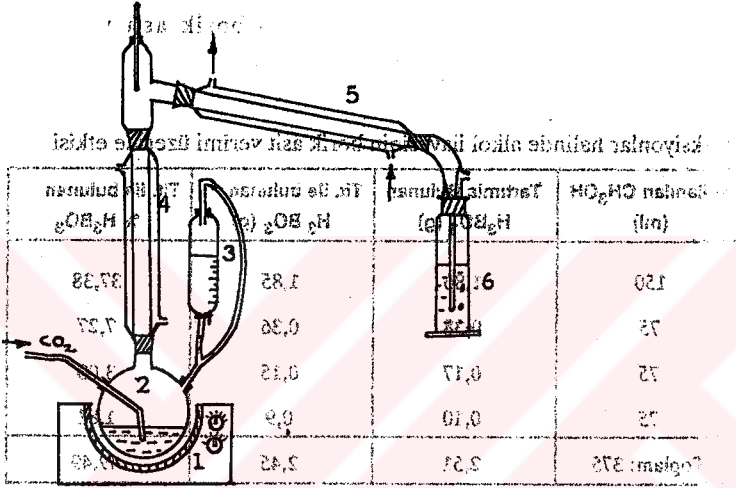
Tablo 6. Çeşitli temperaturlerdeki kurutmalarda elde edilen verim değerleri

Temp. (° C)	H ₃ BO ₃ (g)	% H ₃ BO ₃
30	4,38	33,91
40	4,40	33,97
50	4,39	33,84
70	4,36	33,67
90	4,35	33,53
100	4,11	31,69

20 g borakstan % 100 verim ile elde edilmesi gereken toplam teorik borik asit miktarı: 12,97 g.

3.4.4. Boraksın Metanol ile Destilasyonundan Borik Asit Elde- sinde Çeşitli Faktörlerin Verim Üzerine Etkisi

3.4.4.1. Fraksiyonlar Halinde Alkol İlavesinin Verim Üzerine Etkisi



Şekil 7. Gaz sıvı reaksiyonları için basit bir destilasyon sistemi

- 1- Mantolu ısıtıcı, 4- Dest.kolonu olarak kullanılan soğutucu
2- Boraks + metanol, 5- Soğutucu
3- Metanol, 6- Toplama kabı

Şekil 7'de gösterilen düzenek kullanılarak, 7,63 g (0,02 mol) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ile 150 ml metanol karıştırıldı. Destilat tam olarak alındıktan sonra sırası ile 75, 75, 75 ml'lik hacımlar halinde metanol ilave edilerek ilk işlemler tekrar edildi. Bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle elde edilen borik asit ayrı ayrı tartıldı ve 500 ml'lik çözeltileri hazırlandı, volumetrik olarak borik asit miktarları tayin edildi. Tablo 7'de, belirtilen miktarlarda metanol ilavelerinden sonra, elde edilen borik asit verim değerleri gösterilmiştir.

Tablo 7. Fraksiyonlar halinde alkol ilavesinin borik asit verimi üzerine etkisi

Kullanılan CH_3OH (ml)	Tartımla Bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan % H_3BO_3
150	1,86	1,85	37,38
75	0,38	0,36	7,27
75	0,17	0,15	3,03
75	0,10	0,9	1,81
Toplam: 375	2,51	2,45	49,49

3.4.4.2. Alkol İlavesi ile Birlikte Kalsiyum Klorürün Verim Üzerine Etkisi

Şekil 7'de gösterilen düzenek kullanıldı. Destilasyon balonuna 0,02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 150 ml metanol ve 1 g CaCl_2 konularak karıştırıldı. Bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle, her bir fraksiyondan sonra elde edilen borik asitin verim değerleri tartılarak ve volumetrik olarak tayin edilip karşılaştırıldı. Tablo 8'de belirtilen miktarlarda metanol ilavesinden sonra elde edilen borik asit verim değerleri gösterilmiştir.

Tablo 8. Kalsiyum klorür ile belirtilen miktarlarda metanol ilavesinden sonra elde edilen borik asit verim değerleri

Kullanılan CH ₃ OH (ml)	Tartımla Bulunan H ₃ BO ₃ (g)	Tit. ile bulunan H ₃ BO ₃ (g)	Tit. ile bulunan % H ₃ BO ₃
150+1 g CaCl ₂	1,77	1,76	35,56
75	0,16	0,15	3,03
75	0,14	0,14	2,82
75	0,11	0,12	2,42
Toplam: 375	2,18	2,17	43,83

3.4.4.3. Alkol ilavesi ile Birlikte Karbon Dioksit Gazının Borik Asit Verimi Üzerine Etkisi

0,02 mol Na₂B₄O₇ · 10H₂O, Tablo 9'da belirtilen hacimlerde metanol ile karıştırıldı. Şekil 7'de gösterilen düzenekte, 500 ml'lik iki boyunlu balon yerine, karbon dioksit gazının sisteme verilebilmesi için aynı hacimde üç boyunlu balon, reaksiyon karışımının destilasyonu için kullanıldı. Karbon dioksit gazı Kipp cihazı ile mermer parçaları ve klorür asidinden elde edildi. Karbon dioksit gazı reaksiyonda kullanılmadan önce yıkama şişelerinden geçirilerek asit ve nem giderme işlemlerine tabi tutuldu ve reaksiyon kabına son 75 ml metanol katıldıktan sonra yan boyundan reaksiyon karışımı içine gönderildi. Bölüm 3.4.4.1'de belirtilen yöntemle, elde edilen borik asidin, miktar tayinleri yapıldı ve verim değerleri hesaplandı. Tablo 9'da karbon dioksit gazının verim üzerine etkisi görülmektedir.

Tablo 9. Karbon dioksit gazının borik asit verimi üzerine etkisi

Kullanılan CH ₃ OH (ml)	Tartımla Bulunan H ₃ BO ₃ (g)	Tit. ile bulunan H ₃ BO ₃ (g)	Tit. ile bulunan % H ₃ BO ₃
150	1,81	1,82	36,77
75	0,32	0,31	6,26
75	0,22	0,23	4,65
75 + CO ₂	1,03	1,02	20,61
Toplam: 375	3,38	3,38	68,29

3.4.4.4. Karbon Dioksit Azot ve Havanın Verim Üzerine Etkisi

Boraksın metanolle esterleştirilmesi ve daha sonra esterin hidrolizi ile borik asit eldesinde, CO_2 , N_2 ve havanın borik asit verimi üzerine etkileri, bölüm 3.4.4.1'de belirtilen yöntem ve Şekil 7'de gösterilen düzene kullanılarak araştırıldı.

0.02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve fraksiyonlar halinde katılan metanol karışımından, ilk fraksiyondan itibaren sürekli olarak 3,5 ml/s debide CO_2 , N_2 ve hava geçirildi, bölüm 3.4.4.1'de belirtilen yöntemle elde edilen borik asidin, bölüm 3.2.1.1'de belirtilen yöntemle miktar tayini yapıldı.

Borik asit verimi üzerine CO_2 'nin etkisi Tablo 10, N_2 gazının etkisi Tablo 11, ayrı debide havanın etkisi Tablo 12'de ve herhangi bir gaz geçirilmeden elde edilen verim değerleri Tablo 13'de verilmiştir. Tablo 14, Şekil 8 ve Şekil 9'da ise CO_2 , N_2 , hava ve gaz geçirilmeden elde edilen verim değerlerinin mukayesesi görülmektedir.

Tablo 10. Karbon Dioksit Gazının Borik Asit Verimi Üzerine Etkisi

Kullanılan CH_3OH (ml)	Tartımla Bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan % H_3BO_3
150+ CO_2	1,85	1,82	36,77
75+ CO_2	0,81	0,80	16,16
75+ CO_2	1,01	0,98	19,80
150+ CO_2	0,62	0,59	11,92
Toplam: 450	4,29	1,19	84,65

Tablo 11. Azot Gazının Borik Asit Verimi Üzerine Etkisi

Kullanılan CH_3OH (ml)	Tartımla Bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan % H_3BO_3
150+N ₂	1,82	1,77	35,76
75+N ₂	0,44	0,43	8,69
75+N ₂	0,07	0,09	1,82
150+N ₂	0,05	0,06	1,21
Toplam: 450	2,38	2,35	47,48

Tablo 12. Reaksiyon Ortamına Gönderilen Havanın Borik Asit Verimi Üzerine Etkisi

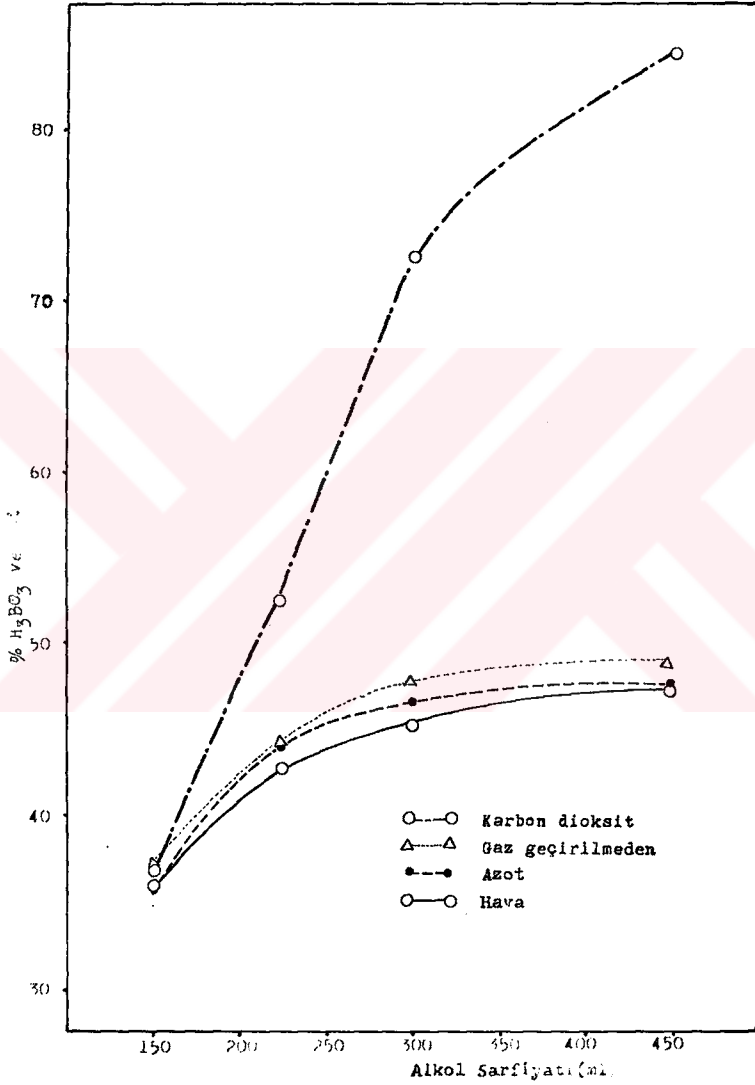
Kullanılan CH_3OH (ml)	Tartımla Bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan % H_3BO_3
150 + Hava	1,81	1,80	36,37
75 + Hava	0,32	0,32	6,47
75+ Hava	0,14	0,13	2,63
150 + Hava	0,10	0,10	2,02
Toplam: 450	2,37	2,35	47,49

Tablo 13. Reaksiyon Ortamından Herhangi Bir Gaz Geçirmeden Elde Edilen Borik Asit Verim Değerleri

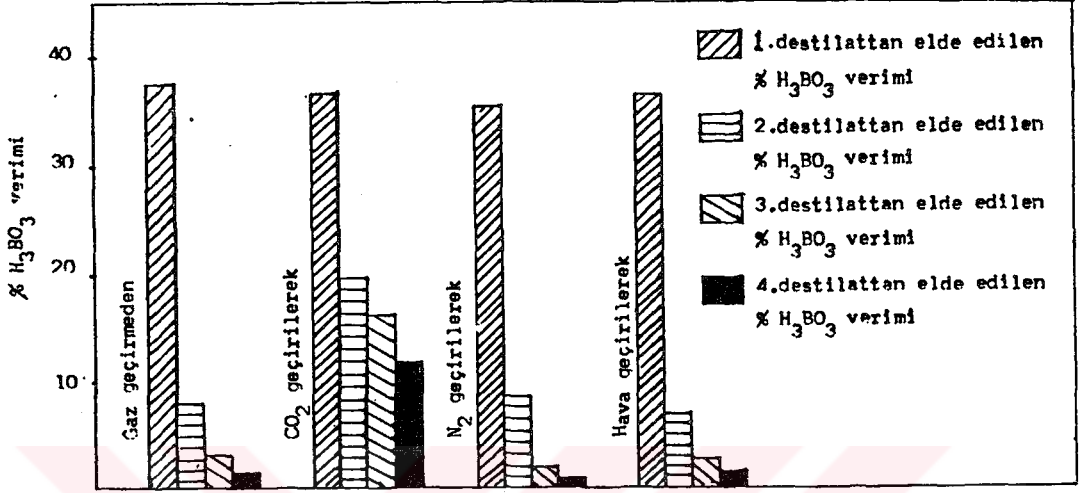
Kullanılan CH_3OH (ml)	Tartımla Bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan H_3BO_3 (g)	Tit. ile bulunan % H_3BO_3
150	1,87	1,85	37,38
75	0,38	0,36	7,27
75	0,15	0,15	3,03
150	0,06	0,11	2,31
Toplam: 450	2,46	2,47	49,99

Tablo 14. CO₂, N₂ hava ve gaz geçirilmeden elde edilen borik asit verim değerlerinin mukayesesi

	Herbir fraksiyonda elde edilen % H ₃ BO ₃ verim değerleri				Toplam % H ₃ BO ₃
	150 ml CH ₃ OH	75 ml CH ₃ OH	75 ml CH ₃ OH	150 ml CH ₃ OH	
CO ₂ geçirildiğinde(3.5 ml/s'de)	36,77	16,16	19,80	11,92	84,65
N ₂ geçildiğinde (3.5 ml/s'de)	35,76	8,69	1,82	1,21	47,48
Hava geçildiğinde(3.5 ml/s'de)	36,37	6,47	2,63	2,02	47,49
Gaz geçilmeden	37,38	7,27	3,31	2,31	49,99



Şekil 8. Karbon dioksit ile elde edilen H_3BO_3 verim değerlerinin diğer faktörlerle mukayesesi



Şekil 9. CO₂, N₂, hava gaz geçirilmeden her bir fraksiyonda elde edilen verim değerlerinin mukayesesi

3.4.4.5. Kolonda Yükselen Destilata Ters Yönde Metanol İlavesi- nin Verim Üzerine Etkisi

Şekil 7'de gösterilen düzenek ile 0.02 mol Na₂B₄O₇ · 10H₂O ile 150 ml mutlak metanol karıştırıldı. Kolonun üstüne yerleştirilen bir ayırma hunisi ile, eksilen alkolü tamamlayacak şekilde, kolonda yükselen metil borat-metanol azeotropunun buhar karışımına ters yönde metanol damlatıldı. 100 ml destilat alındıktan sonra reaksiyon kabından karbon dioksit gazı geçirildi. Elde edilen toplam 450 ml destilattan bölüm 3.4.1'de açıklanan yöntemle borik asit elde edilip, miktar tayini yapıldı.

3.79 g H₃BO₃ elde edildi,

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ verimi: } \frac{3,79}{4,9489} \cdot 100: \%76,58$$

3.4.4.6. Kullanılan Sistem ve Yöntemin Pozitif Deneme İle Kontrolü

Şekil 6'da gösterilen düzenek kullanılarak 2 gr. H_3BO_3 ile 150 ml metanol karıştırılıp destillendi. Destilat hidroliz edildikten sonra metanol geri kazanıldı. Borik asitli çözelti $40^\circ C$ de etüvde bekletilerek kurutuldu. Balonda kalan ve destilattan elde edilen borik asit, çözelti halinde getirilip mannitollü ortamda NaOH ile titre edilerek reaksiyona giren ve girmeyen borik asitin miktar tayini yapıldı.

1,97 g H_3BO_3 elde edildi,

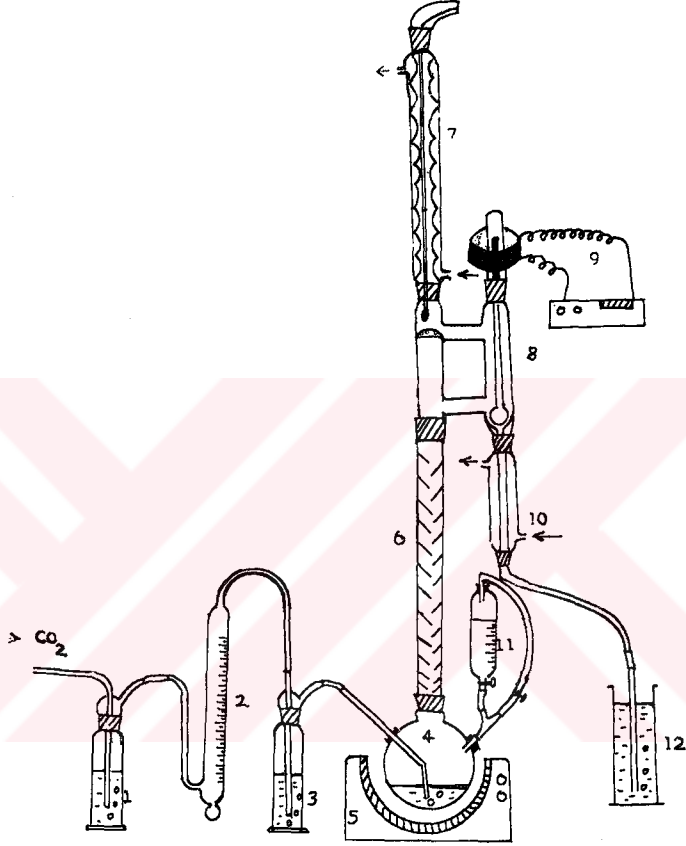
$$H_3BO_3 \text{ verimi: } \frac{1,97}{2,00} \cdot 100 : \%98,63$$

$$\text{Balonda kalan } H_3BO_3 \% \text{ si} = \frac{0,92}{2,00} \cdot 100 : \%0,46$$

$$\text{Reaksiyona giren } H_3BO_3: 100-0,46:99,54$$

$$\text{Çeşitli sebeplerden kaybolan } H_3BO_3: 99,54-98,63: \% 0,91$$

3.4.5. Yarı Kesikli Refluks Ayarlı Destilasyon Sistemle Borik Asit Eldesi



Şekil 10. Refluks ayarlı destilasyon sistemi

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. Doy. NaHCO ₃ | 7. Bullu soğ. |
| 2. Buble flowmetresi | 8. Reflux ayarlayıcı sistem |
| 3. Der. H ₂ SO ₄ | 9. Röle devre |
| 4. Metanol, boraks | 10. Soğutucu |
| 5. Mantolu ısıtıcı | 11. Metanol |
| 6. Wigreux kolonu | 12. Toplama kabı |

Şekil 10'da gösterilen düzenek kullanılarak, 1/1 refluksa ayarlanmış, yarı kesikli bir sistemde, 0,02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 150 ml metanol karıştırıldı. Bu karışımdan 6,5 ml/s debide CO_2 gazı geçirilerek belirli periyotlarda 50'şer ml'lik destilatlar alındı. Sistemde eksilen metanol hacmi kadar (50 ml) metanol eklendi. Bu şekilde metanol fazlasında suyun reaksiyon üzerindeki olumsuz etkisi azaltıldı. Metanol dışında, destilasyon sırasında sisteme 10 ml toluen ilavesiyle reaksiyon kabındaki suyun uzaklaştırılmasına çalışıldı. Toluene su ile 85°C de kaynayan, % 20 su içeren azeotrop oluşturmaktadır(*).

Aynı sistem kullanılarak, aşağıda belirtilen şartlarda dört deney yapılmış, her bir denemede elde edilen dokuz fraksiyondan, metanol geri kazanıldıktan sonra, bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle ayrı ayrı % H_3BO_3 verim değerleri hesaplanmıştır.

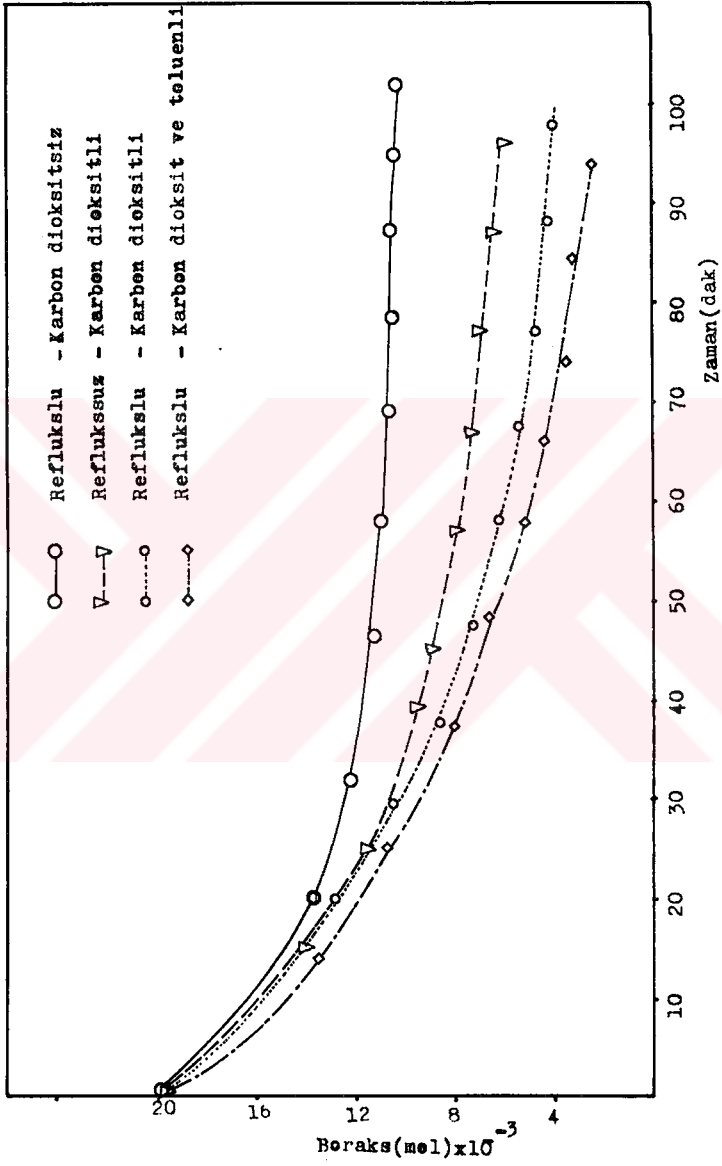
- a) Reflukslu, karbon dioksitsiz
- b) Refluksuz, karbon dioksitli
- c) Reflukslu, karbon dioksitli
- d) Reflukslu, karbon dioksitli, toluenli

50 ml'lik her bir fraksiyondan sonra reaksiyon kabında kalan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarı, elde edilen borik asitten hesaplanarak tayin edildi. Tablo 15'de belirtilen şartlarda 50 ml'lik fraksiyonlardaki % H_3BO_3 verim değerlerine karşılık reaksiyon kabında kalan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mol miktarları, Şekil 11'de her bir fraksiyondan sonra reaksiyon kabında kalan boraks (mol) miktarının zamana göre değişimi verilmiştir.

Tablo 15. Her bir fraksiyonda elde edilen Borik Asit Verim değerlerine karşılık reaksiyon kabında kalan boraks mol miktarları

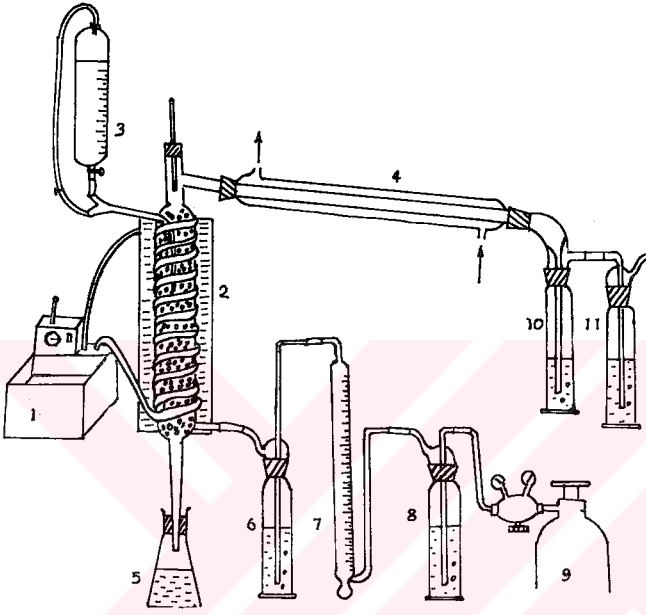
	50 ml lik her bir fraksiyonda elde edilen H_3BO_3 verim değerleri									Toplam % H_3BO_3	50 ml lik her bir fraksiyon sonunda, reaksiyon kabında kalan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarı (mol $\times 10^{-3}$)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7	8	9
u	31.93	7.15	3.94	1.22	1.82	0.80	0.10	0.15	0.18	47.29	13.61	12.18	11.39	11.14	10.78	10.62	10.60	10.57	10.21
uz	28.75	14.10	8.75	4.05	4.45	2.50	1.45	4.05	1.35	69.45	14.27	11.45	9.70	8.89	8.00	7.50	7.21	6.40	6.13
u	28.75	14.00	13.50	5.50	7.25	4.00	3.40	2.60	0.89	79.89	14.25	11.43	8.75	7.65	6.20	5.41	4.72	4.20	5.02
u enli	32.66	13.68	13.55	7.74	5.92	4.18	3.44	3.57	2.46	87.20	13.45	10.72	8.00	6.45	5.26	4.43	3.74	3.02	2.53

(*) Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 55th Ed. 1974-75.



Şekil 11. Her bir fraksiyondan sonra reaksiyon kabında kalan boraks (mol) miktarının zamana göre değişimi

3.4.6. Kesiksiz Bir Sistemle Borik Asit Eldesi



Şekil 12. Kesiksiz yöntemle borik asit eldesinde kullanılan sistem

- | | |
|---|---|
| 1. Termostatlı su banyosu | 6. Der. H_2SO_4 |
| 2. Dolgu maddeli ve cam yönü ile izole edilmiş kolon | 7. Buble flowmetresi |
| 3. Metanol | 8. Doy. $NaHCO$ |
| 4. Soğutucu | 9. CO_2 tüpü |
| 5. Reaksiyon sonunda geri kalan $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , CH_3OH , $Na_2B_4O_7$ karışımı | 10. Esterin hidrolizinde kullanılan toplama kabı (I) |
| | 11. Esterin hidrolizinde kullanılan toplama kabı (II) |

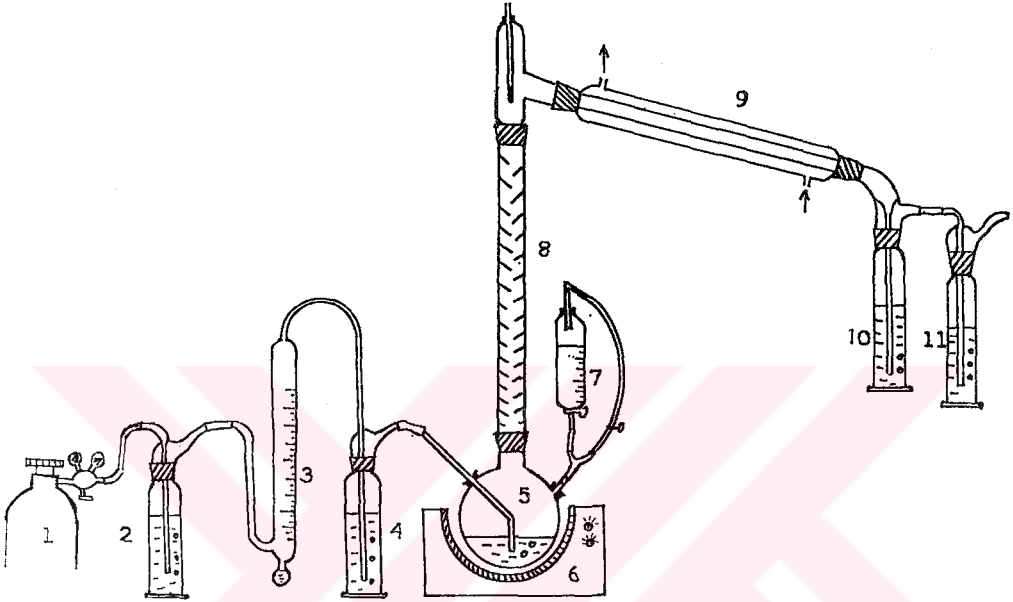
7,63 gr $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 300 ml CH_3OH 'da çözölüp, ayırma hunisi ile Şekil 12'de gösterilen sistemde, kolona, 5 ml/dak. debide damlatılarak verildi. Boraksın metanoldeki çözünürlüğü 25°C 'de % 19,9'dur(9). Kolonun alt ucundan 3,5 ml/s debide CO_2 gazı verildi. Kolon, etrafına sarılmış bir hortum içinden, termostatlı su banyosu tarafından sirküle edilerek geçirilen, yaklaşık 90°C deki su ile ısıtılmış ve cam yünü sarılarak izole edilmiştir. Kolon içi sıcaklığı, azeotropun destilasyon sıcaklığı civarında (yaklaşık 60°C) tutulmuştur. Destilat bir soğutucu sistemden geçirilerek yoğunlaştırılmış, önce I kabından geçirilerek hidroliz edilmiş, I kabında hidroliz olmadan, CO_2 gazı ile sürüklenen ester, II kabında hidroliz edilerek tutulmuştur. Bölüm 3.4.1'de açıklanan yöntemle, I kabındaki metanol geri kazanıldıktan sonra elde edilen borik asit, tartılarak ve mannitollü ortamda NaOH ile titre edilerek miktar tayinleri yapılmıştır. Tablo 16'da, I ve II toplama kaplarında hidroliz edilerek tutulan % H_3BO_3 verim değerleri gösterilmiştir.

Tablo 16. Kesiksiz bir sistemde elde edilen % H_3BO_3 verim değerleri

	Tartım (g)	25 ml H_3BO_3 'ün tit için 0,1 N NaOH sarf (ml)	H_3BO_3 (g)	H_3BO_3 (%)
Toplama kabı I	2,35	19,22	2,38	48,09
Toplama Kabı II	0,04	0,05	$6,18 \cdot 10^3$	0,12

3.4.7. Karbon Dioksit Kullanılarak Borik Asit Eldesinde Verimi Etkileyen Faktörler ve Optimum Şartların Tayini

3.4.7.1. Kolon Tipinin Verim Üzerine Etkisi



Şekil 13. Borik asit eldesi için sadece kolon sisteminde yapılan değişiklikle kullanılan sistem

- | | | |
|--|---------------------|-----------------------------|
| 1- CO ₂ tüpü | 5- Boraks + Metanol | 8- Wigreux kolonu |
| 2- Doy. NaHCO ₃ çöz. | 6- Mantolu ısıtıcı | 9- Soğutucu |
| 3- Flowmetre | 7- Metanol | 10,11- Toplama kabı I ve II |
| 4- Der. H ₂ SO ₄ | | |

Şekil 13'de gösterilen düzenek kullanılarak 0,02 mol Na₂B₄O₇ . 10H₂O ve 150 ml metanol karıştırıldı. Destilasyon balonundan 3,5 ml/s debide CO₂ gazı geçirilerek 50 şer ml destilatlar alındı. Her 50 ml destilat alımından sonra eksilen metanol hacmi kadar (50 ml), metanol, balonun yan boynundan sisteme ilave edildi. Bu şekilde suyun reaksiyon üzerindeki olumsuz etkisinin azaltılmasına çalışıldı. I kabında 50 ml su ile hidroliz edilerek tutulan, her 50 ml'lik destilattan ayrı ayrı metanol geri kazanıldıktan sonra bölüm 3.2.1.1'de açıklanan yöntemle göre borik asit miktar tayinleri yapıldı. II kabında karbon dioksit, gazı ile sürüklenmeden dolayı I kabında tutulamayıp uzaklaşan borik asit metil esteri, hidroliz edilerek tutuldu. Metanol miktarı ihmal edilecek kadar az olduğundan geri kazan-

ma işlemi yapılmadan $\%H_3BO_3$ verim değerleri hesaplandı. 8x50 ml destilat alınarak işlemlere son verildi.

Denemeler sırasında Tablo 17'de belirtilen kolon tipleri ile her bir fraksiyondan sonra elde edilen borik asit verim değerleri gösterilmiştir. Mevcut kolon tipleri dolgulu ve dolgunsuz olarak ayrı ayrı denenmiştir, kolon dolgu maddesi olarak porselen resistans boncukları kullanılmıştır.

Tablo 17. Kolon tipinin borik asit verimi üzerine etkisi

	50 ml'lik Her bir Fraksiyondan Elde Edilen $\% H_3BO_3$ Verim Değerleri								I Toplam $\% H_3BO_3$	II Toplam $\% H_3BO_3$
	1	2	3	4	5	6	7	8		
KOLONSUZ	35.81	14.75	13.93	8.74	5.25	2.74	1.61	0.96	83.84	0.15
38 Cm Boyunda Boğumlu Dolgunsuz cam Kolon	32.34	15.68	11.39	9.45	6.40	4.22	3.05	2.63	85.16	0.19
38 Cm Boyunda Boğumlu Dolgulu cam Kolon	27.83	14.35	13.72	9.99	6.48	4.98	4.98	3.74	86.08	0.28
80 Cm Boyunda Boğumlu Dolgunsuz Cam Kolon	29.25	16.37	9.54	8.63	7.89	6.02	4.69	3.47	85.86	0.25
80 Cm Boyunda Boğumlu Dolgulu Cam Kolon	30.29	15.71	10.01	8.17	7.27	4.58	5.87	2.42	84.22	0.27
38 Cm Boyunda Dış Cıdarlı Dolgunsuz Cam Kolon	29.80	17.21	9.42	7.57	8.35	5.89	5.01	1.87	85.12	0.18
38 Cm Boyunda Dış Cıdarlı Dolgulu cam Kolon	30.33	16.85	10.48	9.49	7.74	5.24	4.12	2.62	86.87	0.28
84 Cm Boyunda Dış Cıdarlı Dolgunsuz Cam Kolon	36.82	16.85	11.98	9.48	6.49	4.37	2.74	1.87	90.06	0.16
84 Cm boyunda Dış Cıdarlı Dolgulu Cam Kolon	41.81	14.35	9.98	6.86	5.99	4.24	2.26	1.49	86.98	0.19
34 Cm boyunda Wigrex Kolonu	31.45	15.85	11.36	8.11	5.37	4.37	4.62	4.37	84.84	0.26

3.4.7.2. Destilasyon Süresinin Verim Üzerine Etkisi

0,02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 150 ml CH_3OH 3.5 ml/dak akış hızındaki CO_2 gazı ile Şekil 14'de gösterilen sistem kullanılarak destillendi. Isıtıcıdaki varyak yardımı ile, destilasyon sıcaklıkları değiştirilip değişik destilasyon sürelerinde ilk 50 ml'lik destilattan elde edilen borik asit miktarları bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle tayin edilerek % H_3BO_3 verim değerleri hesaplandı.

Tablo 18'de destilasyon süresinin borik asit verim değerlerine etkisi görülmektedir.

Tablo 18. Destilasyon Sürelerinin Borik Asit Verim Değerlerine Etkisi

Destilasyon Süresi (dak)	% H_3BO_3 Verimi
11	25,38
12	28,75
15	29,20
30	44,54
95	82,37
120	91,11
130	88,37
141	54,48

3.4.7.3. Kalsinasyon Temperaturü ve Kalsine Olan Su Yüzdesini Verim Üzerine Etkisi

0,02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Tablo 19'da belirtilen temperaturlerle ayarlanmış etüvde 250 ml'lik beher içinde, birer saat bekletildi. Kalsine olan su miktarı tayin edildi (Bölüm 3.2.2). Belirtilen işlemlerden geçen boraks, 150 ml metanol ile karıştırıldı ve karışım içinden 3,5 ml/s debide CO_2 gazı geçirilerek destillendi. Uygun kolon tipinin seçiminde belirtilen yöntem ve sistem uygulanarak her 50 ml'lik destilattan bölüm 3.4.1'e göre elde edilen borik asitin, $\%\text{H}_3\text{BO}_3$ verim değerleri hesaplandı. Her kalsinasyon temperaturü için 8x50 destilat alındıktan sonra işleme son verildi. Destilasyonda Wigreux kolonu kullanıldı. Belirtilen kalsinasyon temperaturlerinde, elde edilen 50 ml'lik destilattaki $\%\text{H}_3\text{BO}_3$ verim değerleri ve bu temperaturlerde kalsine olan su yüzdeleri, Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. Kalsinasyon Temperaturünün Borik Asit Verimi Üzerine Etkisi

Kal.temp. (C°)	Kal.Olan % H_2O	50 ml'lik Her bir Fraksiyondan Elde Edilen $\%\text{H}_3\text{BO}_3$ Verim Değerleri								Toplam % H_3BO_3
		1	2	3	4	5	6	7	8	
20	0	31.45	15.85	11.36	8.11	5.37	4.37	4.62	3.71	84.84
100	54.77	39.00	13.10	10.72	7.49	4.74	4.24	4.37	2.25	85.91
200	86.99	19.35	15.60	12.88	8.74	6.24	10.23	7.49	7.21	87.71
300	93.62	27.06	20.59	14.35	15.85	6.74	5.74	3.24	3.24	93.81
400	99.99	35.50	24.62	15.14	8.27	3.82	3.50	2.50	2.50	95.25

3.4.7.4. Boraks Miktarının Verim Üzerine Etkisi

0,01, 0,02, 0,04, 0,06 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 150 ml CH_3OH Şekil 13'de gösterilen düzenek kullanılarak 3,5 ml/s CO_2 akış hızında, Wigreux kolonu ile 8x50 ml'lik fraksiyonlar halinde destillendi. Metanol geri kazanıldıktan sonra bölüm 3.4.1'de açıklanan yöntemle elde edilen borik asidin, miktar tayinleri yapıldı. Tablo 20'de boraks miktarının borik asit verimi üzerine etkisi görülmektedir.

Tablo 20. Boraks Mol Miktarının, %H₃BO₃ Verimi Üzerine Etkisi

Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O (mol)	50 ml'lik Her bir Fraksiyonla Elde Edilen % H ₃ BO ₃ Verim Değerleri								Toplam %H ₃ BO ₃
	1	2	3	4	5	6	7	8	
0,01	54,74	19,34	8,54	8,29	3,01	2,26	2,01	0,50	96,80
0,02	31,45	15,85	11,36	8,11	5,37	4,37	4,62	3,71	84,84
0,04	16,63	8,16	6,59	4,71	6,46	4,33	2,20	1,07	50,15
0,06	9,08	6,28	3,77	3,81	3,85	4,10	3,77	1,55	36,21

3.4.7.5. Karbon Dioksit Akış Hızının Verim Üzerine Etkisi

0,02 mol Na₂B₄O₇ · 10H₂O ve 150 ml CH₃OH Şekil 13'de gösterilen düzenek kullanılarak, değişik CO₂ akış hızlarında, 8x50 ml'lik fraksiyonlar halinde destillendi. I kabında toplanan estörden hidroliz sonucu oluşan metanol geri kazanıldıktan sonra bölüm 3.4.1'de açıklanan yöntemle elde edilen borik asitin, miktar tayini yapılarak %H₃BO₃ verim değerleri hesaplandı. Karbon dioksit akış hızını ölçmek için Buble flowmetre kullanıldı. Debi sürekli bir şekilde kontrol edildi.

Tablo 21'de değişik karbon dioksit akış hızlarında elde edilen %H₃BO₃ verim değerleri görülmektedir.

Tablo 21. Karbon Dioksit Akış Hızlarına Bağlı Olarak Elde Edilen %H₃BO₃ Verim Değerleri

CO ₂ Akış Hızı (ml/s)	50 ml'lik Her bir Fraksiyonla Elde Edilen % H ₃ BO ₃ Verim Değerleri								Toplam %H ₃ BO ₃
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1,28	27,85	13,74	10,15	7,70	6,17	4,60	0,77	1,30	72,30
3,50	31,45	15,85	11,36	8,11	5,37	4,37	4,62	3,71	84,84
4,00	33,82	18,60	13,73	12,36	5,62	3,62	1,75	0,62	90,12
6,50	35,45	21,34	13,35	9,11	5,86	2,25	1,87	1,50	90,73
9,50	37,34	23,34	13,48	7,36	3,24	1,50	0,75	0,50	87,51
13,67	38,02	19,77	11,81	6,16	4,11	1,03	0,63	0,50	82,03

Karbon dioksit akış hızına bağlı olarak I kabında hidroliz olmadan uzaklaşan ester II kabında tutulduktan sonra bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle borik asit elde edildi. Metanol geri kazanılmadan doğrudan doğruya volimetrik olarak borik asit miktar tayini yapıldı. Aşağıda, karbon dioksit akış hızına karşılık I kabında tutulmayan II kabında hidroliz edilerek tutulan % H_3BO_3 verim değerleri görülmektedir.

<u>CO₂ Akış Hızı (ml/s)</u>	<u>Toplam Ürüne Göre II Kabında Tutulan %H₃BO₃</u>
1,28	0,07
3,50	0,31
4,00	0,42
6,50	0,48
9,50	1,95
13,67	2,87

3.4.7.6. Reaksiyon Ortamındaki Su Miktarının Verim Üzerine Etkisi

0,02 mol $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve 150 ml CH_3OH karışımı, Şekil 13'de gösterilen düzenek kullanılarak, 3,5 ml/s debideki CO_2 gazı ile 8x50 ml'lik fraksiyonlar halinde destillendi. Her bir fraksiyonda metanol geri kazanıldıktan sonra, bölüm 3.4.1'de açıklanan yöntemle elde edilen borik asidin, miktar tayini yapıldı.

7,63 gr (0,02 mol) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ın 3,61 g'ının, kullanılan CH_3OH un ise % 1 inin H_2O ve susuz metanol yoğunluğunun, 0,7915 g/cm³ olduğu göz önünde tutularak, reaksiyon ortamındaki toplam (ml) ve % su miktarları hesaplandı.

Tablo 22'de 1, 2 ve 3. denemelerde belirtilen miktarlarda su ilave edilerek 4.'de ilave edilmeden, 5, 6, 7. ve 8. denemede, değişik ısılarda kalsine edilip suyunun belirtilen miktarı uzaklaştırılmış boraks örnekleri kullanıldı.

Tablo 22'de reaksiyon ortamındaki su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi gösterilmiştir.

Tablo 22. Reaksiyon Ortamındaki Su Miktarının Borik Asit Verimi Üzerine Etkisi

İlave ed., Uzaklaştırılan H ₂ O (ml)	Rek.Drt. Top H ₂ O (ml)	Reak.Ort. % H ₂ O	50 ml'lik her bir fraksiyonla elde edilen %H ₃ BO ₃ verim değerleri								Toplam %H ₃ BO ₃
			1	2	3	4	5	6	7	8	
1) +28,65	33,45	21,33	8,11	6,26	6,36	5,74	6,00	4,74	2,75	2,25	42,21
2) +12,52	17,32	12,45	19,51	9,63	9,22	9,63	9,12	8,60	4,50	0,51	70,72
3) + 4,91	9,71	7,39	24,41	13,48	15,28	11,56	8,99	5,78	4,24	0,64	84,38
4) 0,00	4,8	3,79	31,45	15,85	11,36	8,11	5,37	4,37	4,62	3,71	84,84
5) -1,98	2,82	2,26	39,00	14,10	9,72	7,49	4,74	4,24	4,37	2,25	85,91
6) -3,14	1,66	1,34	19,35	15,60	12,85	8,74	6,24	10,23	7,49	7,21	87,71
7) -3,38	1,42	1,15	27,06	20,59	14,35	13,85	6,74	5,74	3,24	2,24	93,81
8) -3,61	1,19	0,97	35,50	24,62	15,14	8,27	3,82	3,50	2,50	2,50	95,25

3.4.8. Tinkal Cevheri İle Yapılan Ön Denemeler

Kullanılan cevher, Etibank tarafından, Eskişehir ili, Seyitgazi ilçesi, Kırka sahasında üretilen ve Kırka konsantrasyon sahasında zenginleştirilen tinkal konsantresidir. Bu bölgede üretilen, Etibank işletmelerinden istihsal edilen konsantre tinkal numunesinin, 19.9.91 tarihinde Etibank tarafından gönderilen analiz raporları aşağıdaki gibidir;

B ₂ O ₃	% 32,67
SiO ₂	% 2,04
Fe ₂ O ₃	% 0,05
Al ₂ O ₃	% 0,20
CaO	% 3,03
MgO	% 1,80
As	% 0,0003
Nem	% 6,41

3.4.8.1. Konsantre Tinkal Numunesinde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 Tayini

Tinkal numunesinin değişik yerlerinden alınan 4 gr'lık numuneler, 100'er ml'lik su içinde, 60°C de 1'er saat karıştırıldı. Karışımlar 4000 dev/dak. hızla 20 dak. santrifüj edildi. Sıvı kısım aktarılarak katı kısım iki kez daha 50'şer ml'lik su ile karıştırılıp santrifüjlenerek ekstraksiyona tabi tutuldu. Ayrılan sıvı kısmın son hacmi, destile su ile 250 ml'ye tamamlandı(18). Elde edilen bu çözeltinin 25 ml'sinde bölüm 3.2.1.1'de açıklanan yöntemle göre boraks miktarı tayin edilerek, toplam boraks miktarı hesaplandı. Deneyler sonunda, dört ayrı numuneden bulunan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve % B_2O_3 miktarları, Tablo 23'de gösterilmiştir.

Tablo 23. 4 g tinkal konsantresinin analiz sonuçları

	Toplam HCl Sarf. (ml)	Toplam NaOH Sarf. (ml)	Deney Sonuçlarından Hesaplanarak Bulunan			
			$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (g)	% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	% B_2O_3
1	176,7	373,96	1,88	47,05	89,06	32,54
2	176,07	377,48	1,90	47,47	89,95	32,84
3	176,64	393,31	1,98	49,47	93,75	34,22
4	175,59	375,55	1,89	47,25	89,53	32,68
Ort.	176,09	380,07	1,91	47,81	90,57	33,07

$$\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \frac{B \cdot 0,005033}{4} \cdot 100$$

B. 4 g numune için sarfedilen toplam NaOH miktarı (ml).

Tinkal numunesi, 250°C'de 2 saat kalsine edildi, %39,59 ağırlık kaybı görüldü. Kaybolan miktar nem ve kristal suyundan kaynaklandığından kalsinasyon sonunda % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarı hesaplanarak bulundu.

$$4 \text{ gr numuneden kals. sonunda kalan miktar: } 4 \cdot (100 - 39,59) / 100 = 2,417$$

Kalsinasyondan sonra numunede bulunan $\%Na_2B_4O_7 : \frac{1,91}{2,416} \cdot 100 : \%79,056$

$$4,024 \text{ gr (0,02 mol) } Na_2B_4O_7 \rightarrow \left(\frac{4,024}{79,056} \cdot 100 : 5,09 \right)$$

5,09 g (250°C de kalsine edilmiş tinkal cevherinde bulunmaktadır.

3.4.8.2. Tinkal Cevherinden Optimum Şartlarda Karbon Dioksit Gazı Kullanılarak Borik Asit Eldesi ve Tanecik Büyüklüğünün Verim Üzerine Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde tinkalden saf borik asit eldesi ve tanecik büyüklüğünün borik asit verimi üzerine etkisi araştırıldı.

Cevherde bulunan nemin ve kristal suyunun (yaklaşık % 6,1) uzaklaştırılması için konsantre tinkal cevheri 250°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Oluşan kütle parçalanıp sırası ile 60, 50, 25, 20 mesh eleklerden geçirilerek, -60, +60 -50, +50 -25, +25 -20 mesh tanecik büyüklüklerine ayrıldı. Her tanecik büyüklüğünde, 0,02 mol $Na_2B_4O_7$ 'a karşı gelen 5,09 g, 250°C'de kalsine edilmiş cevher 150 ml metanol ile karıştırıldı ve Şekil 13'deki sistemle, 6,5 ml/s debide CO_2 ile borik asit eldesinde kullanıldı, toplam 8x50 fraksiyonlardan, bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle göre elde edilen borik asit verim değerleri, tartılarak ve volumetrik olarak tayin edilip karşılaştırıldı. Tablo 24, 25, 26 ve 27'de -60, +60 -50, +50 -25, +25 -20 mesh tanecik büyüklükleri ile elde edilen verim değerleri, Tablo 28'de ise tanecik büyüklüklerine göre elde edilen borik asit verim değerlerinin karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 24. Tanecik büyüklüğü -60 mesh olan tinkal cevherinden elde edilen $\%H_3BO_3$ verim değerleri

Fraksiyon No:	Tartım (g)	25 ml çöz.için NaOH Sarf (ml)	H_3BO_3 (g)	H_3BO_3 %
1).50 ml	1,28	21,00	1,30	26,27
2).50 ml	1,01	16,00	0,99	20,00
3).50 ml	0,76	12,00	0,75	15,15
4).50 ml	0,55	9,20	0,57	11,52
5).50 ml	0,32	5,10	0,31	6,26
6).50 ml	0,31	5,50	0,34	6,87
7).50 ml	0,28	4,60	0,28	5,66
8).50 ml	0,21	4,04	0,25	5,05
Toplam	4,72	77,44	4,79	96,73

Tablo 25. Tanecik büyüklüğü +60 -50 mesh olan kalsine tinkal cevherinden elde edilen $\%H_3BO_3$ verim değerleri

Fraksiyon No:	Tartım (g)	25 ml çöz.için NaOH Sarf (ml)	H_3BO_3 (g)	H_3BO_3 %
1).50 ml	1,26	20,36	1,26	25,46
2).50 ml	1,03	17,35	1,07	21,62
3).50 ml	0,76	12,03	0,74	14,95
4).50 ml	0,51	8,02	0,50	10,10
5).50 ml	0,32	5,01	0,31	6,26
6).50 ml	0,27	4,51	0,28	5,66
7).50 ml	0,15	2,51	0,15	3,03
8).50 ml	0,12	1,89	0,11	2,22
Toplam	4,42	71,68	4,42	89,30

Tablo 26. Tanecik büyüklüğü +50 -25 mesh olan kalsine tinkal cevherinden elde edilen %H₃BO₃ verim değerleri

Fraksiyon No:	Tartım (g)	25 ml çöz.için NaOH Sarf (ml)	H ₃ BO ₃ (g)	H ₃ BO ₃ %
1).50 ml	0,76	12,03	0,74	14,95
2).50 ml	0,61	10,03	0,62	12,53
3).50 ml	0,67	11,23	0,69	13,94
4).50 ml	0,48	8,02	0,49	9,90
5).50 ml	0,34	5,31	0,33	6,67
6).50 ml	0,22	3,61	0,22	4,44
7).50 ml	0,37	5,91	0,36	7,27
8).50 ml	0,19	8,06	0,19	3,84
Toplam	3,64	64,20	3,64	73,54

Tablo 27. Tanecik büyüklüğü +25 -20 mesh olan kalsine tinkal cevherinden elde edilen %H₃BO₃ verim değerleri

Fraksiyon No:	Tartım (g)	25 ml çöz.için NaOH Sarf (ml)	H ₃ BO ₃ (g)	H ₃ BO ₃ %
1).50 ml	0,75	12,53	0,77	15,56
2).50 ml	0,63	10,03	0,62	12,53
3).50 ml	0,57	9,33	0,58	11,72
4).50 ml	0,51	8,32	0,51	10,30
5).50 ml	0,39	6,52	0,40	8,08
6).50 ml	0,29	4,51	0,28	5,66
7).50 ml	0,22	3,61	0,22	4,44
8).50 ml	0,19	3,21	0,20	4,04
Toplam	3,55	58,06	3,58	72,33

Tablo 28. Tanecik büyüklüğüne göre elde edilen $\%H_3BO_3$ verim değerlerinin karşılaştırılması

Tanecik Büyüklüğü (mesh)	$\%H_3BO_3$ Verim Değeri
-60	96,73
+60 -50	89,30
+50 -25	73,54
+25 -20	72,33

3.4.8.3. Tinkal ve Saf Boraks Kullanılarak Elde Edilen verim Değerlerinin Mukayesesi

250°C de kalsine edilmiş ve 60 mesh elekten geçirilmiş konsantr tinkal cevheri, 150 ml metanol ile karıştırıldı. Şekil 13'de gösterilen düzenek kullanılarak, en yüksek verimin elde edildiği 2 saatlik destilasyon süresinde ve 6,5 ml/s CO_2 akımında alınan 50 lik destilattaki metil borat hidroliz edildikten sonra metanol geri kazanıldı. Bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle H_3BO_3 miktar tayini yapıldı. Tablo 29'da, bu denemede bulunan değerlerle, saf boraks kullanılarak aynı sistem ve aynı yöntemle elde edilen değerler karşılaştırıldı.

Tablo 29. Optimum şartlarda saf boraks ve tinkalden elde edilen verim değerleri

	0.1N NaOH Sarf (ml)	H_3BO_3 (g)	H_3BO_3 (%)
Saf $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (0,02 mol)	73,74	4,56	92,14
Tinkal (0,02 mol $Na_2B_4O_7$)	68,08	4,21	85,07

3.4.9. Alkolün Geri Kazanılmasından Sonra Sulu Karışımdan Borik Asidin Ayrılmasında Uygun Şartların Tayini

1- Suyun Buharlaştırılarak Uzaklaştırılması:

0,02 mol boraks ve 150 ml metanol 6,5 ml/s CO₂ akış hızında 120 dak'da 50 ml destilat elde edilecek şekilde, destilasyon süresinin verim üzerine etkisinde açıklanan yöntem ve sistem uygulanarak (bölüm 3.4.7.2) destillendi. Aynı işlemler 3 kere tekrarlandı. Her 50 ml'lik destilat 50 ml sudan geçirilerek hidroliz edildi. Elde edilen toplam 300 ml'lik karışımdan metanol geri kazanıldıktan sonra belirli hacimlerdeki (50 ml) destilatlardan suyun uzaklaştırılması yoluna gidildi. Bunun için,

A) 40°C de etüvde bekletildi.

B) Destillendi

- 1) Normal basınçta
- 2) Vakumda

Tablo 30'da 40°C de kurutulularak, normal basınçta ve vakumda destillenerek elde edilen borik asidin, verim değerleri gösterilmiştir.

Tablo 30. Suyun Uzaklaştırılmasında, 40°C de etüvde ve destilasyon ile buharlaştırma işlemlerinin %H₃BO₃ verim değerlerine etkisi

		H ₃ BO ₃ (%)	Süre	KN (C°)	Basınç (mmHg)
A		92,14	4 gün	—	756
B	1)	84,99	34 dak.	95-105	758
	2)	64,10	15 dak	28-34	70

2- Elde Edilen Karışımın Daha Sonraki Destilasyon İşleminde Hidroliz İçin Kullanılması

Birinci yöntemde olduğu gibi 0,02 mol boraks ve 150 ml metanol 6,5 ml/s akış hızında 120 dak'da 50 ml metil borat-metanol azeotropu elde edilecek şekilde bölüm 3.4.7.2'deki yöntem ve sistem kullanılarak destillendi. Elde edilen azeotrop 50 ml sudan geçirilerek hidroliz edildi. Metanol geri kazanıldıktan sonra çöken borik asit kristalleri süzülerek ayrıldı. Süzütünün hacmi saf su ile 50 ml'ye tamamlandı. Elde edilen borik asitli çözelti aynı yöntemde ikinci borik asit eldesi için hidroliz çözeltisi olarak kullanıldı. Birinci işlemde olduğu gibi metanol geri kazanıldıktan sonra çöken borik asit süzülerek ayrıldı, süzöntü saf su ile 50 ml'ye tamamlanarak üçüncü işlem için hidroliz çözeltisi olarak, üçüncüden elde edilen ise dördüncü destilatı hidroliz etmede kullanıldı. Tablo 31'de birbirini izleyen her hidroliz işleminden sonra elde edilen ve geri kazanım sırasında alkolle birlikte geçen borik asit miktarları verilmiştir.

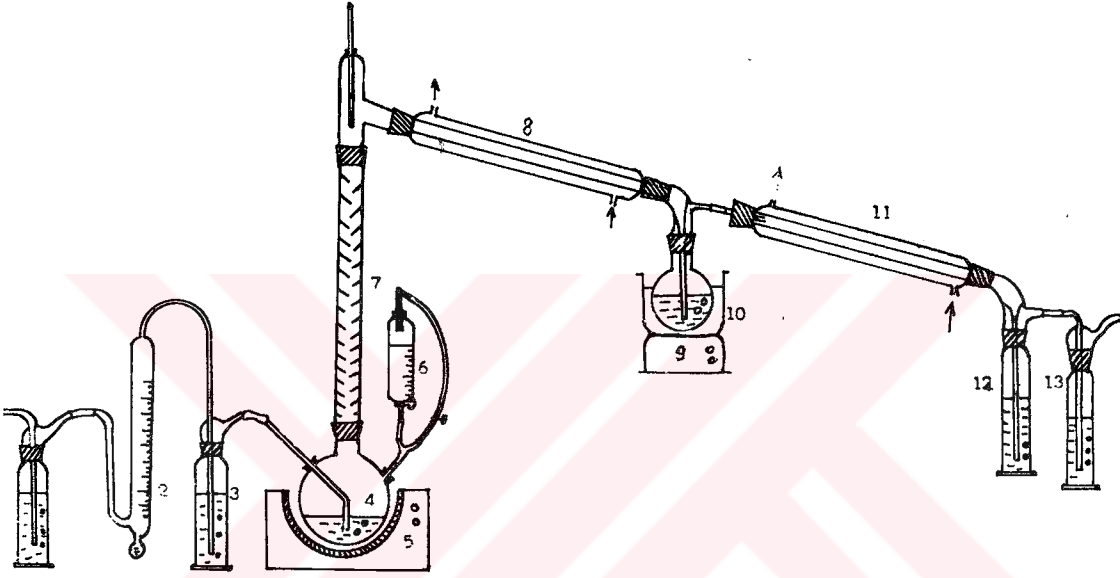
Tablo 31. Alkolü geri kazanılmış ilk destilat karışımının daha sonaki işlemlerde hidroliz için kullanımı ile saptanan % H_3BO_3 verim değerleri

	Alkol Geri Kazanıldıktan sonra	H_3BO_3 (gr)	H_3BO_3 (%)	Alkole geçen H_3BO_3 (%)	Hidroliz olmadan T. Kabında top. H_3BO_3 (%)
1. dest.	Çökelme var	2,08	42,05	3,16	0,15
2. dest.	Çökelme var (*)	4,57	92,20	8,01	0,17
3. dest.	Çökelme var (*)	4,02	81,14	7,05	0,12
4. dest.	Çökelme var (*)	3,97	80,12	6,17	0,19

Top. 14,64 g. H_3BO_3 elde edilmiştir, Top % H_3BO_3 : $\frac{14,64}{4,4,9489} \cdot 100 : \%73,95$

(*) Çökelme nedeni ile süzöntüde hacim azalması olduğundan hidroliz için kullanılan çözeltinin hacmi saf su ile 50 ml'ye tamamlandı.

**3.4.10. Doygun Çözeltiden Kristallendirilerek Borik Asit Eldesi
ve Aynı Sistemle Metanolün Geri Kazanılması**



Şekil 14. Destilasyon, metanolün geri kazanımı ve doygun çözeltiden kristallendirilerek borik asit eldesinde kullanılan sistem

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Doy. NaHCO_3 çöz. | 9. Su banyosu |
| 2. Buble flowmetresi | 10. Esterin hidrolizinde kullanılan toplama kabı (I) |
| 3. Der. H_2SO_4 | 11. Soğutucu |
| 4. Metanol + boraks | 12. Esterin hidrolizinde kullanılan toplama kabı (II) |
| 5. Mantolu ısıtıcı | 13. Esterin hidrolizinde kullanılan toplama kabı (III) |
| 6. Metanol | |
| 7. Wigreux kolonu | |
| 8. Soğutucu | |

0,02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 150 ml CH_3OH , karıştırıldı ve 6,5 ml/s CO_2 akımında iki saatlik destilasyon sürelerinde 50 ml azeotrop geçecek şekilde bölüm 3.4.7.2'deki yöntem ve Şekil 14'de gösterilen düzenek kullanılarak destillendi. Azeotrop, 80°C ye ayarlanmış termostatlı bir su banyosu ile ısıtılan 250 ml'lik toplama kabında (I), 75 ml su içinden geçirerek hidroliz edildi. I kabında, esterin hidrolizi sonucu açığa çıkan CH_3OH , buharlaştırılıp bir soğutucudan geçirilerek II kabında toplandı. I kabında bulunan alkolü uzaklaştırılmış borik asit karışımı, 0,02 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 150 ml CH_3OH ve CO_2 ile tekrarlanan ikinci işlemde, ikinci işlemde elde edilen borik asitli karışım ise üçüncü işlemde hidroliz edici çözelti olarak kullanıldı. III kabında bulunan 50 ml su ile az miktarda da olsa CO_2 ile birlikte sürüklenen ester hidroliz edildi.

Bu çalışma ile, 4-5 gün gibi uzun sürelerde, 40°C de, etüvde bekletilerek borik asitin kurutulmasına karşılık, kısa sürede ve doğrudan doğruya, doymuş çözeltide oluşan kristallerin süzülerek ayrılmaları ve borik asit eldesi ile aynı zaman dilimi içinde metanolün geri kazanılması amaçlandı.

Birbiri ardından yapılan üç deneme sonunda I kabında çöken borik asit, süzüldükten sonra kurutularak tartıldı. Teorik olarak elde edilmesi gereken borik asit miktarı: 3 . 4,9489 g'dır.

$$\text{Denemede elde edilen borik asit \%} = \frac{11,6352}{3,4,9489} \cdot 100: \%78,37$$

Toplam ürüne göre, geri kazanılan alkolle birlikte destilata geçen ortalama borik asit miktarı: % 0,37

3.4.11. Geri Kazanım ile Elde Edilen Metanol Kullanımının Verim Üzerine Etkisi

Reaksiyon ortamındaki su miktarının borik asit verimi üzerine etkisi bölüm 3.4.7.6'da gösterilmiş, bu çalışmada, su miktarı ile ters orantılı olarak borik asit miktarında azalma gözlenmiştir. Denemede 8x50 ml lik fraksiyonlar halinde elde edilen destilatlardan borik asit miktarları tayin

edilmiştir. Aşağıda bölüm 3.4.7.6'da yapılan bu çalışma sonunda, %H₂O miktarlarına bağlı olarak elde edilen %H₃BO₃ değerleri görülmektedir.

<u>%H₂O</u>	<u>%H₃BO₃</u>
20,22	42,21
10,43	70,72
4,92	84,38
1,00	84,84

Bu denemede bölüm 3.4.10'da uygulanan yöntem ve sistemle azeotropik karışım elde edilmiş, azeotropun hidrolizi ile açığa çıkan metanolün geri kazanma işleminden sonra, içerdiği su miktarı Karl Fischer yöntemi ile tayin edilmiştir. Aşağıda daha önceki denemelerde kullanılan ve her bir destilattan geri kazanımla elde edilen metanolün içerdiği %H₂O miktarları görülmektedir.

Kullanılan metanol(bölüm 3.2.3'e göre hazırlanmış)	% 1 H ₂ O
I.Dest. sonra geri kazanımla elde edilen metanol	% 15 H ₂ O
II.Dest. sonra geri kazanımla elde edilen metanol	% 16 H ₂ O
III.Dest. sonra geri kazanımla elde edilen metanol	% 14 H ₂ O

Şekil 14'de gösterilen düzenek kullanılarak, 0,02 mol Na₂B₄O₇ . 10H₂O, 150 ml metanolden 6,5 ml/s CO₂ akımında, önce iki saatlik destilasyon süresinde 50 ml, daha sonra 20 dak.da geri kalan 100 ml azeotrop elde edilerek 75 ml su içinde hidroliz edilirken, gene aynı süre içinde karışımındaki metanol geri kazanıldı. İlk işlemde elde edilen metanolün, 150 ml'si 0,02 mol Na₂B₄O₇ . 10H₂O ve CO₂ gazı ile tekrarlanan ikinci işlemde, ikinci işlemde geri kazanılan metanol ise üçüncü işlemde, başlangıçta %1 H₂O içeren metanol yerine kullanıldı.

Birbiri ardından yapılan üç deneme sonunda, I kabında kristallen borik asit süzüldükten sonra kurutularak tartıldı.

$$\text{Denemede elde edilen Borik asit \%} = \frac{6,1716}{3,4,9489} \cdot 100 = \% 41,57$$

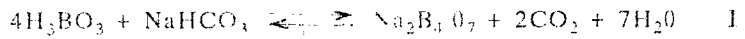
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Borik asit, tinkal ve kolemanitin sülfat veya hidroklorik asit ile reaksiyonundan üretilmekte, ancak sülfat asid ile üretim tercih edilmektedir. Bu yöntemlerin yanında, kolemanitin karbon dioksit, bor minerallerinin kükürt dioksit, nitrik ve fosforik asit ile reaksiyonlarından da borik asit eldesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır(24).

Üretilen borik asidin ihraç edilebilmesi, tıp, ilaç ve kozmetik sanayinde kullanılabilmesi için uluslararası spesifikasyona uygun olması (% 99,5-99,9) gerekmektedir. Sülfat asidi kullanılarak elde edilen borik asit içinde Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, FeSO_4 , MnSO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi safsızlıklar bulunabilmektedir. Safılaştırma için başta kristalizasyon, su buharı ile destilasyon, aktif karbon ile muamele, boraksa dönüştürülüp HCl ile reaksiyon, HNO_3 ve NaNO_3 ile ısıtma gibi, uzun ve maliyeti artırıcı bir çok işlem uygulanmaktadır(3,8).

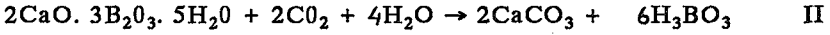
Yapılan çalışmada, dünyanın en büyük rezervi ve ülkemizde bulunan tinkal cevherinin ve ucuz olarak elde edilebilen karbon dioksit gazının, yeni bir metotla borik asit eldesinde kullanılması ve başka işlemlere gerek kalmadan saf borik asit eldesi amaçlanmıştır.

Ön denemelerde, aşağıda gösterilen boraks eldesi reaksiyonun, borik asit eldesi yönünden değiştirilmesi düşünülmüştür.



Bu amaçla oda sıcaklığında, 60°C'de ve basınç altında doymuş boraks çözeltisinden karbon dioksit gazı geçirilerek borik asit eldesi denenmiş, ancak,

borik asidin sodyum bikarbonat ile hemen reaksiyona girmesi borik asit oluşumunu engellemiştir. Yapılan ön denemelerden, boraks çözeltisinden, karbon dioksit kullanılarak borik asit eldesinin, sodyum bikarbonat ve su varlığında mümkün olmadığı görülmüştür. Buna karşılık literatürde kolemanitten karbon dioksit ile (karbonasyon reak.) borik asit eldesinden bahsedilmektedir(70,71), Kolemanitten karbonasyonla borik asit eldesi reaksiyonu:



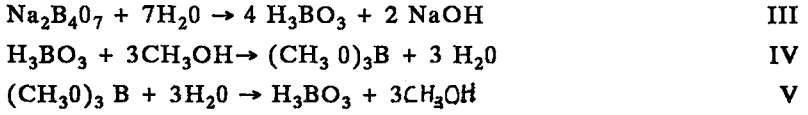
Oluşan kalsiyum karbonatın çözünürlüğünün az oluşu çöktürülerek ayrılabilmesini kolaylaştırmaktadır. Ancak kolemanitin karbonasyonu ile elde edilen borik asidin konsantrasyonunun düşük oluşu ve çözeltiden ayrılarak eldesinin ekonomik olmayaşı dezavantaj olarak görülmüştür(24). Gerçekleştirilmek istenen reaksiyonda (reak. I, b yönünde) borik asitli ortamda sodyum bikarbonat, sodyum karbonatın veya çözünürlüğü daha az olan borik asidin çöktürülerek ayrılması mümkün değildir.

Ön denemede elde edilen veriler, boraks ve karbon dioksit gazından borik asit eldesinde reaksiyonun I'in, b yönünde oluşturulabilmesi için borik asidin metanol ile metil borat şeklinde uzaklaştırılmasının ve karbon dioksit gazının reaksiyon üzerindeki etkisinin incelenmesi gerektiğini düşündürmüştür.

Bor bileşiklerinin sülfirik asitli ortamda borik aside dönüştürüldükten sonra, metanol ile metil borat şeklinde destilasyonla ilgili araştırmalar 1950'li yıllarda yoğunluk kazanmaktadır. Yöntem, günümüzde çelik endüstrisinde (bor çeliğin özelliklerini değiştirdiğinden), nükleer reaktörlerde (bor'un nötron tutucu özelliğinden dolayı) önce destilasyon daha sonra en fazla spektrofotometrik yolla bor'un kantitatif miktar tayininde çok geniş uygulama alanı bulmuştur (54, 72-74).

Denemede, boraks dekahidrat metanol ile destillenmiş, elde edilen metil borat-metanol azeotropu su içinden geçirilerek hidroliz edildiğinde % 37,99 verimle borik asit elde edilmiştir (Tablo 4). Çalışmada söz

konusu olan reaksiyonlar aşağıda görülmektedir:



Elde edilen azeotrop, değişik hacimlerde su içinde toplanıp hidroliz edilerek (reak V) en uygun su miktarı tayin edilmiştir (Tablo 5). Hidroliz için kullanılan suyun hacmi elde edilen azeotropun hacmine eşit alındığında esterin hidrolizinde yeterlidir, fazla olduğunda ise seyreltik borik asit çözeltisi elde edildiğinden, buharlaştırılarak kurutma işlemi ve metanolün geri kazanılması işlemi daha fazla enerji tüketimine neden olmaktadır. Az olduğunda ise karbon dioksit gazının hidroliz ortamından geçtiğinden, hidroliz olamadan uzaklaşan esterden dolayı verim kaybı olmaktadır. Ayrıca, hidroliz için kullanılan su miktarı, metanol-borik asit-su karışımından metanolün geri kazanılma işleminde, ester şeklinde destillenen borik asit miktarını da etkilemektedir. Yapılan denemeye göre, hidroliz için 50 ml su kullanıldığında toplam ürüne göre metanol ile birlikte destilata geçen borik asit % 15.89 iken, kullanılan su 250 ml 'ye çıktığında % 1.05'e düşmektedir. Borik asidin, metanolün geri kazanılması sırasında ester şeklinde metanol ile ayrılması, kullanılan metanolün sürekli olarak devrettirilmesi ile borik asit veriminde kayba neden olmayacaktır.

Esterin hidrolizi ile elde edilen karışımdan metanol geri kazanıldıktan sonra, borik asit çözeltisi 30, 40, 50, 70, 90 ve 100°C'lere ayarlanmış etüvde kurutulmuş en uygun kurutma sıcaklığı 40°C olarak tesbit edilmiştir. 40°C'den daha düşük sıcaklıklarda kurutma işlemi için uzun zaman gerekmekte, daha yüksek sıcaklıklarda (60° C'den daha yüksek), elde edilen borik asitde ağırlık kaybı olmaktadır (Tablo 6). Katı orto borik asit oldukça düşük sıcaklıklarda suyunu kaybederek, metaborik asidin (HBO₂) üç modifikasyonundan birine dönüşür(22).



VI

H_3BO_3 'ün ısı ile bozulması ortamdaki havanın su buharı basıncına bağlıdır. Bu özelliğinden dolayı nemli borik asit kurutulurken havanın bağıl nemi, kurutma sıcaklığını belirleyici etken olmaktadır. Bağıl nemin % 40'ın üzerinde olduğu koşullarda en yüksek borik asit kurutma sıcaklığı $55^{\circ}C$ 'dir. Bu nedenle $55^{\circ}C$, en fazla $60^{\circ}C$ nin üzerinde kurutulmaması gerekmektedir(18,34).

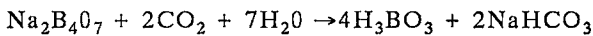
Boraksın metanol ile destilasyonundan borik asit eldesinde çeşitli faktörlerin verim üzerindeki etkileri araştırılmış, aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

a) Fraksiyonlar halinde alkol ilavesi: Yaptığımız denemelerde fraksiyonlar halinde alkol ilavesinin borik asit verimini % 37.99'dan % 49.49'a çıkardığı görülmüştür (Tablo 7). Borik asit verimindeki bu yükseliş metanol miktarının artışından ve su konsantrasyonunun düşmesinden kaynaklanmaktadır. Boraks, hidroliz olarak borik asit ve sodyum hidroksite dönüşmekte (reak.III), reaksiyon ortamındaki borik asit, metanol ile birlikte destillendiğinde, metil borat-metanol azeotropu (reak. IV) şeklinde ayrılabilir (KN: $52-54^{\circ}C$). Ancak, reaksiyon sonunda açığa çıkan su, esterlenme reaksiyonunu bir müddet sonra yavaşlatıp durduracağından reaksiyonun devamı için, suyun reaksiyon üzerindeki olumsuz etkisinin azaltılması gerekmektedir. Bundan başka boraksın borik aside hidrolizi sırasında oluşan sodyum hidroksit miktarının artması, dengedeki borik asit miktarını azaltmaktadır. Reaksiyon ortamındaki su ile birlikte sodyum hidroksitin de uzaklaştırılması, borik asit verimini artıracaktır. Bu amaçla en çok uygulanan yöntem sülfat asidi ilavesidir ki, borakstan doğrudan doğruya borik asit elde edildiğinden hidroliz olayı söz konusu değildir. Sülfat asidi kullanıldığında, korozyon problemi yanında sodyum sülfat gibi fazla ekonomik önemi olmayan bir yan ürünün oluşumu da dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca tinkal veya herhangi bir bor cevherinin sülfat asidi ile reaksiyona girerek, borik asidin ayrılması şeklinde halen uygulanmakta olan yöntemde magnezyum ve demir iyonlarının çözeltiye geçmeleri engellenemez. Saf borik asit eldesi için saf boraks kullanmak gerekir(75).

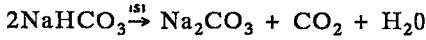
b) Kalsiyum Klorür İlavesi: Çalışmada reaksiyon kabına, suyu

tutma özelliği olan kalsiyum klorür katılıp, borik asit verimi üzerine etkisi denenmiş, kalsiyum klorürün verimi artırmadığı görülmüştür (Tablo 8). Kalsiyum klorür toplam borik asit verim değerini, aynı şartlarda, aynı miktar alkol kullanılarak elde edilene göre % 49,49'dan % 43.83'e düşürmektedir. Bu durumda boraksın hidrolizinin verim üzerinde etkili olduğu ortaya çıkmaktadır. Kalsiyum klorür ortamdaki suyun tamamını tutarak hidrolizi engellemekte ve kalsiyum borat oluşturarak verimi düşürmektedir.

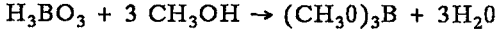
c) Karbon dioksit, azot ve reaksiyon ortamından geçirilen havanın etkisi: Boraksın metanol ile esterleştirilmesi ve esterin hidroliz ile borik asite dönüştürülmesi reaksiyonları üzerinde karbon dioksit, azot ve havanın etkileri araştırıldı ve karbon dioksit gazının verimi artırdığı görüldü (Tablo 9, 10). Boraksın metanoldeki çözeltisi içinden ayrı ayrı 3,5 ml/s debide, karbon dioksit, azot, hava geçirilerek ve herhangi bir gaz geçirmeden elde edilen borik asit miktarları Tablo 9, 10, 11,12 ve 13'de; Şekil 8 ve 9'da görülmektedir. Çözelti içinden hiç bir gaz geçirilmeden elde edilen değerlerle azot ve hava geçirilerek elde edilen değerler karşılaştırıldığında büyük bir fark gözlenmemiş, hatta gaz geçirildiğinde, sürüklenmeden dolayı borik asit veriminde yaklaşık % 2'lik bir azalma tesbit edilmiştir (Tablo 14). İlk 150 ml alkol ilavesi ile yapılan işlem sonunda elde edilen borik asit verim değerleri tüm denemelerde birbirine çok yakındır (Şekil 9). Karbon dioksit gazının verimi artırıcı etkisi, ilk 150 ml destilat alındıktan sonra, fraksiyonlar halinde alkol ilavesi ile esterleşmeye devam edildiğinde ortaya çıkmaktadır. Karbon dioksit gazı, boraksın hidrolizi ile meydana gelen sodyum hidroksiti, sodyum bikarbonata çevirerek pH'ı düşürmekte(9) ve dengenin ürünler yönüne gidişini sağlayarak reaksiyon üzerinde etkili olmaktadır. Sodyum bikarbonat ısıtıldığında, sodyum karbonata dönüşmekte ve borik asit veriminde yaklaşık % 35 lik artış sağlanmaktadır. Reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:



VII



VIII



IX

Fraksiyonlar halinde alkol ilavesi ve her fraksiyonun tamamen destillenmesi şeklinde yapılan kesikli çalışmada, toplam borik asit verimi % 84.65 iken (Tabol 10, bölüm 3.4.4.4), boraksın metanoldeki çözeltisinden karbon dioksit geçirilerek ve balondaki alkol miktarı sabit kalacak şekilde, üstten alkol ilavesi ile yapılan çalışmada, bulunan toplam borik asit verimi % 76,58 olmuştur (bölüm 3.4.4.5). Sürekli alkol ilavesi ile yapılan çalışmada borik asit veriminin yaklaşık % 8 daha az olmasına karşın reaksiyonun daha kısa sürede tamamlanışı ve yöntemin pratik olması nedenleri ile değerine göre daha avantajlı görülmüştür.

Boraks yerine borik asit kullanılarak kesikli yöntemle çalışıldığında, reaksiyon kabındaki borik asidin % 98, 63'ü geri kazanılmıştır (Bölüm 3.4.4.6). Kesikli yöntemde verimin % 84.65 olduğu göz önüne alınırsa, buradaki verim ile pozitif deneme arasında % 98.63'ün farkı olan % 14 lük verim düşüşü, balondaki kütleleşme nedeni ile maddeler arasında yeterli temas sağlanamamasından ileri gelmektedir. Endüstriyel uygulamada bu sakınca kolaylıkla ortadan kaldırılabilceğinden, laboratuvar çalışmasına göre çok daha yüksek verimle borik asit üretimi mümkün olacaktır.

d) Refluksa Ayarlanmış Sistem ve Su ile Azeotrop Veren Maddelerin Etkisi: Sürekli olarak karbon dioksit verilerek, 1/1 refluks ayarlamalı, yarı kesikli çalışma ile alkol fazlasında, suyun reaksiyon üzerinde olumsuz etkisinin azaltılması denendi. Kesikli çalışmada olduğu gibi kuruluğa kadar buharlaştırma gerekmediğinden, verim değeri % 84 lerden % 80'lere düşmesine rağmen daha ekonomik bir yöntem olarak görülmüştür. Denemeler, oluşan suyun uzaklaştırılması için toluenin su ile verdiği azeotrop özelliğinden de yararlanılarak, reflukslu-karbon dioksitsiz, refluksuz-karbon dioksitli, reflukslu-karbon dioksitli, reflukslu-karbon dioksitli ve toluenli şartlarda gerçekleştirilmiş, en yüksek verim değerine, % 87.20 ile reflukslu-karbon dioksitli ve toluenli şartlarda ulaşılmıştır (Tablo 15; Şekil 11).

Ancak toluenli çalışma, maliyette artışa neden olacağından uygun görülmemiştir.

e) **Kesiksiz Sistemde Borik Asit Eldesi:** Kesiksiz olarak bir kolan sisteminden (Şekil 12) geçirilen boraksın metanoldeki çözeltisinin, ters akımla gönderilen, 3,5 ml/s akış hızındaki karbon dioksit ile temasını sağlayarak borik asit eldesi denendi. Yaklaşık % 48 verimle borik asit elde edildi (Tablo 16). Ancak boraksın metanoldeki çözeltisinin akışını zorlaştıracak, daha uzun temas süresinde, karbon dioksit gazının tüm kolon boyunca yukarı çıkışını sağlayacak sistemlerin, uygun konsantrasyonların tesbiti ve kolon tabanından alınan karışımın zenginleştirildikten sonra tekrar sisteme verilmesi ile daha yüksek verim değerlerine ulaşılabileceği sanılmaktadır.

***Karbon Dioksit Kullanılarak Borik Asit Eldesinde
Optimum Şartların Tayini:***

1- Kolon Tipi: Yapılan çalışmalardan karbon dioksit gazının verimi artırdığı görülmüştü. Deneylerin bu bölümünde karbon dioksit akış hızı 3,5 ml/s olacak şekilde ayarlanarak, değişik tip ve özellikte kolonlar kullanıldı ve kolon tipinin borik asit verimi üzerine etkileri incelendi (Tablo 17). Elde edilen verilerden, kolon tipinin verim üzerinde dikkate değer bir etkisinin olmadığı görüldü. Ancak, çalışmalarda, pratikliği açısından, Wigreux kolonu tercih edildi.

2- Destilasyon Süresi: Destilasyon süresindeki artışa paralel olarak borik asit veriminde de artış görülmüştür (Tablo 18). En yüksek verim değeri % 91.11 olarak 120 dak. da alınan ilk 50 ml destilattan elde edilmiş, toplam 150 ml metanol kullanılmıştır. Daha önce yapılan denemelerde 450-500 ml metanol ile % 84-90 borik asit verim değerlerine ulaşılmıştı.

3- Kalsinasyon Temperaturü ve Kalsine Olan Su Yüzdesi: Boraks dekahidrattaki kristal suyunun uzaklaştırılması ile borik asit verim değerinde artış gözlenmiş en yüksek değer, % 95.25 ile 400°C de bir saat

bekletilip suyunun % 99.99'u uzaklaştırılan boraks ile yapılan denemede elde edilmiştir (Tablo 19).

4- Boraks Miktarı: Denemelerde boraks miktarları değiştirilerek verim değerleri tayin edilmiş ve boraks miktarındaki artışın verimi azalttığı saptanmıştır. Tablo 20'de görüldüğü gibi en yüksek verim, 0,01 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}/150 \text{ ml}$ metanol ile (% 96.80), en düşük, 0.06 mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/150 \text{ ml}$ metanol ile (% 36,21) elde edilmiştir.

5- Karbon Dioksit Akış Hızı: Reaksiyon ortamından geçirilen karbon dioksitin akış hızı, elde edilen borik asit miktarını etkilemektedir. En yüksek verim değeri, 65 ml/s karbon dioksit akış hızında % 90,73 olarak tesbit edilmiştir (Tablo 21). Karbon dioksitin artan akış hızlarında borik asit miktarı artmaktadır. Ancak, akış hızı arttıkça karbon dioksit gazı, metilborat-metanol azeotropunu da sürüklediğinden, hidroliz edilerek tutulan borik asit miktarında sürüklenmeden dolayı bir azalma görülmüştür. Hidroliz edilemeden sürüklenen borik asit miktarı, değişik karbon dioksit akış hızlarında tayin edilmiş, yüksek değer 13.67 ml/s akış hızında, % 2.87 H_3BO_3 olarak saptanmıştır.

6- Reaksiyon Ortamındaki Su Miktarı: Tablo 22'de görüldüğü gibi reaksiyon ortamındaki su miktarı arttıkça, reak.IV'ün denge şartlarına göre ester miktarı azalmış ve borik asit veriminde düşme gözlenmiştir.

Çalışmaların daha sonraki bölümlerinde saf boraks dekahidrat (Merck) yerine, Etibank Boraks ve Asit İşletmeleri Müessesesi tarafından gönderilen konsantre tinkal cevheri kullanılmıştır. Saf boraks, tinkal cevherinden birtakım fiziksel ve kimyasal işlemlerden sonra elde edilmektedir(10). Denemelerde tinkal cevherinin yapısında bulunan suyu (kristal suyu + nem: % 6.41) sabit bir değere ulaştırmak, kırma ve elemeyi kolaylaştırmak ve boraks tenörünü yükseltmek için cevher, ön kavurma işlemine tabi tutulmuş, kalsine edilmiş numunenin yapılan analiz sonucu ortalama % 33,07 B_2O_3 içerdiği tesbit edilmiştir (Etibank'tan gönderilen analiz raporun-

da, % 32.67 B_2O_3). Çeşitli tanecik boyutlarına ayrılan tinkal cevheri optimum şartlarda borik asit eldesi için kullanıldı. Tablo 24, 25, 26, 27 ve 28'de görüldüğü gibi tanecik boyutları küçüldükçe borik asit verim değerleri artmaktadır. En yüksek borik asit verim değeri, 60 mesh elekten geçirilen kalsine tinkal cevheri kullanılarak, 8x50 ml'lik destilasyon sonucu toplam % 96.73 olarak tesbit edilmiştir.

Çalışmalarımızda gerek saf borakstan, gerekse aynı miktar boraks içeren tinkal cevherinden elde edilen borik asit aynı safiyettedir. Ayrıca saflaştırma işlemine gerek yoktur. Saflık, elde edilen örneklerin, EN ve IR sonuçlarının saf standart ile karşılaştırılması ile tayin edilmiştir (Ek 2).

Saf boraks dekahidrat kullanılarak optimum şartlarda 2 saat destilasyon süresi, 6,5 ml/s akış hızında karbon dioksit gazı ve Wigreux kolonu kullanılarak elde edilen borik asit verimi % 92,14 iken (bölüm 3.4.8.3), aynı miktar $Na_2B_4O_7$ 'a karşı gelen tinkal cevherinden aynı şartlarda elde edilen verim, % 85,07 olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerden konsantrite tinkal cevheri ile birlikte bulunan kil, gang gibi maddelerin borik asit verimini azaltacak, maksimum verime 120 dak. dan önce veya sonra ulaşılabilecek şekilde reaksiyon üzerinde etkili olduğunu düşünülmektedir.

Yapılan tüm deneylerde azeotrop kendisi ile aynı hacimde sudan geçirilerek hidroliz edilmiş, metanol basit bir destilasyon sistemi ile geri kazanılmıştır. Elde edilen borik asit çözeltisi seyreltik olduğundan, 40°C'de etüvde buharlaştırılarak kurutulmuştur. Ancak, buharlaştırma işleminin uzun zaman olan enerji gerektiren bir işlem olması nedeni ile borik asidin en uygun yöntemle çözeltiden ayrılması için denemeler yapılmıştır. Bu amaçla bölüm 3.4.7.2.'de belirtilen yöntemle göre elde edilen borik asitli çözelti,

a) 40°C'de etüvde bekletilerek, normal basınçta ve vakumda destillenerek kurutulmuş, en yüksek borik asit miktarına, çözelti 40°C'de etüvde bekletildiğinde ulaşılmıştır. Destilasyon işleminde, su buharı ile birlikte

sürüklenmeden dolayı bir miktar (yaklaşık % 7) daha az borik asit elde edilmiştir. Vakumlu destilasyonda normal basınçta yapılan destilasyona göre daha fazla (yaklaşık % 21) borik asit buharla birlikte sürüklenmektedir. 40°C'de bekletme işlemi için dört gün gibi uzun süre gerekmesi (miktar arttıkça süre daha da uzayacaktır) dezavantaj olarak görülmüştür.

b) Hidroliz olayından sonra metanolü geri kazanılmış borik asitli karışım, aynı yöntemle (bölüm 3.4.7.2) elde edilen azeotropik karışımın hidrolizinde kullanılmıştır. Alkol geri kazanıldıktan sonra ilk hidroliz işleminden % 42.05, birbiri ardından daha sonraki hidroliz işlemlerinde % 80-90 arasında borik asit verimine karşı gelen kristaller, süzülerek ayrılmıştır (Tablo 31). Denemede saptanan verilerden, bir önceki çalışmada elde edilen borik asit çözeltisini, bir sonraki çalışmada esterın hidrolizi için kullanarak, uzun süre beklemeden, kurutma işlemi için fazla enerji harcamadan, toplam % 73.95 verimle borik asit elde edilebileceği görülmüştür. Birbiri ardından yapılan üç deneme sonunda elde edilen azeotrop aynı toplama kabında hidroliz edilerek tutulmuş, aynı sistemde metanol geri kazanılmış ve toplam % 78.37 verimle borik asit elde edilmiştir. Hidroliz için ilk destilasyon işleminde saf su, daha sonraki işlemlerde borik asitli süzüntü kullanılmıştır. Elde edilen borik asitli süzüntü, sürekli bir şekilde devrettirilerek verimin bir miktar daha yükseltilebileceğini düşünmekteyiz.

Her geri kazanma işleminden sonra elde edilen metanolün, doğrudan doğruya herhangi bir işlem yapılmadan kullanımının, verim üzerindeki etkileri araştırılmış, geri kazanımla elde edilen yaklaşık % 14-16 su içeren alkolün borik asit verimini % 70-80'den % 40-45'e düşürdüğü görülmüştür. Metanolün bu hali ile kullanımının reaksiyon ortamındaki suyun, reaksiyon üzerindeki olumsuz etkisinden dolayı verimi düşüreceğinden, metanoldeki suyun destilasyon ile (bölüm 3.2.3) ayrılması gerekmektedir. Metanol ve su, kaynama noktaları arasındaki farkın büyük oluşu nedeni ile kolaylıkla ayrılabilir. Ön denemelerden beri sürekli olarak borik asidin ayrılmasında zorluk çıkaran düşük konsantrasyonda borik asit eldesi problemi bölüm 3.4.9'da belirtilen yöntemle giderilmiştir.

Sülfat asidi ile bor minerallerinden borik asit üretiminde, metal kapların korozyonu yanında, kullanılan sülfat asidinin yüksek fiyatla temini elde edilen ürünün maliyetini artırmaktadır.

Boraks veya tinkal ve karbon dioksitten borik asit eldesinde kullanılan metanol sisteme çok az bir kayıpla kazandırılabilmekte, yan ürün olarak elde edilen sodyum bikarbonat ve sodyum karbonat başta sabun ve cam yapımında olmak üzere kimya sanayiinde pek çok alanda kullanılabilir. maktadır.

Karbon dioksit gazı her ne kadar ucuz elde edilse de bir tesisin kurulması durumunda temini önemli görülmektedir. Fermantasyon işleminde atmosfere bırakılan karbon dioksitten yararlanılması, ürün maliyetini düşürecektir. Tinkal cevherinin en zengin rezervinin Eskişehir'de bulunduğu ve rafine edildiği düşünülürse, böyle tesisin Eskişehir şeker fabrikası alkol ünitesi yanında kurulması uygun görülebilir.

Etibank Borik Asit üretim tesislerinde kolemanitten borik asit elde edilmektedir. Kolemanitten borik asit eldesinde yan ürün olarak ele geçen jipsin süzülmesi zorluk doğurmakta, jips sulandırılarak körfeze verilmekte, bundan dolayı çevre kirliliğine neden olmakta kirliliğin önlenmesi de büyük yatırım gerektirmektedir. Kolemanit kullanımı ile borik asit üretiminin 100 000 ton/yıl'a çıkarılması hedeflendiğine göre, bu kirliliğin boyutlarını tahmin etmek zor olmayacaktır. Çalışmamızda saf boraksla üretim yapıldığında çevre kirliliğine neden olacak bir atık söz konusu değildir. Metil borat-metanol azeotropunun kaynama noktası yüksek olmadığından (52-54°C) destilasyon işlemi için gereken enerji, jeotermal sulardan sağlanabilir, bu şekilde yapılan üretimle maliyet düşürülebilir.

Bu çalışma laboratuvar şartlarında ilk defa gerçekleştirilmiştir. Günlük yaşantımıza her yönü ile giren, yurdumuzun kalkınması için önem taşıyan, bor ve bor bileşikleri için yapılan her çalışmanın önemli olduğunu ve çalışmamızda elde edilen sonuçların bor endüstrisine yararlı olacağını düşünmekteyiz.

REFERANSLAR

- 1- BAILER, J.C., EMELIUS, H.J., e.t.: Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, vol. 1, p.665, (1973).
- 2- ALICIO, J.F., COHEN, A.I.: Treatise on Analytical Chemistry, Vol.12, Part. 11, p.169, (1965).
- 3- MELLOR, J.W.: Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Greens and Co., Vol. 5, p.1, London, (1952).
- 4- FERGUSON, A. and TRESKON, D.: "Baron Minerals and Chemicals" Chemical Economics Handbook, Standford Research Institute, p.717, California, (1977).
- 5- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., Bor ve Bor Bileşikleri, Yayın No: Kimya 19, Araştırma MÜd., İst., (1980).
- 6- "Bor Bileşikleri", IV.Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: DPT:1566-OİK:254, Ankara, (1977).
- 7- Türkiye Bor Mineralleri Envanteri, M.T.A., Yayın No: 162, Ankara, (1976).

- 8- KIRK, R.E., OTHMER, D.F.: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol.4, p.67.
- 9- KIRK, R.E., OTHMER, D.F.: Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., Vol.3, p.612.
- 10- SANIGÖK, Ü.: Anorganik Sınai Kimya, s.143, İstanbul, (1979).
- 11- EMİR, B., TOLUN, R.: Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, TÜBİTAK, MAE, Kimya Bölümü Yayını, (1979).
- 12- DOUGLAS, M.C.: Chemical and Process Technology Encyclopedia, Mc Grow Hill, p.177, (1974).
- 13- KIRK, R.E., OTHMER, D.F.: Encyclopedia of Chemical Technology, 1st. Ed., Vol.2, p.600.
- 14- MERCK: The Merck Index, 11st. Ed., Merck and Co., Rahway, N.J., USA, (1989).
- 15- REMY, H.: Treatise on Inorganic Chemistry, Elsevier Publishing Company, V.1, p.337, New York, (1956).
- 16- TOLUN, R.: Bor-Boraks, 50. Yıl Sanayi Kongresi, Kim.Müh.Odası, 417, (1973).
- 17- Türkiye Bor Mineralleri Envanteri, M.T.A., Yayın No:162, Ankara, (1976).
- 18- TOLUN, R., EMİR, B.D.: Tinkal Konsantresinden Sülfirik Asit ile Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi (Literatür Araştırması ve Ön Hazırlık Raporu), TÜBİTAK 207-7401 No'lu rapor, (1974).
- 19- LUNDEL, H., HOFFMAN, B.: Applied Inorganic Analysis, 2nd, Ed., John Wiley and Sons Inc., p.749, (1953).

- 20- DURRANT, P.J., DURRANT, B.: Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, 2nd Ed., p.533, (1970).
- 21- WOODS, W.G. and BROTHERTON, R.J.: Boron Chemistry, Vol.3, p.22, Oxford, (1970).
- 22- KRACEK, F.C., MOREY, G.W. and MERVIN, H.E.: Am.J.Sci., Vol.35A, p.143, (1938).
- 23- KEMP, P.H.: The Chemistry of Borates. part.1, Boraks Consolidate Limited, p.9, (1956).
- 24- ÇAKALOZ, T.: Karbonasyonla Borik Asit Eldesi. Proje No. MAG-234, Ankara, (1974).
- 25- BLASDALE, W.C. and SALANSKY, C.M.: J.Amer.Chem.Soc., Vol.61, p.917, (1939).
- 26- HOLLANDER, M., RIENMAN, W.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., Vol.17, p.602, (1945).
- 27- VOGEL, I.A. A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Logmans, p.252, London, (1961).
- 28- MUTTERTIES, L.E.: The Chemistry of Boron and Its. Compounds, John Wiley and Sons, p.67, New York, (1967).
- 29- KOLTHOF, I.M., STENGER, V.A: Volumetric Analysis. Vol.2, New York, (1968).
- 30- ÖNEL, A.: "Simav Çayı ve Apolyont Gölü ile Bu Su Kaynaklarının Çevresindeki Tarım Alanlarının Bor'dan Kirlenmesi", Doğa Bilim Dergisi, Atatürk Özel Sayısı, (1981).

- 31- BECK, H., BERGER, W.: Practical Handbook of Organic Chemistry, Pergamon Press Ltd., p.199, Oxford, (1973).
- 32- III.Beş Yıllık Plan Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Bor Bileşikleri, Yayın No: DPT: 1123-OİK, Ankara, (1972).
- 33- TOLUN, R.: Bor Minerallerinden Hidroklorik Asit Kullanılarak Borik Asit Üretimi, TÜBİTAK Yayınları, Proje No:323, s.3-16, (1974).
- 34- TOLUR,R.: Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi, MAE/35, s.34, (1981).
- 35- Gimmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron and Oxygen, 3rd. Supplement, 8th.Ed., Vol.2, (1987).
- 36- HAMNER, R.M. and DE'AETH,L.A.: Talanta. Vol.27, p.535, Pergamon Press Ltd., Great Britain, (1980).
- 37- KOLTHOFF and SANDEL, E.B.: Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Mac Millan, p.354, New York, (1952).
- 38- CHARLOT, G. and BEZIER, D.: Quantitative Inorganic Analysis, Mathuen and Co Ltd. London, (1957).
- 39- DÖLEN, E.: Analitik Kimya, Eczacılık Fak. Yayını, İstanbul, (1988).
- 40- HERMANS, Z.: Anorg.Chem., Vol 142, p.83, (1925).
- 41- NEMA, S.N. and VERMA, R.M.: Talanta, Pergamon Press Ltd., Vol.25, p.400, Great Britain, (1977).
- 42- SAXENA, R. and VERMA, R.M.: Talanta, Pergamon Press Ltd., Vol.30, No.5., p.365, (1983).

- 43- ALLEN, H., TANNENBAUM, Jr and S.: Anal.Chem.,Vol.31, p.265, (1959).
- 44- BISSOT, T.C., CHAMPBELL, D.H. and PARRY, R.W.: J. Am. Chem. Soc., Vol.80, p.1868, (1958).
- 45- BLUMENTHAL, H., FALL, W.: Anal.Chem., V.25, p.1120, (1953).
- 46- HOLLANDER, M., REINMAN, W.: Ind.Eng. Chem., Anal.Ed., Vol.18, p.788, (1946).
- 47- MARTIN, J.R., HAYES, J.R.: Anal.Chem., Vol.24, p.182, (1952).
- 48- SCHAFER, H., SIEVRTS, Z.: Anal.Chem., Vol.121, p.170, (1941).
- 49- STRAHM, R.D., HAWTHORNE, M.F.: Anal.Chem., Vol.32, p.530, (1960).
- 50- WILCOW, L.V.: Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., Vol.4, p.38, (1932).
- 51- "Boron Minerals and Chemicals", Chemical Economics Handbok, Standford Reasearch Institute, pp.1715-5011 c, California, (1970).
- 52- REMY, H.: Tartise on Inorganic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Vol.1, p.337, New York, (1956).
- 53- SHIDA, J., SUZUKI, H. and ABE, S.: Anal.Chem. Acta, Vol. 169, p.352, (1985).
- 54- Ger.Pat. 2, 252, 717 (24 Oktober 1972)(1985) (349-355).
- 55- STAINBERG, H., HUNTER, D.I.: Ind. Eng. Chem., Vol.49, p.174, (1957).

- 56- QUINN, E.L., JONES, C.L.: Carbon Dioxide, Rainhold Publishing Co. New York, (1958).
- 57- PERRY, J.H.: Chemical Engineering Handbook, 3rd Ed., Mc Graw--Hill Book Co., p.702, (1950).
- 58- KIRK, R.E., OTHMER, D.F., Encyclopedia of Chemical Technology, 1 st.Ed., V.4, p.725.
- 59- MONICK, J.A., Alcohols, Their Chemistry, Properties and Manufacture, Reinhold Book Corp., p.93, New York, (1968).
- 60- KIRK, R.E., OTHMER, D.F.: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol.15, p.399.
- 61- ALPAR, S.R., HAKDİYEN, M.I. ve BİGAT, T.: Sınai Kimya Analiz Metotları, s.436, İst., (1976).
- 62- MITCHELL, J. and SMITH, D.M.: Aquametry, Interscience Publishers Ltd., Chapter 1, p.3, (1948).
- 63- DİKMENER, C., ERGENER, L.: Organik Kim.Lab., Çağlayan kitabevi, İst., (1957).
- 64- OSKAY, E.: Denel Org. Kim., Hacettepe Üniversitesi Yayınları, s.36, (1979).
- 65- SPICER, G.S. and STRICKLAND, J.D.: Anal.Chem. Acta, Vol.18, p.523, (1958).
- 66- FLEETT, M. ST.C.: "The Theoretical Basis of Infrared Spectroscopy", Spectroscopic Methods, I.C.I. Ltd., Dyestuff Division, V.1, p.109.
- 67- PERRIN, D.D. and ARMAREGO, W.L.F., Purufication of Laboratory Chemical, Pergamon Press, 3rd. Ed., Chapter 1, p.1.

- 68- MANN, F.G. and SAUNDERS, B.C.: Introduction to Practical Organic Chemistry, Logmans, Green and Co Ltd, 2nd Ed., p.1, (1964).
- 69- ÖZCAN, E., BAYAT, C., ZEKİ, A.: Kimya Sanayi, Türk Kimya Dergisi, Cilt 30, Sayı 147-148, s.89, (1986).
- 70- DURRY, F.L., Belg.. 797, 137 (21 Mar 1973) (Ref, C.A. 81, 5188).
- 71- WINKLER, J.: J.Am.Soc. s.98, , Vol.29, (1907).
- 72- BHARGAVA, Om.P. and HINES, W.G.: Talanta, Pergamon Press, Vol.17, p.61, (1970).
- 73- SHIDA, J., SUZUKI, H. and ABE, S.: Anal.Chim.Acta, Elsevier Science Publishers, Vol.169, p.349, (1985).
- 74- KUMAMARU, T. and MATSUO, H.: Anal.Chim. Acta, Vol.186, p.267, (1986).
- 75- KELLEY, A.: Borax Consolidated Ltd. USP1 918 100 (1933).
- 76- NYQUIST, R.A. and KAGEL, O.: Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Acedemic Press, p.55, London, (1971).

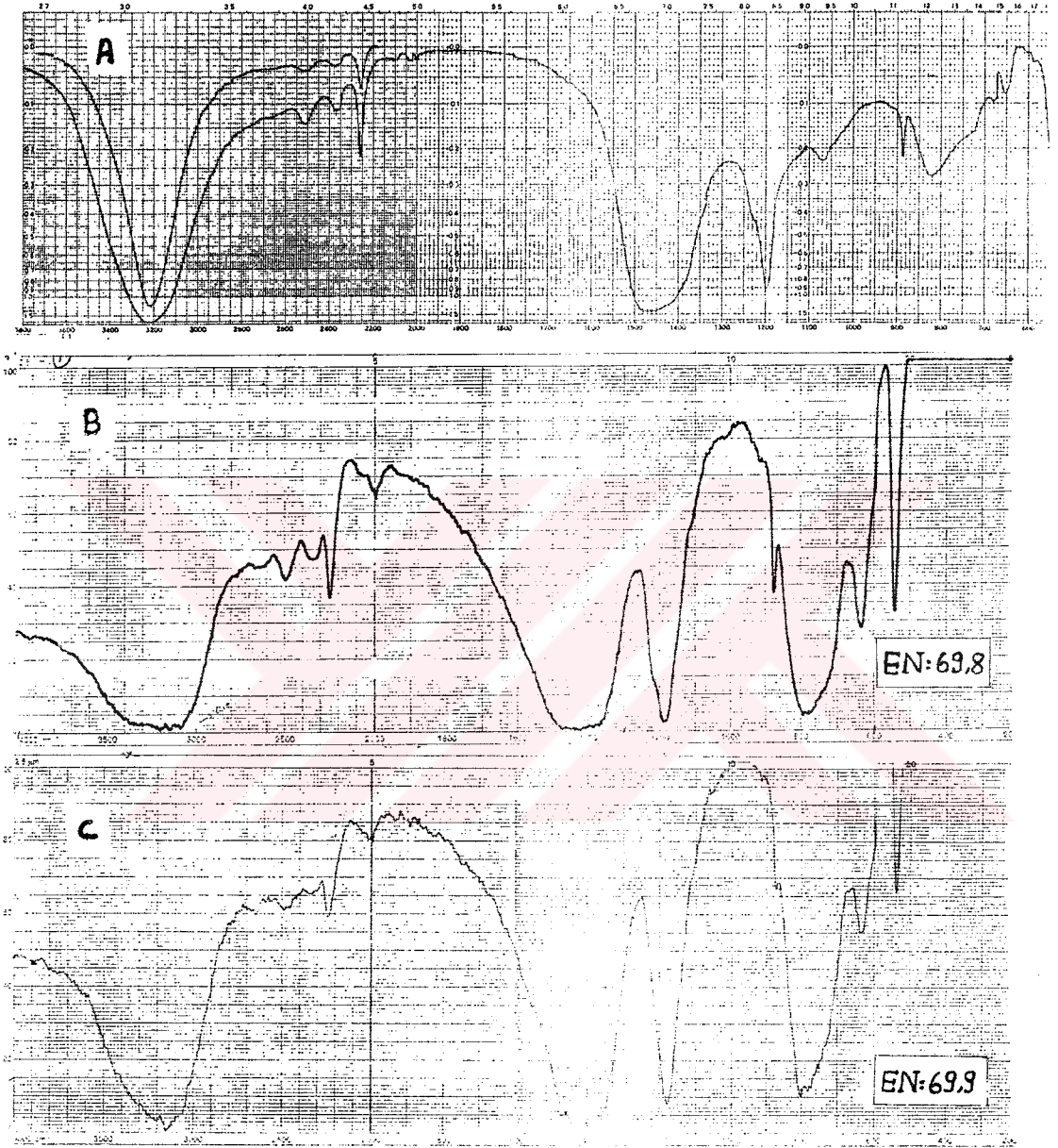
Elde edilen borik asit kristallerinin elektron mikroskobu ile büyütülmüş mikrofotografları Şekil 15, 16 'da verilmiştir.



Şekil 15. Borik asit kristallerinin 44/1'de büyütülmüş görüntüsü



Şekil 16. Borik asit kristallerinin 100/1'de büyütülmüş görüntüsü



Şekil 17. Spektrum A, saf borik asidin(*), Spektrum B, saf borik asidin (Merck mavi bant), Spektrum C, Tinkalden elde edilen borik asidin KBr'de % 1 lik tabletlerinden elde edilmiştir.

(*) Spektrum (A), Ref(76)'de belirtilen anorganik maddelerin IR spektrumları albümünden alınmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

1957 yılında İstanbul'da doğdum. İlk öğrenimimi Urfa'da, orta öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1982 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum.

1983-87 tarihleri arasında Özel Moda Lisesi'nde kimya öğretmeni olarak görev yaptım. 1984'de Marmara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı'nda başladığım lisans üstü çalışmamı 1986'da tamamladım.

1988 yılından bu yana Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım. 1988'de aynı anabilim dalı'nda doktora öğrenimime başladım.