

36055.

T.C.
Dicle Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

**BOR EKSTRAKSİYONU İÇİN YENİ BİR DİOL
SENTEZİ VE BOR'UN SIVI-SIVI
EKSTRAKSİYONUNDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

36055

Servet TURAL

DİYARBAKIR-1995

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURUMU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

DIYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA..... Anabilim dalı'nda
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyesinin Ünvanı, Adı Soyadı İmza

Başkan : Doç. Dr. Candan HANANCI

Üye : Doç. Dr. Fikri KAHRAMAN

Üye : Doç. Dr. Halil HOŞGÖREN

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

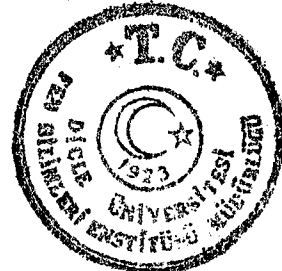
16.11.1995

İmza

Ünvanı, Adı soyadı
Prof. Dr. Zeki Tez

Enstitü Müdürü

(Mühür)



TEŐEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında, tez konumu önererek yardım ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Sayın Hocam Doç. Dr. Halil Hoşgören'e teőekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Deneysel çalışmalarımda, emeği geçen Uzman Mahmut Toęrul ve Arř. Gör. Mehmet Karakaplan'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda laboratuvar imkanı sağlayan, Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına da teőekkür ederim.

Servet TURAL

1995

AMAÇ

Bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonun da kullanılan ekstraksiyon reaktifleri 1-4 diollerin literatürde geniş bir çalışma alanı oluşturdukları ve endüstride uygulanabilirliklerinin görülmesi bizimde bu konuya eğilmemize neden olmuştur. Ülkemizde ekstraksiyon çalışmalarının bilimsel olarak ele alınması yeni olup, bu konuda yapılan çalışmaların sayıca az olduğu bir gerçektir. Özellikle bor ekstraksiyonu ile ilgili sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarının hemen hemen tamamına yakın kısmı, patentli çalışmalardır. Bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunu yapabilmek için uygun diol sentezlemek bu tür çalışmalarda öncelik teşkil etmektedir. Çalışmamızda bu amaçla, yeni bir diol sentezlenerek, bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda denenmiştir.

ÖZET

Çalışmamızda, bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmak üzere; glysidol ve oktanoldan çıkarak 1,2-dihidroksi-4-oksadodekan reaktifinin sentezi yapılmıştır. Organik faz olarak bu reaktifle, n-amil alkol eşit hacimde alınıp, bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak pH 12,05'te bor'un %87'sinin tek kademeli bir ekstraksiyonla Organik faza alınabildiği saptanmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine pH'nın etkisi incelenerek pH-%R grafiğinden reaktifin bu konsantrasyonu için $pH_{0,5}$ değeri 10,6 bulunmuştur. %R ekstraksiyon veriminin, reaktif/çözücü oranına bağlılığı çalışılarak en iyi ekstraksiyon veriminin reaktif/çözücü (v/v) oranı bir iken elde edildiği görülmüştür.

Sonuç olarak, $2 \cdot 10^{-4}$ M bor içeren sulu çözelti., sulu faza eşit hacimde organik faz ile temasa getirilerek, bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonda; en iyi ekstraksiyon pH'sının 12.05, en iyi reaktif/çözücü (v/v) oranının 1:1 olduğu, n-amilalkol, diizopropil eter ve petrol eterinin de taşıyıcı çözücü olarak olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Organik fazdaki bor'u sulu faza geri alabilmek için sülfürik asidin derişimine bağlı olarak sıyırma işleminde ise, $2 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 ile tek kademeli sıyırma sonucunda %79.2'sinin sulu faza alınabileceği saptanmıştır.

SUMMARY

In the work presented here, 1,2 - dihydroxy - 4- oxadodecane (DHD) was synthesised and tested for the solvent extraction of borax, and a greatly improved method was developed for the spectrophotometric determination of boron with mandelic acid - methylene blue - chlorobenzen system.

DHD was prepared from glycidol and octanol. The structure of this new extracting reagent was identified according to its spectroscopic data i.e. ^{13}C NMR, ^1H NMR and elemental analysis results.

During the extraction of borax aqueous solutions with DHD in n-amyl alcohol as a function of pH the most suitable solvents and DHD/solvent ratios were applied.

In environmental analytical Chemistry, boron is one of the trace elements that are very difficult to determine quantitatively.

A very simple and sensitive method using mandelic acid and methylene blue has been applied to the determination of boron. Very low boron contents are easily determined without any pretreatment. Borate reacts with mandelic acid to form complex anions extractable with methylene blue into chlorobenzen from weakly acidic media at room temperature, and can be determined by measurement of the absorbance of the extract.

The organic phase after extraction of the aqueous solution, contains the boron values in relatively concentrated form these may be recovered from the organic phase by contact with an acidic aqueous solution, where by the boron is stripped from the organic phase and enters the aqueous acidic phase $2 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 solutions were used for this purpose.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. BOR'UN DÜNYADAKİ VE TÜRKİYE'DEKİ YERİ	1
1.1. Toplu Bakış.....	1
1.2. Belli Başlı Bor Mineralleri ve Cevherleri	3
1.2.1. Bor'un Cevher Oluşturan Mineralleri	4
1.3. Türkiye'nin Borat Yatakları	6
1.4. Bor Ürünleri ve Tüketim Alanları.....	7
1.4.1. Çeşitli Sektörlerde Bor Tüketimi	11
1.5. Dünya Bor Ticareti.....	14
1.5.1. Dünya Ham Borat Ticareti	14
1.5.2. Dünya Borik Asit Ticareti	14
1.5.3..Dünya Bor Ticaretinde Önemli Ülkeler.....	15
1.6. Stratejik Konular	15
2. BOR'UN SIVI - SIVI EKSTRAKSİYONU	17
3. BOR TAYİN YÖNTEMLERİ.....	26
3.1. Asit-Baz Titrasyonu	26
3.2. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)	27
3.3. UV-Görünür Alan Spektrofotometrisi.....	27
4. MATERYAL VE METOT	29

5 BULGULAR	31
5.1. Diol Sentezi.....	31
5.2. Bor Tayini İçin Geliştirilen Yöntem	34
5.2.1. Bor tayini için geliştirilen standart yöntem	36
5.3. Bor'un Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	37
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
KAYNAKLAR.....	46
ÇİZELGE LİSTESİ.....	50
ŞEKİL LİSTESİ	51

1. BOR'UN DÜNYADAKİ VE TÜRKİYEDEKİ YERİ:

1.1- Toplu Bakış

Dünyanın en çok sayıda kimyasal bileşeni olan elementlerinden biri de bor'dur. İnsanların besin maddeleri dışında bor'un hemen hemen her tüketim dalına girdiği varsayılabilir.

Bor'un en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Babiller ziynetlerini boraks kullanarak yapmışlar. Persler ve Araplar da boraksı 2000 yıl önce kullanmışlardır. Doğal boraks minerallerine verilen Tinkal sözcüğü ise Sanskrit dilinde boraksın karşılığı olan "Tinkana" dan gelmektedir.

Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu Tinkal cevherleri oluşturmaktadır. Büyük rezervleri olan diğer bor cevherleri de kolemanit (kalsiyum borat), üleksit (sodyum kalsiyum borat) dır.

Bu üç tür mineralin de dünyadaki bilinen en büyük rezervleri Türkiye'nin batısındadır. Geniş bor kaynakları olan diğer ülkeler A.B.D ile Rusya dır.

Çindeki boraks yatakları rezervlerinin büyüklüğü hakkında fazla bilgi yoktur. Diğer bor kaynakları olan Arjantin, Şili, Peru ve Hindistan gibi ülkelerde ise rezervler sınırlıdır.

Bor'un en çok kullanıldığı tüketim alanları cam yünü, diğer camlar, yalıtma ürünleri, ateşe dayanıklı eşya, borosilikat camlar, sabun ve deterjanlar, porselen, emaye, uçak ve otomotiv sanayii, tarım, metalurji, nükleer uygulama, inşaat, tekstil, ilaç ve kozmetik, fotoğrafçılık, yüksek enerji yakıtları, abrasifler, elektrik aygıtları, refrakterler, elektronik kaplama banyoları ve daha bir çok uygulama alanı vardır.

Bor'un çelik izabe sanayiinde fluorit'in yerine kullanılması, bugüne kadar gelişmemiş olmasına rağmen, gelecekte özellikle kolemanit cevherinin, çok büyük bir ölçüde çelik sanayiinde kullanılma olanağı vardır.

Bor yukarıda açıklanan tüketim dalları ile daha çok gelişmiş ekonomilerin önemli bir ham maddesidir. Bu nedenle de gelişmiş ekonomilerde daha fazla tüketilmektedir.

Dünyanın ilk önemli bor yatakları 1854 yılından başlayarak Kaliforniya'da bulunduktan sonra, A.B.D ekonomisinin gelişmesine paralel olarak boraks üretimi de gelişmeye başladı.

Dünyanın 1940 yılındaki bor üretimi yaklaşık 753.000 ton B_2O_3 eşdeğerinde olmuştur. Tüketime paralel olarak gelişen üretim, 1960 yılında 313.000 ton B_2O_3 eşdeğerine, 1977 yılında ise aynı birim ile 1.277.800 tona yükselmiştir. Yıllık artış hızı 1960'a kadar %7.4, 1960 ile 1977 yılı arasında %8.6 dolaylarındadır (1-3).

Dünyanın geçmiş elli yıllık bor üretiminde, Türkiye çok geniş bor kaynaklarına rağmen, 1960'lardan başlayarak önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Türkiyenin bor üretimi II. Dünya savaşında durmuş, 1955 yılına kadar da dünya üretiminin %3'ünü aşamamıştır.

1953-1958 yıllarında, Türkiye de Sultan çayırı dışındaki bor yataklarının bulunmasından sonra Türkiyenin bor hammaddesi üretimi artmaya başlamıştır. Etibank'ın bor üretimine 1958 yılında başlamasından sonra Türkiye'nin dünya bor üretimindeki payı bor trioksit (B_2O_3) eşdeğeri olarak 1962'de %11.8'e 1977'de ise %28.9 yükselmiştir (4-6).

Kırka Tinkal yataklarının 1960'larda bulunmasından ve Etibank'ın da Kırka'da 1970 yılından başlayarak üretime geçmesinden sonra Türkiye'nin dünya bor üretimindeki ve dış satım pazarlarındaki payı önemli ölçülere ulaşmıştır.

Dünyanın en çok bor hammaddesi ve ürünleri üreten ülkesi olan A.B.D aynı zamanda da en çok bor ürünleri tüketen ülkesi de olduğundan, üretimini daha çok dış satıma yönelten Türkiye'ye göre dünya dış pazarlarında Türkiye'nin büyük rekabeti ile karşı karşıyadır. Kaldı ki, dünyanın en yoğun bor tüketicisi olduğu halde hiç bor üretimi olmayan A.T'de Türkiye'nin komşusudur.

Türkiye'nin 1960'lardan başlayarak dünya bor pazarlarına önemli bir satıcı olarak girmesi, gerek bor tüketiminin artmasında, gerekse fiatlarının sabit para değerine göre düşük kalmasında etken olmuştur.

Dünyanın 1977 yılındaki 390.200 ton olarak verilen bor hammaddesi üretiminin %52.7'si A.B.D, %32.3'ü Türkiye ve %15'ide diğer ülkeler tarafından gerçekleştirilmiştir (7).

Ayrıca, Türkiye'de bugüne kadar bulunmamış ek bor kaynaklarının bulunması ve Van Gölündeki bilinen bor'un da soda ile beraber değerlendirilmesiyle, Türkiye'nin bor ve ürünleri konusunda bütün dünya ekonomisine çok önemli bir katkısı olacağı kuşkusuzdur.

1.2. Belli Başlı Bor Mineralleri ve Cevherleri

Bor, yer kabuğunun bileşimine giren elementler içinde yaygın olmayanlar arasında yer alır. Yer kabuğu yaklaşık %0.0003 oranında bor içerir. Hem hemen her yerde ve organizmada bor elementine rastlanır. Bor, doğada bitkilerin kalsiyum gereksiniminin düzenleyicisi olduğu için önemli bir elementtir.

Doğa'da bor içeren yüzü aşkın mineral vardır. Bunların büyük bir kısmı nadir olarak bulunur ve ticari önemleri yoktur. Ticari önemi olanların çoğu bor'un oksijenli ve toprak alkalilerle olan bileşikleridir.

Bor mineralleri, bileşimlerindeki kristal suyunun ve sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi elementlerin miktarına göre isimlendirilirler. Birçok doğal bor mineralinin kristal sisteminin halen tayin edilememiş olması nedeniyle sistematik bir mineralojik sınıflandırma yapılamamıştır. Aşağıdaki sınıflandırma minerallerin içindeki kristal suyu, hidroksit ve halojen miktarına göre yapılmıştır. Buna göre bor mineralleri;

- 1- Kristal suyu olmayan bor mineralleri
- 2- Kristal sulu bor mineralleri
- 3- Hidroksit veya halojenli bor mineralleri
- 4- Karışık bor mineralleri olmak üzere 4 grupta toplanabilir.

1.2.1. Bor'un Cevher Oluşturan Mineralleri

1.2.1.a. Tinkal ($\text{Na}_2\text{O}2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) veya Doğal Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);

4000 yıldan beri bilinmektedir. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük bor cevheridir. Alkali bir çözelti vererek suda çözünür. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla doğru orantılıdır ve aynen TINKALKONİT gibidir. Çamurlu ve tuzlu göllerin buharlaşması sonucu oluşan yataklarda, halit (NaCl), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), jips (CaSO_4), kalsit (CaCO_3) gibi minerallerle beraber bulunur. Boraks ayrıca susuz bölgelerde toprakta veya sıcak su kaynaklarında bulunur. Dünyanın bilinen en büyük boraks yatağı ise, Türkiye Eskişehir ili Seyitgazi ilçesi Kırka bucağı sınırları içindedir.

1.2.1.b. Tinkalkonit, Doğal Boraks Penta Hidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);

Daha çok kaliforniyada Kramer Boraks yataklarında bulunan ve ticari önemi büyük olan bir mineraldir. Az da olsa Kırka bor yataklarında bulunmaktadır.

1.2.1.c. Priseyit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Veya Pandermit;

Ticari değeri büyük olan mineral bol miktarda Balıkesir ile Susurluk ilçesi Sultan çayırı mevkiinde bulunmaktadır. Mineral jips ve kil arasında yumrular (her biri birkaç ton gelebilir) halinde bulunur. Sıcak su kaynağı neticesi oluştuğu kanısını verir.

1.2.1.d. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Kolemanit ve diğer boratlarla beraber tersiyer sedimanlar içinde bulunur. Türkiyede Bigadiç havzasında. Kazakistan'da bol miktarda bulunur.

1.2.1.e. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);

Kalsiyum borat hidratı olan kolemanit ticari önemi büyük olan ve bol miktarda bulunan önemli bir bor minerali ve cevheridir. Türkiyede en çok bulunan bor cevheridir. Balıkesir, Bigadiç yöresinde ve Kütahya Emet bölgesinde bol miktarda bulunur. Bu bölgelerde tersiyer sedimanları içinde yataklanmıştır. Üleksit, üzerine meteorik suların etkisiyle bozuşup ayrılmış ve kolemanit oluşmuştur. Özellikle cam yünü ve borik asit imalinde kullanılır ve tercih edilir.

Dünyada bilinen, yüzü aşkın bor mineralinden ticari değeri yüksek olan ve endüstride çok kullanılanları çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Ticari değeri yüksek ve endüstride çok kullanılan bor mineralleri ve formülleri

Mineral	Formülü	%B ₂ O ₃
TİNKAL (BORAKS)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.6
TİNKALKONİT	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.8
KERNİT	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0
MEYERHOFERİT	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.7
KOLEMANİT	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.9
HİDROBORASİT	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	43.0
ÜLEKSİT	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	37.3
KURNAKOVİT	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	50.0
DATOLİT	CaBSiO ₄ (OH)	21.8
BORASİT (STASFURİT)	5MgO.MgCl ₂ .7B ₂ O ₃	62.3
İNYOİT	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.6
SASSOLİT (DOĞAL BORİKASİT)	B(OH) ₃	56.3

1.3. Türkiye'nin Borat Yatakları

Dünyada en büyük olarak bilinen Türkiye Borat yatakları Zonguldak-Mersin çizgisinin batısında kalmaktadır. Bu çizgi, Türkiye'nin neojen paleocoğrafyasında genellikle karasal ve denizsel alanları da ayırt etmektedir. Batı Anadolu'daki borat yataklarının tümü karasal neojen tortulları ile sınırlandırılmıştır.

Kuzeyde Uşak-Kütahya ile, Güney de Denizli-Burdur arasında kalan sahada bugüne kadar bulunmamış bor yataklarının bulunabileceği, jeotermal

kaynaklarının içerdikleri bor oranlarının karşılaştırılmasından anlaşılmıştır (8,9).

Türkiye'nin bilinen önemli borat yatakları şunlardır:

- Kırka, Sarıkaya'da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda, kolemanit, kurnakovit, inderit, tunelit, üleksit, inyoit ve inderborit (Eskişehir)

- Emet-Hisarcık ve Espey'de çoğunlukla, kolemanit olmak üzere az miktarda üleksit, (Kütahya)

- Bigadiç'te kolemanit ve üleksit (Balıkesir)

- Sultan çayırında pandemit, (Balıkesir)

1.4. Bor Ürünleri ve Tüketim Alanları

Birçok kullanım alanlarında, bor'a alternatif hammadde ya yoktur, ya da ekonomik olmadıkları için kullanılmamaktadır.

1973 yılında A.B.D 753.000 ton'a varan borat hammaddeleri kullanımıyla, dünya'nın en büyük bor tüketicisidir. 556.000 tona varan tüketimiyle Batı Avrupa ikinci, 410.000 tonluk tüketimiyle Japonya üçüncü tüketici konumundadır (10).

1974 yılından başlayarak artan yakıt masrafları, enerji korunumunu kaçınılmaz kılmış bunun doğal sonucu olarakta cam elyafı ve diğer yalıtkan maddelerin önemli bir hammaddesi olan bor'a karşı istem, büyük artışlar göstermiştir.

Boratlar, camlara ısısal dirençlerini artırmak amacıyla katılmaktadır. Boratlar cam'ın renklerini etkiler ve kırıcılık özelliğini artırır. Kristalleşmeyi

azaltarak cam eritme işlemlerinde kolaylık sağlarlar. Camlarda genellikle %12-15 ve bazen de %20 oranında borat kullanılmaktadır.

Sabun ve temizleyicilere, boraks, sodyum perborata oksijen sağlamak ve dezefektan olarak katılmaktadır. Deterjanlarda, sodyum perborat yerine sodyum perkarbonat kullanılabilmesine rağmen, sodyum perborata göre daha dengesiz olduğundan, bu dalda önemli bir yer tutması söz konusu değildir. Boraks dekahidrat, genellikle deterjan sanayinde kullanılmaktadır.

Bor az miktarlarda kullanıldığında, bitkilerin yapısında besleyici olarak etkili olabilmektedir. Gübre olarak, ham ve rafine susuz boraks ve boraks penta hidrat kullanılmaktadır.

Çizelge 1.3'de 1970 yılında A.B.D'de son kullanım alanlarına göre borat kullanım dağılımı yüzde olarak verilmiştir (11).

Çizelge 1.3. ABD'de (1970) yılı Borat dağılımı (%)

Son Kullanım Alanları	Sodyum Boratlar					Toplam diğerleri
	Dekahidrat	Pentahidrat	Anhidrat	Borikasit	Kolemanit ve	
Borosilikat Cam	-	-	6	2	-	8
Cam Yünü	-	-	7	-	-	7
Tekstil Elyafı	-	-	-	2	2	4
Emaye, Camhamuru, Sır	-	-	3	1	-	4
Sabun ve Deterjanlar	6	1	1	-	-	8
Gübre	-	1	1	-	-	2
Böcek İlaçları	-	1	-	-	-	1
Çeşitli	1	2	2	7	1	13
A.B.D Son Kullanım Toplamı	7	5	20	12	3	47
Dış Satım	2	24*	22	4	1	53
Toplam	9	29	42	16	4	100

* Dış satım için üretilen cevher konsantresi dahildir.

A.B.D'de bor üretiminin yaklaşık %50'si iç tüketimde kullanılmaktadır. A.B.D tüketimi, 1976'ya oranla 1977'de, iç tüketimde %29 artış göstermiştir. Cam elyafı üretiminde de bor'a olan istem %18 artmıştır (Çoğunlukla boraks pentahidrat, üleksit kullanılmaktadır). Selülozik yalıtkanlar üretiminde kullanılan bor ürünlerinde de 1976'ya oranla, 1977'de %23.1 artış olmuştur. Diğer ateşe dayanıklı mallar üretiminde kullanılan bor ürünleri miktarında da %44 artış gözlenmiştir (12).

Batı Avrupadaki en önemli tüketiciler, Batı Almanya, Fransa, İngiltere, Belçika, İtalya ve Hollanda'dır. Bor gereksinimini, A.B.D ve Türkiyeden karşılamaktadırlar.

Batı Avrupada, çelik sanayisinde, fluorit yerine kolemanit kullanımına başlanmıştır. Çelik sanayiinde yıllık fluorit tüketiminin iki milyon ton olduğu düşünülürse bor'un yaygın olarak kullanılmaya başlanması, bor'a olan istemde büyük artışlara yol açabilecektir.

Batı Avrupa'da, Türkiye ve A.B.D kaynaklı bor minerallerinin 1973 yılında son kullanım alanlarında, miktar ve yüzde olarak dağılımı Çizelge 1.4'te verilmiştir (13).

Çizelge 1.4. Türkiye ve A.B.D Kaynaklı Bor Hammaddelerinin 1973 Yılında Avrupa Tüketim Alanlarında Miktar ve Yüzde Olarak Dağılımı (Rafine Borakslar ve Borik Asit Hariç)

SEKTÖR	Tür	Hammadde	B ₂ O ₃ İçeriği	%
		Miktar (Ton)	Miktar (Ton)	
Tekstil cal elyaf	K.	84.000	36.120	12.20
Çelik	K.	15.000	6.450	2.18
Sır	K.	2.000	860	0.29
Ötekiler	K.	59.000	25.370	8.57
Bor silikat Camlar	K.	50.000	21.500	7.26
Emaye ve Sır	K.	40.000	17.200	5.81
Toplam Kolemanit	K.	250.000	107.500	36.32
Bor Silikat Camları	R.46	45.000	20.120	6.83
Emaye ve Sır	R.46	13.000	5.839	1.97
Ötekiler	R.46	52.000	25.351	7.89
Deterjan	R.46	250.000	115.000	38.85
Yalıtım Cam Yünü	R.46	40.000	24.100	8.15
Toplam Razorit		400.000	188.500	63.68
Genel Toplam		650.000	296.00	100

K. Türkiye Kaynaklı Kolemanit

R.46. Ham Boraks pentahidrat (Razorit-46)

R.65. Ham Boraks Anhidrat (Razorit-65)

Japonya, Dünyadaki üçüncü büyük bor tüketicisi olan ülkedir. Borat kullanımının büyük bir kısmı, cam, seramik, ve diğer tüketim alanlarında gözüken Japonya'nın gereksinimi olan bor minerallerini, A.B.D Türkiye ve Rusya'dan sağlamaktadır.

1.4.1. Çeşitli Sektörlerde Bor Tüketimi

İlaç sanayi, soda-kireç camı, tuvalet eşyaları, konservecilik ve temizleyicilerdeki gibi, geleneksel kullanım alanlarındaki bor tüketimi, son yirmi yılda azalma göstermesine rağmen, yeni kurulmuş bazı sanayilerde ve bazı eski kullanım alanlarındaki bor tüketimi büyük artış göstermiştir.

Avrupa'da modern deterjanların kullanılmaya başlanması ve bunlarda 1960'a kadar %10 olan sodyum perborat miktarının, %25'e çıkarılması, sodyum perboratın önemli bir tüketim malı girdisi olmasını sağlamıştır.

II. Dünya savaşı sonrasında, yapay deterjanların ve çamaşır makinalarının geniş ölçüde kullanılmaya başlanması, sodyum perborata olan istemde büyük artışlar doğurmuştur.

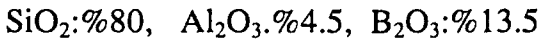
Avrupa'da polyester-pamuk ürünlerinin kullanılmaya başlanması ve düşük sıcaklıklarda yıkama yapılması sonucu beyazlatma oranını koruyabilmek amacıyla kullanılan sodyum perborat oranı artırılmıştır. Çizelge 1.5'te Avrupa ve A.B.D'de kullanılan deterjanların % bileşimleri verilmiştir (14).

Çizelge 1.5. Avrupa ve A.B.D'de kullanılan deterjanların tipik bileşimi (%)

Bileşimlerdeki Maddeler	Batı Avrupa	A.B.D
Yüzey ıslatıcı maddeler	10-15	10-20
Sodyum TPP	35-45	35-60
Sodyum Silikat	3-5	4-10
Sodyum Perborat	20-35	35-60
Optik parlaticı maddeler	0.1-0.5	0.5-0.1

Japonya da yıkama sıcaklıkları daha düşüktür ve sodyum perborat daha çok miktarda kullanılmaktadır.

Bor minerallerinin en önemli kullanım alanlarından biri de borosilikat camları üretimidir. Bor, camın ısısal şoklara direncini artırmak ve ısısal genişleme katsayısını artırmak için eklenmektedir. Pireks (pyrex) camının tipik bileşimi aşağıda % olarak verilmiştir (14).



Bu tip camlar, fırınlarda, masa kaplamalarında, laboratuvar ve endüstriyel cam ürünleri alanlarında kullanılmaktadır. Ecza sanayiinde de, kan plazması gibi hassas maddeler daha dengeli olan borosilikat cam kaplarda korunmaktadır.

Borosilikat camlardaki bor oksit oranı, camda aranan özelliklere göre %0.5'den %23'e kadar değişmektedir. Bor, ısıtıldığında camın genişleme katsayısını azaltarak sıcaklığa dayanıklılığını artırmaktadır. Bor ayrıca, camın renk ve parlaklığını geliştirmekte, çizilme, asite dayanma direncini artırmakta ve erimesini kolaylaştırmaktadır.

Yalıtım cam yününde bor oksit oranı %5-7 arasındadır. A.B.D'de yalıtım cam yünüünün 7.5 cm olan standart kalınlığının son yıllarda 15 cm'e kadar arttığı görülmektedir. Plastiklerin, sanayi tekstillerinin, oto lastiklerinin ve kağıtların takviyesinde kullanılan tekstil türü cam yününde bor trioksit oranı %8-9 dur. Bu dalda yıllık tüketim artışının %14-16'ya kadar yükselmesi beklenmektedir.

İlerki yıllarda bor'un çok önemli bir tüketim alanı olabileceği halde, günümüze dek gelişmemiş olan bir tüketim alanı da çelik üretimidir. Bor'un cam üretimindeki önemli etkilerinden esinlenerek çelik üretimindeki etkileri de 1930'larda araştırılmıştır.

A.B.D'deki Flintkote Company'nin patentinde, BDF yöntemi ile çelik üretiminde kirecin ergimesinin çabuklaştırılmasında ve curufun kontrolünde fluor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir.

Kanada'daki bir çelik üreticisi firma ve Türkiyedeki çelik sanayii ile bazı Batı Almanya ve Japonya firmalarının çelik üretiminde fluorit yerine kolemanit kullandıkları bilinmekle beraber, bunların tümünün yıllık tüketimlerine ilişkin bilgiler yoktur.

Bor'un gelecekte önemli miktarlarda kullanılacağı bir üretim dalı da çimento sanayidir. Farine, bor eklenerek üretilen çimento klinkerinin ve çimentonun önemli avantajları olmakla beraber, bu konudaki uygulamaların uzun yıllar sonra başlaması beklenmektedir. Bor'lu çimentonun özellikleri arasında klinkerin öğütülme enerjisinde %50'ye kadar azalma, çimentonun basınç direncinin iki misline kadar artması, klinkerin pişme sıcaklığının düşmesi ve üretilen bor'lu çimento betonunun nükleer radyasyonuna karşı direncinin yüksek olması sayılabilir.

Borik asit, alkanların (Sikloheksan, siklododekan, n-parafinler) oksitlenmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor, kerestelerin korunmasında da mantar ve böceklere karşı oldukça etkili bir maddedir. Sağlığa zararlı etkileri yoktur.

Boratlar diğer endüstriyel alanlarda da kullanılmaktadır.

- Demir tel çekmede, ince yağ taşıyıcı olarak antifirizde paslanmaya karşı,
- Nişasta ve yapıştırıcılarda,
- Elektrolitik kondansatörlerde, elektrolitin bir komponenti olarak ve alüminyum levhaların anodlanmasında,
- Alüminyum üretiminde temizleyici olarak,

- Nikel kaplamalarda, pürüzsüz yüzeylerin elde edilmesinde,
- Nikel'in saflaştırılmasında,
- Çelik üretiminde fluorit'in yerine kullanılmasında,
- Bor, bitkilerin yapısında da bulunmakta ve gübre olarak kullanılabilir.

1.5. Dünya Bor Ticareti

Dünya bor rezervlerinin büyük kısmını ve dünya bor üretiminin yaklaşık %85'ini elinde tutan A.B.D ve Türkiye, dünya bor ticaretinin de odak noktasını oluşturmaktadırlar.

Bu pazarda, en çok söz sahibi olan A.B.D'nin avantajı, piyasaya çeşitli ve yeterli ürün sürme kapasitesinde olmasıdır. Türkiyenin en önemli avantajı ise zengin ham madde kaynaklarına sahip olması ve A.B.D'nin en büyük pazarı olan Batı Avrupa ülkelerine daha yakın olmasıdır.

1.5.1 Dünya Ham Borat Ticareti

Batı Avrupa pazarında Türkiye önemli bir yere sahiptir. Türkiye dış satımının %70-80'ini Batı Avrupa'ya yapmaktadır. Türkiye'nin diğer bir müşterisi de A.B.D'dir. A.B.D yalıtımda kullanılan cam yünü üretiminde, kolemanit kullanmakta ve gereksinimini Türkiyeden karşılamaktadır.

Diğer bir bor üreticisi olan Arjantin, üretiminin büyük kısmını kendi iç tüketiminde kullanmakta, bir kısmını Latin Amerika ülkelerine satmaktadır. Diğer bor üreticisi Şili'nin bor dış satımı yoktur (15).

1.5.2. Dünya Borik Asit Ticareti

Dünyada, net borik asit dış satımcısı olarak görünen ülkeler A.B.D ve Türkiye'dir.

Büyük bir bor tüketicisi olan Batı Avrupa'da, borik asit istemi ile sunusu arasında açık vardır. Türkiye'nin, bu pazara gelecekte yerleşme olanağı, yakınlığı nedeniyle A.B.D'den fazla görülmektedir (10).

1.5.3. Dünya Bor Ticaretinde Önemli Ülkeler

A.B.D borikasit eşdeğeri olarak üretiminin Türkiye'ye göre daha az bir bölümünü dış satım konusu yapmaktadır.

A.B.D ve Türkiye'den sonra dünyanın bor dış ticareti konusunda önemli dışalım ve dışsatımı olan ülkeleri, Batı Almanya, Fransa, İtalya, Belçika, Hollanda ve Japonya gibi gelişmiş ülkelerdir.

Bu ülkelerin kendi aralarındaki dış ticarete ek olarak Türkiye'den bor ham maddeleri ile ürünleri alıcısıdırlar.

Dünya bor ticareti yönünden Hollanda'nın bir özelliği vardır. Bu ülke A.B.D'den Batı Avrupa'ya satılan bor ürünlerinin deposu ve dağıtım noktasıdır. U.S Boraks and Chemicals şirketinin bu ülkedeki çok modern depolama, yükleme boşaltma tesisleri, Batı Avrupa'daki alıcılara çok küçük siparişleri de karşılayacak durumdadır. Bu ülkede bor dış ticaretinde en büyük pay, ham doğal boratlardadır. Zira bu ürün Batı Avrupa'nın sodyum perborat sanayinin temel ham maddesidir (16).

1.6. Stratejik konular

Dünyanın bor kaynakları Türkiye, A.B.D, Rusya başta olmak üzere, Çin ve Güney Amerika ülkelerinde toplanmış olmasına karşılık bor tüketimini bir çok tüketim dallarına ve dünyanın her ülkesine kadar yayılmış olması bor'u önemli bir stratejik madde yapmıştır.

1951-1952 yılları arasında A.B.D savunma bakanlığı bor hidrür yakıtları programını onaylamış ve 1955'te 5ton/gün üretim kapasiteli iki bor

yakıt fabrikasının yapımına başlanmıştır. Füzelerin gelişmesiyle birlikte bunlar için en uygun yakıtlardan olan organobor bileşikleri, askeri açıdan büyük önem taşımıştır. Bu nedenle 1960'lı yıllardan bu yana, bor yakıtları konusundaki tüm araştırma ve çalışmalar askeri açıdan gizli tutulmaktadır.

Bununla beraber bor kaynakları ile üretiminin dünyanın ekonomik iki büyük gücü olan A.B.D ile Rusya da iç tüketimlere yetecek kadar bulunması, bu ülkelerden birisinin diğeri üzerinde bor konusunda baskı yapması olanağını ortadan kaldırmaktadır.

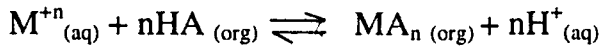
1960'lerden başlayarak Türkiye, dünya bor üretiminde ve ticaretinde yerini almaya başlamıştır. 1960'larda ayrıca dünyanın en büyük bor kaynaklarının Türkiyede bulunduğu anlaşılmıştır. Buna rağmen, dünya ülkeleri A.B.D.'nin dünyanın bor kaynakları bakımından en zengin ülkesi olarak tanımaktadırlar.

Jeopolitik yönden stratejik önemi dışında, bor Türkiye için ekonomik yönden çok daha önemli bir, hammadde olma yolundadır.

Dünyanın bilinen bor kaynakları, dünya tüketimini bir kaç asır besliyecek miktarlardadır.

2. BOR'UN SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

SIVI-SIVI Ekstraksiyonuna heterojen bir kimyasal reaksiyon olarak bakılabilir.



Ekstraksiyon sabiti (K_{ex}) bu reaksiyonun denge sabitidir.

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{org} [H^+]_{(aq)}^n}{[M^{+n}]_{aq} [HA]_{org}^n}$$

Sulu fazdaki kompleks oluşumu ihmal edilecek olursa $\frac{[MA_n]_{(org)}}{[M^{+n}]_{(aq)}}$ oranı dağılma katsayısına eşit alınabilir.

$$K_{ex} = E_{HA} \frac{[H^+]_{(aq)}^n}{[HA]_{org}^n} \Rightarrow E_{HA} = K_{ex} \frac{[HA]_{org}^n}{[H^+]_{(aq)}^n} \text{ olur. Böylece;}$$

$\log E = \log K_{ex} + n \text{pH} + n \log [HA]_{org}$ eşitliği ele geçer.

Bu eşitlikten görüleceği gibi reaktifin denge konsantrasyonu sabit tutulursa, ekstraksiyon sulu fazdaki pH'ya bağlı olacaktır.

Pratikte, ekstraksiyon analitik amaçlarla kullanılacaksa dağılma katsayısı yerine ekstraksiyon derecesi (yüzdesi)nden bahsederiz.

$$E = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V}{V_o} \text{ Burada } V \text{ ve } V_o \text{ sulu fazın ve organik fazın}$$

hacimleridir.

Organik çözücünün tabiatı genellikle ekstraksiyon üzerinde önemli etki gösterir. Doğrudan doğruya organik çözücü tarafından değerleri belirlenen temel parametreler reaktifin ve komplekslerin dağılma sabitleridir.

Hidroksil grubu bulunan bileşikler alkol, keton, ester gibi oksijenli çözücülere rahatlıkla ekstrakte olur.

Çözücü seçiminde dikkat edilecek hususlar:

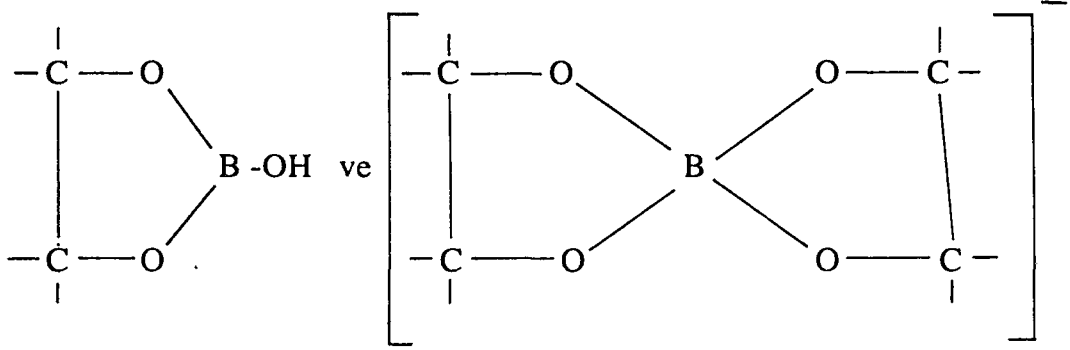
- 1- Ekstraksiyondan sonra yapılacak işleme göre seçilmeli
- 2- Çözücü mümkün olduğu kadar suyla karışmamalıdır. Yoğunluğu yeterli miktarda sudan farklı olmalıdır.
- 3- Kaynama noktası çok düşük olmalı
- 4- Suyla kararlı emülsiyonlar yapmamalı
- 5- Çabuk bozunmamalı
- 6- Yeter derecede saf olmalı

Bor'u bulunduğu ortamdan borat iyonu veya borik asit halinde selektif olarak ayırmak için sıvı-sıvı ekstraksiyonundan yararlanılmaktadır. Bor içeren sulu çözeltiler, sulu faza eşit hacimde organik faz ile temas getirilir. Organik faz bir diol ile bunu taşıyan bir çözücüden ibarettir. Organik faz ile bor içeren sulu fazın temas yüzeylerinde, diol'ün bor bileşiği ile bir kompleks meydana getirerek, yalnızca bor'un organik faza çekilmesi esasına dayanmaktadır. Sulu ve organik çözeltiler ya santrifüjlenerek ya da bir ayırma hunisinde bekletilerek tamamen durulduktan sonra birbirinden ayrılır.

Bor yüklü organik çözelti, diol'ün cinsine bağlı olmak üzere, ya seyreltik inorganik asit ya da seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi ile çalkalandığında, sıyırma işlemi yapılmış olur; yani bor bileşiği organik fazdan sulu faza geçer.

Bor'un bilinen bütün şelat halkaları (Chalet rings) bor oksijen bağlarını içerir (17). Bu bakımdan bitişik karbon atomlarında cis pozisyonunda hidroksi gruplarını içeren polialkoller, hidroksi karboksilli

asitler veya β -diketonlar bor bileşikleri ile aşağıdaki örneklere benzer şelat halkaları meydana getirirler.



(Hatta bu tip bileşikler, çeşitli diollerin konfigürasyonunun tayininde kullanılmaktadır).

Bu sebepten boraks ve bor içeren diğer maddelerin selektif ekstraksiyonu için bir çok polialkoller geliştirilmiştir.

American Potash and Chemical Co. tarafından Searles gölü suyundaki %1.7 oranında mevcut boraks, sodyum ve potasyum sülfatların yanısıra %99.9 luk borik asit halinde elde edilmektedir (18-24). Bu metotta çeşitli alkali metal tuzlarının yanı sıra %1-2 oranında mevcut boraks, petrol eteri veya kerosende çözülmüş çeşitli dioller vasıtasıyla komplekse alınarak organik faza çekilmekte; seyreltik bir mineral asidi ile yapılan sıyırma sonucunda borik asit olarak elde edilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan diollerin sudaki çözünürlüklerinin minimum olması gereklidir. Bunun için karbon sayısının 6'dan yukarı olması lazımdır. Öte yandan çok yüksek karbonlu dioller, iyi bir selektivite göstermekle beraber ekstraksiyon yüzdeleri düşüktür. Bu bakımdan 8-16 karbon atomlu dioller optimum sonuçlar vermektedir (23).

Bu gruptan 1,2-oktandiol en başarılı, 2-etilhekzan-1,3-diol de en selektif bulunmuştur. Bu diolleri çözmek için benzen, izopropil eter,

dietileter, petrol eteri, metil etil keton ve alkoller kullanılmıştır. En kesif çalışmalar 2-etil heksan-1,3-diol ile yapılmış ve üç kademeli bir ekstraksiyon sonucunda bor'un %95'i ekstrakte edilmiştir. Petrol eteri bu diol için mükemmel bir taşıyıcı olmuştur.

Aynı çalışmada bor, 2N H₂SO₄ yardımı ile solvent fazından sulu faza strip(sıyırma) edilmiştir. Solvent tekrar kullanılmaktadır. Esasen solvent ekstraksiyonu metodunun elverişli yanlarından biri de solvent kaybının çok az oluşu dolayısıyla pahalı bir ekstraksiyon maddesi kullanılsa bile tekrar devreye sokulabilmesi nedeni ile prosesin ucuza çıkmasıdır.

Halen American Potash and Chemical Co. tarafından ucuz olarak bolca bulunan ticari maddelerden yapılmış bir dioller karışımının kullanıldığı ve bu yeni solventin ekstraksiyon katsayısının 2-etilheksan-1,3-diol'ün 10 katı olduğu bildirilmektedir (19,20).

Belcuso va arkadaşları, borik asit tayininde borik asidi, 3-metilbütan-1,3 diol'ün kloroformdaki çözeltisi ile ekstrakte etmektedirler (25).

Nikolaev, 1,3-diollerin sentezi ve ekstraksiyon özellikleri üzerinde çalışmalar yaptılar (26).

Grekovich çalışmasında, borik asidin bir iyon değiştirici fazında hidroksi asitlerin anyonları ile kompleksler verdiğini ve kompleks verme yetkinliğine etki eden faktörleri incelediler (27).

Svarcs ve arkadaşları, NaCl, NaNO₃ veya Mg(NO₃)₂ gibi "Salting out" maddeleri kullanarak borik asidi 3-metil-1,3-butandiol ihtiva eden kloroform ile ekstrakte etmekte ve bunu borik asiti ayırıp tayin etme işlemlerinde kullanılabileceğini gösterdiler (28,29).

J.C. Kane ve R.L. Angstadt, düşük miktarda bor içeren çözeltilerden, bilhassa sulama sularında bor'u ayırmak için bu çözeltileri bir polisakkarit (sellüloz veya nişasta gibi polialkoller) kolunundan geçirerek borik asidin kazanılmasını gösterdiler (30).

Dyrssen, bor'un polihidroksi bileşikleri ile başlıca iki şekilde ekstrakte edildiğini bildirmektedir. Alkali çözeltilerinden bir iyon çifti olarak (borat-didiol ester, $B(O_2R)_2M^+$, veya poliborat esteri) veya asidik çözeltilerden borik asit olarak ($B(OH)_3(OH)_2Rx$ topluluğu veya esteri). Birinci proses tuzlu sulardan (brine) büyük ölçüde bor elde edilmesinde, ikinci ise bor'un analitik tayininde interfer bulunacak elementlerden bor'u ayırmakta kullandılar (31).

Egneus ve Uppström, çok sayıda alifatik 1,3-dioller ve çeşitli şelat halkası yapıcı maddelerle borik asit ekstraksiyonu denemelerinde bulunarak en etkili olanları tespit etmeye çalıştılar. Denedikleri arasında 2,2,4-trimetil pentan-1,3-diol en güçlü ekstraksiyon reaktifi olup onu 2-etilhekzan-1,3-diol takip etmektedir (32).

R.R Grinstead, deniz suyundan elde edilen konsantre magnezyum klorür çözeltilerinden bor ve kalsiyumu ayırmak için solvent ekstraksiyonundan yararlandılar; bu maksatla bir 1,2-diol olan 4-t-butil catechol'un bir yüksek alkol içeren kerosenli çözeltisini kullandılar (33).

E.A Grannen, sulu çözeltilerden bor'u izoamil alkol-salisilik asit türevleri karışımı ile ekstrakte etmeyi denediler. Burada salisilik asit türevleri OH gruplarını 1,3-mevkiinde taşımaktadır (34).

M. Sacit Başol ve arkadaşları, çeşitli dioller ve çözücüler kullanarak, bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunu gerçekleştirdiler (36). Bu maksatla petrol eteri, izopropil eter ve benzen gibi çözücülerde çözülmüş, 1,2 ve 1,3-diolleri kullanarak solvent ekstraksiyonu metodunu başarı ile uyguladılar. Bu

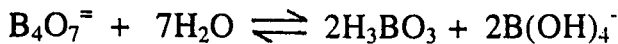
çözücüler arasında petrol eterinin, bu dioller ile mükemmel bir taşıyıcı olduğunu gösterdiler. En iyi sonuç diol ve çözücünün eşit hacimlerde alınması ile elde edilmiştir. Literatürde, Reaktif/çözücü oranı hacimce (1:1) iken en yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği, reaktifin %50'den az veya çok olması halinde bor bileşiğinin ekstraksiyon veriminin düştüğü belirtilmiştir (23).

M.Sacit Başol ve arkadaşları, aynı çalışmada çizelge 2.1 de verilen, 0.01 M Boraks çözeltisinin tek basamaklı ekstraksiyonunda, 2-etilhekzan-1,3-diol (EHD) ile ekstraksiyonun %50 civarında gerçekleştiği; ekstraksiyon öncesi 9.20 olan pH'nın ekstraksiyondan sonra 9.90 çıktığı; 1,2-diol olan 2-klor-4-(1,1,3,3-tetrametil butil)-6-metilol-fenol (KTMF) ile ekstraksiyonun %50 civarında gerçekleştiği ve ekstraksiyon sonrası pH'nın 6.25'e düştüğünü bildirdiler.

Çizelge 2.1. 0.01 M Boraks çözeltisinin Tek Basamaklı Ekstraksiyonu
(Ekstraksiyon öncesi sulu fazda pH=9.20)

Diol+Solvent	Ekstrakte edilen %B ₂ O ₃	Ekstraksiyon sonrası sulu Faz pH'sı
(1:1) EHD+Petrol eteri	55.8	9.90
(1:1) KTMF+Petrol eteri	52.5	6.25

Tetraborat iyonu'nun hidrolizi gözönüne alındığında;



boraks çözeltisinde eşit miktarlarda borik asit ve metaborat iyonu meydana geldiğinden, %50 borik asit, %50 metaborat iyonu ihtiva etmektedir. Ekstraksiyon öncesi 9.20 olan sulu faz pH'sının, borik asidin pK değeri olan 9.22'ye yakınlığı da bunu göstermektedir. Yukarıdaki bu gözlemlerden

boraks çözeltisindeki borik asidin 1,3-diol olan 2-etilhekzan-1,3-diol (EHD) tarafından; borat iyonunun ise 1,2-diol olan 2-klor-4-(1,1,3,3-tetra metil butil)-6-metilol-fenol (KTMF) tarafından ekstrakte edildiği belirtilmiştir. EHD (1,3-diol) ile yapılan ekstraksiyonda, ekstraksiyon sonrası sulu fazın pH'sının 9.20'den 9.90'a çıkması ortamda ekstrakte edilmeden kalan metaborat iyonuna; öte yandan KTMF (1,2-diol) ile yapılan ekstraksiyonda da ekstraksiyon sonrası sulu faz pH'sının 9.20'den 6.25'e düşmesi, ortamda ekstrakte edilmeden kalanın, borik asit olduğu belirtilmiştir.

Literatürde (18-22) özellikle A.B.D'de Searles gölünün suyundaki %1.7'lik boraks'ın solvent ekstraksiyonunda kullanılan patentte (23,24) 1,2 ve 1,3-diollerin bor ekstraksiyonundaki ayrıcalıklarına hiç temas edilmemektedir.

Bor ekstraksiyonu ile ilgili çalışmaların incelenmesinde de anlaşılacağı gibi, bor'un boraks çözeltisinden gerek 1,3-diol ve gerekse 1,2-diol ile ekstrakte edilebileceği, boraks çözeltilerinin asitlendirilerek, 1,3-dioller ile ekstraksiyon verimlerinin artırılabilirliğini, bunun zıttı olarak da hidroliz dengesini baz ilavesiyle metaborat lehine kaydırıp, 1,2-dioller ile daha yüksek ekstraksiyon verimine erişileceği belirtilmektedir (36).

Bu amaçla, 1,3-dioller ile başlıca borik asidin ekstrakte edildiğini çizelge 2.2 deki deney sonuçları ile kanıtlamışlardır. Asitlendirilerek pH'sı 9.20 den 8.90'a indirilen dolayısıyla borik asit yüzdesi bir miktar arttırılan 0.01M boraks çözeltisinden EHD ile ekstraksiyonun Çizelge 2.1'deki değerlere göre %7 artış olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 2.2 Asitlendirilmiş 0.01 M Boraks çözeltisinin Ekstraksiyonu

(Ekstraksiyon öncesi sulu fazda pH: 8.90)

Diol+Solvent	Ekstrakte edilen % B₂O₃	Ekstraksiyon sonrası sulu Faz pH'sı
EHD+Petroleteri (1:1)	63.5	10.22
KTMF+Petroleteri (1:1)	63.4	10.30

1,2 diol olan KTMF ile yaptıkları üç basamaklı ekstraksiyon sonucu ise B₂O₃'ün %94'ünün ekstrakte edilebileceğini göstermişlerdir. Her basamakta inen pH değeri Sodyum hidroksit ilavesiyle 9.20'ye yükseltildikten sonra eşit hacimde taze KTMF + petrol eteri ile çalkalanarak Çizelge 2.3'teki sonuçları elde ettiler.

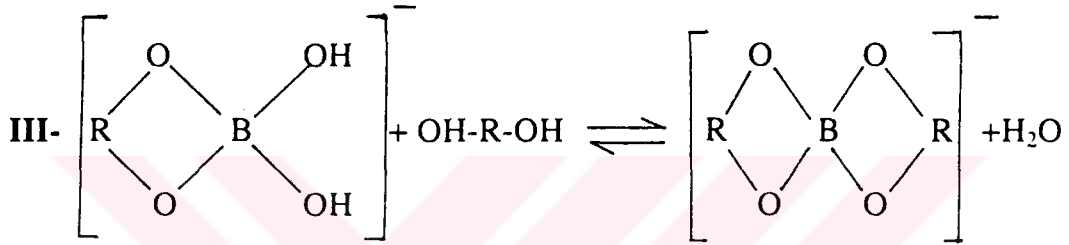
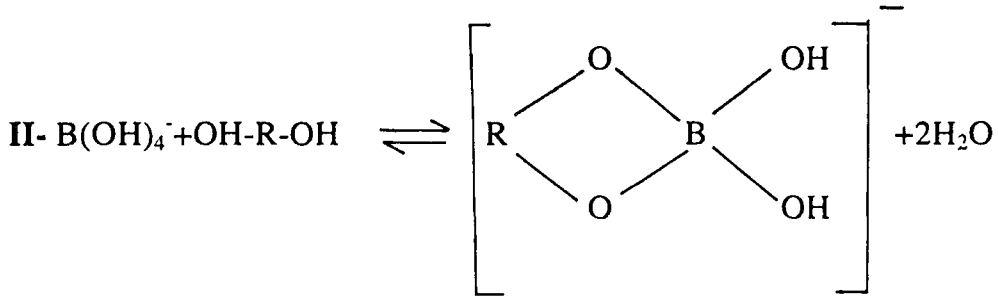
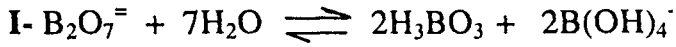
Çizelge 2.3. Üç Basamaklı Bor Ekstraksiyonu

Organik Faz: KTMF+Petrol eteri

Deney No	Ekstraksiyon		Ekstrakte edilen %B₂O₃		
	Öncesi Sulu faz pH' sı	I Basamak	II Basamak	III Basamak	
1	9.20	47.6	-	-	
2	9.20	-	80.6	-	
3	9.20	-	-	94.0	

Aynı çalışmada 1,3 diol-bor kompleksinin seyreltik mineral asitleri ile sıyrmanın mümkün olmadığı, oysa literatürde (18-24) tek tavsiye edilen sıyrma vasıtası seyreltik (2-5N) mineral asitleridir. Ancak inorganik asitlerin 1,2-diol-bor komplekslerini bozarak sulu faza geçmesini sağladığı, 1,3-diol-bor komplekslerinin de sodyum hidroksit ile sıyrmanın yapılabileceği belirtilmiştir. Halbuki literatürde, sodyum hidroksitin, diol-bor kompleksleri için sıyrma vasıtası olarak tavsiye edildiğine rastlanmamıştır (36).

"Boraks + 1,2-diol" kompleksi aşağıdaki basamaklarda teşekkül eden bir iyon çiftidir (46-48): $B(O_2R)_2^- M^+$ (31).



Organik Faz asit ile muamele edildiğinde,



Reaksiyonu ile ortamdan metaborat, $B(OH)_4^-$, iyonlarının çekilmesi, II ve dolayısıyla III dengelerini sola kaydırarak kompleksin bozulmasına ve IV numaralı denklem gereğince sıyırma sonucunda sulu fazda borik asit ve ayrıca H^+R^- tuzunun teşekkülüne sebep olur.

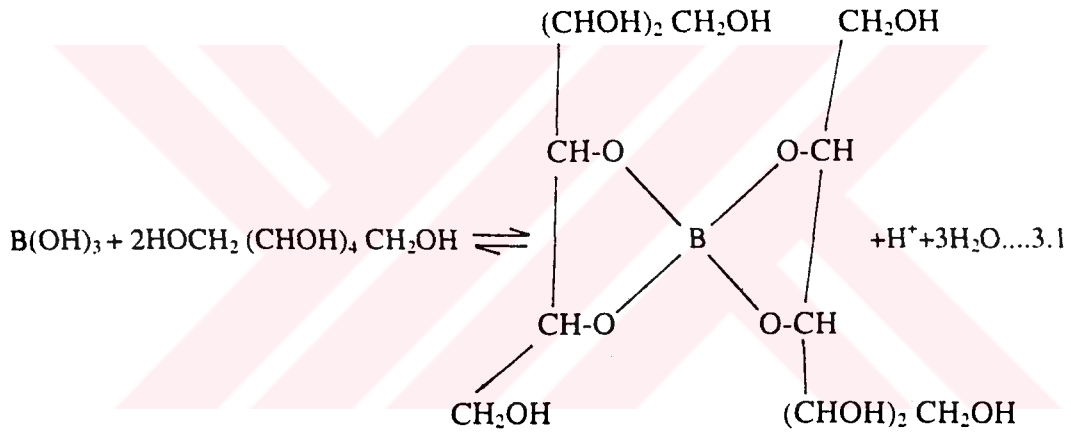
Yukarıdaki gözlemlerden asidik sıyırma sonucunda son ürün olarak borik asit; klevi sıyırma sonucunda da boraks elde edilebileceği, borik asit daha kıymetli bir ürün olması nedeniyle asidik sıyırmanın tercih edilmesinin uygun olacağı belirtilmiştir (36).

3. BOR TAYİN YÖNTEMLERİ

Bor tayini için üç temel metod vardır.

- 1- Asit-Baz titrasyonu ile tayin metodu
- 2- Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile (AAS)
- 3- UV-Görünür alan spektrofotometresi ile

3.1. Asit-Baz Titrasyonu



Anyonik kompleks (bor-mannitol)

Asit dissosiyasyon sabiti çok küçük olduğundan ($K_a: 6.4 \cdot 10^{-10}$) borik asidin titrasyonu direkt olarak mümkün değildir (37). Katı halde mannitol ilavesiyle denklem 3-1'e göre oluşan poliolsel kompleks, bor'un direkt titre edilecek kadar asitliğini artırır. ($K_a: 1-2 \cdot 10^{-4}$ Mannitol ilavesinden sonra) 1 cm^3 (1M NaOH), 0.06184 gr H_3BO_3 'e ekvalenttir.

Bu yöntemle ancak 10-20 ppm'e kadar bor ölçülebilir. Yalnız kullanılan NaOH'in havadan CO_2 absorblanmamasına dikkat etmek gerekir.

3.2. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon çok sayıda örneğin ölçülmesinde uygun yöntem olmakla beraber düşük hassasiyetinden dolayı (10-50 ppm) tercih edilmemektedir.

3.3. UV-Görünür Alan Spektrofotometresi

Çoğu kez bor kirliliğinin 1-10 ppm seviyesinde olması, bor'un yukarıdaki yöntemlerle ölçülmesinin mümkün olmadığını göstermektedir. Bu nedenle daha hassas olan spektrofotometrik yöntemler uygulanmaktadır.

Curcumin $[\text{CH}_3\text{O C}_6\text{H}_3 (\text{OH}) \text{CH}=\text{CHCO}]_2 \text{CH}_2$ bor ile mannitol'a benzer şekilde, bir kompleks vererek menekşe bir renk oluşturur. Özellikle tekrar edilebilir sonuç elde etmek için dikkatli ve sistematik çalışmak gerekir.

Doğal ürünlerde bor'un seçici ve hassas tayini için farklı metotlarla bor'u ayırmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. En çok kullanılan teknik, bor'un organik faza ekstraksiyonudur. Gerek ekstraksiyon dengesinin çabuk kurulması, gerekse yöntemin basit olmasından, dolayı ekstraksiyon en çok kullanılan ve en iyi sonuç veren yöntemdir.

Ducret (38) Pasztor ve arkadaşlarının (39) çalışmalarına dayanarak bir çok ekstraksiyon çalışması bu amaçla yapıldı (40, 41). Bunların çoğu çok hassas olmasına rağmen kuruluğa kadar buharlaştırma, ekstraksiyondan sonra organik fazın yıkanması gibi dikkat isteyen komplike işlemler gerektirmesinden dolayı, rutin tayinler için her zaman uygun değildir. Bu nedenle Sumio Uchikawa ve Shigeya Sato, tarafından daha basit ve hassas bir yöntem geliştirildi (45). Bu amaçla bor'un ekstraksiyonu ve spektrofotometrik tayini için bir çok α -diol ve α -hidroksi-asit denendi

(42-44). Bunlardan Malahit yeşili-Benzilikasit-Benzen sistemi hassasiyeti bakımından tercih edilebilir bir yöntem olmakla birlikte malahit yeşilinin aşırısının uzaklaştırılmasını gerektirmektedir (44).

Mandelik asidin hidrofobik grubu ve suda yeterince çözünebilir olması ve borik asitle, orta şiddette asidik ortamda ve oda sıcaklığında ekstrakte edilebilir kompleks anyon verebildiği tespit edilmiştir (43). Bu metotta ekstraksiyondan sonra organik fazın yıkanması gerekmektedir. Bu sistem üzerine yapılan çalışmalar sonucunda metilen mavisinin katyonik boya olarak kullanılması halinde, oluşan iyon-assosiye kompleks, klorobenzene tek bir ekstraksiyon basamağı ile ekstrakte edilebildiği, mikro miktardaki bor'un herhangi bir yıkama işlemi gerektirmeksizin basitçe tayin edilebildiği gösterilmiştir. Önerilen metot özellikle doğal sulardaki mikro miktardaki bor'un tayini için hassas seçici, güvenilir ve tekraralanabilir sonuç veren bir yöntem olduğu gösterilmiştir (45).

4. MATERYAL VE METOT

Sentezlenen maddenin element analizi CARLO-ERBA 1108 model cihazla yapılmış, NMR spektrumları TÜBİTAK SAGE Araştırma merkezinde bulunan 400.13 MHz. ¹H NMR ve 100.62 MHz. ¹³C NMR spektrofotometresiyle alınmıştır.

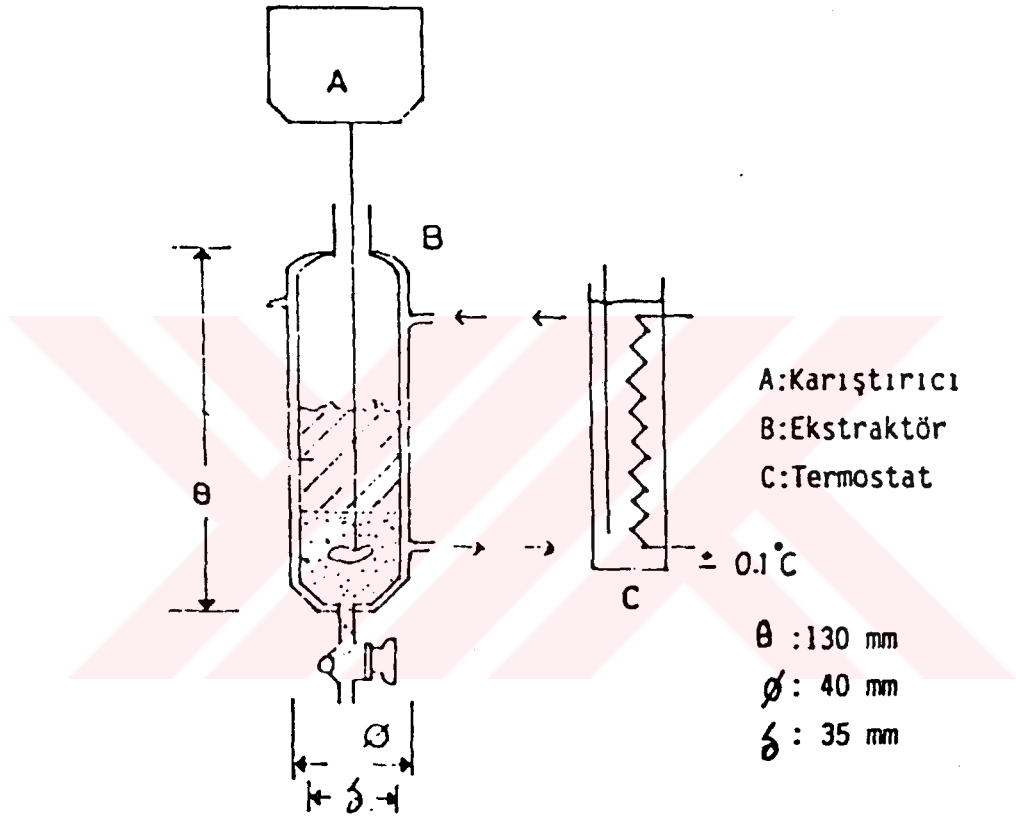
Sentezde kullanılan kimyasal maddeler ve ekstraksiyonda taşıyıcı olarak kullanılan çözücüler, Merck ve Fluka marka olup ayrıca saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Ekstraksiyonlar boyutları Şekil 4.1'de verilen ekstraktör içinde yapılmıştır. Koşulların standartlaştırılması amacı ile sabit sıcaklıklar Lauda marka (Thermo-Boy 0-100 °C hassasiyetli, Type B-15, 220 V, 50 Hz, 1050W'lık) termostat ile ayarlanmış ve ekstraksiyonlar, eşit hacimde bor ve diol içeren organik çözücü çözeltilerinin Heidolph Type R2R 50 marka mekanik karıştırıcı ile (220 V, 50 Hz, 105/38 W, 45-300/500-2000) dakikada 1300 devir hız ile 15 dakika karıştırılıp fazların dengeye gelmesi için 30 dakika bekletilmek suretiyle yapılmıştır.

pH ölçümleri RCN AL-ON marka MP 8100 PRECISION pH metre ile ölçülmüştür. Ekstraksiyon öncesi sulu fazların pH'ları uygun derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri mikro pipetlerle derişim değişimi ihmal edilebilecek miktarlarda ilave edilerek yapılmıştır.

Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan bor derişimi, metilen mavisi mandelik asit-klorobenzen sistem ile literatürde (45) verilen yöntemle göre spektrofotometrik olarak λ 659 nm'deki absorbanlar, SHMADZU 160 model UV-VISIBLE spektrofotometresinde tayine dilmıştır.

Bor tayininde çalkalama işlemlerinde FISON'S Whirli mixerTM marka çalkalayıcı (vortex) kullanıldı.



Şekil 4.1. Ekstraksiyonların Gerçekleştirildiği Düzenek

5. BULGULAR

Deneyisel çalışmalarımızı üç ana başlık altında toplayabiliriz.

1- Bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonu için diol sentezi

2- Sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçlarını takip edebilmek için literatürde verilmiş olan spektrofotometrik bor tayin yönteminin (45) kendi çalışmamıza uyarlanması

3- Sentezlenen diol'un bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanımının araştırılması

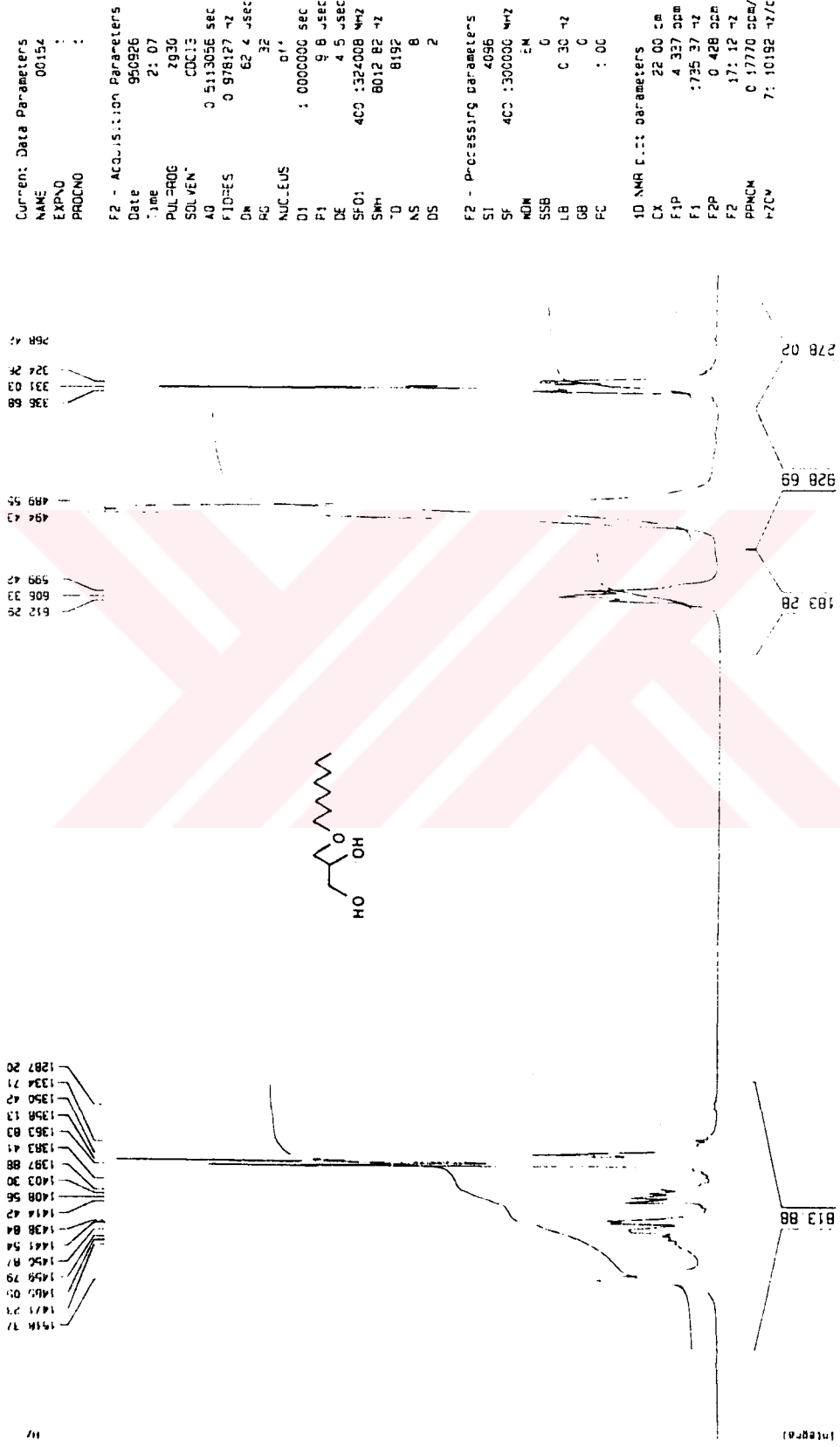
5.1. Diol Sentezi

Geri soğutucu takılmış 500 ml'lik bir balonda 30 gr (0.41 mol) glysidol ve 211 gr (1.62 mol) oktanol magnetik karıştırıcı ısıtıcı ile 140-160 °C arasında bir yağ banyosunda 10 saat ısıtıldı. Vakum destilasyonu ile reaksiyona girmemiş oktanol'un fazlası geri kazanıldı. İstenen ürün olan 1,2-dihidroksi-4-oksa-dodekan (DHD) 0.08 mmHg basıncında 118-120 °C de destillendi. Ürün 51.94 gr olup verim %62.8 dir. Destilasyona devam edilince, II. Fraksiyon olarak 1,2,6-trihidroksi-4,8-dioksa-hegzadekan (THD) 0.095 mmHg basınçta, 186-190 °C de destillendi. Ürün 10.18 gr olup verim %18.07'dir. Böylece reaksiyona giren glysidol'ün %81.5'i bu reaksiyonla diol ve triol'e dönüşmektedir. Ele geçen DHD'nin yapısı, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.1.1. de ¹³C NMR spektrumu Şekil 5.1.2 de ve element analiz sonuçları ile doğrulandı.

DHD (C₁₁H₂₄O₃, M: 204.35gr/mol) için:

hesaplanan %C 64.70, % H 11.76

bulunan %C 64.52, % H 11.92



Şekil 5.1.1. 1,2-Dihidroksi - 4- Oksadodekan (DHD)'nin CDCl₃ İçinde Alınmış 400.13 mHz. ¹H NMR Spektrumu

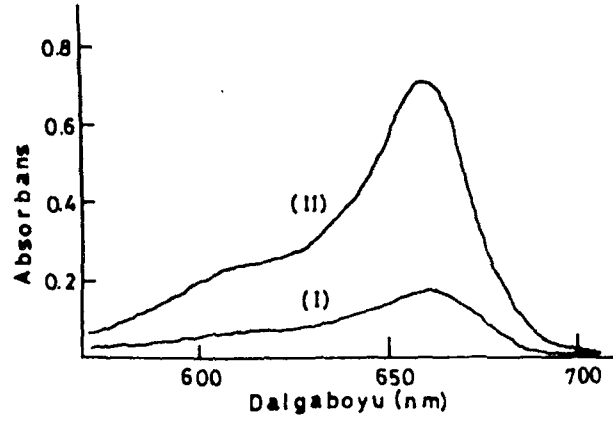
THD ($C_{14}H_{30}O_5$, M: 278.44gr/mol) için:

hesaplanan %C 60.64 % H 10.46

bulunan %C 60.69 % H 10.27

5.2. Bor Tayini İçin Geliştirilen Yöntem

Çalışmamızda 2.10^{-4} M bor çözeltileriyle ekstraksiyon yapıldığı için, spektrofotometrik yöntemin en uygun yöntem olduğu görülmektedir. Bor tayininde Sato ve arkadaşlarının, geliştirmiş olduğu metilen mavisi-mandelik asit-klorobenzen sistemi kullanılmıştır (45). Oluşan renkli kompleksin (klorbenzende, bor-mandelik asit-metilen mavisi arasında oluşan iyon-assosiyasyon türleri) UV spektrumu Şekil 5.2.1. de görülmektedir. Çözeltide bor bulursa da bulunmasa da metilen mavisi (M.M), mandelik asit (M.A) ortamda bulunmadığında, klorbenzen fazına ekstrakte olmamaktadır. Maksimum absorpsiyon 659 nm'de olmaktadır. Molar absorpsiyon katsayısı $5.20 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dir. Maksimum $0.87 \mu\text{g}$ 'a kadar olan derişimlerde Beer yasasına uygunluk göstermektedir. Mandelik asit derişiminin absorpsiyona etkisi Şekil-5.2.2 de görülmektedir. Mandelik asit'in 4.10^{-2} M'den yüksek derişimlerinde maksimum ve net absorbans gözlenmektedir. kalibrasyon grafiği $0.50-20 \times 10^{-6}$ M ($0.022-0.87 \mu\text{g}$ sınırları içinde lineer olarak kalmaktadır. Ancak oluşan renkli kompleksin pH'ya bağlı olması (en uygun pH çalışma aralığı 3-4), yukarıdaki yöntemin, değişik pH'larda ekstraksiyon sonucu ele geçen sulu fazda, bor tayininin doğrudan yapılamıyacağı gözlemlendi. Bu nedenle Sato ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntem, bazı modifikasyonlarla bor tayininde uygulandı. Ekstraksiyon sonrası değişik denge pH'larındaki örnekler, seyreltmelerde saf su yerine asetat tamponu kullanılarak, bor tayini yapılabilmektedir.



Şekil-5.2.1. Absorbsiyon spektrumu

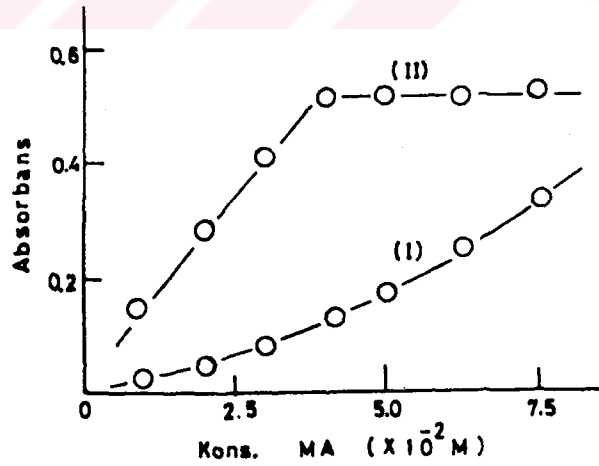
(I) Reaktif körü

(II) $1 \cdot 10^{-3}$ M H_3BO_3

Metilen Mavisi: $1 \cdot 10^{-3}$ M

Mandelik Asit: $5 \cdot 10^{-2}$ M

Ref; Klorobenzen, pH: 3.0



Şekil- 5.2.2. Mandelik Asit Konsantrasyonu Etkisi

(I) Reaktif Körü

(II) $1 \cdot 10^{-5}$ M H_3BO_3 ; (Net Absorbans)

Metilen Mavisi: $1 \cdot 10^{-3}$ M

5.2.1. Bor Tayini İçin Geliştirilen Standart Yöntem

Reaktifler:

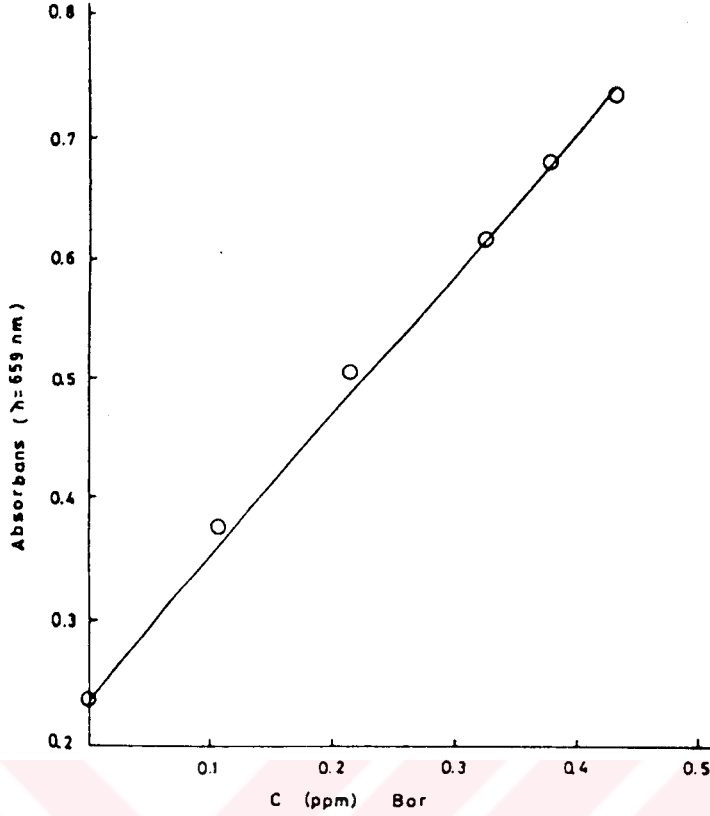
Standart Bor Çözeltisi: $2 \cdot 10^{-4}$ M stok bor çözeltisi, deiyonize su içinde hazırlandı. Standartlar uygun seyreltmelerle bu stoktan hazırlandı.

Mandelik Asit Çözeltisi: $1 \cdot 10^{-1}$ M Mandelik asit çözeltisi deiyonize su içinde hazırlanarak pH'sı NaOH ile 3'e ayarlandı.

Metilen Mavisi Çözeltisi: $1 \cdot 10^{-2}$ M metilen mavisi stok çözeltisi, pH'sı 4 olan Asetat tamponu içinde hazırlandı. Çalışmalarda $2 \cdot 10^{-4}$ M, metilen mavisi çözeltisi uygun seyreltmelerle hazırlanarak kullanıldı.

Standart İşlem:

$2 \cdot 10^{-4}$ M Bor Çözeltisinden mikro pipetlerle 0.2; 0.4; 0.6; 0.7;0.8 ml. rodajlı ve kapaklı 15 ml'lik tüplere alınır. Her birine 2'şer ml mandelik asit ($1 \cdot 10^{-1}$ M) ve 0.4 ml $2 \cdot 10^{-4}$ M metilen mavisi ilave edilir. Toplam hacim 4 ml olacak şekilde herbirine asetat tamponu eklenir. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin her birine 4'er ml klorobenzen ilave edilerek 5'er dakika çalkalayıcı (Vortex) ile çalkalanır. Fazların ayrılması için 10 dakika bekledikten sonra organik faz, bir pipetle çekilerek 659 nm'de klorobenzene karşı absorbansı belirlenir. Denge pH'sı 2 ile 12.3 arasında olan ekstraksiyon sonrası sulu fazlarda bor tayini, yukarıda verilen standart işlemle yapıldı. Asidik olan sıyrma çözeltileri, uygun pH'ta suyla seyreltilerek, tayinin yapılabildiği pH aralığına getirilerek bor tayinleri yapıldı. Standart işlem sonucu çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 5.2.3'te görülmektedir.



Şekil 5.2.3. Standart İşlem Sonucu Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği

5.3. Bor'un Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu :

n-Amil alkol içinde hazırlanmış olan 1:1 (v:v) DHD ile $2 \cdot 10^{-4}$ M bor içeren sulu faz eşit hacimlerde alınarak (herbirinden 10 ml) ceketli bir ekstraktörde 25 ± 1 °C sıcaklıkta 15 dakika, dakikada 1300 devir hız ile karıştırılarak, bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri değişik denge pH'larında yapılmıştır. Denge pH'sına karşı % R ekstraksiyon verimleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten yararlanarak, bor'un pH_{0.5} değeri (bor'un %50 sinin ekstrakte olduğu pH değeri) tayin edilmiştir.

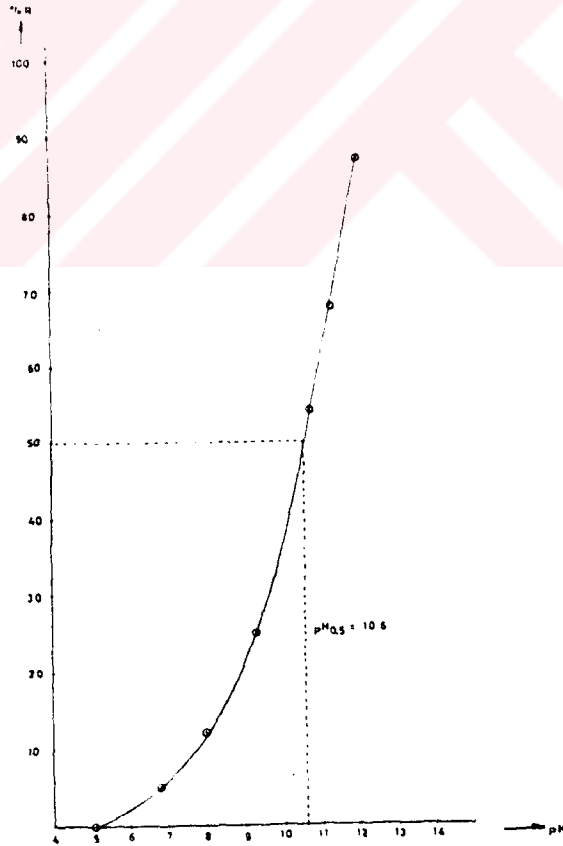
Bu çalışmanın sonuçları Şekil 5.3.1 ve Çizelge 5.3.1 de görülmektedir.

Çizelge-5.3.1 (%R) Ekstraksiyon veriminin, pH'a bağıllığı

Sulu Faz: [B]: $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (10 ml)

Organik Faz: DHD + n-amil alkol (5 ml + 5 ml) (1:1)

Sulu Faz'ın Denge pH'sı	Ekstraksiyon Verim %R
5.10	0.00
6.75	5.00
8.00	12.00
9.35	25.00
10.70	54.00
11.34	67.5
12.05	87.00



Şekil 5.3.1. %R Ekstraksiyon Veriminin pH'a Bağıllığı

Çalışma aralığımızda, ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu pH 12.05'te n-Amil alkol/DHD hacimsel oranlarını değiştirerek, bir seri ekstraksiyon deneyi daha yapılmıştır. Bu şekilde çözücü-reaktif (DHD) oranına bağlı olarak ekstraksiyon verimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.3.2.de verilmiştir. En iyi ekstraksiyon veriminin elde edildiği pH 12.05 ve çözücü reaktif oranının 1:1 (v:v) olduğu şartlarda, fiziksel özellikleri Çizelge 5.3.3. de verilen çözücüler (n-Amil alkol, izobutil metil keton, benzen, kloroform, izoamil alkol, diizopropil eter, oktanol, petrol eteri) kullanılarak yapılan bir seri ekstraksiyon deneylerinin sonuçları Çizelge 5.3.4 de verilmiştir.

%R Ekstraksiyon verimleri, ekstraksiyon sonrası sulu faz'da spektrofotometrik olarak bulunan bor derişimleri tayin edilerek aşağıdaki denkleme göre bulunmuştur.

$$\%R = \frac{[B]_i - [B]_d}{[B]_i} \cdot 10^2$$

[B]_i: Ekstraksiyon öncesi bor'un sulu fazdaki derişimi

[B]_d: Ekstraksiyon sonrası bor'un sulu fazdaki derişimi

%R: Bor'un % ekstraksiyon verimi

Bor'un ekstraksiyon deneylerinde, pH ayarlamaları bor derişimlerini en az etkileyecek biçimde mikropipet kullanılarak, uygun derişimli HCl ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır.

Reekstraksiyon (Sıyırma) deneylerinde pH: 11.34'te yapılan ekstraksiyon sonucu ele geçen organik fazın, hacimce 3:1 oranında (sulu faz organik fazın 1/3'ü olacak şekilde) değişik derişimlerdeki H₂SO₄ sulu çözeltileriyle yapılmıştır. Elde edilen Sıyırma sonuçları (Çizelge 6.1'de verilmiştir).

Çizelge 5.3.2. (%R) Ekstraksiyon veriminin, diol/çözücü oranına bağlılığıSulu Faz: [B]: $2 \cdot 10^{-4}$ M (10 ml)

Organik Faz: DHD + n-amil alkol (10 ml)

(V:V) Diol/çözücü	Sulu Faz'ın Denge pH' sı	Ekstraksiyon Verim % R
5:5	12.05	87
4:6	12.00	38
3:7	12.05	16
2:8	12.06	~0
1:9	12.10	~0

Çizelge 5.3.3. Bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan taşıyıcı çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücü	Mw (gr/mol)	Erime noktası(°C)	Kaynama noktası(°C)	Yoğunluk (d) gr/ml	Sudaki çözünürlük
n-Amil alkol	88.15	-79	137.3 ⁷⁴⁸	0.8144 ²⁰ ₄	İ
Diizopropil eter	102.18	-85.89	68 ⁷⁶⁰	0.7341 ²⁰ ₄	δ
İzoamilalkol	88.15	-	127.5-128 ⁷⁶⁰	0.8152 ²⁵ ₄	δ
Petrol eteri	-	-	40-60 ⁷⁶⁰		İ
Oktil alkol	130.23	-16.7	194.45 ⁷⁶⁰	0.8270 ²⁰ ₄	İ
İzobutil metil keton	100.16	-84.7	116.85 ⁷⁶⁰	0.7978 ²⁰	δ
Benzen	78.12	5.5	80.1 ⁷⁶⁰	0.87865 ²⁰ ₄	δ
Kloroform	119.38	-63.5	61.7 ⁷⁶⁰	1.483 ²⁰ ₄	δ

İ: Çözünmez

δ: Kısmen Çözünür

Çizelge 5.3.4. Bor ekstraksiyonun çözücüye bağlı olarak değişen %R ekstraksiyon verimleri

Sulu Faz:[B]: $2 \cdot 10^{-4}$ M (10 ml)

Organik Faz: (Diol:çözücü) 1 : 1 (5 ml : 5 ml)

Organik Faz: Sulu Faz 1 : 1 (10ml : 10ml)

Çözücüler	Sulu Faz denge	Ekstraksiyon
	pH' sı	%R
n-Amil alkol	12.05	87
Diizopropil eter	12.10	76.5
İzoamilalkol	12.30	65.9
Petrol eteri (40-60)°C	12.00	63.2
Oktil alkol	12.20	55.2
İzobutil metil keton	12.18	50.0
Benzen	12.18	49.8
Kloroform	12.23	29.7

Çizelge 6.1. Bor'un organik fazdan sıyırma işlemine ait veriler

H ₂ SO ₄ 'lü Sıyırma Çözeltisinin Derişimi (M)	Sulu Fazın pH'sı		Organik Fazdaki Bor Derişimi (ppm)		Sulu Fazdaki Bor Derişimi (ppm)		Sıyırma Verimi (%)
	Başlangıç	Denge	Sıyırma Öncesi	Sıyırma Sonrası	Sıyırma Öncesi	Sıyırma Sonrası	
1.10 ⁻¹	1.64	1.76	0.365	0.149	0	0.647	59.1
2.10 ⁻²	2.28	3.08	0.365	0.129	0	0.708	64.7
2.10 ⁻³	3.23	7.74	0.365	0.075	0	0.868	79.2
2.10 ⁻⁴	4.34	8.50	0.365	0.085	0	0.841	76.9

Sıyırma işleminde aşağıda verilen şartlarda yapılan ekstraksiyon sonucu ele geçen organik faz kullanılmıştır.

Organik Faz	: DHD + n-amil alkol (25 ml: 25 ml)
Sulu Faz	: 2.10 ⁻⁴ M bor (50 ml)
Standart İşlem Sonunda	: 0.540 ppm Bor
Denge pH'sı	: 11.34
%R Ekstraksiyon Verimi	: 67.5

$$\% \text{ Sıyırma Verimi} = \frac{V_{su} \cdot [B]_{su}}{V_{org} \cdot [B]_{org}} \cdot 10^2$$

V_{su} : Sıyırma işleminde kullanılan sulu fazın hacmi

V_{org} : Sıyırma işleminde kullanılan organik fazın hacmi

$[B]_{su}$: Sıyırma işlemi sonrası sulu fazın bor derişimi (ppm)

$[B]_{org}$: Sıyırma işlemi öncesi organik fazın bor derişimi (ppm)

2.10⁻³ M H₂SO₄ çözeltisi ile yapılan Sıyırma işleminin verim hesabı

V_{su} : 5ml $[B]_{su}$: 0.868 ppm

V_{org} : 15 ml $[B]_{org}$: 0.365

$$\% \text{ Sıyırma Verimi} = \frac{5 \times 0.868}{15 \times 0.365} \times 10^2$$

% Sıyırma Verimi : 79.2

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deniz ve göl suları gibi doğal kaynaklarda ve bor üretiminde kullanılan yıkama sularında çok seyreltik olarak bulunan bor'un buharlaştırma ve izleyen kristallendirme gibi klasik yollarla geri kazanımı, hem pahalı hem de zaman alıcı yöntemlerdir. Bu klasik yöntemlerin yerine bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonu yoluyla bir organik faza alınması ve sıyırma işlemi ile derişik olarak sulu çözeltiye geri alınması hem daha pratik hem daha ekonomik bir işlem olarak gözükmektedir.

Literatürde bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda 1,2; 1,3; 1,4-diollerin kullanıldıklarını görmekteyiz. Çalışmada; bu amaçla oktanol ve glysidol'den çıkarak yeni bir diol olan 1,2-dihidroksi-4 oksa-dodekan'ın (DHD) sentezi yapılmıştır. Bu yöntemde glysidol halkasını açmak için önce asit katalizli olarak epoksit halkasının açılması denenmiş; ancak glysidol'un polimerleşmesi, reaksiyon verimini çok düşürdüğünden, daha önce laboratuvarımızda geliştirilmiş olan ısı ile epoksit halkasının açılması yöntemi (49-51) ile glysidol'un %85.5'i diol ve triol'e dönüştürülmüştür. Diol'un verimini yüksek tutabilmek için oktanol'ün aşırısı alınarak (4 kat), diol'ün sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapısı ¹H NMR ¹³C NMR ve element analizi sonuçları ile doğrulanmıştır. Elde edilen diol, 1,2-diol olup, literatürde de öngürüldüğü gibi bazik ortamda yani boraks ekstraksiyonunda kullanılabilmiştir (36). Yan ürün olarak elde edilen triol'ün de bor ekstraksiyonunda kullanılabileceği, literatür verilerine göre, mümkün olabileceği düşünülmektedir. Ancak bu çalışma, tezin kapsamı dışında tutulmuştur.

DHD ile pH'a bağlı olarak yapılan bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda artan pH ile birlikte bor ekstraksiyon veriminin arttığı Şekil 5.3.1'de

görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi pH: 12.05'te bor'un %87'sinin tek kademeli ekstraksiyon ile organik faza taşınabileceği görülmüştür. Ekstraksiyon sonrası sulu fazın pH'sı bor tayininin yapılabildiği pH aralığına (2-12,3) getirilerek yapılabileceğinden, pH 12.05'ten daha yukarı pH'larda ekstraksiyon deneyleri yapılmadı. Bu nedenle pH 12.05'ten yukarı pH'lardaki ekstraksiyon sonuçları %R-pH ekstraksiyon eğrisinde görülmemektedir.

DHD ile birlikte taşıyıcı çözücü olarak kullanılan n-amil alkol'ün hacimsel oranına bağlı olarak, yapılan bir seri ekstraksiyon çalışması sonucunda en iyi ekstraksiyon veriminin DHD ile taşıyıcı çözücünün hacimce 1:1 oranında alındığında sağlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar Çizelge 5.3.2'de görülmektedir. Bu durum literatür verileriyle de uyuşmaktadır (23).

DHD/Taşıyıcı çözücü oranı hacimce 1:1 alınarak, değişik taşıyıcı çözücülerle bir seri ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.3.4'de görülmektedir. En iyi ekstraksiyon çözücüsünün n-amil alkol (%87) olduğu, sırasıyla, diizopropileter (%76.5), İzamil alkol (%65.9), petrol eteri (%63.2), oktil alkol (%55.2), izobutil metil keton (%50), benzen (%49.8), kloroform (%29.7) bulunmuştur.

Alkol sınıfı çözücülerle iyi ekstraksiyon verimleri elde edilmekle birlikte, suda kısmen çözünür olmalarından dolayı petrol eterinin daha iyi bir ekstraksiyon çözücüsü olabileceği, hem ekstraksiyon veriminden hem de ucuz olması nedeniyle en avantajlı çözücü olarak görülmektedir. İzobutilmetil keton, benzen ve kloroformun hem pahalı oluşları, hem de ekstraksiyon verimlerinin düşük olması nedeni ile uygun çözücüler olmadıkları, ayrıca benzen'in kanserojen etkisinden dolayı da taşıyıcı çözücü olarak kullanımı tavsiye edilmemektedir.

Sonuç olarak en iyi ekstraksiyon pH'sının pH 12.05; en iyi DHD/Taşıyıcı çözücü hacimsel oranının 1:1 olduğu, n-amil alkol, diizopropil eter ve petrol eterinin de taşıyıcı çözücü olarak olumlu sonuçlar verdiği söylenebilir.

Çizelge 6.1.'de görüldüğü gibi sıyırma işleminde yalnızca H₂SO₄ denenmiştir. 2.10⁻³ M H₂SO₄ ile bor'un tek kademe sıyırma işlemiyle %79.2'sinin sulu faza alınabileceği görülmektedir.

Beklenenin aksine sülfürik asit derişiminin artması sıyırma verimini düşürmektedir. pH'nın düşmesi ile sıyırma veriminin düşmesi asidik bölgede de (pH<5) ekstraksiyonun olabileceğini düşündürmektedir. Bu konudaki araştırmalarımız devam etmektedir.

2.10⁻⁴ M Bor'un ekstraksiyonu ve sıyırma işlemi sonucunda 0.540 ppm'lik bir bor çözeltisi, 0.868 ppm bor çözeltisi haline getirilmiş olmaktadır. Bu işlem, bor'un bu şekilde seyreltik çözeltilerden ekstraksiyon işlemiyle geri kazanılması sırasında sıvı-sıvı ekstraksiyonunun amacına uygun olarak deriştirildiğininide açıkça göstermektedir.

Sıyırma işlemlerinde organik faz : su fazı oranını ayarlayarak daha derişik bor çözeltileri elde etmek mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- 1- American Potash and Chemical corp. Market opportunity For Kırka Borates, 1969
- 2- USBM Mineral Commodity Profiles, Boron, may. 1979
- 3- American Potash and Chemical Corp. Turkish Boron Products. Kırka Study, Feb 1970
- 4- T.C, D.İ.E, D.P.T Özel İhtisas Komisyonları Bor Tuzu Raporları, 1977
- 5- USBM, Commodity Data Summaries, 1977 Mineral commodity Summaries, 1978
- 6- Mining Journal, Mining Anual Reiview, 1977-1979
- 7- Türkiye Maden İhracatçılar Birliği, 1977 ve 1978 Yılları Çalışma Raporları
- 8- Dr. K. Erol İZDAR-Uğur KÖKTÜRK Türkiye Borat Yataklarının Jeolojisi ve Yeni Saha Potansiyelleri ile İlgili Bazı Görüşler, 1977
- 9- Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 4. Kongresi, Ankara, 1975
- 10- "Boron" Roskill Information, Services 1976
- 11- AIME Industrial Mineral Industry Surveys, Boron in 1977
- 12- USBM, Mineral Industry Surveys, Boron in 1977
- 13- IV. B.Y.K.P Metal Dışı Madenler ÖİK Raporu, 1978
- 14- W.J. ROSENFELDER, Chemistry and Industry, 17 June 1978
- 15- Industrial minerals May, 1979
- 16- A.B.D USBM Mcp Boron, May, 1979
- 17- T. Moeller "Inorganic Chemistry and" J.Wiley pub. Co. (1952) S. 763

- 18- G.H Bixler and D.L. Sawyer, "Manufacture of Boron Compounds From the Brines of Searles Lake" *Chim. And ind.* 82 (1959) S. 676
- 19- C.H Havinghorst, "Borates From ore by Extracton" *CE.* 70 (11963) Nr. 23 S. 228-32
- 20- "Chelating Agent Used to Extract Boric Acid" *C and En.* Apr. 6 (1964) S. 44-45
- 21- "Solvent Extraction Bains in Hydrometallurgy", *C and EN* Apr. 6 (1964) S 48/50)
- 22- R.N. Shreve "It Knocked Boric Acid Costs" *CE.* 73 (1966) S. 55
- 23- D.E Garret, "Recovery of Boron Values" Jan. 24 (1961) U.S patent No. 2 969 275
- 24- D.E Garret "Verfahren Zur Gewinnung Von Borverbindung Aus Alkalischen Flüssigkeiten" 12 Mart 1964 German patent No.1 164 997
- 25- R.G. Belcusova ve arkadaşları "Determination of Boric Acid in Its Complexes With polyhidroş Componds "Latv. PSR zinat. Akad. Vestis. Kim. Ser. 6 (1972) s. 643
- 26- A.V. Nikolaev ve arkadaşları, "Synthesis and study of the Extraction Properties of 1.3 diols" 12 v. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim Nauk. 5 (1972) S. 69
- 27- A.L Grekovich A.L. "Complexing Boric Acid With Anions of Hydroxy Acids in an Ion-exchange Phase; zh. Neong. Khim. 15 (1970) S. 187
- 28- E.svarcs ve arkadaşları " Extraction of Boric Acid by Organic Solvents Containing 1,3 Butanediol" Latv. PSR Zinat. akad. Vestis. Kim. Ser. 6 (1969) S.653

- 29- E.svarcs ve arkadaşları "Speration of Boric Acid by Extraction",
Zavod. Lab. 35(7) (1969) S.787
- 30- J.C. Kane and R.L. Angstandt, "Recovery of Boric Acid Form Borate
Brine" Nov. 1970, US patent No. 3, 539-506
- 31- D.Dyrssen ve arkadaşları, "A Study of Ectraction of Boric Acid with
2,2-Diethypropane diol -1,2 and 2-etilhexan diol 1,3 in Chloroform"
Anal. Chim. Acta 46 (1969) s.55/61
- 32- B.Egneus ve arkaşları, " Extraction of BoricAcid with Aliphatic 1,3-
diols and Other Chelating Agents" Anal.Chim. Acta 66 (1973)-
S.211/229.
- 33- R.R. Grinstead "Removal of Boron and Calcium From Magnesium
Chloride Brines by Solvent Extraction" Ind. Eng. Chem. Prod. Res.
Develop. 11(1972)S.454/460
- 34- E.A. Grannen, "Extraction of Boron from Aqueous Solutions with
Salicylic Acid Derivatives and Isoamyl Alcohol" Oct. 1974,
U.S.Patent No. 3, 839,222
- 35- N.Kor ve arkadaşları " Etibank Bandırma Tesislerinden Çıkan
Artıkların Denizi Kirletmesinin Önlenmesi" TÜBİTAK V.Bilim
Kongresi 1975
- 36- M.S. Başol ve arkadaşları "Boraks ve Borik Asit Şlamlarındaki B₂O₃
'ün Polialkoller ile Ekstraksiyonu" TÜBİTAK Müh. Araş. Grub.Proje
N. 351, 1975
- 37- A.1Vogel, A Textbook of Quantitaive Inorganik Analysis 3rd. Edn
(Longman. London.1961)P.252-253
- 38- L.Ducret: Anal. Chim. Acta,17, 213(1957)
- 39- L.Pasztor,J.D.Bode and Q.Fernand.Anal.Chem., 32, 277 (1960)

- 40- D.F. Boltz, "Colorimetric Determination of Nonmetals" vol.8, Interscience publishers, New York, 1958
- 41- M.Oshima, K. Fuzimoto, S. Motoizo and K. Toei: Anal. Chim. Acta, 134, 73 (1982)
- 42- S. Sato and. S. Uchikawa: Bunseki Kagaku, 29, 729 (1980)
- 43- S. Sato and. S. Uchikawa: İbid, 33, (1984)
- 44- S. Sato and. S. Uchikawa: İbid, 34,29 (1985)
- 45- S. Sato and. S. Uchikawa: Nat. Sci. No. 35, 29-38 (1986)
- 46- H Streinberg "Organoboron Chemistry" V.1 Wiley-Interscience (1964) S. 31, 123, 327 ve 645
- 47- J.M. Cornner and V.C. Burgrin "Equilibria Between Borate Ion and Some Polyols in Aqueous Solutian" J. Inorg. Nucl. Chem 29 (1967) S. 1953/1961
- 48- J. M. Corner "Thermodynamics of Formation of Hexoseborate "Complexes" J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) B, 3545/3548
- 49- H. Hoşgören, Ç. Erk "Some Aromatic Derivatives of 1,4,7,10,13,16-hexaoksacyclooktadecane", Polimer bulletin 5, 47-51, (1981)
- 50- Ç.Erk, H. Hoşgören, "The Synthesis of Chiral Crown Ethers 1-Phenoxymethyl-3,6,9,12,15,18-hexaoksacyclooktadecane", Ankara Commun. Fac. Sci., 1326, 173 (1981).
- 51- H. Hoşgören, N. Çolak, N. Öztürkmen, "Synthesis of Oligo (Enthylene Glycol) Derivatives", Collect Czech. Chem. Commun 59, 236-42 (1994)

ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 5.3.1. % R Ekstraksiyon Veriminin pH'a Bağlılığı
- Çizelge 5.3.2. %R Ekstraksiyon Veriminin diol/çözücü Oranına Bağlılığı
- Çizelge 5.3.3. Bor'un sıvı-sıvı Ekstraksiyonunda Kullanılan Taşıyıcı Çözücülerin fiziksel Özellikleri
- Çizelge 5.3.4. Bor Ekstraksiyonun Çözücüye Bağlı Olarak Değişen %R Ekstraksiyon Verimleri
- Çizelge 6.1. Bor'un Organik Fazdan Sıyırma İşlemine Ait Veriler

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1.4 Ekstraksiyonların Gerçekleştirildiği Düzenek
- Şekil 5.1.1 1,2-dihidroksi-4-oksadodakan (DHD)'nin CDCl_3 İçinde Alınmış 400.13 MHz ^1H NMR Spektrumu
- Şekil 5.1.2. 1,2-dihidroksi-4-oksadodakan (DHD)nin CDCl_3 İçinde Alınmış 100.62 MHz ^{13}C NMR Spektrumu
- Şekil 5.2.1 Absorbsiyon Spektrumu
- Şekil 5.2.2 Mandelik Asit Konsantrasyonunu Etkisi
- Şekil 5.2.3. Standart İşlem Sonucu Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği
- Şekil 5.3.1. %R Ekstraksiyon veriminin pH'a Bağlılığı

ÖZGEÇMİŞİM

19.01.1966 yılında Batman'da doğdum. İlk, orta öğrenimimi Batman'da tamamladım. D.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1990 yılında mezun oldum. 1993 tarihinde D.Ü.Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalında Uzman olarak göreve başladım.

Halen D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde Uzman olarak çalışmaktayım.