



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR METALİ ve KLOR GAZI KULLANILARAK BAKIR
OKSİKLORÜR SENTEZLENMESİ**

Emel KARAKURT

**DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail AYDIN**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 24.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans
Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Doç. Dr. Ali DURMUŐ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Kapısını çalıp tavsiye istemeye yanına gittiğim ilk günden bugüne her zaman desteğini hissettiren, çalışmalarımnda yol gösteren, sadece tez süresince değil her durumda bilgi, tecrübe ve sonsuz hoşgörüsü ile yanımda olan tez danışmanım sayın Prof. Dr. İsmail AYDIN'a,

Kimya mühendisi olarak çalışmaya başladığım ilk işimde, çalışma ortamında varlıklarıyla sürekli kendimi şanslı hissetmeme neden olan ve tez sürecimde çalışmalarımı destekleyen ve laboratuvarları, cihazları kullanarak çalışmalarımı tamamlamama olanak sağlayan Koruma Klor Alkali San. ve Tic. A.Ş.'deki değerli yöneticilerime,

Kararlarımın arkasında her zaman benimle birlikte duran, dünyadaki tüm kötülöklere rağmen beni sürekli iyiyi ve güzeli görmeye yönlendiren anneciğim ve babacığıma, sorumluluk almaya sayesinde başladığım, hayattaki en yakınım, küçüğüm kardeşime teşekkür ederim.

Mayıs 2019

Emel KARAKURT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. BAKIR	3
2.2. KLOR.....	4
2.3. BAZI BAKIRLI BİLEŞİKLER VE BAKIR TUZLARI	5
2.3.1. Bakır(I) Oksit.....	5
2.3.2. Bakır(II) Oksit	5
2.3.3. Bakır(II) Hidroksit.....	6
2.3.4. Bazik Bakır(II) Karbonat.....	6
2.3.5. Bakır(I) Klorür.....	6
2.3.6. Bakır(II) Klorür	6
2.3.7. Bakır(II) Sülfat Pentahidrat	7
2.3.8. Bakır(II) Oksiklorür.....	7
2.3.8.1. <i>Bakır Oksiklorürün Tarım İlacı Olarak Kullanımı</i>	8
2.4. BAKIR OKSİKLORÜRÜN SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	9
2.4.1. Hidroklorik Asit Kullanılarak Yapılan Sentezler	9
2.4.2. Sodyum Klorür ve Bakır Sülfat Kullanılarak Yapılan Sentezler	11
2.4.3. Klor Gazı Kullanılarak Yapılan Sentezler.....	13
2.4.4. Diğer Çalışmalar	13
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	16
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	16
3.1.1. Sentez Kimyasalları.....	16
3.1.2. Analiz Kimyasalları.....	17

3.1.2.1. Bakır Analizinde Kullanılan Kimyasallar	17
3.1.2.2. Klorür Analizinde Kullanılan Kimyasallar	17
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	18
3.3. YÖNTEMLER	20
3.3.1 Deney Planları ve Yöntemleri	20
3.3.1.1. Hidroklorik Asit Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	20
3.3.1.2. Bakır Sülfat Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	22
3.3.1.3. Klor Gazı Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	23
3.3.2. Analiz Yöntemleri	25
3.3.2.1. İyodimetrik Titrasyon Yöntemiyle Bakır Analizi.....	25
3.3.2.2. Klorür Analizi	26
4. BULGULAR.....	27
4.1. HİDROKLORİK ASİT KULLANILARAK YAPILAN DENEYLER.....	27
4.2. BAKIR SÜLFAT KULLANILARAK YAPILAN DENEYLER	31
4.3. KLOR GAZI KULLANILARAK YAPILAN DENEYLER	33
4.4. XRD ANALİZLERİ.....	39
4.4.1. Hidroklorik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler	41
4.4.2. Bakır Sülfat Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler	44
4.4.3. Klor Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler.....	46
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	52
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Klor çözünürlük grafiği.	4
Şekil 2.2: A, b ve c ürünlerinin tane boyutu dağılım diyagramı.	14
Şekil 3.1: Çeşitli kalınlıklardaki tel ve kırık bakırlar.	16
Şekil 3.2: Klor regülatörü.	18
Şekil 3.3: Sabit sıcaklık sirkülatörü.	18
Şekil 3.4: Otomatik titratör.	19
Şekil 3.5: Partikül boyutu ölçüm cihazı.	19
Şekil 3.6: Sodyum klorür kullanılan deneyler.	22
Şekil 3.7: Nötrleştirme deneyi.	22
Şekil 3.8: Oda koşullarında yapılan klorlama ve oksidasyon aşamaları.	24
Şekil 3.9: Kullanılan reaktör tipleri.	25
Şekil 4.1: Bakır ve HCl derişim değişimi grafiği, deney 1.1.	27
Şekil 4.2: Tane boyu dağılım grafiği - deney 1.1	28
Şekil 4.3: Tane boyu dağılım grafiği – deney 1.2	28
Şekil 4.4: Bakır ve HCl derişim grafiği, deney 1.3.	29
Şekil 4.5: Bakır ve HCl derişim grafiği, deney 1.5.	30
Şekil 4.6: Bakır ve HCl derişim grafiği, deney 1.6.	30
Şekil 4.7: 3.4.2 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.	35
Şekil 4.8: 3.5.5 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.	36
Şekil 4.9: 3.6.5 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.	37
Şekil 4.10: 3.7.5 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.	38
Şekil 4.11: Teknik bakır oksiklorür XRD analizi.	40
Şekil 4.12: Teknik bakır oksiklorürün XRD analizinde görülen yapılar.	40

Şekil 4.13: Deney 1.1 ürünü bakır oksiklorürün XRD analizi.	41
Şekil 4.14: Deney 1.1 XRD analizinde görülen yapılar.	41
Şekil 4.15: Teknik ve 1.1 numaralı deney ürünü bakır oksiklorürlerin karşılaştırılması.	42
Şekil 4.16: Deney 1.3 ürünü bakır oksiklorürün XRD analizi.	42
Şekil 4.17: Deney 1.3 ürününün XRD analizinde görünen yapılar.	43
Şekil 4.18: 1.5 numaralı deney ürününün XRD analizi.	43
Şekil 4.19: Deney 1.5 XRD analizinde görünen yapılar.	44
Şekil 4.20: Deney 2.1 ürününün XRD analizi.	44
Şekil 4.21: Deney 2.1 XRD analizinde görünen yapı.	45
Şekil 4.22: 2.4 numaralı deney ürününün XRD analizi.	45
Şekil 4.23: Deney 2.4'ün XRD analizinde görünen yapılar.	46
Şekil 4.24: 3.14 numaralı deney ürününün analizi.	46
Şekil 4.25: Deney 3.1.4'ün XRD analizinde görünen yapılar.	47
Şekil 4.26: 3.4.2 numaralı deney ürünü XRD analizi.	47
Şekil 4.27: 3.4.2 numaralı deneyin XRD analizinde görünen yapılar.	48
Şekil 4.28: Deney 3.5.5 ürününün XRD analizi.	48
Şekil 4.29: Deney 3.5.5 XRD analizinde görünen yapı.	49
Şekil 4.30: Deney 3.6.5 ürününün XRD analizi.	49
Şekil 4.31: Deney 3.6.5 ürününün XRD analizinde görünen yapı.	50
Şekil 4.32: Ana çözelti kullanılarak sentezlenen ürünün XRD analizi.	50
Şekil 4.33: Ana çözelti kullanılan ürünün XRD analizindeki yapılar.	51

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: 2014-2018 yıllarına ait bakır oksiklorür ithalat verileri.	1
Tablo 3.1: Hidroklorik asit kullanılarak yapılan deneylerin planı.	21
Tablo 3.2: Hidroklorik asit ve sodyum klorür kullanılarak yapılan deneylerin planı.	21
Tablo 3.3: Bakır sülfat kullanılarak yapılan deneylerin planı.	23
Tablo 3.4: Klor ve 0,5-1 mm çapında bakır kullanılarak yapılan deneylerin planı.	23
Tablo 3.5: Klor ve kırık bakır kullanılarak yapılan deneylerin planı.	24
Tablo 4.1: Sentezlenen ürünlerin analiz sonuçları.	31
Tablo 4.2: Sentezlenen ürünlerin analiz sonuçları.	32
Tablo 4.3: 3.1 numaralı deneyler.	33
Tablo 4.4: 3.2 numaralı deneyler.	34
Tablo 4.5: 3.3 numaralı deneyler.	34
Tablo 4.6: 3.4 numaralı deneyler.	35
Tablo 4.7: 3.5 numaralı deneyler.	35
Tablo 4.8: 3.6 numaralı deneyler.	36
Tablo 4.9: 3.7 numaralı deneyler.	37
Tablo 4.10: 3.8 numaralı deneyler.	38
Tablo 4.11: Ana çözelti kullanılarak yapılan deneyler.	39

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
-----------------	-----------------

°C	: Celcius derece
----	------------------

µm	: mikrometre
----	--------------

Kısaltmalar	Açıklama
--------------------	-----------------

XRD	: X ışını difraktometresi
------------	---------------------------

ppm	: milyonda bir kısım
------------	----------------------

N	: Normalite
----------	-------------

ÖZET

BAKIR METALİ ve KLOR GAZI KULLANILARAK BAKIR OKSİKLOÜR SENTEZLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emel KARAKURT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İsmail AYDIN

Bakır oksiklorür bir asırdan fazla süredir mantar öldürücü etkisi sayesinde tarım sektöründe tarım ilacı aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ülkemizde yıllardır kullanılan bakır oksiklorürün metalik bakır ve klor gazı ile sentezlenmesi araştırıldı. Laboratuvar koşullarında sentez için uygulanan diğer yöntemler incelenerek, klorlu bakır oksiklorür sentez yöntemi ile karşılaştırıldı.

Klorla yapılan bakır oksiklorür sentezinde çeşitli formlardaki hurda bakır metali, klor gazı, su ve oksijen kaynağı olarak hava kullanıldı. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentez deneylerinde elde edilen ürünlerin özellikleri analizler ile incelendi. Klor gazı kullanılarak bakır oksiklorür sentezlemek için koşullar belirlendi.

Mayıs 2019, 70. sayfa.

Anahtar kelimeler: Bakır oksiklorür, fungusit, klor gazı,

SUMMARY

SYNTHESIS OF COPPER OXYCHLORIDE USING METALIC COPPER AND CHLORINE GAS

M.Sc. THESIS

Emel KARAKURT

**Istanbul University-Cerrahpasa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Supervisor : Prof. Dr. İsmail AYDIN

Copper oxychloride has been used as a pesticide active ingredient in the agricultural sector for more than a century. In this thesis, the synthesis of copper oxychloride which has been used for years in our country, with metallic copper and chlorine gas was investigated. Other methods for synthesis under laboratory conditions were examined and compared with copper oxychloride synthesis method using chlorine.

In the synthesis of copper oxychloride, air was used as a source of oxygen, scrap copper in various forms and chlorine were used. Characteristics of products from experiments held in various temperatures were evaluated. The chlorine-based synthesis conditions of copper oxychloride were indicated.

May 2019, 70. pages.

Keywords: Copper oxychloride, fungicide, chlorine gas

1. GİRİŞ

Bakırlı bileşikler tarım sektöründe etken madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bakır oksiklorür, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, mantar öldürücü (fungisit) kimyasallar grubunda yer alan, kullanımına 1900'lü yıllarda başlanmış bir kimyasaldır [1]. Yeni kimyasalların keşfi, yeni tarım ilaçlarının üretimi bakırlı bileşiklerin kullanımını etkilememiştir. Birçok tarım ilacı aktif maddesinin kullanımı çevre politikaları nedeniyle yasaklanırken; geniş kullanım alanı, yüksek etkisi ve düşük toksisitesi sayesinde bakır oksiklorür tarım sektöründe, hayvan yemi sektöründe güvenle kullanılmaktadır.

Ülkemizde aktif olarak kullanılan bakır oksiklorür, ithalat yoluyla temin edilmekte ve tarım ilacı üretilen firmalarda formülasyon haline getirilmektedir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre bakır oksiklorür yılda yaklaşık 1000 ton ithal edilmektedir [2]. Bu kadar yaygın kullanılan bir kimyasal üzerine var olan çalışmaların eski yıllara ait olması, yeni çalışmaların olmaması ve ülkemizde üretiminin yapılmaması konuyu önemli ve çekici kılmaktadır.

Tablo 1.1: 2014-2018 yıllarına ait bakır oksiklorür ithalat verileri.

Yıl	İthalat Miktarı (Kg)	İthalat Dolar
2014	986.143	4.961.769
2015	813.800	3.328.274
2016	1.358.000	4.996.502
2017	765.274	3.262.708
2018	803.850	3.627.073

Bu çalışmanın amacı; Türkiye'de üretimi yapılmayan $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ bileşiğinin yerli olanaklarla ilk kez klor gazı kullanılarak sentezinin gerçekleştirilmesidir.

Bakır oksiklorür yaklaşık yüzyıldır benzer metotlarla üretilmektedir. Sentezi ile üretim prosesi hakkındaki çalışmalar yoğunlukla 1930-1960 yılları arasındadır ve bu yıllarda pek çok patent başvurusu yapılmıştır. Ancak klor gazı kullanılarak yapılan çalışmalar oldukça azdır ve bu

çalışmalarda da sentez detaylı incelenmemiştir. Bu nedenle bakır oksiklorürün sentezinin doğrudan klor gazı kullanılarak incelenmesi planlanmıştır.

Bu çalışmada bakır oksiklorürün kullanım alanları, tarımdaki önemi ve bugüne dek yapılan çalışmalarda yer alan tüm üretim yöntemleri incelenmiştir. Temel olarak 3 yöntemle sentezlendiği görölmüştür. Bu yöntemler dışında laboratuvar koşullarında sentez için farklı kimyasallarla da deneyler gerçekteştirilmiştir. Sentez yöntemleri özetle;

- I. Klor kaynağı olarak hidroklorik asit kullanılarak metalik bakır ile yapılan sentezler
- II. Klor kaynağı olarak sodyum klorür kullanılarak bakır sülfat ile yapılan sentezler
- III. Klor kaynağı olarak doğrudan klor gazı kullanılarak metalik bakır ile yapılan sentezlerdir.

Klor gazıyla üretim yöntemi ile karşılaştırmak için en sık kullanılan bu yöntemler laboratuvar koşullarında denenmiştir. Reaksiyon süresi, reaksiyon koşulları ve verimi incelenmiştir. Klor gazı kullanılarak bakır oksiklorür üretimi için en uygun koşullar yapılan deneyler ve analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BAKIR

Bakır, ilk çağlardan günümüze dek önemini yitirmeden kullanılan, uygarlıkların gelişmesinde etkileri bulunan değerli metallere biridir. Kullanımı milattan önce 8000 yıllarına dayanmaktadır. Eski çağlarda el aleti, av ve ev eşyası olarak kullanılan bakır, insan uygarlığı geliştikçe çok daha önemli teknolojik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metal olduğu için özellikle elektrik-elektronik ve telekomünikasyon sektörlerinde yoğun olarak kullanılmakta ve teknolojinin ilerlemesiyle kullanımı sürekli artmaktadır. Bakır fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde teknolojik alanlar dışında kimya, tarım, inşaat ve kuyumculuk gibi pek çok farklı alanda vazgeçilmez bir metaldir. Günümüzde tüketimi 13 milyon tondan fazla olan bakır, dünyada en çok kullanılan ikinci metal konumundadır [3].

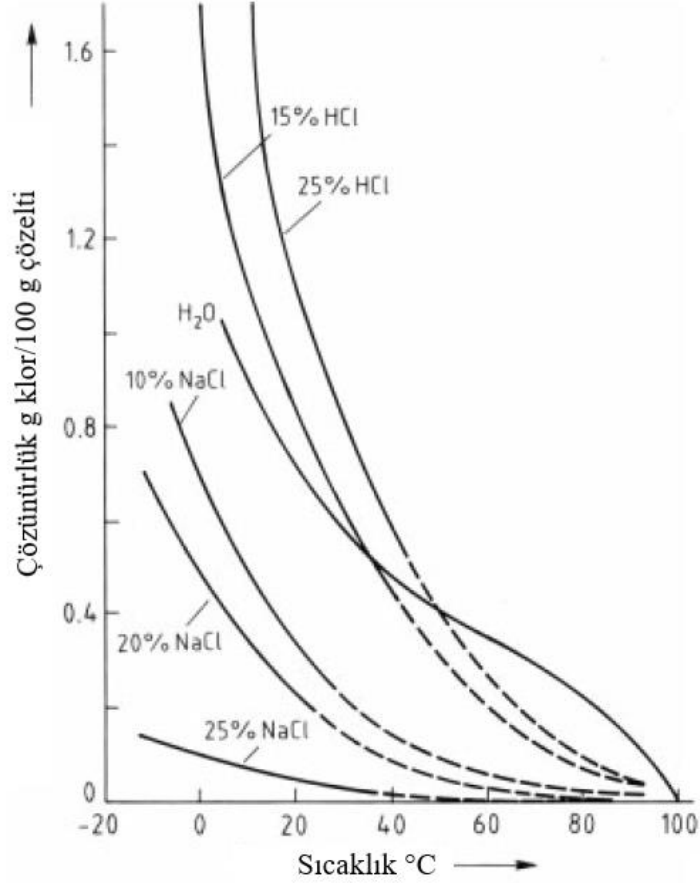
Bakırın tek başına kullanılması dışında, alaşım ve bileşiklerinin kullanımı da oldukça yaygındır. Bakırın bilinen en eski alaşımları bronz (tunç) ve pirinçtir. Ancak teknikler geliştikçe alaşımların sayısı çoğalmış ve daha karmaşık hale gelmiştir. Alaşımlar içerdikleri elementlerin oranlarına göre farklı türlere ayrılmakta ve işleme kolaylıkları, sertlik ve direnç gibi özellikleri bu oranlara göre değişmektedir. Bakır bileşikleri ise toplam bakır üretimine kıyasla daha küçük bir oranda üretilmektedir. Ancak sanayi ve tarımda önemli bir rol oynamaktadır. Bilinen en eski fungusitlerden biri bakır esaslı bir bileşiktir ve yüzyılın başından günümüze kadar tarım sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Bakır kalite kaybı olmaksızın %100 geri dönüştürülebilir. Bugüne dek çıkarılan bakırın %80'inin halen kullanımda olduğu tahmin edilmektedir [4]. Bu nedenle büyük bir hurda bakır sektörü de gelişmiştir. Geri dönüşüm için toplanan hurda bakırlar işlenerek, temizlenerek yeniden kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Bakır en çok kullanılan değerli metallere olduğundan, bakır fiyatları da bu durumu yansıtmaktadır. Londra Metal Borsası üzerinden bakır fiyat değişimleri izlenmektedir. Bakır fiyatlarının bu kadar incelikte takip edilmesi bakırlı bileşiklerin de ne kadar değerli olduğunun ispatı niteliğindedir.

2.2. KLOR

Klor, yeşilimsi sarı anlamına gelen Yunanca bir kelimedenden türemiştir ve yeşilimtrak sarı renklidir. Havadan 2,5 kat ağır olan klor tahriş edici ve zehirli bir gazdır. Yanıcı ve patlayıcı değildir ancak son derece reaktif bir element ve kuvvetli bir oksitleyicidir. Neredeyse diğer tüm elementlerle birleşir. Klor soğuk suda, sodyum klorür çözeltisinde ve hidroklorik asit çözeltisinde çözünür. Hidroklorik asit derişimi artıkça çözünürlüğü de artmaktadır (Şekil 2.1). Sıcaklık artışıyla çözünürlüğü azalmaktadır [1] [5].

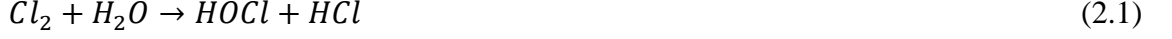


Şekil 2.1: Klor çözünürlük grafiği.

Ticari olarak kullanılan klor, sodyum klorürün sulu çözeltisinin elektrolizi ile elde edilmektedir. Klor gazının yüksek oksitleyici özelliği ve dezenfektan etkisi nedeniyle çok yaygın kullanım alanları bulunmaktadır. Su ve havuz dezenfektanı olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan diğer dezenfektanların geliştirilmesinde, sentezinde yer almaktadır. Dezenfektan olarak dünya genelinde kullanımda ilk sırada bulunmaktadır. Tekstil ve kâğıt

sektöründe ağartıcı olarak, polivinil klorür (PVC) ve pek çok organik maddenin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Klor, su içinde hipokloröz asit oluşturmak üzere hidrolize olur:



Hipokloröz asit zayıf bir asittir. 25°C'de pKa değeri 7,5'tir bu nedenle pH 7,5'te hipokloröz asit ve hipoklorit iyonu ortamda eşit miktarda mevcuttur. Daha düşük pH değerlerinde hipokloröz asit miktarı daha fazladır. Hipoklorit iyonu hipokloröz asitten daha zayıf bir oksidan ve dezenfektandır. Ancak her ikisi de güçlü oksitleyicidir ve bu nedenle sulu klor, birçok organik ve inorganik bileşiği oksitleyebilmektedir [6], [7].



2.3. BAZI BAKIRLI BİLEŞİKLER VE BAKIR TUZLARI

Bakırlı bileşiklerin 20. yy başından beri tarım sektöründe aktif olarak kullanıldığı bilinmektedir. Özellikle son 30 yılda, mantarların (fungusların) bakıra karşı tolerans eksikliğinden ve diğer fungusitlere oranla düşük toksisitesi nedeniyle kullanım oranlarında artış gözlemlenmektedir. Bakır oksiklorür, bakır hidroksit, bakır sülfat ve bordo bulamacı gibi bazı bakırlı bileşikler organik tarımda dahi kullanılmaktadır. Bakırlı bileşiklerin çoğu organik reaksiyonlarda katalizör görevi görmektedir. Ayırt edici bir renge sahiptirler ve bu nedenle de renk pigmenti olarak kullanımları yaygındır.

2.3.1. Bakır(I) Oksit

Bakır(I) oksit formülü Cu₂O olan, elde edilmiş yöntemi tane büyüklüğüne göre sarı-kırmızı-kahve renkli olan bir katıdır. En büyük ticari kullanımı yosun önleyici etkisi nedeniyle tekne ve gemi tabanları için boyadır. Tohumlarda ve ürünlerde mantar ilacı olarak kullanımı bulunur. Ayrıca çok sayıda organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılır [1].

2.3.2. Bakır(II) Oksit

Bakır(II) oksit formülü CuO olan bir bakır bileşiğidir. Koyu kahve-siyah renge sahip olan bakır(II) oksitin çok çeşitli kullanım alanları bulunur. Ahşap koruma ürünlerinde hammadde, hayvancılık sektöründe yem katkı maddesi, seramik, cam ve emaye sektöründe renk pigmenti

olarak kullanılmaktadır. Akrlatların hazırlanmasında, formaldehit içeren atık gazların arıtılmasında katalizör olarak kullanılır.

2.3.3. Bakır(II) Hidroksit

Formülü $\text{Cu}(\text{OH})_2$ olan mavi renkli bakır(II) hidroksit, bakır(II) bileşiklerinin üretilmesinde öncü madde olarak kullanılır. Tarım sektöründe mantar öldürücü olarak kullanılır. Diğer bakır bileşikleri gibi organik malzemelerin sentezinde katalizör olarak kullanımı bulunur, polisülfid kauçuk vulkanizasyonunda kullanılır [1]. Amonyak çözeltisine bakır(II) hidroksit eklenerek hazırlanan Schweizer reaktifi, selüloz lifi olan rayon üretiminde kullanılmaktadır [8].

2.3.4. Bazik Bakır(II) Karbonat

Formülü $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ olan yeşil renkli bir bakır bileşiğidir. Hayvancılık sektöründe hayvan yemlerinde bakır kaynağı, tarım sektöründe tohum koruyucu mantar ilacı olarak kullanımı bulunmaktadır.

Tarihi yapıların özellikle çatılarında kullanılan bakır levhaların yüzeyleri zamanla havanın etkisi ile bakır pası olarak adlandırılan, doğal koruyucusu olan bazik bakır karbonata dönüşür.

2.3.5. Bakır(I) Klorür

Kimyasal formülü CuCl olan bakır(I) klorür beyaz renklidir. Bakır oksiklorür ve bakır(I) oksit üretiminde hammadde olarak kullanılır. Suda çok az çözünür ancak derişik hidroklorik asit çözeltisinde çözünürlüğü yüksektir. Karbon monoksit gazının saflaştırılmasında ve organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.3.6. Bakır(II) Klorür

Bakır(II) klorürün kimyasal formülü CuCl_2 'dir. Kahverengi olan bu katı, nemli ortamda hidratlı hali mavi renkli bakır(II) klorür dihidrata dönüşür. Bakır oksiklorür üretiminde kullanılır. Pek çok organik klorlama reaksiyonunda katalizör görevi görür. Renk pigmenti olarak da kullanımı bulunur. Cam ve seramik sektöründe renk pigmenti, piroteknik alanında renklendirici olarak kullanılmaktadır.

2.3.7. Bakır(II) Sülfat Pentahidrat

Göztaşı olarak da bilinen bakır sülfatın kimyasal formülü $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Suda çözünürlüğü yüksektir. Tarımda fungusit olarak doğrudan veya kalsiyum hidroksit ile karıştırılarak elde edilen bordo bulamacı halinde kullanılmaktadır. En yaygın kullanım alanı tarım sektörüdür. Ayrıca galvanik endüstrisinde, deri tabaklamada, tekstil boyamada kullanılmaktadır.

2.3.8. Bakır(II) Oksiklorür

Kimyasal formülü $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ veya $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ olan bakır oksiklorür; tribazik bakır klorür (TBCC) ve IUPAC'A göre dibakır klorür trihidroksit olarak adlandırılır. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ formülüne göre molekül ağırlığı 213,567 gramdır ve elementel birleşiminde %59,51 bakır, %22,47 oksijen, % 16,60 klor ve %1,42 hidrojen yer alır. Erime noktası $213,56^\circ\text{C}$ 'dir, 200°C üzerinde bakır oksit bileşiklerine dönüşerek dekompoze olur [1]. Bakır oksiklorür suda neredeyse hiç çözünmez, pH değeri 4'ten küçük olan asitlerde bakır(II) tuzları halinde çözünür. Metallerle karşı koroziftir [9].

Tarım sektöründe fungusit, hayvancılık sektöründe yem katkı maddesi olarak kullanılan bir bakır bileşimidir. Renk pigmenti olarak seramik sektöründe, yeşil-mavi renk vermesi nedeniyle de piroteknik alanda kullanılmaktadır.

Yeşil kristal bir katı olan bakır oksiklorür doğada atakamit, paratakamit, botallakit ve klinoatakamit mineralleri halinde bulunur. Atakamit ortorombik, paratakamit trigonal-rombohedral ve botallakit ile klinoatakamit mononkinik kristal yapısındadır. En yaygın görülen polimorfu atakamittir. Keşfi; Şili'deki Atacama Çölü'nde yapılmıştır ve adı bulunduğu çölden gelmektedir. Mezopotamya ve Mısır'da bulunan bronz eşyaların üzerinde yeşil kristal halinde bulunmuştur. Ayrıca denizlerde bazı canlı sistemlerinde de bu minerale rastlanmıştır. Paratakamit Atacama Çölü'nde bulunan diğer bir mineraldir. Kristallerin dörtgen şekli sayesinde atakamitten ayırt edilmektedir. Botallakit bakır oksiklorür poliformları arasında en kararsız olandır ve İngiltere'deki Botallack Madeni'nde bulunmuştur. Nadir olarak bazı heykellerin üzerinde korozyon ürünü olarak rastlanmaktadır. Klinoatakamit ise 1996'da Şili'de bulunmuştur ve XRD analizlerinde yapısal olarak paratakamit ile neredeyse aynı olduğu görülmüştür [10] [11] [12].

Teknik kullanım amaçlı üretilen bakır oksiklorürün kompozisyonu üretim koşullarına göre değişmektedir ancak genellikle $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ formülüne benzer ürün elde edilir [9] [13].

2.3.8.1. Bakır Oksiklorürün Tarım İlacı Olarak Kullanımı

Dünya nüfusu her geçen yıl hızla artmaktadır. Dünya nüfusunun ihtiyaçlarını karşılayabilmek için ekilebilir alanların da artması gerekmektedir ancak sanayileşme, kentleşme ve kuraklaşma gibi nedenler ekilebilir alanların azalmasına neden olmaktadır. Dünya Bankası'na göre, nüfusun ihtiyaçlarını karşılamak için çiftçilerin 2050 yılına kadar birim alan başına verimlerini %50 arttırmaları gerekebilir. Bu da ancak verimli tarım uygulamaları ve doğru-kontrollü ilaçlama-gübreleme ile gerçekleştirilebilir. Mantar ilaçları gibi tarım kimyasalları kullanımıyla verimde önemli bir artış mümkündür.

Bakır oksiklorür dünya genelinde fungusit etkisi nedeniyle yoğun olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde de en çok kullanılan fungusitler 2007 yılı verilerine göre bakırlı bileşiklerdir [14]. Bakır, mantar ilaçlarının en aktif maddelerinden biridir. Bakırlı bileşiklerin mantar öldürücü aktivitesi funguslara toksik olan Cu^{2+} iyonlarına dayanır [15]. Dünyanın önde gelen tarım ilacı firmaları bakır oksiklorür üretimi yapmaktadır. Bu firmalardan bazıları; Albaugh LLC, Biota Agro, IQV, Isagro, Sygenta, Killicks Pharma, Greenriver'dır.

Tarım ilaçlarında kullanılacak ham maddeler Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) belirlediği standartlara uygun olmalıdır. Ürüne uygulanması gereken analizler Uluslararası Ortak Pestisit Analiz Konseyi (CIPAC) tarafından hazırlanmış el kitaplarında yer almaktadır. FAO standartlarına göre bakır oksiklorür görünüm tanımı; görünür yabancı madde ve ilave modifiye edici ajanlar içermeyen, en fazla %2 nem içeren yeşil ila mavimsi yeşil bir tozdur. Üründeki toplam bakır içeriği 550g/kg'dan az olmamalıdır ve bakır içeriği hakkında beyan edilen değerde en fazla $\pm 5,5$ g farklılık kabul edilebilir. Ağır metal safsızlıkları için limit değerler:

- Suda çözünür bakır; en fazla bakır içeriği üzerinden basit bir formül ile: *bakır içeriği x 10 mg/kg* hesaplanır. Örneğin ağırlıkça %57 bakır içeren bakır oksiklorür için bu değer 5,7 mg/kg'dır.
- Arsenik değeri en fazla *bakır içeriği x 0,1 mg/kg* formülü ile hesaplanan değer kadar olmalıdır.

- Kurşun değeri en fazla *bakır içeriği x 0,5 mg/kg* formülü ile hesaplanan değer kadar olmalıdır.
- Kadmiyum değeri en fazla *bakır içeriği x 0,1 mg/kg* formülü ile hesaplanan değer kadar olmalıdır.

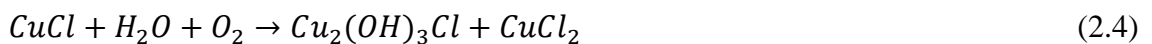
Tarım ilacı aktif maddesi kullanıcı ülkeler kendi ağır metal safsızlık limitlerini FAO standartlarından daha yüksek olmamak koşulu ile belirleyebilirler. Ülkemizde bakır oksiklorür içeren tarım ilaçları 1963 yılından beri ruhsatlı olarak kullanılmaktadır ve ağır metaller için kabul edilebilir değerler; arsenik en fazla 30 ppm, kadmiyum en fazla 30 ppm, kurşun en fazla 150 ppm'dir.

Bakır oksiklorür ülkemizde; antepfıstığında karazenk, armutta karaleke ve memeli pas, aspride karaleke, patlıcanda erken yaprak yanıklığı, bağda bağ midilyösü ve antraknoz, domateste midilyö, erken yaprak yanıklığı ve bakteriyel benek, kayısıda yaprak delen, şeftalide yaprak kıvrıcıklığı, patateste midilyö ve erken yaprak yanıklığı, zeytinde zeytin halkalı leke hastalığı, turunçgillerde uç kurutan, elmada karaleke, narda kahverengi leke, kirazda yaprak delen, erikte cep hastalığı, fasulyede antraknoz ve adi yaprak yanıklığı, hıyarda köşeli yaprak yanıklığı, şerbetçiotunda midilyö, tütünde çökerten kök çürüklüğünü kontrol altına almada kullanılmak üzere ruhsatlıdır [16].

2.4. BAKIR OKSİKLOÜRÜN SENTEZ YÖNTEMLERİ

2.4.1. Hidroklorik Asit Kullanılarak Yapılan Sentezler

Bakır oksiklorür için geleneksel üretim yöntemi bakır tel doldurulmuş kolon tipi bir reaktör kullanılarak bakır(I) klorür çözeltisinin oksidasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Bakır(II) klorür çözeltisi bakır ile reaksiyona girerek bakır(I) klorür oluşturur. Bakırla çözeltinin daha çok temas etmesinin sağlanması için reaksiyon boyunca çözelti sirkülasyonu yapılmaktadır. 60-90°C arasında ısıtılan reaksiyon ortamına oksidasyon için oksijen veya hava beslemesi yapılarak bakır oksiklorür elde edilmektedir.



Derişik sodyum klorür çözeltilisine 50g/l Cu^{2+} içerecek şekilde bakır(II) klorür eklenerek yukarıdaki süreç hızlandırılmaktadır. Sodyum klorür ortamdaki klorür dengesinin sabit tutulmasını sağlamaktadır. Bu reaksiyon temelde yukarıdaki reaksiyonlarla aynı şekilde ilerlemektedir. Elde edilen bakır(I) klorür çözeltilisinin oksidasyonu ile bakır oksiklorür sentezlenir. Bakır oksiklorür süzöldükten sonra kalan ana çözelti tekrar reaktöre beslenmektedir [1].

Reaksiyonlarda kullanılan bakır(II) klorür sentezi 2 şekilde gerçekleştirilmektedir. Bunlar;

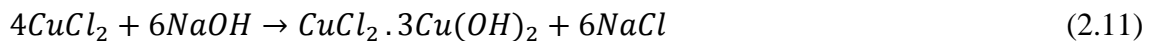
- I. Bakır metalinin yüksek sıcaklıklarda klor ile reaksiyona girmesiyle bakır(I) klorür sentezlenir. Sentezlenen ürün hidroklorik asit ve hava ile reaksiyona girerek bakır(II) klorür oluşturur.



- II. Bakır metalinin hidroklorik asit ve havayla reaksiyonu sonucu elde edilir.

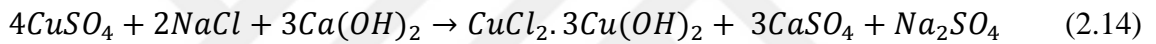
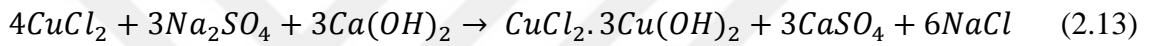
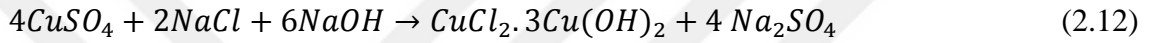


Qaimkhani ve diğ. [17] yaptıkları bir çalışmada bakır oksiklorür sentezinde klor kaynağı olarak hidroklorik asit ve sodyum klorür kullanmışlardır. Bu çalışmada NaCl çözeltilisi içeren HCl çözeltilisine bakır eklenerek karışım sıcaklığı 90-100°C arasında tutulmuş, hava oksidasyonu ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bakır, sodyum klorürden gelen klorür ile reaksiyona girerek CuCl oluşturmaktadır. Aynı zamanda hidroklorik asit, oksijen varlığında bakır üzerine etki etmekte ve bakır ile reaksiyona girmektedir. Reaksiyon 30 saat üzerinde sürmektedir. Elde edilen asidik bakır(II) klorür çözeltilisinin sodyum hidroksit ile nötralizasyon reaksiyonu sonrasında bakır oksiklorür elde edilmiştir.

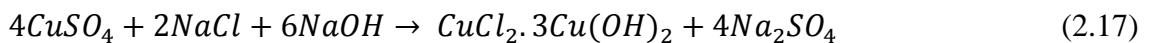
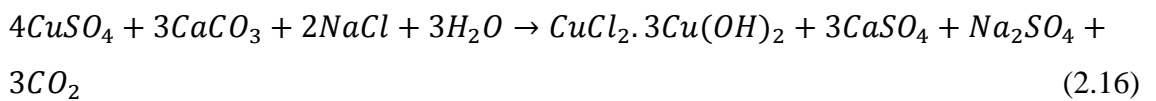
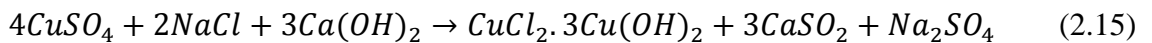


2.4.2. Sodyum Klorür ve Bakır Sülfat Kullanılarak Yapılan Sentezler

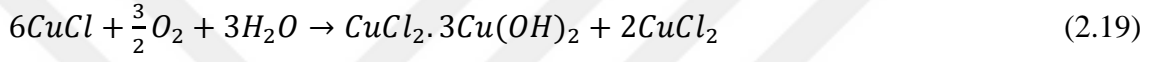
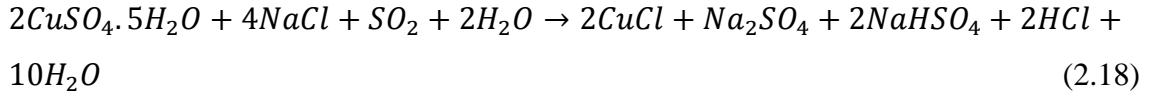
Sanz [18] yaptığı çalışmada bakır oksiklorür sentezini bakır kaynağı olarak bakır sülfat veya bakır(II) klorür kullanarak gerçekleştirmiştir. Reaksiyonlarda sodyum klorür ve sodyum hidroksit veya kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Bakır kaynağı olarak bakır(II) klorür ile başlatılan sentezlerde sodyum sülfat ve kalsiyum hidroksit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir (reaksiyon 2.13). Sentez sonrası elde edilen karışım yıkanarak, düşük sıcaklıklarda kurutulmuştur. Bu yöntem ile bakır oksiklorür ve oluşan sülfatlı bileşikler bir karışım halinde elde edilmiştir. Karışıma su katılarak doğrudan fungusit olarak bitkilerde kullanılabilir. Ancak karışımın bakır değeri %16 dolaylarında kalmıştır.



Şerbetçi [13] tez çalışmasında yerli kaynaklardan bakır oksiklorür sentezlemiştir. Bu amaçla bakır sülfat, sodyum klorür, bakır hidroksit, kalsiyum karbonat ve sodyum hidroksit kullanarak farklı sıcaklık ve sürelerde çeşitli deneyler yapmıştır. Kimyasalların tümü belirlenen miktarda reaktöre eklenmiş ve karıştırılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Denemeler 15, 30 ve 90 dakika olmak üzere 3 farklı sürede ve sıcaklıkta (15, 50 ve 80°C) yapılmıştır. Düşük sıcaklık ve kısa sürelerde reaksiyonun tam gerçekleşmediği görülmüştür. 80°C'de yürütülen reaksiyonlarda %80 ve üzeri verim elde edilmiş ancak kalsiyum hidroksit ile yürütülen reaksiyonda (2.15) reaksiyon ortamında oluşan bakır oksiklorürün bakır hidroksit ve bakır oksite dönüşmesi nedeniyle istenilen ürün elde edilememiştir. Elde edilen ürünlere bakır, klor ve XRD analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonuçlarında atakamit ve paratakamit olarak her iki polimorf yapısında bakır oksiklorür olduğu ispat edilmiştir.



Ceritoğlu [9] yaptığı tez çalışmasında metalik bakırdan yola çıkarak bakır oksiklorür sentezlenmesini araştırmıştır. Bu kapsamda öncelikle bakır metali ile bakır sülfat pentahidrat sentezi gerçekleştirilmiştir. Bakır sülfat pentahidrattan bakır(I) klorür elde edilmesi için; %16'lık CuSO_4 ve NaCl içeren 80°C 'deki çözeltilerden kükürt dioksit gazı geçirilmiştir (reaksiyon 2.18). Elde edilen bakır(I) klorür önce SO_2 içeren su ile ardından da saf su ile yıkanmış ve safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Süzme sonrası elde edilen CuCl keki hava oksijeni ile okside edilerek bakır oksiklorür sentezlenmiştir.



Souza ve diğerleri [19], bakır sülfat mineralinin biyo-liçleme işlemleri sonrasında elde kalan çözelti ile bakır oksiklorür sentezi çalışmışlardır. Atık liç çözeltisi kalkopirit CuFeS_2 ve bornitin Cu_5FeS_4 içermektedir. Bu çalışmada; çözelti karıştırıcı bir reaktöre alınıp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oranını 0,9 yapmak için oksitleyici olarak üzerine yavaş yavaş hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılan reaktöre aynı zamanda hava beslemesi yapılmıştır. Reaksiyon ortamının pH değerini yükseltmek için pH 3,5'a ulaşana kadar 1 mol/l sodyum hidroksit eklenmiş ve karıştırma işlemine 50°C 'de 24 saat devam edilmiştir.



Elde edilen katı süzildükten sonra bakır sülfat içeren filtrat aynı reaktöre alınarak pH değeri 6,5' a ulaşana kadar sodyum hidroksit beslemesi yapılarak bakır hidroksit sentezlenmiştir (reaksiyon 2.19). Oluşan süspansiyon süzülmüş, bakır hidroksit üzerinden sodyum sülfatı uzaklaştırmak için yıkanmıştır.

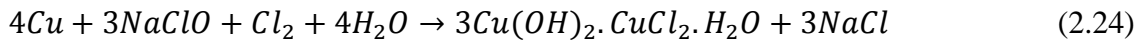
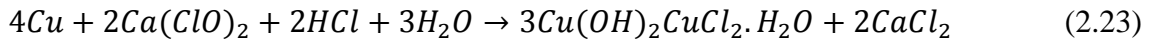
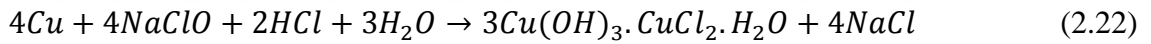


Elde edilen bakır hidroksit hidroklorik asit ile reaksiyona sokulmuştur ve ardından pH değeri 7'ye ulaşana kadar yeniden sodyum hidroksit çözeltisi eklenerek bakır oksiklorür sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün bakır içeriği %50,7 bulunmuştur.

2.4.3. Klor Gazı Kullanılarak Yapılan Sentezler

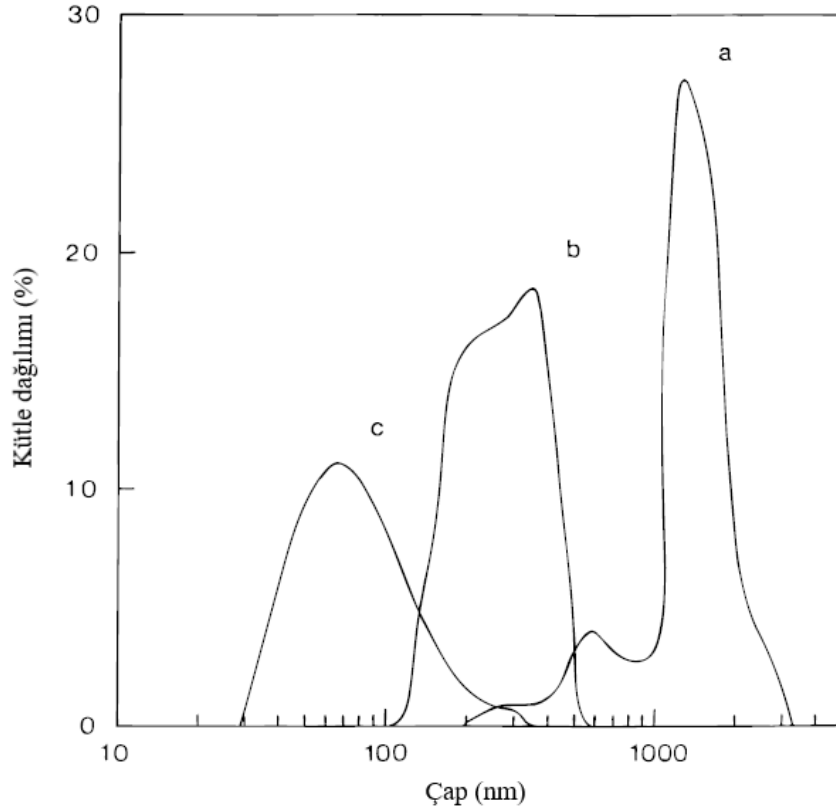
Polonya'daki Organik Endüstri Enstitüsü'ndeki (Instytut Przemysłu Organicznego) araştırmacılar [20], bakır oksiklorür üretim prosesi hakkında çalışmışlardır. Metalik bakır içeren bir kolon tipi reaktöre beslenen bakır(I) klorür ve sodyum klorür çözeltisine, reaktörün altından klor ve oksijen verilmektedir. Bakır oksiklorür elde edildikten sonra ana çözelti yeniden kullanılmaktadır. Çalışma sonrasında elde edilen ürün analizleri ve proses koşullarından yayında bahsedilmemiştir.

Mikhallovich ve diğerleri [21], metalik bakırın pH 3-7 arasında, 40-80°C aralığında sodyum hipoklorit veya kalsiyum hipokloritle reaksiyona sokularak bakır oksiklorür eldesi hakkında çalışmışlardır. Reaksiyonda klor sağlayıcı olarak klor veya HCl kullanılmaktadır. Örnekler incelendiğinde, bakır metali üzerine HCl koyularak, çözeltinin sirküle edildiği ve üzerine aktif klor miktarı bilinen sodyum hipoklorit koyulduğu görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı 80°C'dir. Oluşan ürün bakır içeriği, %51'dir. Tüm örnekler incelendiğinde bakır yüzdesinin 50-52 arasında olduğu görülmektedir. Kalsiyum klorür veya sodyum klorür gibi oluşan safsızlıklar, yıkama-süzme ile uzaklaştırılmaktadır.



2.4.4. Diğer Çalışmalar

Lubej ve diğerleri [15], bakır oksiklorürün çözünürlüğü hakkında yaptıkları çalışmada kullanmak üzere laboratuvar ortamında bakır oksiklorür sentezlemişlerdir. Bu sentezleri 2 farklı şekilde ve 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak bakır(II) klorür çözeltisine bakır varlığında 40°C'de hava beslemesiyle sentezlemişlerdir (örnek a). İkinci yöntemde de bakır(II) klorür çözeltileri üzerine 60°C (örnek b) ve 25°C'de (örnek c) sodyum hidroksit beslemesi yaparak sentezlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu sentezlerin tümü 36-48 saatte pH dengesine ulaşmıştır ve bakır oksiklorürler farklı tane boyutu dağılımında oluşmuşlardır.



Şekil 2.2: A, b ve c ürünlerinin tane boyutu dağılım diyagramı.

Özellikle 2010 yılı sonrasında; baskılı devre kartı (PCB) üretimi sırasında atık olarak elde kalan asidik aşındırma çözeltileri ve metalleri aşındırarak şekillendirmek veya doğadaki minerallerin ortaya çıkarılmasında kullanılan asidik aşındırma çözeltileri kullanılarak bakır oksiklorür sentezlenmesi hakkında onlarca patent başvurusu yapılmıştır. Patentlerin yüksek çoğunluğunun başvurusu hızla gelişen bir ekonomi ve teknolojiye sahip Çinli firmalar ve araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Bilinen temel reaksiyonlar üzerinden yürüyen bu çalışmaların en kritik aşaması aşındırma çözeltilerinin saflaştırılmasıdır.

Yangdong ve diğ. (patent CN103351020) aşındırma çözeltilerini kullanarak bakır oksiklorür sentezi çalışmışlardır. Temel reaksiyonlar üzerinden gerçekleştirilen sentezde amaç atık çözelti değerlendirilmesi ve çevreye zararın önüne geçmektir. Bu çalışma kapsamında %9 bakır içeren aşındırma çözeltilerine %30'luk sodyum perklorat çözeltisi eklenerek 10 dakika reaksiyona sokulmuş ve üzerine pH 1,3'e gelene kadar sodyum hidroksit eklenmiştir. 20 dakika sonra süzülerek çöken yabancı maddeler uzaklaştırılmıştır. Elde edilen süzüntü, 600 mg/l bakır ve 15 g/l amonyak içeren 70°C'ye ısıtılmış bakır klorür çözeltilerine eklenmiştir. Karıştırılan bu karışıma sodyum karbonat ve sodyum hidroksit içeren sulu çözelti eklenerek 4

saat boyunca 50°C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu sentezlenen ürün yıkanarak kurutulmuştur, bakır içeriği %59,19 bulunmuştur. Elde kalan atık ana çözelti de tekrar bakır klorür çözeltisi olarak sentezde kullanılmaktadır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

3.1.1. Sentez Kimyasalları

Deneyleerde bakır kaynağı olarak farklı tip ve kalınlıklardaki metalik bakır kullanılmıştır. Temin edilen bakır tipi ve tedarikçisine göre saflığı değişmektedir. Düşük (< %99) saflıktaki bakırlar; üzerindeki polimerik malzeme yakılarak atık elektrik kablosundan elde edilen hurda bakırlardır.



Şekil 3.1: Çeşitli kalınlıklardaki tel ve kırık bakırlar.

Klor kaynağı olarak kullanılan klor gazının saflığı % 99,5 ve üzerindedir. Sıvılaştırılmış klor adıyla, basınç altında sıvılaştırılarak doldurulduğu basınca dayanıklı tüplerde temin edilmektedir. Kullanım sırasında deney ortamına gaz halinde beslenmektedir.

Klor amonyakla hızlı bir şekilde reaksiyon verir. Deney düzeneklerinin klor sızdırmazlığının kontrolü amonyum klorür çözeltisi püskürtülerek yapılmıştır. Klor gazı varlığında beyaz renkli amonyum klorür dumanı oluşmuştur.

Nötralleştirme reaksiyonları için %32'lik sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Sodyum hidroksit elektrolizle yüksek saflıkta elde edilen ticari bir üründür.

Bakır sülfat kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde tarım ilaçlarında aktif madde olarak kullanılan teknik bakır sülfat pentahidrat kullanılmıştır. Saflığı %97 ve üzerindedir.

Sodyum hipoklorit kullanılan deneyler için aktif klor değeri %15-18 olan, elektrolizle elde edilen yüksek saflıktaki sodyum hidroksit ile sentezlenmiş ürün kullanılmıştır.

3.1.2. Analiz Kimyasalları

3.1.2.1. Bakır Analizinde Kullanılan Kimyasallar

Analizlerde bakırı çözmek amacıyla kullanılan nitrik asit Merck (Almanya) tarafından üretilmektedir. Kullanılmadan önce ultra saf su ile hacimce 1/1'lik analiz çözeltisi olarak hazırlanmıştır.

Bakır iyodimetrik yöntemle tayin edilmektedir. İyodür kaynağı olarak %10'luk potasyum iyodür çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti; Merck (Almanya) ürünü olan yüksek saflıktaki (> %99,7) potasyum iyodür ve ultra saf su ile hazırlanmıştır.

Numune hazırlama aşamasında kullanılan asetik asit çözeltisi Merck ürünüdür. Analizde kullanılmadan önce ultra saf su ile 1/1'lik olarak hazırlanmıştır.

Titrant olarak kullanılan 0,1 N sodyum tiosülfat çözeltisi Merck markalıdır.

3.1.2.2. Klorür Analizinde Kullanılan Kimyasallar

Analizlerde temel titrant olarak kullanılan kimyasal 0,1 N gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisidir ve Merck ürünüdür.

İkinci titrant olarak kullanılan 0,1 N amonyum tiosiyanat (NH_4SCN) çözeltisi Merck ürünüdür.

Demir amonyum şapı indikatörü kullanılmıştır. İndikatörü elde etmek için 5 g amonyum demir(II) sülfat heksahidrat ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 40 ml ultra saf su içerisinde çözüldükten

sonra üzerine 6N nitrik asit çözeltilisinden 10 ml eklenerek hazırlanmıştır. İndikatör hazırlamada kullanılan kimyasallar Merck ürünüdür.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Klor tüpünden klor besleyebilmek için Hydro Instruments markalı 6000 serisi klor regülatörü kullanılmıştır (Şekil 3.2). Üzerinde akış ölçer ve kontrol vanası bulunan regülatör farklı bir akış ölçere ihtiyaç duyulmadan klor beslemesinin yapılabilmesini sağlamıştır.



Şekil 3.2: Klor regülatörü.



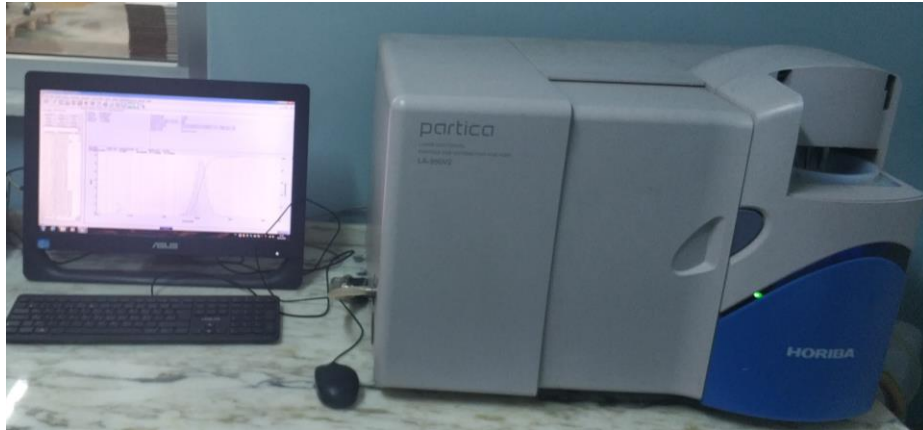
Şekil 3.3: Sabit sıcaklık sirkülatörü.

Ceketli reaktörlerde sabit sıcaklık için Huber marka sirkülatör kullanılmıştır (Şekil 3.3). -20 – 200°C sıcaklık aralığında çalışma imkânı sunmaktadır. Balonda yapılan deneylerde aynı amaç için yağ banyoları kullanılmıştır.

Bakır analizlerini hassas bir şekilde yapabilmek için otomatik Metrohm Ti-Touch titratör kullanılmıştır. Bakır analiz metodu cihaza tanımlanmıştır, cihaz dönüşüm noktasına göre bakır yüzdesini hesaplamaktadır.



Şekil 3.4: Otomatik titratör.



Şekil 3.5: Partikül boyutu ölçüm cihazı.

HORIBA marka lazer saçılımlı parçacık büyüklüğü analiz cihazı kullanılarak oluşan ürünlerin tane boyutları tespit edilmiştir. Analiz için ürünün sulu süspansiyonu hazırlanarak cihazın

besleme bölümüne, cihaz için gerekli derişim elde edilene kadar pipetle damla damla beslenmiştir. Gerekli derişimde ürün beslendikten sonra bilgisayardan komut verilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kırpık bakır kullanılarak yapılan sentezlerde ve sodyum hidroksit ile nötralleştirme aşamasında manyetik balık manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar kullanılmıştır. pH analizleri Mettler Toledo marka pH metreler ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde reaksiyon kabı olarak cam balonlar ve kolon tipi cam reaktör kullanılmıştır. Hidroklorik asit kullanılan deneylerde 25°C'deki nötralizasyon aşaması beherde gerçekleştirilmiştir.

Sentez sonrası elde edilen bakır oksiklorür süspansiyonları nuçede vakum altında süzümüştür. İçindeki safsızlıklara göre gerektiğinde yıkanmıştır. Süzülen ürünler etüvde düşük sıcaklıkta bir gece bekletilerek (60°C) kurutulmuştur. Kurutmanın yeterliliğinin kontrolü için; kurumuş ürünlere RADWAG marka nem tayin cihazında 105°C'de nem analizi yapılmıştır.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1 Deney Planları ve Yöntemleri

Karşılaştırma için klorlu yöntem dışında, kaynaklarda yer alan diğer yöntemlerle de deneyler planlanmış ve yapılmıştır. Tüm karşılaştırma deneylerinde aynı tip bakır kullanılmıştır. Kullanılan bakır teller 0,5-1 mm çapında, üzerindeki polimerik kaplaması soyularak çıkarılmış hurda bakırdır.

3.3.1.1. Hidroklorik Asit Kullanılarak Yapılan Deneyler

Endüstride en sık kullanılan bakırın hidroklorik asit çözeltisi içinde hava ile oksidasyonu yöntemi ile sentez çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda çeşitli derişimlerdeki asit çözeltisi kullanılmıştır, oksidasyon aşaması 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Nötralleştirme reaksiyonunda baz olarak sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Bakır oksiklorür taneciklerinin oluşma aşamasında sıcaklığın etkisini görmek için nötralleştirme farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Deneylerde geri soğutucu kullanılsa dahi buharlaşarak HCl kaybı olacağından hidroklorik asit bakıra göre teorik olarak kullanılması gereken miktarın molce 1,1 katı kadar kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Hidroklorik asit kullanılarak yapılan deneylerin planı.

Deney No	Asit Konsantrasyonu	Nötralizasyon Sıcaklığı
1.1	% 32	90°C
1.2	% 32	25°C
1.3	% 20	90°C
1.4	% 20	25°C

Deney 1.1 ve 1.2'de; 197,5 gram %32'lik HCl, deney 1.3, ve 1.4'te; 316 gram % 20'lik HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Reaktör içerisine sırasıyla; bakır, asidi seyreltmek için gerekli olan miktardaki su ve hidroklorik asit eklenmiştir. Belirlenen sıcaklıklara ısıtılan çözeltiliye oksidasyon reaksiyonu için gerekli oksijeni sağlamak amacıyla hava beslenmiştir. Hava beslemesi öncesinde şeffaf olan çözelti rengi, besleme sonrasında oksijenin bakırı yükseltgeyerek çözeltiliye geçirmesi sayesinde kısa sürede sarımtırak olmuştur. Reaksiyon ilerleyip bakır çözeltiliye geçtikçe çözeltilinin rengi koyulaşmıştır. Reaksiyon boyunca bakır, asit yüzdesi ve pH analizleri yapılmıştır.

Reaksiyon hızına etkisini görmek için HCl çözeltisi ile birlikte NaCl çözeltisi kullanılarak 90°C'de deney yapılmıştır. Bu deneyler %32'lik ve %20'lik HCl ortamında gerçekleştirilmiştir. 50 gram bakır kullanılarak yapılan deneylerde sodyum klorür reaksiyon ortamına molce bakırın iki katı olacak miktarda beslenmiştir. 1.5 ve 1.6 numaralı deneylerde 92 gram sodyum klorür kullanılmıştır.

Tablo 2.2: Hidroklorik asit ve sodyum klorür kullanılarak yapılan deneylerin planı.

Deney No	Asit Konsantrasyonu	Nötralizasyon Sıcaklığı
1.5	%32	25°C
1.6	%20	25°C



Şekil 3.6: Sodyum klorür kullanılan deneyler.

Bakırın tamamı tükendikten sonra çözelti miktarı ölçülmüş, asit ve bakır değerleri analizlerle belirlenmiştir. Nötralleştirmek için gerekli olan sodyum hidroksit çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye damla damla eklenerek reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Nötralizasyon işlemi boyunca çözelti ortam pH'sı takip edilmiştir.



Şekil 3.7: Nötralleştirme deneyi.

3.3.1.2. Bakır Sülfat Kullanılarak Yapılan Deneyler

Bakır kaynağı olarak bakır sülfat kullanılarak bakır oksiklorür sentez çalışması yapılmıştır. Bu amaçla bakır sülfat pentahidrat, sodyum klorür ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Kaynak bilgilerinden yola çıkılarak deney süreleri 30 - 90 dakika olarak belirlenmiştir ve deneyler farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. 0,5 mol bakır sülfat pentahidrat üzerinden

reaksiyonlar yürütülmüştür. Bakır sülfat, sodyum klorür ve sodyum hidroksit in homojen bir şekilde karıştırılabilmesi için ortama su eklenmiştir. Sentez sonrasında elde edilen süspansiyon nuçede vakum altında süzölmüş, oluş an sodyum sülfatın uzaklaşması için su ile yıkanmıştır.

Tablo 3.3: Bakır sülfat kullanılarak yapılan deneylerin planı.

Deney No	Sıcaklık	Süre
2.1	90°C	90 dakika
2.2	90°C	30 dakika
2.3	60°C	90 dakika
2.4	60°C	30 dakika

3.3.1.3. Klor Gazı Kullanılarak Yapılan Deneyler

Klorlama yöntemiyle bakır oksiklorür sentezinde çeşitli tip ve kalınlıktaki bakır tel kullanarak ve farklı sıcaklıklar altında deneyler planlanmıştır. Sıcaklıklar klorun çözünürlüğü göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Oksidasyon sıcaklıklarındaki farklıların tane boyutu üzerine etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır.

Temin edilen 0,5-1 mm çaplarındaki bakır teller kullanılarak farklı sıcaklıkların ürün üzerine etkisini incelemek amacıyla 4 deney planlanmıştır.

Tablo 3.4: Klor ve 0,5-1 mm çapında bakır kullanılarak yapılan deneylerin planı.

Deney No	Bakır Tipi	Klorlama Sıcaklığı	Oksidasyon Sıcaklığı
3.1	Bakır tel 0,3-0,8 mm	25°C	25°C
3.2	Bakır tel 0,3-0,8 mm	25°C	90°C
3.3	Bakır tel 0,3-0,8 mm	7°C	25°C
3.4	Bakır tel 0,3-0,8 mm	7°C	90°C



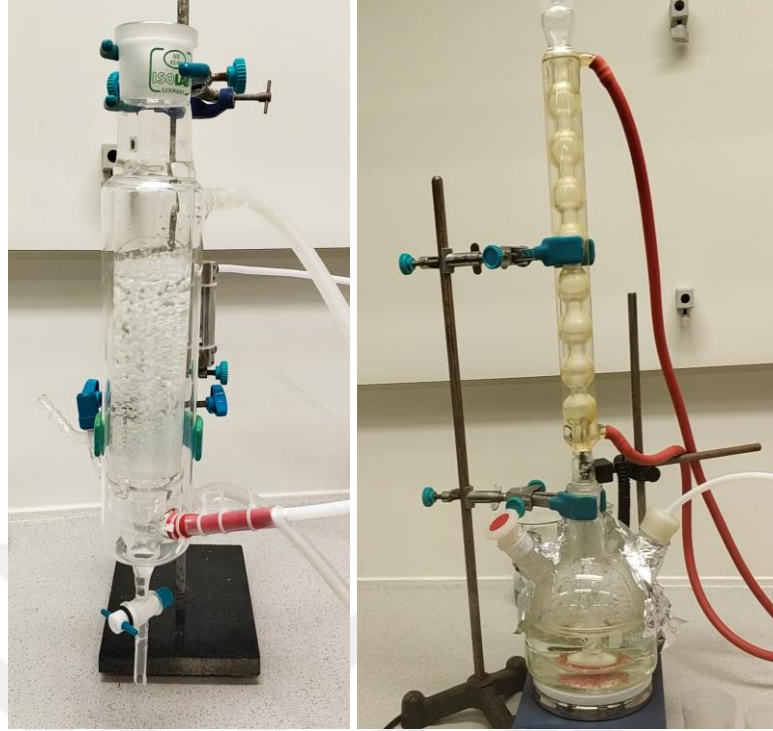
Şekil 3.8: Oda koşullarında yapılan klorlama ve oksidasyon aşamaları.

Kırpık bakır teller kullanılarak yapılan sentezlerde farklı sıcaklıkların ürün üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 6 deney planlanmıştır. Deneylerde kullanılan kırpık bakırlar 0,5-1 ve 3 mm çapında olmak üzere 2 tiptir. Çalışmalardan elde edilen verilere göre planlanan bu deneylerde klorlama soğukta, hava ile oksidasyon çözelti ısıtılarak yapılmıştır.

Tablo 3.5: Klor ve kırpık bakır kullanılarak yapılan deneylerin planı.

Deney No	Bakır Tipi	Klorlama Sıcaklığı	Oksidasyon Sıcaklığı
3.5	Kırpık bakır, 0,3-0,8 mm	7°C	25°C
3.6	Kırpık bakır, 0,3-0,8 mm	7°C	90°C
3.7	Kırpık bakır, 2 mm	7°C	25°C
3.8	Kırpık bakır, 2 mm	7°C	90°C

Deneylerde cam balon ve cam kolon tipi reaktörler kullanılmıştır (Şekil 3.9). Kolon tipi reaktörde kırpık bakırla gerçekleştirilen reaksiyonlarda bakırlar kaynaşmıştır bu da klor ve havanın bakırlara yeterli miktarda temas etmesine engel olmuştur. Bu nedenle kırpık bakırlı deneyler cam balonda, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ve bakır beslemesi yavaş yavaş yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bakırın tamamı reaksiyon başında beslendiğinde bakırlar karıştırılmamış ve kırpık bakırlar yine balon dibinde kitleleşmişlerdir.



Şekil 3.9: Kullanılan reaktör tipleri.

Klorlu deneyler sonrasında elde edilen ürünler süzülerek süspansiyon ortamından alınmıştır. Elde kalan ana çözelti kullanılarak yeniden deneyler yapılmıştır. Atık ana çözelti kullanılan deneyler, daha önceki çalışmalarda en yüksek verimin elde edildiği klorlama için 7°C'oksidasyon için 90°C göz önünde bulundurularak bu sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Analiz Yöntemleri

3.3.2.1. İyodimetrik Titrasyon Yöntemiyle Bakır Analizi

İyot çözeltisi ile yapılan titrasyonlara iyodimetrik titrasyon denir. Temel olarak; ortamdaki iyodürün yükseltgenmesi sonucu oluşan iyodun tiyosülfat çözeltisi ile indirgenmesi reaksiyonlarına dayanır. Bakır tayinindeki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Analizlerde; bir beher içerisinde bakır oksiklorür tartılıp, üzerine 50 ml saf su eklenerek karıştırılmıştır. Nitrik asit çözeltisi eklenerek bakır oksiklorürün çözünmesi sağlanmıştır. Ardından üzerine asetik asit çözeltisi ve potasyum iyodür çözeltisi eklenmiştir. Elde yapılan

analizlerde dönüm noktasını görmek için nişasta çözeltisi eklenmiştir. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile kırmızı-kahve renk açılıncaya kadar titrasyon yapılmıştır. Sarf edilen tiyosülfat çözeltisi miktarı (ml) ve bakır oksiklorür tartımı (g) kullanılarak %bakır değeri hesaplanmıştır.

3.3.2.2. Klorür Analizi

Analizlerde; bir erlen içerisinde bakır oksiklorür tartılıp üzerine 50 ml saf su eklenerek karıştırılmıştır. Nitrik asit çözeltisi ile ortam asitlendirilmiş hem de bakır oksiklorürün çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Üzerine 2 ml demir amonyum şapı eklendikten sonra oluşan kahve-kırmızı renk berraklaşana kadar gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilmiştir ve renk dönümünden sonra 2-3 ml aşırısı eklenmiştir. Sarfiyat hesaplamada kullanılacağı için not edilmiştir.

Çözelti kuvvetlice çalkalanarak ortamdaki gümüş iyonunun (Ag^+) fazlası amonyum tiyosiyanat çözeltisi ile dönüm noktasında oluşan demir kompleksinin ($FeSCN^{2+}$) kırmızı - kahverengi rengi kalıcı olana kadar titre edilmiştir. Titrant hacmi hesaplamada kullanılacağı için not edilmiştir.

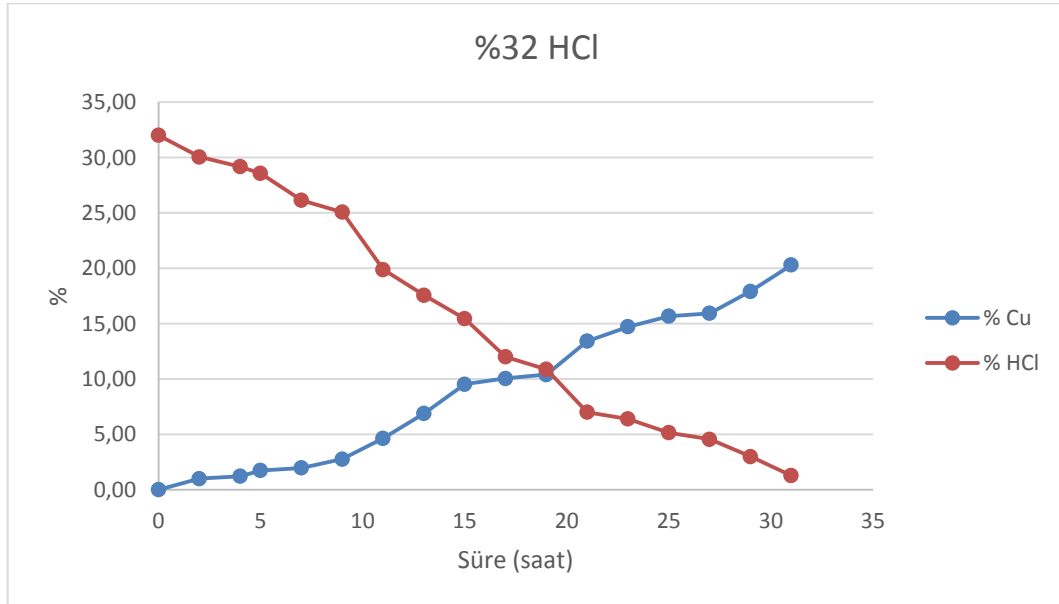


4. BULGULAR

4.1. HİDROKLORİK ASİT KULLANILARAK YAPILAN DENEYLER

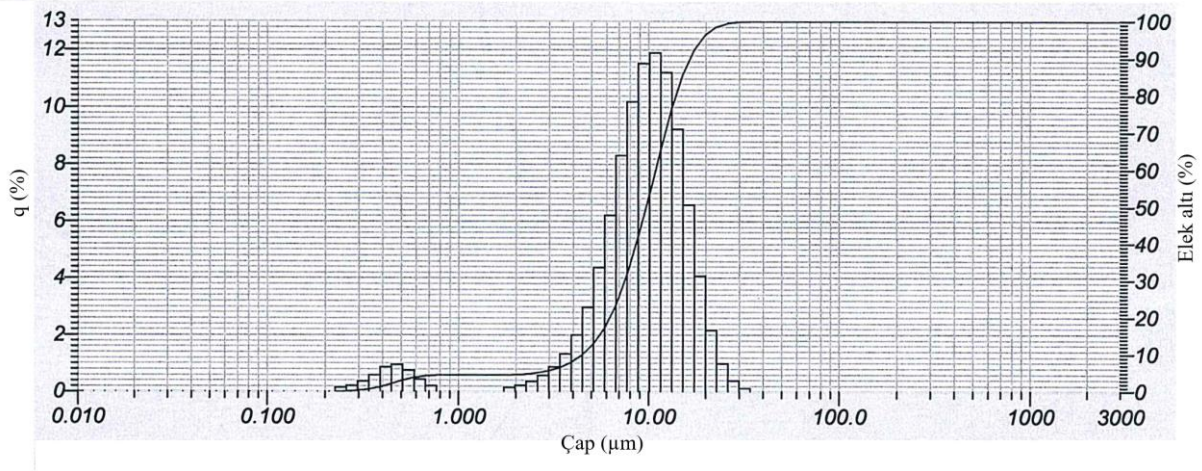
Hidroklorik asit kullanılarak yapılan deneylerin tümünde oksidasyon aşaması 90°C’de gerçekleştirilmiş ve aynı debide hava beslenmiştir. %32’lik HCl ile yapılan deneylerde bakır daha hızlı reaksiyona girmiştir. Reaksiyonlar 30. saatte sonlandırılmıştır. Reaksiyon ortamında ilk 15 saatte beyaz renkli kristal oluşumu gözlemlenmiştir. Analizlerle oluşan bu kristallerin CuCl tuzu olduğu belirlenmiştir. CuCl ortama beslenen havanın oksijeni ile reaksiyona girerek yükseltgenmiş ve CuCl₂ olarak çözültüye geçmiştir.

1.1 ve 1.2 numaralı deneylerin oksidasyon reaksiyonları benzer şekilde ilerlemiştir. Reaksiyon tamamlandığında elde edilen çözültü tartılmış ve bakır analizi yapılmıştır. Bakır miktarına göre kullanılması gereken %20’lik NaOH çözültüsü hesaplanmıştır. 1.1 numaralı deneyde nötrleştirme reaksiyonu 90°C’de, 1.2 numaralı deneyde 25°C’de gerçekleştirilmiştir. NaOH çözültüsü reaksiyon ortamına damla damla eklenmiştir. Elde edilen ürünler vakum altında nuçede süzölmüş ve nuçe üzerinde saf su ile 2 kez yıkanmıştır.



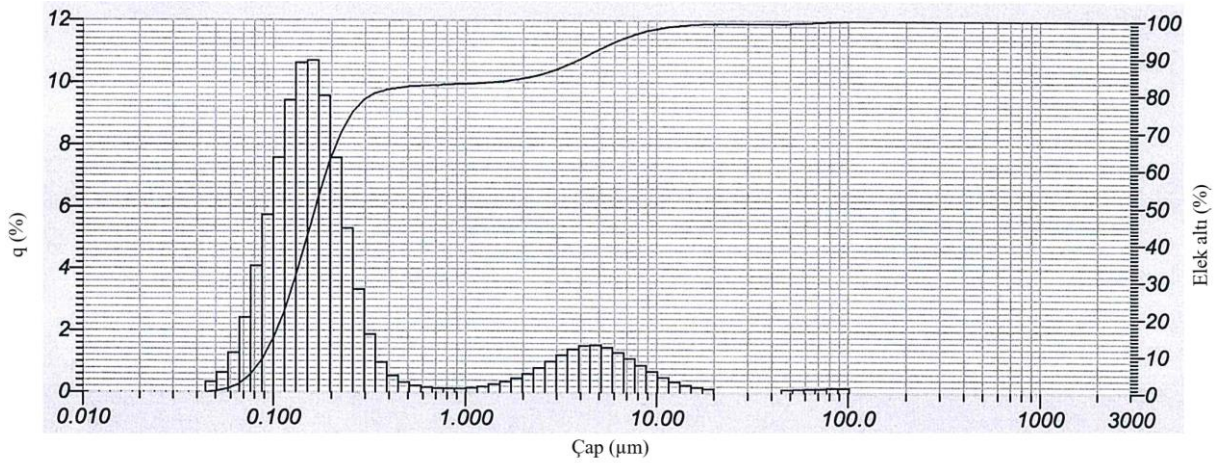
Şekil 4.1: Bakır ve HCl derişim değışimi grafiği, deney: 1.1.

Nötralizasyon reaksiyonu 90°C 'de gerçekleştirilen 1.1 numaralı deney ürünü bakır oksiklorüre parçacık boyu analizi yapılmıştır. Tanelerin %10'u $4,50\ \mu\text{m}$, %90'ı $16,57\ \mu\text{m}$ 'nin altındadır.



Şekil 4.2: Tane boyu dağılım grafiği - deney 1.1

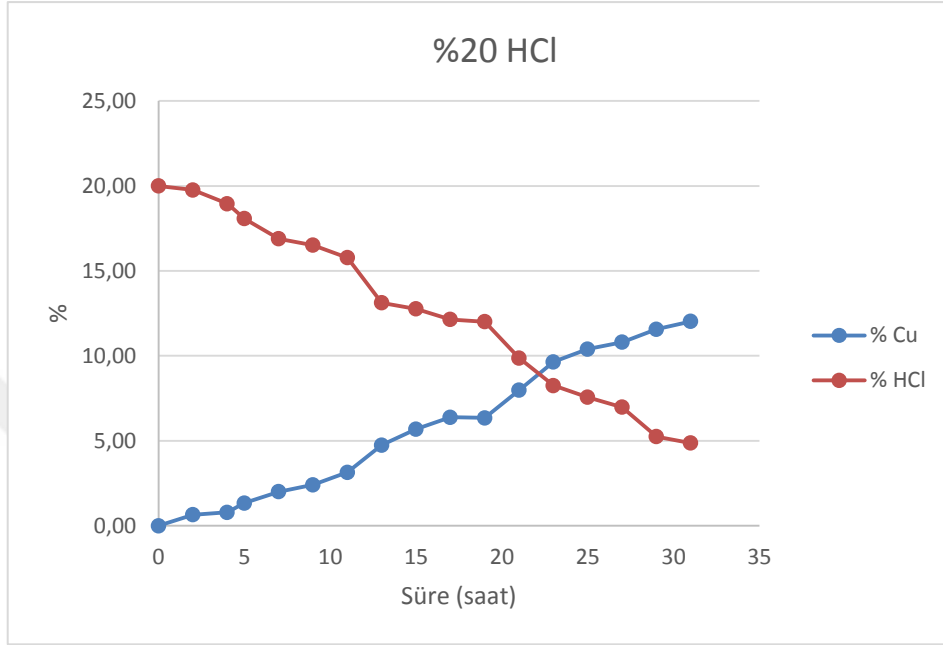
Nötralizasyon reaksiyonu 25°C 'de gerçekleştirilen 1.2 numaralı deney ürünü bakır oksiklorürün tanecik dağılım analizine göre; tanelerinin %10'u $0,09\ \mu\text{m}$, %90'ı $4,13\ \mu\text{m}$ 'nin altındadır.



Şekil 4.3: Tane boyu dağılım grafiği – deney 1.2

%20'lik HCl çözeltisi kullanılarak başlanılan 1.3 ve 1.4 numaralı deneyler 30. saatte bakırın tümü bitmeden sonlandırılmıştır. Reaksiyon ortamında, diğer deneylerde olduğu gibi bakır(I) klorür tuzu oluşumu gözlemlenmiştir. 1.3 ve 1.4 numaralı deneylerin oksidasyon reaksiyonları benzer ilerlemiştir. Elde edilen CuCl_2 çözeltisine bakır analizi yapılarak

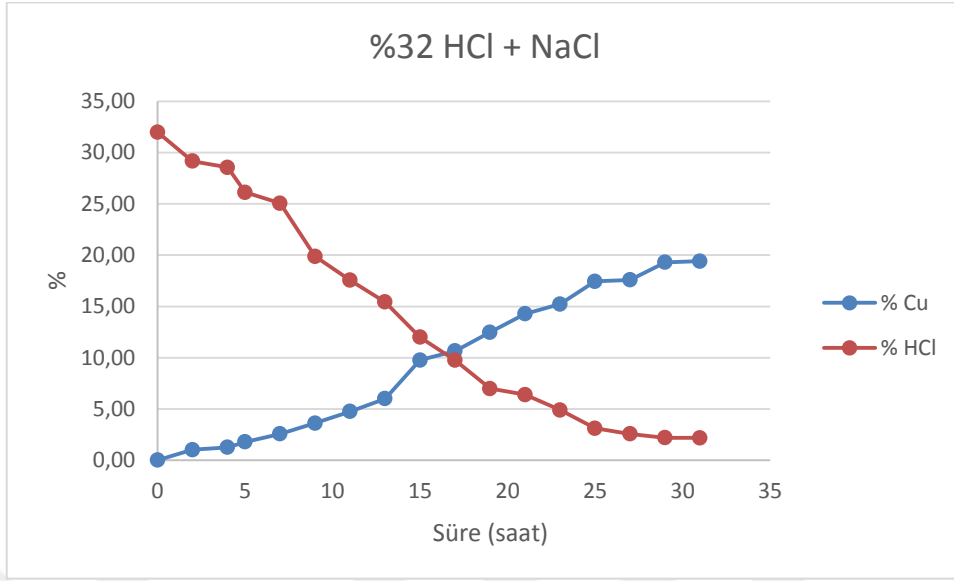
eklenmesi gereken sodyum hidroksit miktarı hesaplanmıştır. Nötrleştirme reaksiyonları %20'lik sodyum hidroksit kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen ürünler vakum altında nuçede süzölmüş ve nuçe üzerinde saf su ile 2 kez yıkanmıştır.



Şekil 4.4: Bakır ve HCl derişim grafiği, deney 1.3.

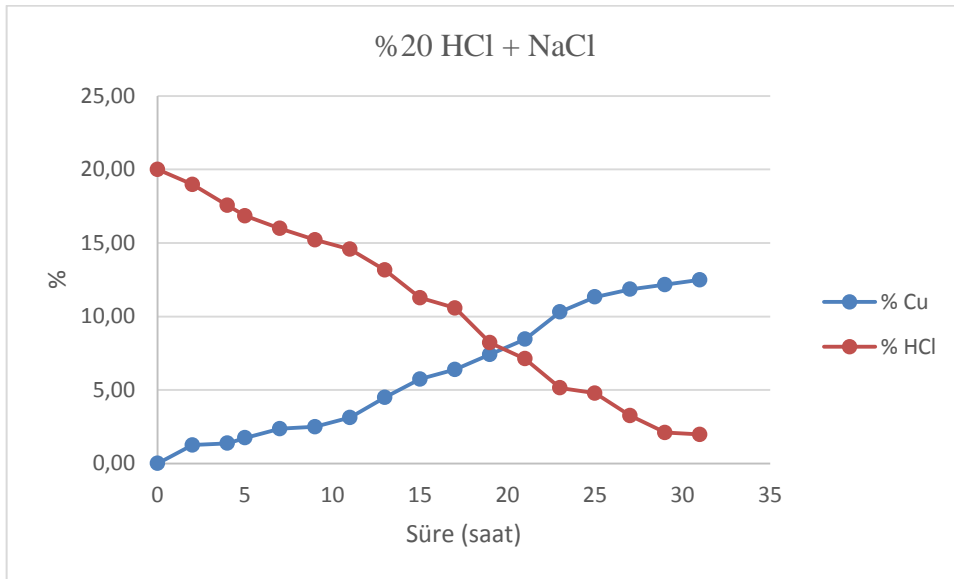
Reaksiyon hızına etkisini görmek için HCl çözeltisi ile birlikte NaCl çözeltisi kullanılarak 90°C'de deney yapılmıştır. Bu deneyler %32'lik ve %20'lik HCl ortamında gerçekleştirilmiştir. %32'lik HCl ile başlanan deneyde bakır daha kısa sürede tükenmiştir. Reaksiyonlar 30. saatte sonlandırılmıştır.

Elde edilen CuCl₂-NaCl ve su karışımları çözünmemiş sodyum klorürü uzaklaştırmak için önce vakum altında nuçede süzölmüştür. Ardından bakır ve asit analizi yapılarak kullanılması gereken sodyum hidroksit hesaplanmıştır. 90°C ve 25°C'de nötralizasyon reaksiyonları %20'lik NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5: Bakır ve HCl derişim grafiği, deney 1.5.

Elde edilen bakır oksiklorür süspansiyonları vakum altında nuçede süzölmüştür. Oksidasyon deneyinden çözeltide kalan ve nötralizasyon reaksiyonu ile oluşun sodyum klorürü uzaklaştırmak için bakır oksiklorür keki nuçe üzerinde 2 kez saf su ile yıkanmıştır. Süzölen kek etüvde 60°C’de kurutulmuştur.



Şekil 4.6: Bakır ve HCl derişim grafiği, deney 1.6.

Tablo 4.1: Sentezlenen ürünlerin analiz sonuçları.

Deney No	% Bakır	% Klorür
1.1	58,2	15,8
1.2	58,3	16
1.3	54,7	13,6
1.4	55,1	14,2
1.5	58,2	15,6
1.6	55,2	14,0

4.2. BAKIR SÜLFAT KULLANILARAK YAPILAN DENEYLER

Deneylerde; bakır sülfat pentahidrat % 5 nemli olduğu için 130 gram kullanılmıştır (yaklaşık 0,5 mol). 15 gram sodyum klorür, 30 grama eşdeğer katı sodyum hidroksit ve 50 ml saf su kullanılmıştır. Bakır sülfatın sudaki çözünürlüğü yüksek olduğu için öncelikle reaksiyonlar sadece reaksiyon ortamını rahat karıştırabilecek kadar su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak 50 ml su kullanılarak yapılan 90°C'deki deneyde sodyum hidroksit eklenmeye başlandığında reaktör dibine katılar çökmüş ve daha sonra karıştırılamamıştır. Bu nedenle reaksiyonlar 100 ml su ve katı NaOH yerine %20'lik NaOH çözeltisi kullanılarak yürütülmüştür.

2.1 numaralı deneyde; bakır sülfat pentahidrat, saf su ve sodyum klorür, geri soğutucu takılmış bir balona koyularak, yağ banyosunda 90°C'ye ısıtılmıştır. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılarak üzerine damlatma hunisi ile damla damla sodyum hidroksit çözeltisi eklenmiştir. Sodyum hidroksit beslemesi 10 dakikada yapılmıştır. İlk aşamada mavi renkli olan karışım, karıştırmaya devam edildikçe yeşilimtırak bir renk almıştır. 90 dakika sonunda süspansiyondaki katılar vakum altında nuçede süzülerek yıkanmıştır. Etüvde 60°C'de kurutulmuştur.

2.2 numaralı deneyde; aynı deney düzeneği kurularak reaksiyona başlanmıştır. Sodyum hidroksit beslemesi 10 dakikada yapılmış, besleme tamamlandıktan sonra 20 dakika daha karıştırılarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Ancak süspansiyon rengi maviye yakın olarak kalmıştır. Elde edilen süspansiyondan katı süzülerek ve yıkanarak ayrılmıştır. Etüvde 60°C’de kurutulmuştur.

2.3 numaralı deneyde; aynı deney düzeneği kullanılarak reaksiyon ortamı 60°C’ye ısıtılmıştır. Sıcaklık istenilen değere ulaştığında bakır sülfat ve sodyum klorür içeren balon içindeki çözeltiye damla damla sodyum hidroksit 10 dakikada eklenmiş ve karıştırmaya 80 dakika daha devam edilmiştir. Süspansiyon rengi 2.1 numaralı deneydeki gibi zamanla açılarak yeşilimtrak olmuştur. Katılar vakum altında süzülüş, sodyum sülfatı uzaklaştırmak için saf su ile yıkanmıştır. Tekrar süzülüp etüvde 60°C’de kurutulmuştur.

2.4 numaralı deneyde aynı düzenek kullanılmıştır. 60°C’de toplam 30 dakikada gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında elde edilen süspansiyon rengi maviye yakın yeşil olarak kalmıştır. Elde edilen süspansiyondan katı tanecikler vakum altında süzülüştür. Üzerinde kalan sodyum sülfatı uzaklaştırmak için yıkanıp tekrar süzülüşten sonra etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen tüm ürünlere bakır ve klorür analizi yapılmıştır. Renk olarak tümü bakır oksiklorür yeşiline benzer renkte olsa da, klorür değerli düşük bulunmuştur. Bakır oksiklorürün en yakın bakır ve klorür değerlerine deney 2.1’de ulaşılmıştır.

Tablo 4.2: Sentezlenen ürünlerin analiz sonuçları.

Deney No	% Bakır	% Klorür
2.1	55,5	13,6
2.2	54,2	4,1
2.3	56,2	11,5
2.4	49,3	3,7

4.3. KLOR GAZI KULLANILARAK YAPILAN DENEYLER

Klor gazı kullanılan deneyler; farklı sıcaklıklarda ve farklı tipte bakırlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Klor gazı ile yapılan deneyler diğer yöntemlere göre daha farklı ilerlemiştir. Su içindeki bakır tellere klor beslemesi yapıldıktan sonra klorlama durdurularak hava beslemesi yapılmıştır. İkisi aynı anda yapıldığında beslenen havanın fazlası klor gazını da sürüklediği için reaksiyon daha uzun sürmüştür. Bu nedenle sentez iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Bakırlar tükenene, tüm bakır, bakır(II) klorüre dönüşene kadar klorlama yapıldığında beslenen hava bakır oksiklorür oluşumuna tek başına yeterli olmamıştır. CuCl_2 çözeltisi bakır tel varlığında reaksiyona girerek bakır oksiklorür oluşturmaktadır. Bu durumlar göz önünde bulundurularak deneyler yapılmıştır.

Deneylerde 300 ml saf su ve 50 gram bakır içeren geri soğutucu takılmış cam balonlar veya cam reaktörler kullanılmıştır. Reaksiyona girmeyen klor gazını tutmak için saf su dolu başka iki cam balon gaz tutucu/gaz absorblayıcı olarak kullanılmıştır. Fazla klor geri soğutucu çıkışından 1. gaz tutucuya gönderilmiştir. Burada da tutulamayan gaz olma ihtimali dolayısıyla 2. gaz tutucu kullanılmıştır.

3.1 numaralı deney belirlenen sıcaklıklar aynı kalmak koşuluyla farklı sürelerde yapılmıştır. 50 gram bakır kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde gerekli klor miktarı teorik olarak 56 gram, oksijen sağlayıcı olarak kullanılacak gerekli hava da yaklaşık 32 gramdır. Deneylerde klorun tümünün reaksiyona girmeyeceği de göz önünde bulundurularak besleme yapılmıştır.

İlk denemede klorlama; 3 g/dakika klor beslenerek 40 dakika gerçekleştirilmiştir. Hava beslemesi de gerekenin iki katı olarak 2g/dakika debide toplam 60 dakika beslenmiştir. Sonuçlar göz önünde bulundurularak süreler ve debiler değiştirilerek 25°C 'de deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen ürün vakum altında süzülerek, etüvde 60°C 'de kurutulmuştur.

Tablo 4.3: 3.1 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri
3.1.1	40 dk – 3g/dk	60 dk – 2g/dk	39,3 gram	56,7	15,2

3.1.2	80 dk – 3g/dk	60 dk – 2g/dk	30,7 gram	57,4	15,5
3.1.3	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	26,5 gram	57,5	15,5
3.1.4	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2 g/dk	23,2 gram	58,1	15,7

3.2 numaralı deneylerde klorlama 25°C’de oksidasyon reaksiyonu 90°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda 3 deney yapılmıştır.

Tablo 4.4: 3.2 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri
3.2.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	25,7 gram	57,9	15,5
3.2.2	120 dk – 6g/dk	120 dk – 2g/dk	22,1 gram	58,1	15,5
3.2.3	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	20,5 gram	58,4	15,7

3.3 numaralı deneylerde klorlama 7°C’de yapılmıştır. Bu sıcaklıkta klorun çözünürlüğü daha yüksek olduğu için reaksiyona giren klor miktarı da artmıştır. Oksidasyon aşaması 25°C’de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.5: 3.3 numaralı deneyler.

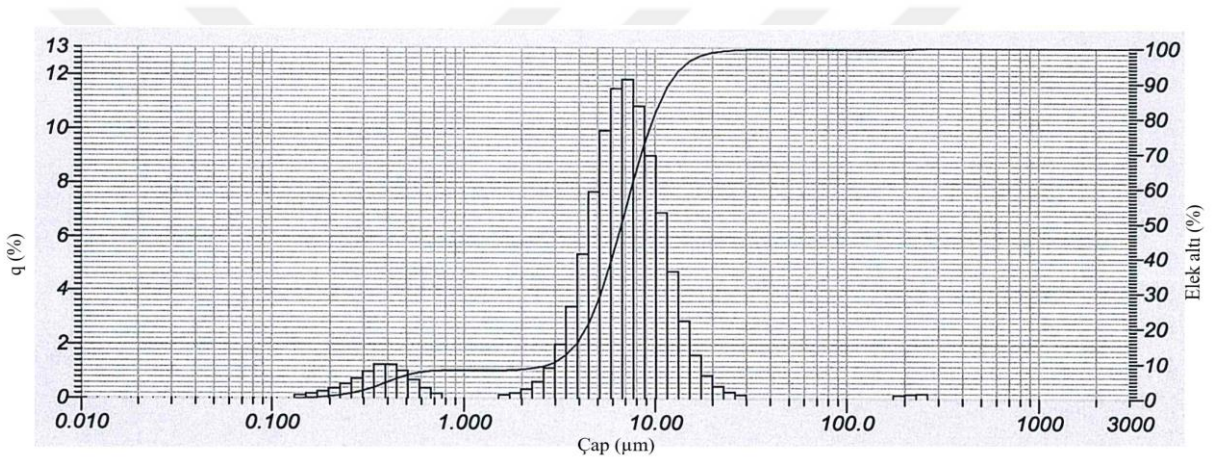
Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri
3.3.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	16,2 gram	58,4	15,8
3.3.2	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	13,5 gram	58,7	15,6

3.4 numaralı deneylerde klorlama 7°C, hava besleme 90°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda 2 deney yapılmıştır.

Tablo 4.6: 3.4 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri
3.4.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	14,2 gram	58,6	15,6
3.4.2	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	11,1 gram	58,6	15,9

3.4.2 numaralı deneyde sentezlenen bakır oksiklorürün tanecik boyutu dağılımı; %10'u 2,87 μ m, %90'ı 12,02 μ m altında bulunmuştur.

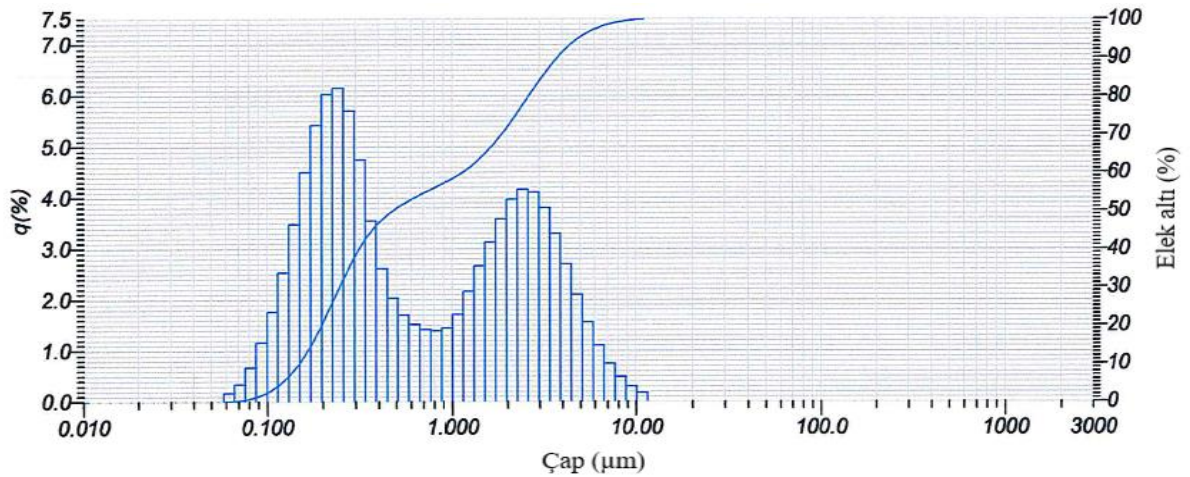
**Şekil 4.7:** 3.4.2 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.

3.5 numaralı deneyler 0,3-0,8 mm çaplarında kırık bakır kullanılarak yapılmıştır. Klorlama sıcaklığı 7°C, oksidasyon sıcaklığı 25°C'dir. Aynı koşullarda birden fazla deney yapılmıştır. Bu deneylerde hem besleme süreleri hem de reaktör tipleri denenmiştir.

Tablo 4.7: 3.5 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri	Reaktör tipi
3.5.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	13,7 gram	56,5	15,3	Balon
3.5.2	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	10,8 gram	57,8	15,6	Balon

3.5.3	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	10,2 gram	57,9	15,3	Balon
3.5.4	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2 g/dk	11,3 gram	58,1	15,7	Kolon
3.5.5	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	8,9 gram	58,8	15,8	Kolon
3.5.6	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2 g/dk	9,6 gram	58,8	15,7	Kolon



Şekil 4.8: 3.5.5 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.

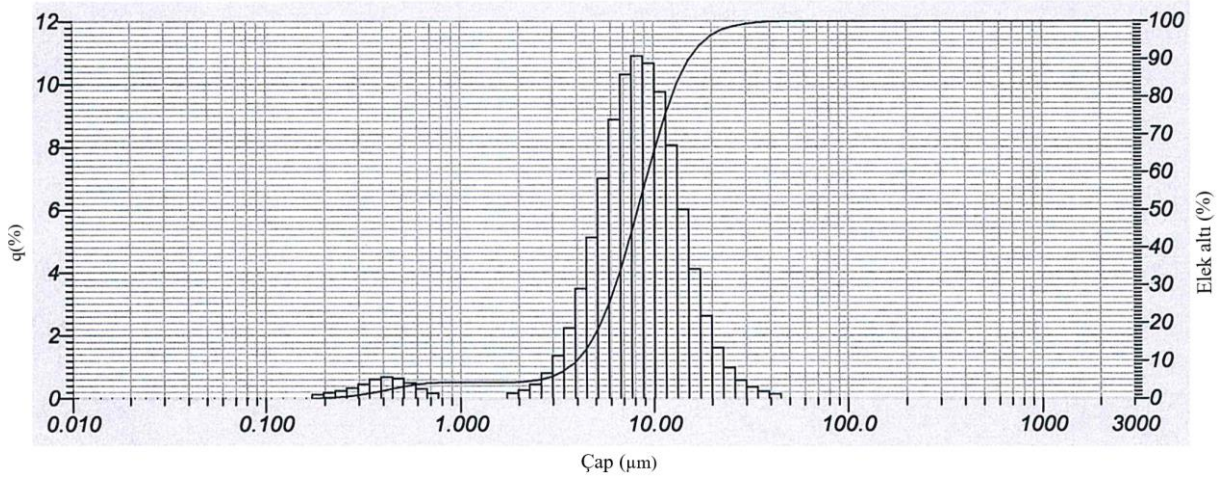
3.5.5 numaralı deneyde sentezlenen bakır oksiklorürün tanecik boyutu dağılımı; %10'u 0,15 µm, %90'ı 3,78 µm altında bulunmuştur.

3.6 numaralı deneyler grubu 0,3-0,8 mm çapında kırık bakırlar kullanılarak yapılmıştır. Klorlama 7°C'de, oksidasyon reaksiyonu 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Balonda gerçekleştirilen reaksiyonlarda manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Tablo 4.8: 3.6 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri	Reaktör tipi
3.6.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	12,2 gram	58,2	15,4	Balon
3.6.2	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	9,5 gram	58,8	15,8	Balon

3.6.3	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	9,8 gram	57,9	15,4	Balon
3.6.4	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2 g/dk	10,4 gram	58,5	15,6	Kolon
3.6.5	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	7,3 gram	58,9	15,8	Kolon
3.6.6	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2 g/dk	7,9 gram	58,8	15,8	Kolon



Şekil 4.9: 3.6.5 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.

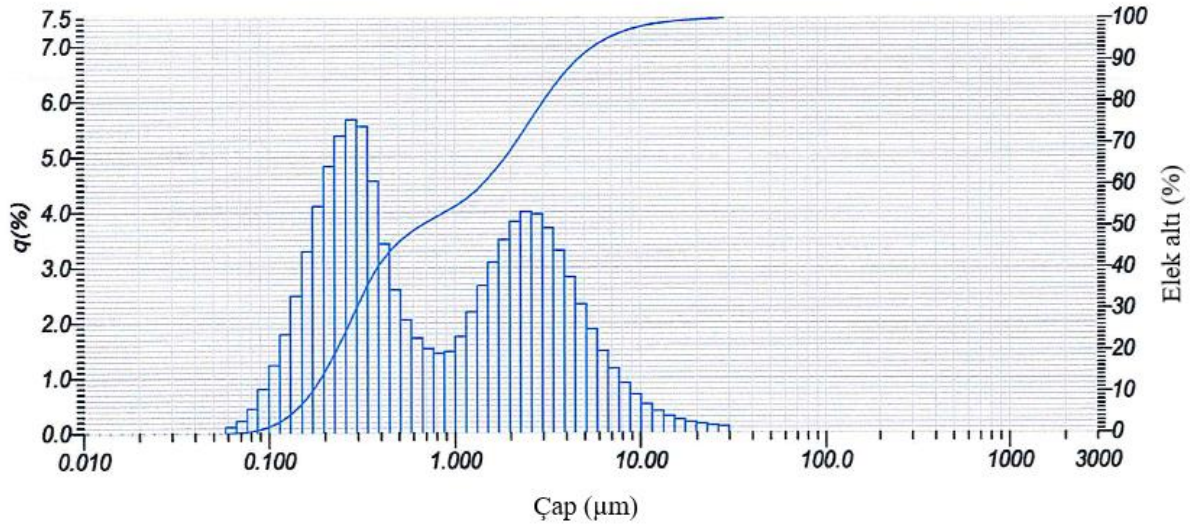
3.6.5 numaralı deneyde sentezlenen bakır oksiklorürün tanecik boyutu dağılımı; %10'u 3,99 µm, %90'ı 15,45 µm altında bulunmuştur.

3.7 numaralı deneyler grubunda klorlama 7°C'de, oksidasyon reaksiyonu 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Çapları daha kalın; 2 mm olan kırık bakırlar kullanılarak balonda yapılan deneylerde manyetik balık karıştırmada yetersiz kalmıştır.

Tablo 4.9: 3.7 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri	Reaktör tipi
3.7.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	16,7 gram	58,4	15,5	Balon
3.7.2	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	15,9 gram	58,8	15,6	Balon

3.7.3	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	15,7 gram	57,9	15,5	Balon
3.7.4	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2 g/dk	11,8 gram	58,6	15,8	Kolon
3.7.5	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	8,8 gram	58,8	15,8	Kolon
3.7.6	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2 g/dk	9,1 gram	58,5	15,7	Kolon



Şekil 4.10: 3.7.5 numaralı deney ürününün tanecik boyutu dağılımı.

3.7.5 numaralı deneyde sentezlenen bakır oksiklorürün tanecik boyutu dağılımı; %10'u 0,17 μm , %90'ı 4,60 μm altında bulunmuştur.

3.8 numaralı deneyler grubu 7°C'de klorlama, 90°C'de oksidasyon yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.10: 3.8 numaralı deneyler.

Deney No.	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri	Reaktör tipi
3.8.1	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2g/dk	16,0 gram	58,3	15,4	Balon
3.8.2	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	15,3 gram	58,0	15,1	Balon

3.8.3	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2g/dk	15,3 gram	58,2	15,7	Balon
3.8.4	120 dk – 3g/dk	120 dk – 2 g/dk	10,4 gram	58,4	15,6	Kolon
3.8.5	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	7,9 gram	58,6	15,6	Kolon
3.8.6	120 dk – 3g/dk	240 dk – 2 g/dk	8,0 gram	58,9	15,9	Kolon

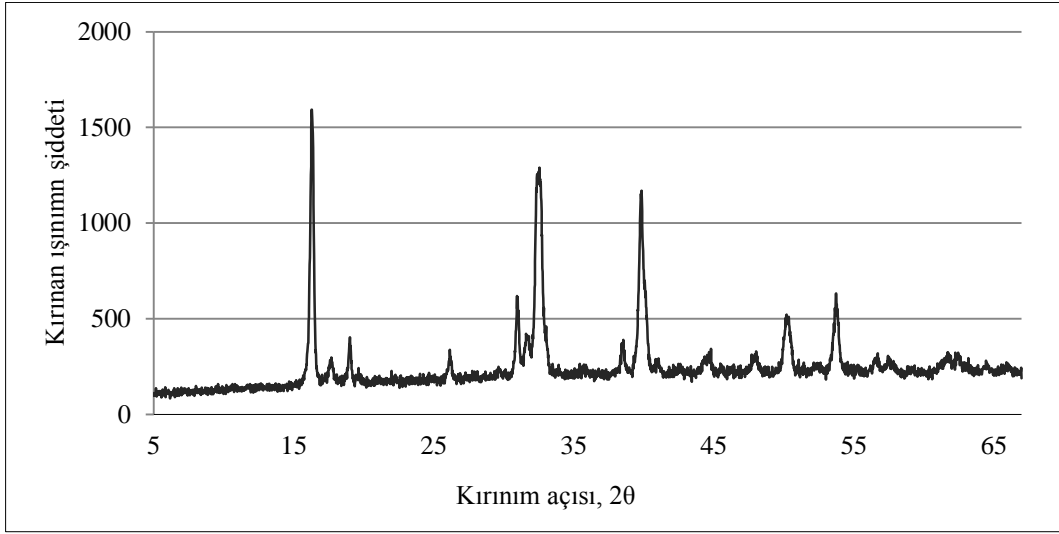
Deneylelerden kalan ana çözeltiler en fazla % 4,53 en az %1,17 bakır içermektedir. En verimli koşullar göz önünde bulundurularak ana çözelti ile deneyler kolon tipi reaktörde 0,3 - 0,8 mm çapındaki bakırlar ile yapılmıştır.

Tablo 4.11: Ana çözelti kullanılarak yapılan deneyler.

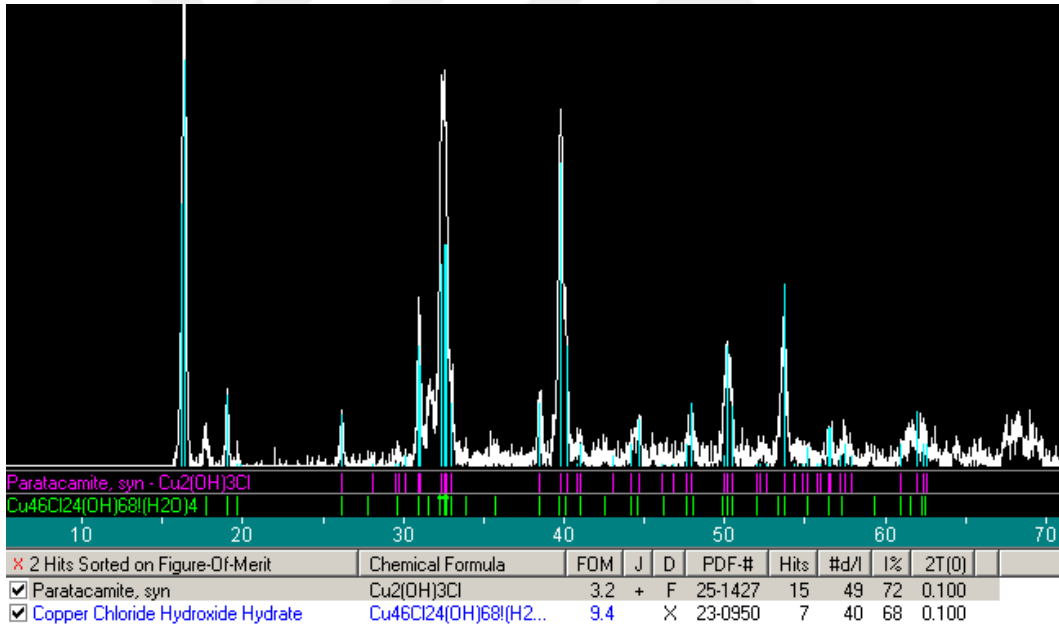
Deney No.	Ana çözelti % bakır	Klor besleme debisi ve süresi	Hava besleme süresi ve debisi	Reaksiyona girmeden kalan bakır	Ürün bakır değeri	Ürün klorür değeri
A.1	4,53	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4 g/dk	5,1 gram	58,7	15,8
A.2	2,63	120 dk – 3g/dk	120 dk – 4g/dk	5,9 gram	58,7	15,7
A.3	1,17	120 dk – 3g/dk	240 dk – 4 g/dk	6,5 gram	58,5	15,7

4.4. XRD ANALİZLERİ

Karşılaştırma ve fikir edinme amacıyla İspanya'daki üreticilerden temin edilen teknik bakır oksiklorüre XRD analizi yaptırılmıştır. Bu ithal ürün XRD analiz sonucuna göre; bakır klorür hidroksit hidrat ve paratakamit içermektedir.

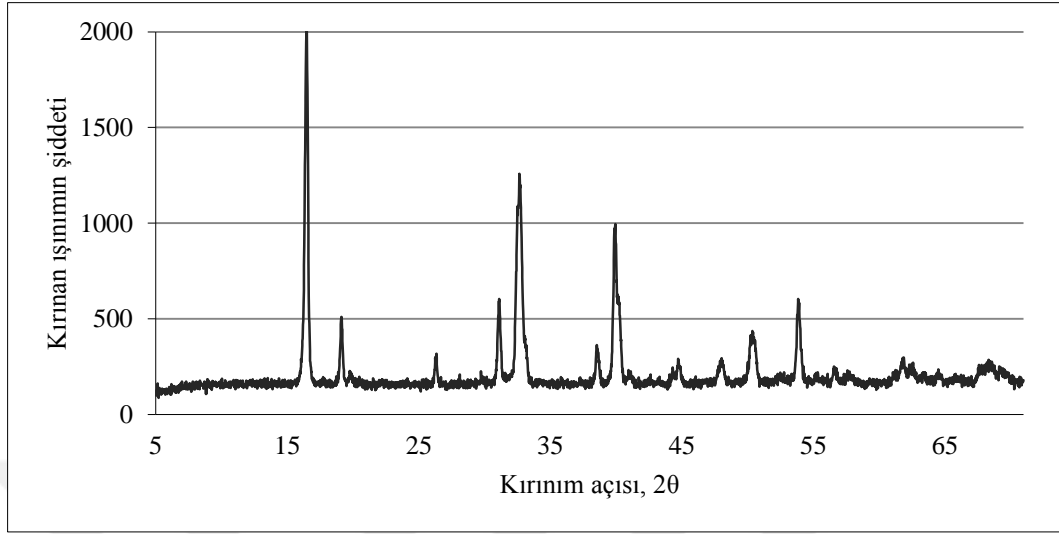


Şekil 4.11: Teknik bakır oksiklorür XRD analizi.



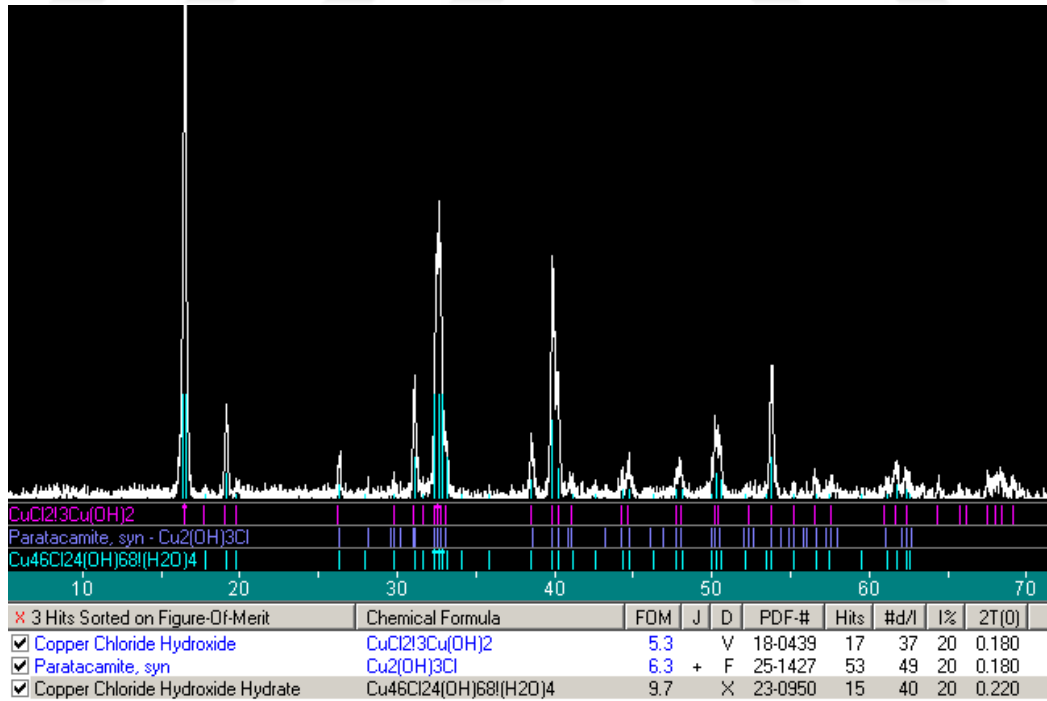
Şekil 4.12: Teknik bakır oksiklorürün XRD analizinde görülen yapılar.

4.4.1. Hidroklorik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler



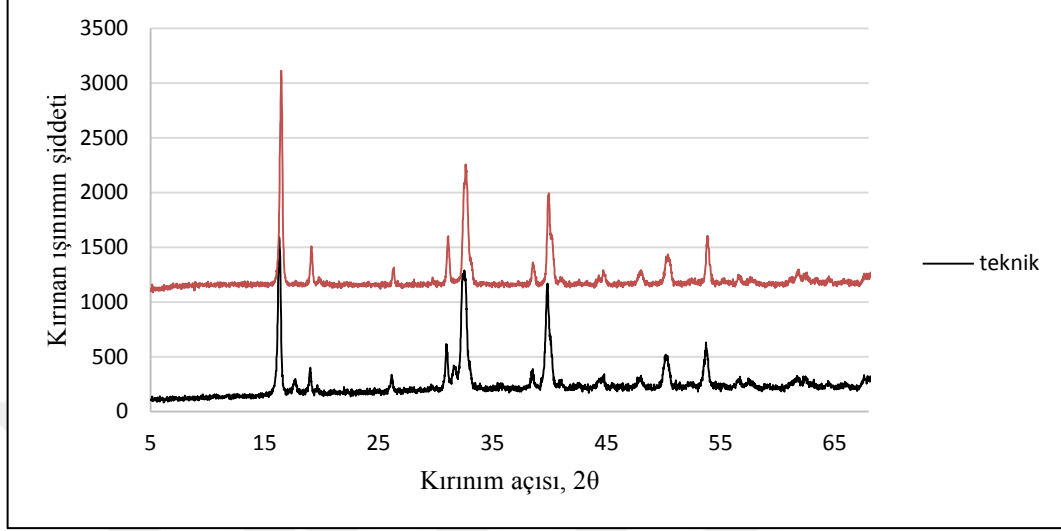
Şekil 4.13: Deney 1.1 ürünü bakır oksiklorürün XRD analizi.

Ürün analiz sonuçlarına göre; bakır klorür hidroksit, paratakamit ve bakır klorür hidroksit hidrat içermektedir. Analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde teknik bakır oksiklorürle benzerdir.

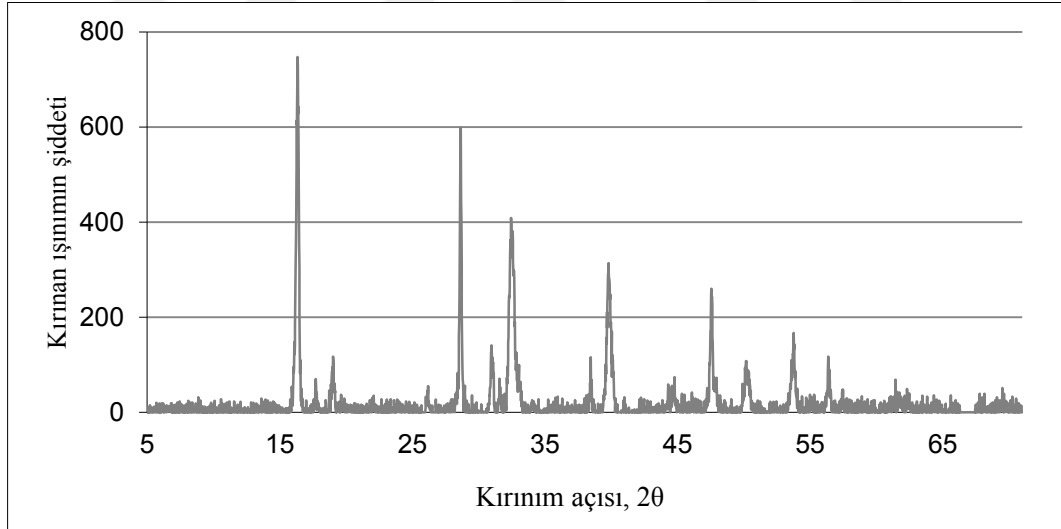


Şekil 4.14: Deney 1.1 XRD analizinde görülen yapılar.

Hidroklorik asit kullanılarak 1.1 numaralı deneyde sentezlenen bakır oksiklorürün XRD analiz sonucu teknik bakır oksiklorür sonucu ile grafik üzerinde karşılaştırılmıştır.

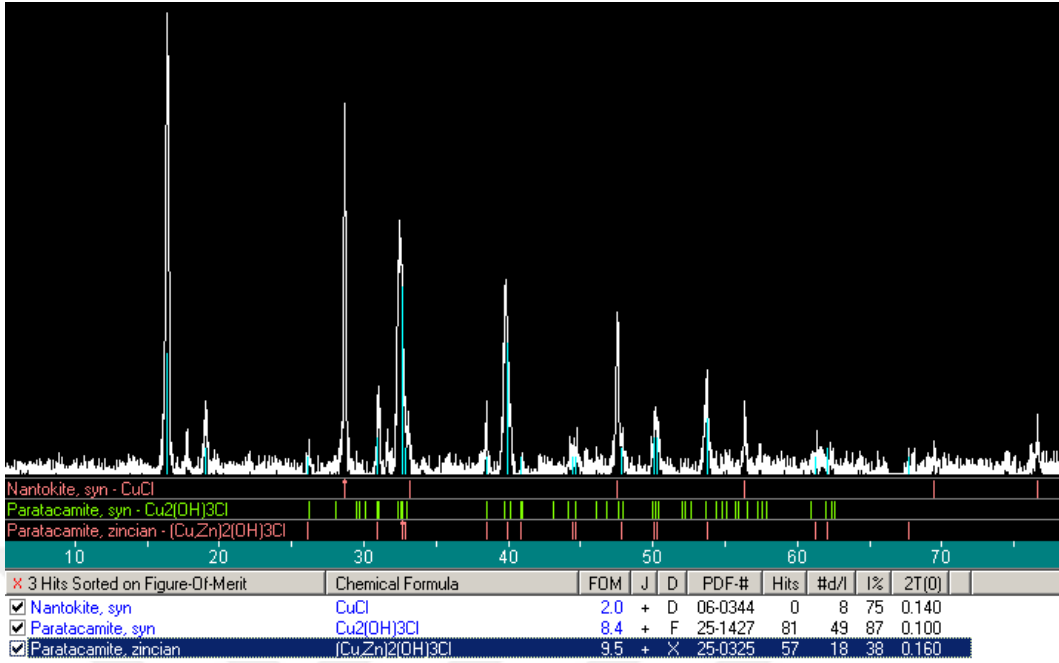


Şekil 4.15: Teknik ve 1.1 numaralı deney ürünü bakır oksiklorürlerin karşılaştırılması.

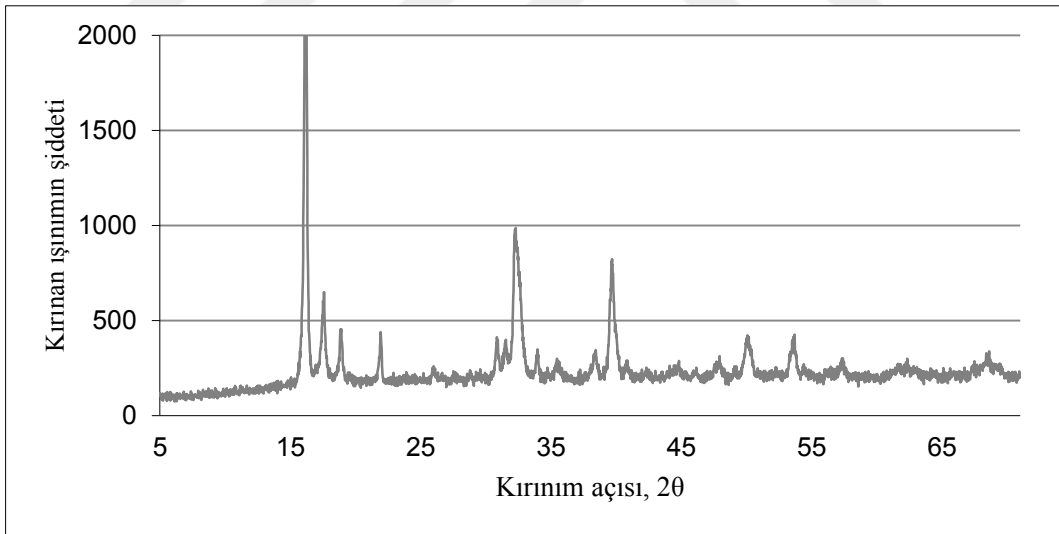


Şekil 4.16: Deney 1.3 ürünü bakır oksiklorürün XRD analizi.

%20'lik HCl ile yapılan ve 30. saatte sonlandırılan 1.3 numaralı deney analizinde bakır(I) klorür ve paratakamit olduğu analiz ile görülmüştür.

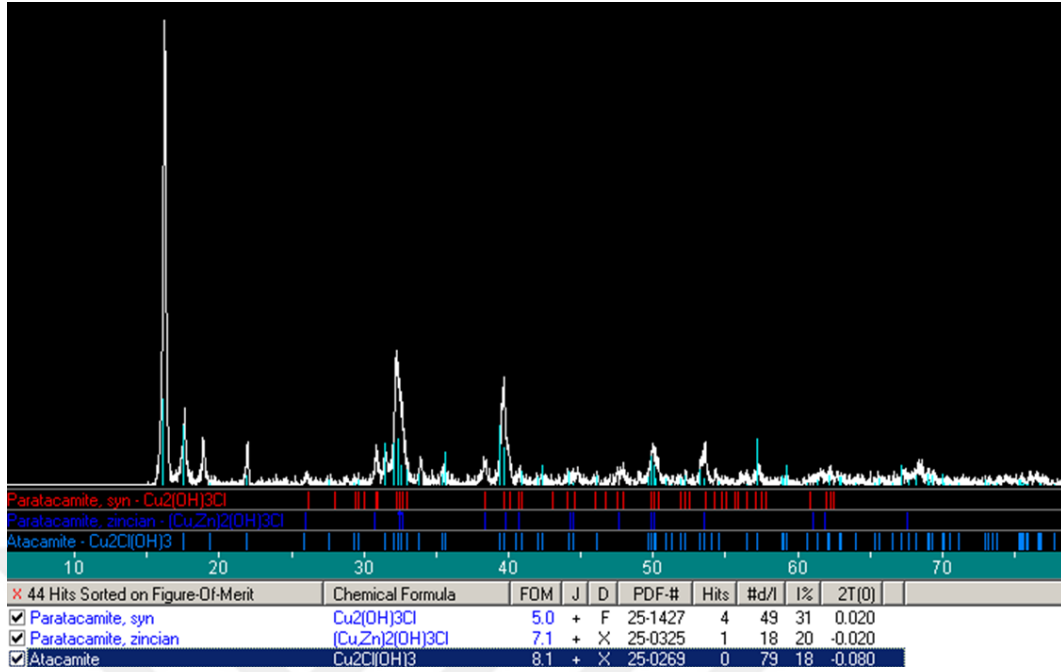


Şekil 4.17: Deney 1.3 ürününün XRD analizinde görünen yapılar.



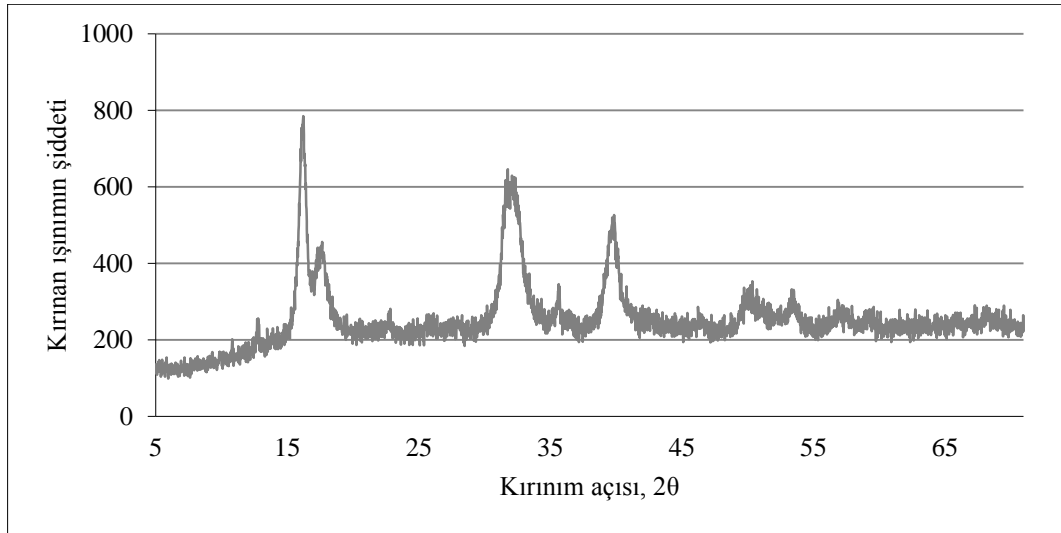
Şekil 4.18: 1.5 numaralı deney ürününün XRD analizi.

1.5 numaralı deney ürünü bakır oksiklorürün XRD analizinde paratakamit ve atakamit yapıları tespit edilmiştir.



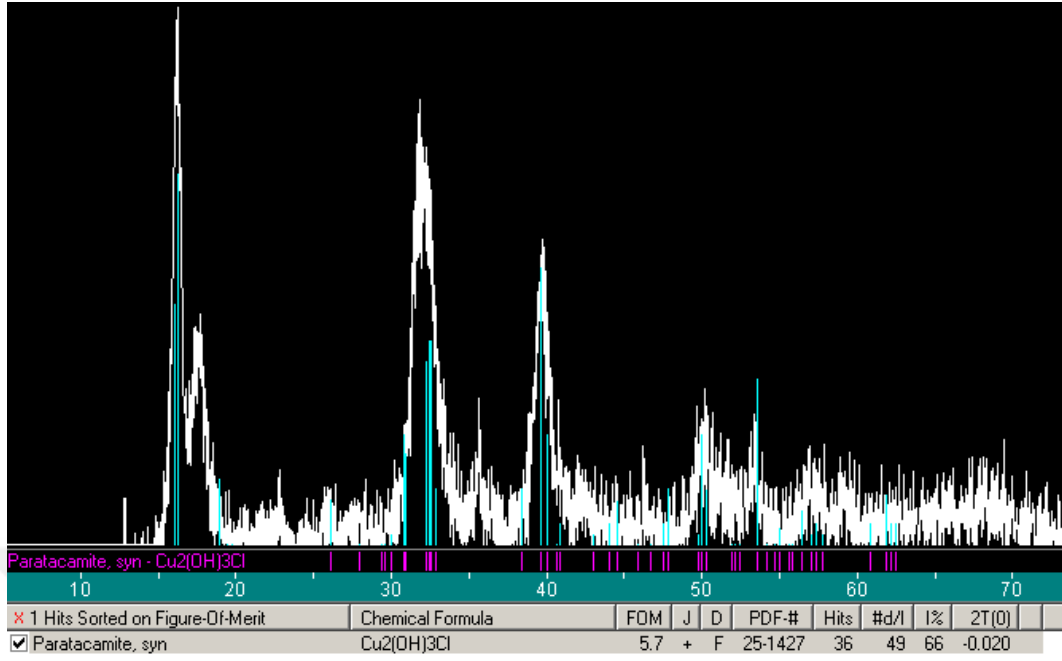
Şekil 4.19: Deney 1.5 XRD analizinde görünen yapılar.

4.4.2. Bakır Sülfat Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler

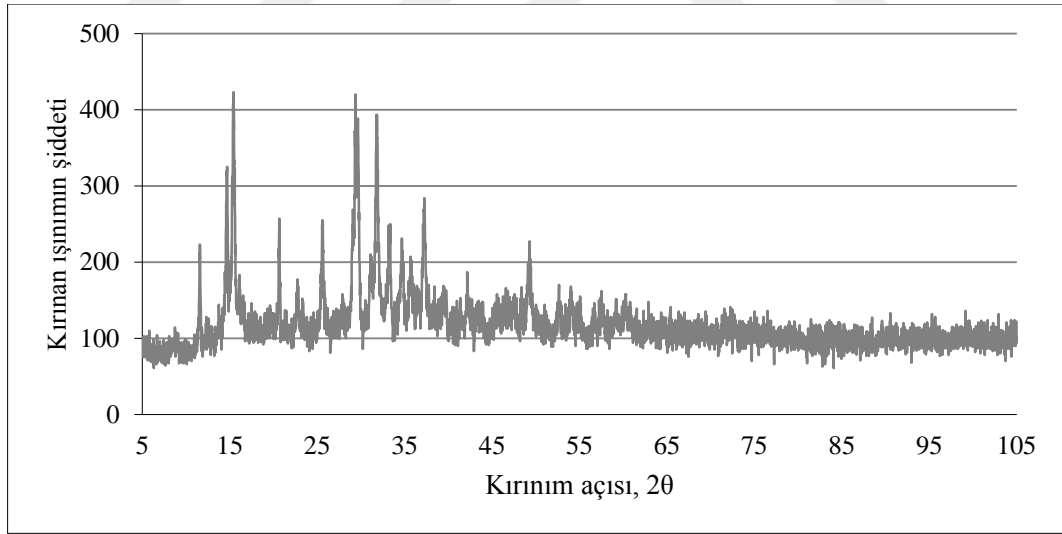


Şekil 4.20: Deney 2.1 ürününün XRD analizi.

Bakır sülfat kullanılarak gerçekleştirilen 2.1 numaralı deneyde elde edilen ürünün XRD kristal yapısı düzgün görünmese de analizde paratacamite benzer olduğu bulunmuştur.

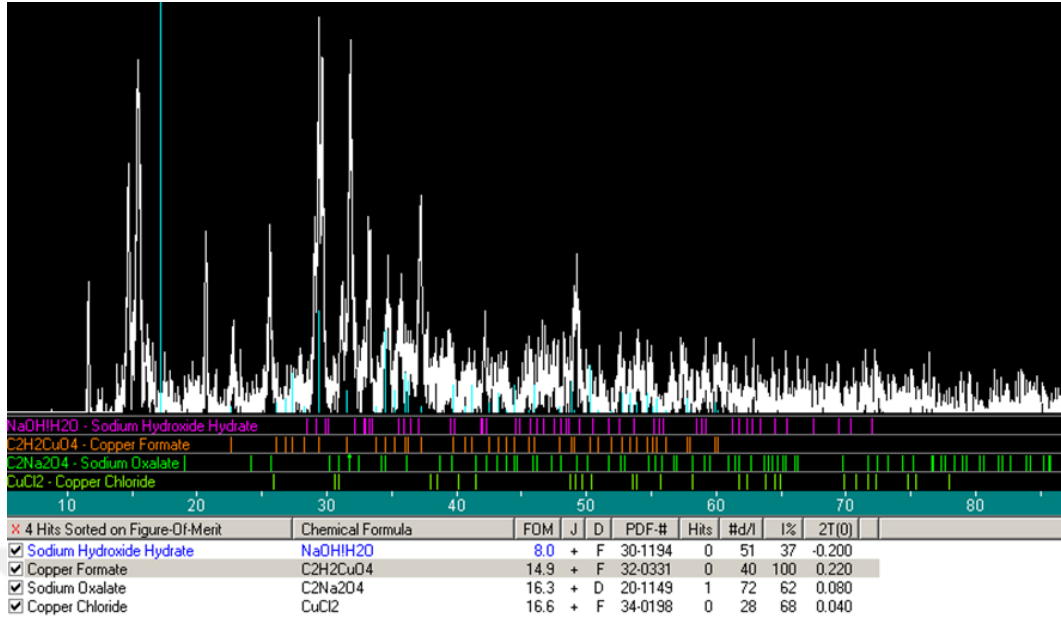


Şekil 4.21: Deneş 2.1 XRD analizinde görünen yapı.



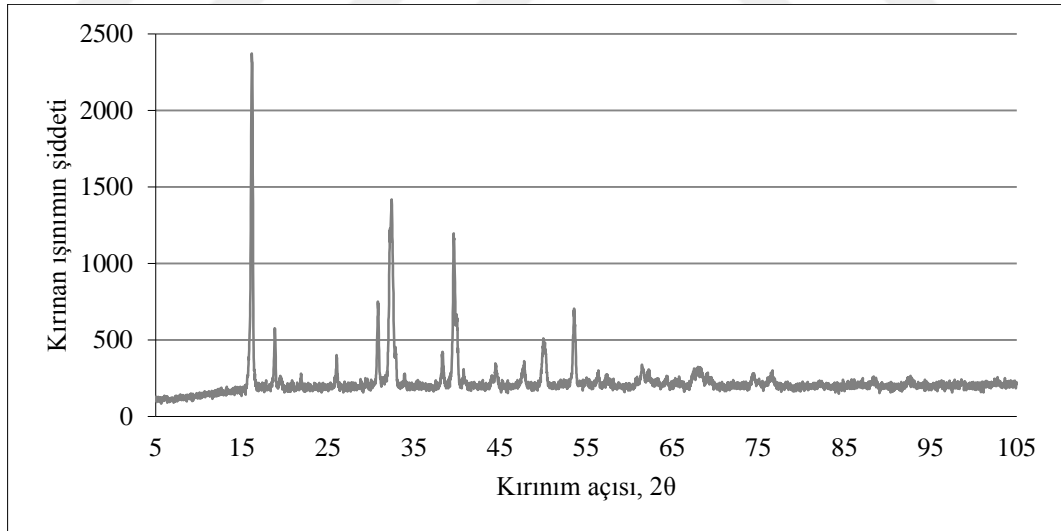
Şekil 4.22: 2.4 numaralı deneş ürününün XRD analizi.

Yapılan 2.4 numaralı bakır sülfatlı deneş sonucu elde edilen üründe istenilen bakır ve klorür değerlerine ulaşılammıştı. XRD analizi ile de bakır oksiklorür oluşmadığı görülmektedir. Analiz sonucunda göre; sodyum hidroksit hidrat, sodyum oksalat, bakır klorür ve bakır format yapıları oluştuğı belirlenmiştir.



Şekil 4.23: Deney 2.4'ün XRD analizinde görünen yapılar.

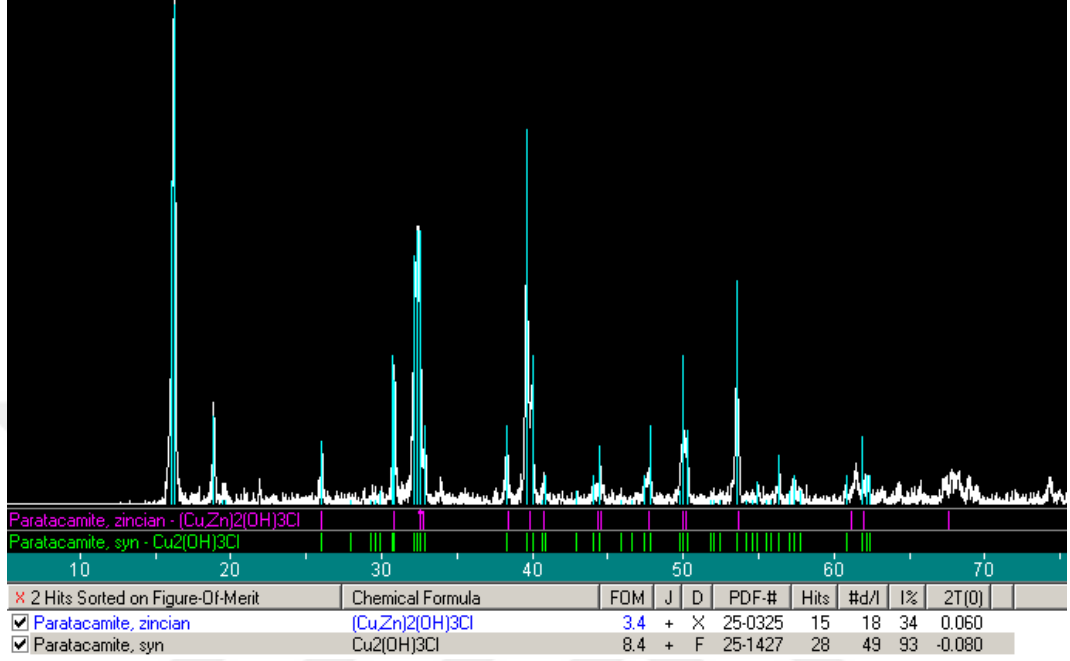
4.4.3. Klor Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler



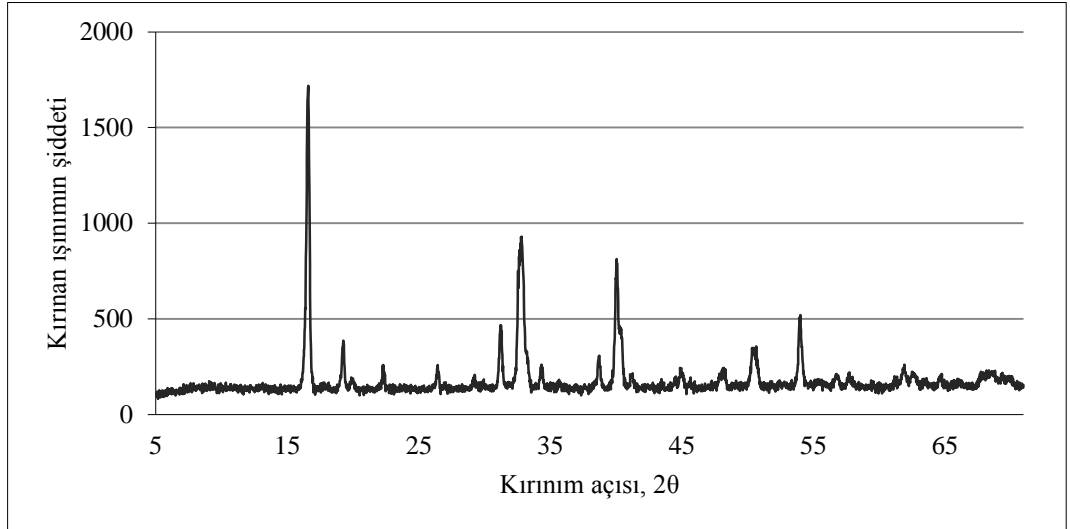
Şekil 4.24: 3.14 numaralı deney ürününün analizi.

3.1 numaralı deneyler grubunda klorlama ve oksidasyon reaksiyonları 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Klor beslemesi 3g/dk debiyle 40 dakika, hava beslemesi 2g/dk debiyle 60

dakika yapılan 3.1.4 numaralı deneyde elde edilen ürünün XRD analiz sonucudur. XRD ile paratacamit yapıları olduğu belirlenmiştir.

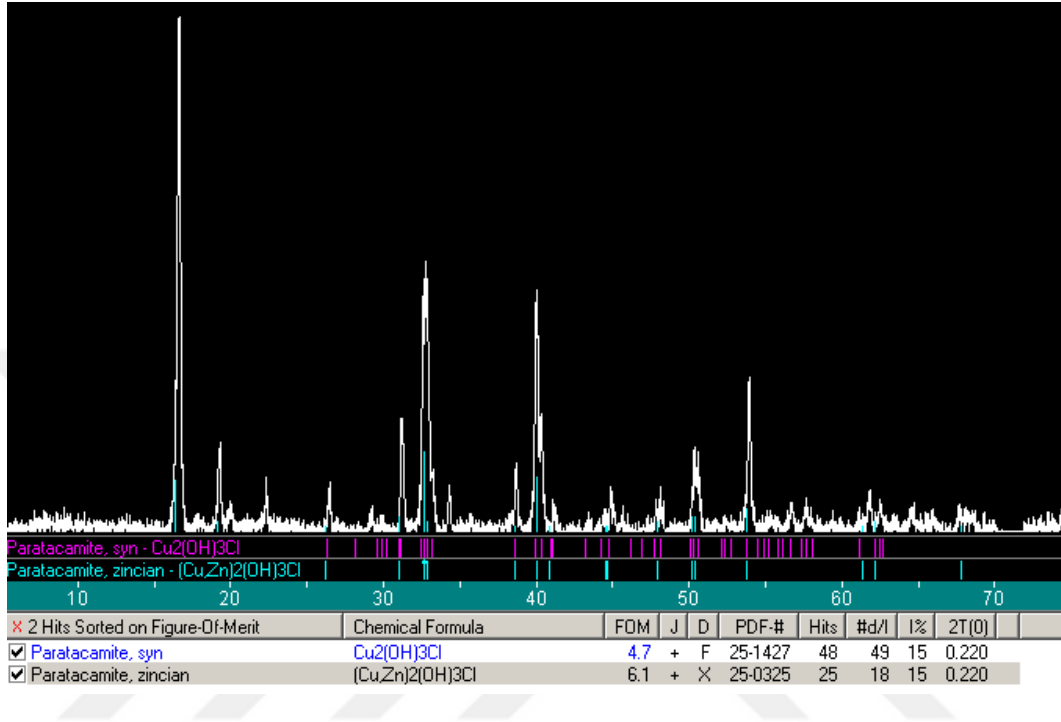


Şekil 4.25: Deneysel 3.1.4'ün XRD analizinde görülen yapılar.

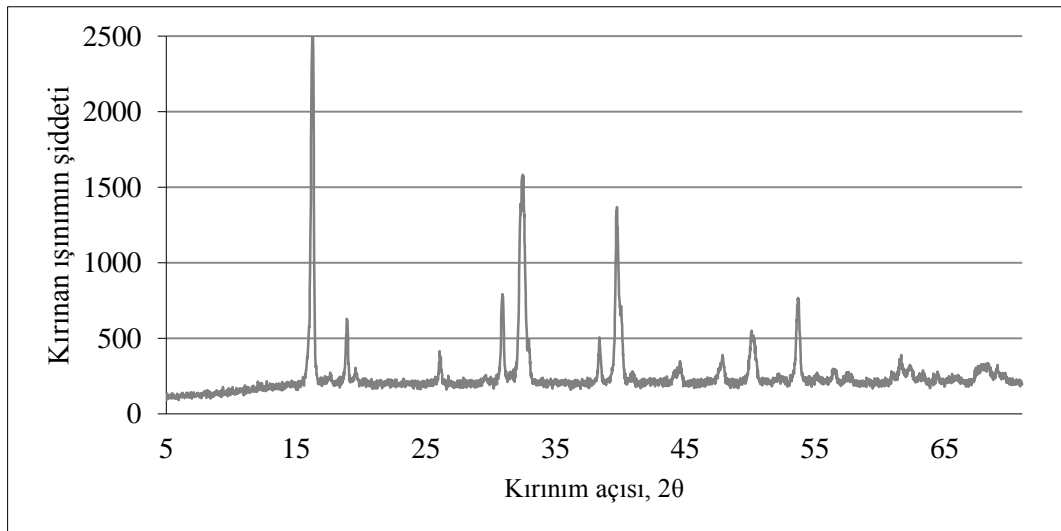


Şekil 4.26: 3.4.2 numaralı deney ürünü XRD analizi.

3.4 numaralı deneylerde klorlama 7°C’de, oksidasyon 90°C’de gerçekleştirilmiştir. XRD analizi 3.4.2 numaralı deneyde, 120 dakika 3 g/dk debi ile klor ve 240 dakika 2g/dk debide hava beslemesi yapılarak sentezlenen bakır oksiklorürdür.

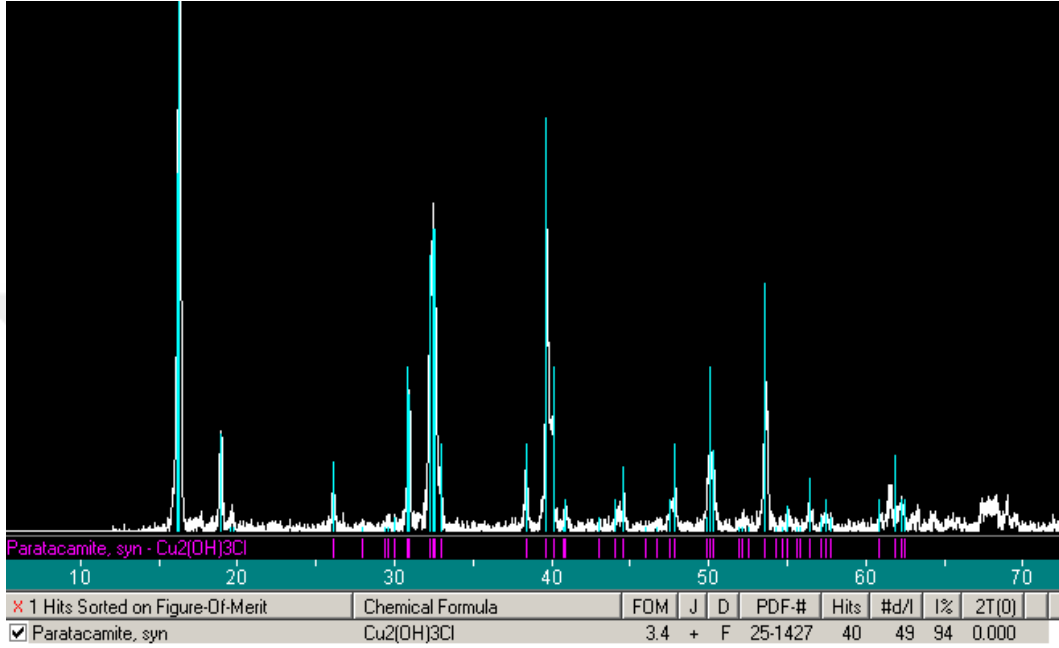


Şekil 4.27: 3.4.2 numaralı deneyin XRD analizinde görünen yapılar.

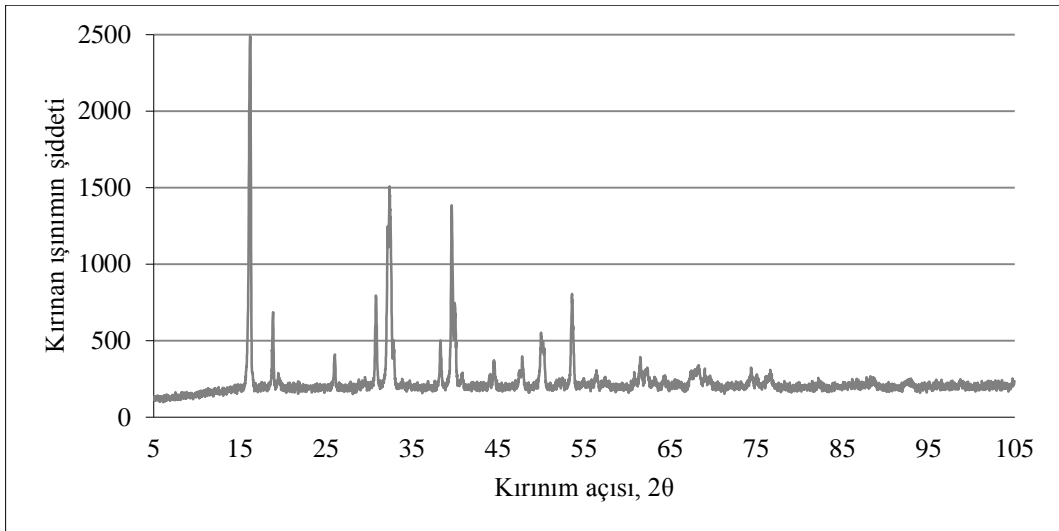


Şekil 4.28: Deney 3.5.5 ürününün XRD analizi.

3.5 numaralı deneylerde klorlama 7°C’de, oksidasyon 25°C’de kırık bakır kullanılarak kolon tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. XRD analizi yapılan ürün 3.5.5 numaralı deneyde; 120 dakika 3 g/dk debi ile klor ve 120 dakika 4g/dk debide hava beslemesi yapılarak sentezlenen bakır oksiklorürdür.

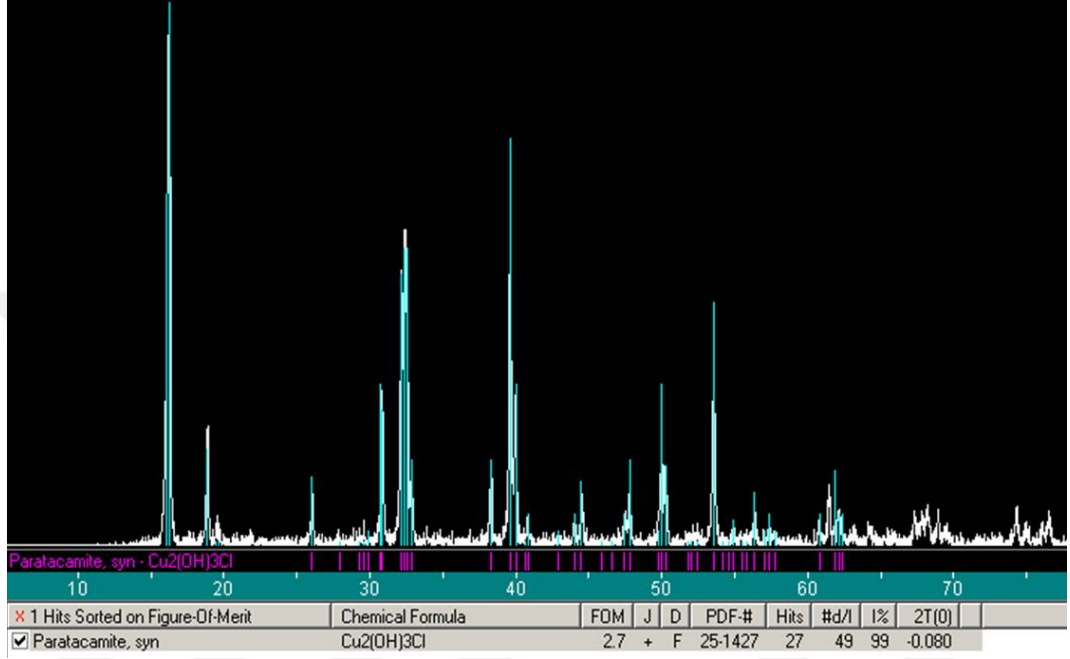


Şekil 4.29: Deney 3.5.5 XRD analizinde görünen yapı.

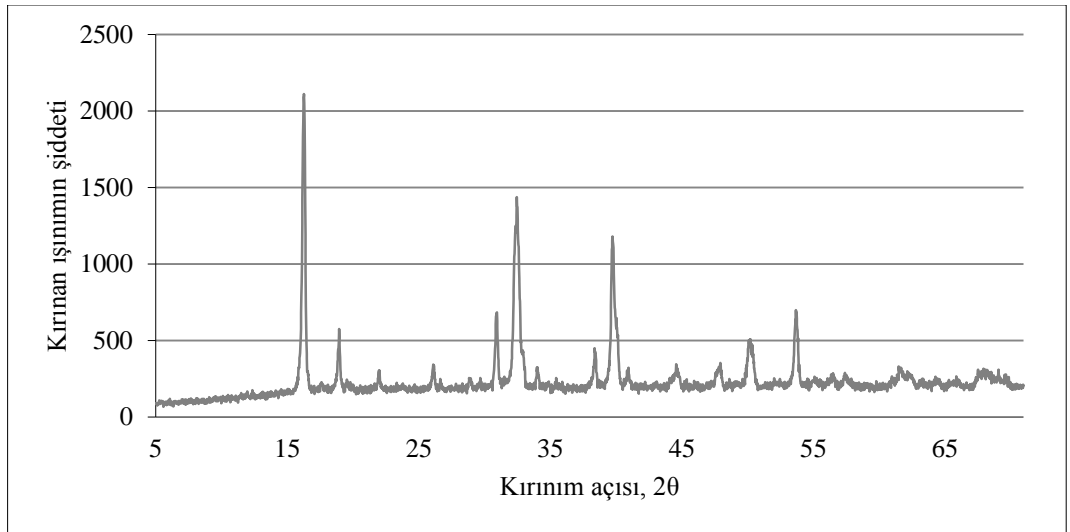


Şekil 4.30: Deney 3.6.5 ürününün XRD analizi.

3.6 numaralı deneylerde klorlama 7°C’de, oksidasyon 90°C’de kırpık bakır kullanılarak kolon tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. XRD analizi yapılan ürün 3.6.5 numaralı deneyde; 120 dakika 3 g/dk debi ile klor ve 120 dakika 4g/dk debide hava beslemesi yapılarak sentezlenen bakır oksiklorürdür.

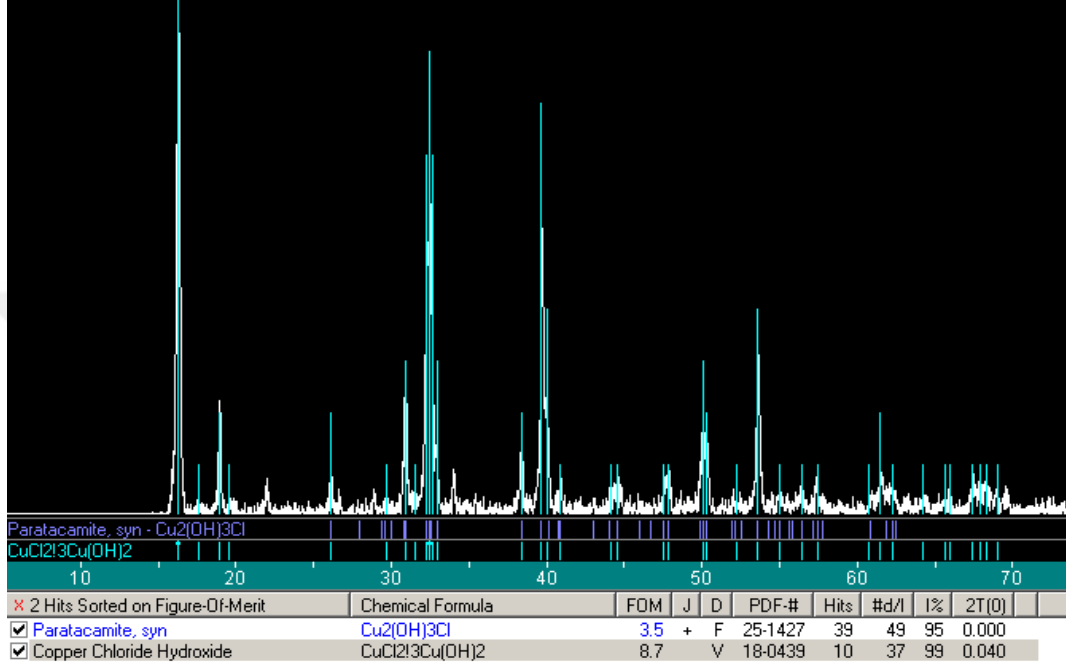


Şekil 4.31: Deney 3.6.5 ürününün XRD analizinde görünen yapı.



Şekil 4.32: Ana çözelti kullanılarak sentezlenen ürünün XRD analizi.

Ana çözelti kullanılarak yapılan deneyler; 7°C’de klorlama ve 90°C’de hava beslemesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. %4,53 bakır içeren ana çözelti kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda 120 dakika 3g/dk debide klorlama, 120 dakika 4g/dk debide hava beslemesi yapılmıştır.



Şekil 4.33: Ana çözelti kullanılan ürünün XRD analizindeki yapılar.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bakır oksiklorür tarım ilaçlarında fungusit olarak kullanılan inorganik bir kimyasaldır. Metalik bakır veya bakırlı bileşikler ile klor kaynağı kullanılarak oksijen varlığında sentezlenmektedir.

Bu çalışmada klor ve metalik bakırdan yola çıkarak bakır oksiklorür sentezlenmiştir. Klorlu yöntemle karşılaştırmak için hidroklorik asit kullanılan ve bakır sülfat kullanılan yöntemler ile de sentez gerçekleştirilmiştir.

Hidroklorik asit kullanılan sentezler klorlu yöntemle daha yakın olduğundan detaylı incelenmiştir ve deneylerde bakır oksiklorür elde edildiği XRD analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Deneyler iki aşamadan oluşmuştur: hidroklorik asit ve oksijen varlığında bakırı yükseltgeyerek çözeltiye geçirmek ve oluşan CuCl_2 üzerinde NaOH ekleyerek nötralizasyon sonucu bakır oksiklorür elde etmek.

Reaksiyonlar farklı derişimlerdeki asitlerde ve sıcaklığın tanecik boyutu üzerine etkisini görmek için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Oksijen kaynağı olarak kullanılan hava, tüm deneylerde 4g/dk debide beslenmiştir. %32'lik HCl kullanılarak başlatılan deneyler 30 saatin sonunda tamamlanmıştır. %20'lik HCl ile başlatılan deneylerde 30. saat sonunda bakırın %8 ile %5'i reaksiyona girmeden kalmıştır. Sodyum klorür kullanılarak yapılan deneylerde ise 30. saatin sonunda reaksiyon ortamında en fazla %2 reaksiyona girmemiş bakır metali bulunmuştur.

Yürütülen deneylerde bakır tamamen tükenmeden veya bakır analiz sonucu hesaplanan değere ulaşmadan ilk aşama sonlandırıldığında; ortamda CuCl_2 , HCl, CuCl , H_2O ve bakır metali bulunmaktadır. Asit tamamen bitmediği için nötralizasyon reaksiyonunda daha fazla sodyum hidroksit tüketimine ve buna bağlı daha fazla atık sodyum klorür oluşmasına neden olmuştur. Süzülen üründen sodyum klorürü uzaklaştırmak için daha fazla miktarda yıkama suyu tüketimi olmuştur

90°C ve 25°C'de yapılan nötralizasyon reaksiyonları sonucunda farklı tane boyu dağılımına sahip ürünler elde edilmiştir. 90°C'de sentezlenen 1.1 numaralı deney ürün taneciklerinin %90'ı 16,57 μm 'nin altında bulunmuştur. 25°C'de sentezlenen üründe ise taneciklerin

boyutları küçülmüştür ve %90'ının 4,13 μm 'nin altında bir çapa sahip olduğu analizle belirlenmiştir. Sıcaklıkla tanecik boyutunun büyüdüğü analiz sonuçları ile ispatlanmıştır.

Bakır sülfat kullanılarak 90°C ve 60°C'de bakır oksiklorür sentez reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 90°C'de 30 dakika sürdürülen deneyde bakır değerleri %49,3 bulunmuş, klorür ise %3,7 bulunmuştur. Teorik değerlerin oldukça altında kalan bu ürünün XRD analizi sonucunda da bakır oksiklorüre dönüşmediği görülmüştür. 90°C'de yapılan diğer deneyde bakır değeri tarım aktif maddesi olarak kullanıma uygun değerde, %55,5 olarak bulunmuştur. Bakır sülfat kullanılarak yürütülen deneyler kısa sürede tamamlandıkları için avantajlı görünmektedirler ancak oluşan atık sodyum sülfat nedeniyle süzme sonrasında ürünün saf su ile yıkanması gerekmektedir.

Klor gazı kullanılarak, farklı sıcaklıklarda, farklı tip ve kalınlıklardaki bakırlardan yola çıkılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Klorun çözünürlük değerleri göz önünde bulundurularak klorlama reaksiyonları 7°C ve 25°C'de, sıcaklığın tane boyutu üzerine etkisini görmek için de oksidasyon reaksiyonları 25°C ile 90°C'de yürütülmüştür.

Klor doğrudan suya beslendiğinde oluşan HCl ve HOCl, bakırın yükseltgenerek çözeltiliye geçmesini sağlamaktadır. Klorlama reaksiyonlarından sonra metalik bakır süzülerek ayrıldığında yapılan hava beslemesi sonucunda bakır oksiklorür oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu nedenle oksidasyon reaksiyonları metal bakır varlığında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan klorlama verime, farklı sıcaklıklarda havanın oksijeni ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonu da ürünün tane boyutuna etki etmektedir.

XRD analizlerinde sentezlenen bakır oksiklorürün çoğunlukla paratakamit polimorfuna benzer elde edildiği görülmüştür

Klor ile bakır oksiklorür sentezinde en verimli deney ana çözeltili kullanılarak 7°C klorlama, 90°C'de hava beslemesi yapılarak, ince kırık bakır tel ile kolon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Toplam 4 saat süren reaksiyonun verimi %89,8'dir.

Ana çözeltili kullanılmadan elde edilen en yüksek verimli deney; 7°C'de klorlama, 90°C'de hava beslemesi yapılarak, ince kırık bakır tel ile kolon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Verim %85,4'tür.

Klorlama ve oksidasyon reaksiyonlarının 25°C'de yapıldığı, tel bakır kullanılan 3.1 numaralı deneyler, farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. En yüksek % 53,6 verim elde edilmiştir. Sentezlenen tüm ürünlerin bakır değeri % 56,7 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 25°C, oksidasyon reaksiyonunun 90°C'de yürütüldüğü bakır tel kullanılan 3.2 numaralı deneylerde en yüksek verim %59'dur. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %57,9 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 25°C'de yürütüldüğü bakır tel kullanılan 3.3 numaralı deneylerde en yüksek verim %73'tür. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %58,4 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 90°C'de yürütüldüğü bakır tel kullanılan 3.4 numaralı deneylerde en yüksek verim %77,8'dir. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %58,6 bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 25°C'de yürütüldüğü kırpık 0,3-0,8 mm çapında bakır kullanılan 3.5 numaralı deneylerde en yüksek verim %82,2'dir. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %56,5 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 25°C'de yürütüldüğü kırpık 0,3-0,8 mm çapında bakır kullanılan 3.6 numaralı deneylerde en yüksek verim %85,4'dir. Kolon tipi reaktör kullanılarak bu değer elde edilmiştir. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %57,9 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 25°C'de yürütüldüğü kırpık 0,3-0,8 mm çapında bakır kullanılan 3.6 numaralı deneylerde en yüksek verim %85,4'dir. Kolon tipi reaktör kullanılarak bu değer elde edilmiştir. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %57,9 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 25°C'de yürütüldüğü kırpık 2mm çapında bakır kullanılan 3.7 numaralı deneylerde en yüksek verim %81,8'dir. Kolon tipi reaktör kullanılarak bu değer elde edilmiştir. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %57,9 ve üzerinde bulunmuştur.

Klorlamanın 7°C, oksidasyon reaksiyonunun 90°C'de yürütüldüğü kırpık 2 mm çapında bakır kullanılan 3.8 numaralı deneylerde en yüksek verim %84,2'dir. Kolon tipi reaktör kullanılarak bu değer elde edilmiştir. Sentezlenen bakır oksiklorürlerin bakır değeri %58 ve üzerinde bulunmuştur.

Yapılan sentez çalışmalarında sentez için en uygun sıcaklıkların klorlama aşamasında 7°C, hava besleme aşamasında 90°C olduğu görülmüştür. Oksijen-bakır teması artırıldığında reaksiyonda daha yüksek verim elde edilmiştir.

Klor ve metalik bakır kullanılarak yapılan sentezin avantajı, kısa sürelerde gerçekleştirilen deneylerde bile istenilen değerlerde ürün elde edebilmek ve süzme sonrası elde kalan ana çözeltiyi bir sonraki deneyde kullanarak bakır oksiklorür sentezleyebilmektir.

KAYNAKLAR

- [1]. Richardson, H.W. 2011, Copper Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, In: Elvers, B. (ed.), Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32943-4.
- [2]. Türkiye İstatistik Kurumu dış ticaret verileri, <http://rapory.tuik.gov.tr/14-05-2019-00:34:11-1536534079712571309139582672.html>? [Ziyaret tarihi: Ocak 2019].
- [3]. Tamzok, N. 2005, Bakır Madenciliğindeki Son Gelişmeler ve Türkiye, *Madencilik Bülteni*, 73, 50-53.
- [4]. International Copper Study Group, 2017, The World Copper Factbook 2017, Lisbon, Portugal.
- [5]. Wisniak, J. 2002, The History of Chlorine – From Discovery to Commodity, *Indian Journal of Chemical Technology*, 9(5), 450-463.
- [6]. White, G.C. 1992, Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, John Wiley & Sons Inc, ISBN: 978-0442006938.
- [7]. Weingartner, H. 2011, Water, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, In: Elvers, B. (ed.), Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32943-4.
- [8]. Smith, J.A. Rayon - The Multi-Faceted Fiber, https://www.apparesearch.com/education/ohio_state_clothing_education/rayon_multi-faceted_fiber.htm, [Ziyaret tarihi Nisan 2019].
- [9]. Ceritoğlu, A.T. 1985, *Metalik Bakırdan Bakıroksiklorür Üretiminin Araştırılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10]. Pollard, A.M. Thomas, R.G. and Williams, P.A. 1989, Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite, *Mineralogical Magazine*, 53 (373), 557-563.
- [11]. Mineralogical Society of America, Handbook of Mineralogy, <http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all>, [Ziyaret tarihi Nisan 2019].
- [12]. Sharkey, J.B. and Lewin, S.Z. 1972, Thermochemical properties of the copper(ii) hydroxychlorides, *Themochimica Acta*, 3 (3), 189-201.
- [13]. Şerbetçi, Z. 1994, *Bakır oksiklorünün yerli kaynaklardan sentezi*, Yüksek Lisans, Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14]. Delen, N. 2008, Fungisitler, Nobel Yayın, Ankara.
- [15]. Lubej, A. Koloini, T. and Pohar, C. 1997, Solubility of Copper(2) Oxychloride, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1), 241-245.

- [16]. Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanı, <https://bku.tarim.gov.tr/>, [Ziyaret tarihi Eylül 2018].
- [17]. Qaimkhani, M.I. Siddiqui, R.A. Rauf, M. and Parveen, S. 2008, A new method for the preparation of copper oxychloride (a fungicide), *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 30(3), 361-364.
- [18]. Sanz, C.R. 1940, Copper oxychloride for plants, *Canadian Intellectual Property Office*, No: 387978 dated 16.04.1940.
- [19]. Souza, C. Sobral, L. Oliveria, D. Nascimento, P. and Peixoto, G. 2011, Synthesis of copper oxy- chloride and iron oxide pigments using leachate from the bioleaching of a copper sulphide minerals flotation concentrate, *6th International Seminar on Copper Hydrometallurgy*, 6-8 July 2011, Chile.
- [20]. Instytut Przemysłu Organicznego, 1968, A process for the production of cupric oxychloride, *US Patent*, No: 1125993 dated 05.09.1968.
- [21]. Mikhailovich, A.A. Pavlovich, G.F. Lvovich, Z.E. Vasilievich, S.A. 1986, Cupric oxychloride, *UK Patent*, No: 2171398, dated 28.08.1986.
- [22]. Yangdong, W. Yongcheng, W. Sujuan, Z. 2013, Basic copper chloride production method, *Chinese Patent*, No: 103351020 dated 16.10.2013.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Emel KARAKURT
Doğum Yeri	Çanakkale
Doğum Tarihi	16.07.1990
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	emel.karakurt@gmail.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	24.07.2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler	