

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AMONYUM PENTABORAT OKTAHİDRATIN
AKIŞKAN YATAKTA KALSİNASYONU İLE
BOR OKSİT ÜRETİMİ**

MUSTAFA ABDULLAH YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2009**

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Özdemir danışmanlığında, Mustafa Abdullah Yılmaz'ın hazırladığı “Amonyum pentaborat oktahidratın akışkan yatakta kalsinasyonu ile bor oksit üretimi” konulu bu çalışma/...../ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye: Doç. Dr. Mustafa Değirmenci

Üye: Yrd. Doç. Dr. Feridun Demir

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet Cici
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Borun Tarihçesi.....	5
2.2. Bor Elementi.....	8
2.3. Bor Elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
2.3.1. Borun atomik özellikleri.....	9
2.3.2. Borun fiziksel özellikleri.....	9
2.3.3. Borun kimyasal özellikleri.....	10
2.4. Borik Asit.....	11
2.4.1. Borik asit çeşitleri.....	12
2.4.2. Borik asidin özellikleri.....	12
2.4.3. Borik asit üretimi.....	13
2.4.4. Borik asidin kullanım alanları.....	14
2.5. Bor Mineralleri.....	15
2.5.1. Sodyum Boratlar.....	17
2.5.1.1. Disodyum tetraborat dekahidrat.....	17
2.5.1.2. Sodyum pentaborat pentahidrat.....	20
2.5.1.3. Sodyum perborat.....	20
2.5.2. Diğer alkali metal ve amonyum boratlar.....	21
2.5.2.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat.....	21
2.5.2.2. Potasyum pentaborat tetrahidrat.....	22
2.5.2.3. Diamonyum tetraborat tetrahidrat.....	23
2.5.2.4. Amonyum pentaborat tetrahidrat.....	23
2.5.3. Lityum boratlar.....	24
2.5.4. Kalsiyum içeren boratlar.....	24
2.5.4.1. Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat.....	24
2.5.4.2. Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat.....	25
2.5.4.3. Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat.....	25
2.5.5. Baryum boratlar.....	26
2.5.6. Bakır, Mangan ve kobalt boratlar.....	26
2.5.7. Çinko boratlar.....	26
2.5.8. Boron fosfat.....	27
2.6. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri.....	27
2.6.1. Boraks(Tinkal).....	28
2.6.2. Kernit(Razorit).....	28
2.6.3. Kolemanit.....	29
2.6.4. Pandermit(Priseit).....	29
2.6.5. Üleksit.....	29
2.6.6. Probertit.....	30
2.6.7. Hidroborasit.....	30
2.7. Dünya’da Bor Üretim Yöntemleri.....	30
2.7.1. Açık ocak yöntemi.....	30
2.7.2. Kapalı ocak yöntemi.....	31
2.7.3. Çözelti madenciliği yöntemi.....	31
2.7.4. Cevher zenginleştirme.....	31
2.8. Ülkemizde Bor Üretimi.....	32
2.9. Rafine Bor Bileşikleri Üretimi.....	33
2.9.1. Bor üretimi.....	33
2.9.2. Boraks üretimi.....	34
2.9.3. Borik asit üretimi.....	35

2.9.4. Bor oksit üretimi.....	36
2.9.5. Sodyum perborat üretimi.....	37
2.9.6. NaBH ₄ eldesi.....	38
2.9.7. Diboran sentezi.....	38
2.9.8. Bor hidrür yakıt hücresi.....	39
2.9.9. Ticari bor mineralleri ve bileşiklerinden üretim yöntemleri.....	41
2.10. Bor Minerallerinin Kullanım Alanları.....	41
2.10.1. Cam sanayi.....	43
2.10.2. Seramik sanayi.....	44
2.10.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi.....	45
2.10.4. Yanmayı engelleyici(geciktirici)maddeler.....	45
2.10.5. Tarım.....	46
2.10.6. Metalurji.....	46
2.10.7. Nükleer uygulamalar.....	46
2.10.8. Enerji depolama.....	47
2.10.9. Otomobil hava yastıkları ve antifiriz.....	47
2.10.10. Atık temizleme.....	48
2.10.11. Sağlık.....	48
2.10.12. Yakıt.....	48
2.10.13. Diğer kullanım alanları.....	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	50
3.2. Yöntem.....	51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	71
ÖZET.....	72
SUMMARY.....	74

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

AMONYUM PENTABORAT OKTAHİDRATTAN BOROKSİT ÜRETİMİ

Mustafa Abdullah Yılmaz

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Yıl: 2009; Sayfa: 84

Bu çalışmada Amonyum pentaborat oktahidratın Bor okside termal kalsinasyonu akışkan yatak tipi bir kalsinetörde incelendi. Saf Amonyum pentaborat oktahidratın tek adımda kalsinasyonu düşük döküm yoğunluklu bir ürün vermekle birlikte 275 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin aglomerasyonu(yapışma) nedeniyle kalsinasyon tamamlanamamaktadır. Tek adımlı kalsinasyonla elde edilen ürüne sıcaklığın hem döküm yoğunluğu hem de partikül boyut dağılımı üzerine etkisi teorik değerle karşılaştırılarak verildi. 275 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda aglomerasyonu engellemek için, Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin yüzeyi erime noktası bor oksitten daha yüksek bir maddeyle kaplandı. Bu yüksek erime noktasına sahip karışımı elde etmek için Amonyum pentaborat oktahidrat ve Ca(OH)₂ karışımı akışkan yatakta kalsine edildi. Kalsinasyon boyunca döküm yoğunluğu partikül boyut dağılımı ve ürünün boroksit içeriği gibi parametreler sıcaklığa bağlı olarak belirlendi. Bu deneyler sonucunda iki adımlı deneylerle Ca(OH)₂ ile kaplanmış Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin kalsinasyonu ile %99.9 boroksit elde edilebildi. Sonuç olarak iki adımlı deneylerle 0.9-1.2gr/cm³ döküm yoğunluğuna sahip granül bor oksit bu metodla elde edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Amonyum pentaborat oktahidrat, Akışkan yatak, Kalsinasyon, Döküm Yoğunluğu, Kalsiyum hidroksit, Bor oksit

ABSTRACT

MSc Thesis

THE PRODUCTION OF BORON OXIDE FROM AMMONIUM PENTABORATE OCTAHYDRATE

Mustafa Abdullah Yilmaz

Harran University

Graduate school of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa Özdemir
Year:2009, Page: 84

In this paper the thermal calcination of Ammonium pentaborate octahydrate to boron oxide investigated in fluidized bed calcinatory. Single step calcination of Ammonium pentaborate octahydrate in pure state gives a puffed product with very low bulk density and the calcination is incomplete since Ammonium pentaborate octahydrate particles agglomerate at temperature higher than 275 °C, completely. Effect of the temperature on the bulk density and particle size distribution product obtained at the end of single step is given and compared with theoretical calculation. In order to restrict agglomeration at temperature higher than 275 °C, the surface of Ammonium pentaborate octahydrate has been covered with a material with a higher melting point than boric oxide. In order to obtain this high melting cover, a mixture of Ammonium pentaborate octahydrate and Ca(OH)₂ has been calcined in fluidized bed calcinatory. During this calcinations process, quantities such as the bulk density value, particle size distribution and B₂O₃ content of product have determined as a function of temperature. It was found that as a result of two step experiments % 99.9 boron oxide can be obtained by calcinations of Ammonium pentaborate octahydrate particles covered with Ca(OH)₂. As a result, puffed granular boron oxide about 0.9-1.2gr/cm³ has been produced using two step calcination by this new method.

KEYWORDS: Ammonium pentaborate octahydrate, Fluid bed calcinatory, Calcination, Bulk density, Calcium hydroxide, Boron oxide.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mustafa Özdemir danışmanlığında hazırlanarak Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Bu alıŐma süresince benden hiçbir destek ve yardımı esirgemeyen, görüş ve düşünceleri ile beni yönlendiren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR' e teşekkür eder saygılarımı sunarım. Ayrıca kaynak temini ve deneysel çalıŐmalarımda bana yardımcı olan, yakın ilgi ve destek veren sayın hocam Doç. Dr. Ömer ŐAHİN' e, Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR' e ve değerli arkadaşım Mehmet Sait İZGİ 'ye Őükranlarımı sunarım.

Ayrıca yaŐantımın her safhasında olduğu gibi öğretim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen eŐim ve aileme sevgi ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı.....	4
Çizelge 2.2. Dünya ham borat üreticileri.....	4
Çizelge 2.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	10
Çizelge 2.4. Borik asidin farklı sıcaklıklarda bozunmasıyla buhar basıncındaki değişimler.....	12
Çizelge 2.5. Kristal borik asidin termodinamik özellikleri.....	13
Çizelge 2.6. Borik asidin sulu çözeltileri.....	13
Çizelge 2.7. Borik asit, boraks bileşiklerinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü.....	15
Çizelge 2.8. Borat mineralleri.....	16
Çizelge 2.9. Borat minerallerinin dağılımı.....	17
Çizelge 2.10. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sudaki çözünürlükleri.....	18
Çizelge 2.11. Sulu Borat Çözeltilerinin pH değerinin konsantrasyonla değişimi.....	19
Çizelge 2.12. Boraks çözeltilerinin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi.....	20
Çizelge 2.13. Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri.....	22
Çizelge 2.14. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	22
Çizelge 2.15. Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	28
Çizelge 2.16. Ticari bor mineralleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri.....	41
Çizelge 4.1. Saf amonyum Pentaborat oktahidratın iki adımlı deneylerle kalsinasyonunda elde edilen sonuçlar.....	59
Çizelge 4.2. Kalsiyum hidroksit ile kaplanmış amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinden tek adımlı deneylerle bor oksit üretimi.....	60
Çizelge 4.3. Kalsiyum hidroksit ile kaplanmış amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinden iki adımlı deneylerle ve adımlar arası ısıtma hızı kullanarak bor oksit üretimi.....	61
Çizelge 4.4. Kalsiyum hidroksit ile kaplanmış amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinden iki adımlı deneylerle bor oksit üretimi.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Borik Asit Üretimi Akım Şeması.....	36
Şekil 2.2. Sodyum Perborat Üretimi Akım Şeması.....	37
Şekil 2.3. Sodyum Borhidrür Yakıt Pili.....	39
Şekil 3.1. Akışkan yatak sistemi.....	52
Şekil 4.1. Amonyum pentaborat oktahidrat kristallerinin akışkan yatakta sabit sıcaklıklarda kalsinasyonunda zamana bağlı olarak bor oksit içeriğinin değişimi.....	54
Şekil 4.2. Amonyum pentaborat oktahidrat kristallerinin akışkan yatakta sabit sıcaklıklarda kalsinasyonunda elde edilen ürünlerin deneysel döküm yoğunluklarının ve teorik döküm yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi.....	55
Şekil 4.3. Farklı sabit sıcaklıklarda amonyum pentaborat oktahidratın kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi.....	57
Şekil 4.4. Farklı partikül boyutuna sahip olan amonyum pentaborat oktahidratın 250°C’de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi.....	58
Şekil 4.5. Çizelge 4.4.’de verilen 12 ve 17 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin elek üstü fraksiyonların ortalama partikül boyut dağılımı.....	64
Şekil 4.6. Çizelge 4.3. ve 4.4.’de verilen 10, 14, ve 17 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin elek üstü fraksiyonların ortalama partikül boyut dağılımı.....	65

1. GİRİŞ

Endüstride bor ve bileşiklerinin çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Bor oksit, endüstride yaygın olarak kullanıldığından bor oksit içeriği yüksek olan bileşikler tercih edilmektedir. Bor oksit, düşük kırılma indisi ve düşük genleşme ısısına sahiptir. Bu özellikleriyle bor oksit, iletkenlik ve yapısal stabiliteyi sağladığı için cam ve seramik sanayinde genişçe kullanılmaktadır (Li 1996, Erdemir 2002). Bor oksidin bu amaçlar için kullanılabilmesi için döküm yoğunluğunun yüksek olması tercih sebebidir. Aynı zamanda bor oksit, emayelerin üretilmesinde ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır (Patil 2002, Riabov 1999, El Alaily 2003, Ding 2004).

Başlangıç maddesine göre bor oksit üretimi dört ana grup olarak sınıflandırılabilir.

- a. Borik asidin eritilmesi ile veya vakum altında 425 K' den düşük sıcaklıklarda borik asitten bor oksit üretimi (Nakazato 1982, Mitake 1988, Mollard 1970).
- b. Metal boratlardan % 93-94 saflıkta bor oksit üretimi (Sprague 1969, Schumacher 1969).
- c. Borun oksijenle direk olarak reaksiyonu sonucu bor oksit üretimi (Stange 1959).
- d. Amonyum pentaborat oktahidratın ve amonyum biborat tetrahidratın kalsinasyonu ile bor oksit üretimi (Beker 1995, Marcel 1970, Demir ve ça., 2006).

Yukarıda sözü edilen metotlardan en çok uygulananı (a) eritme yöntemidir. Bu yöntemin dezavantajları erimiş bor oksidin korozitif etkisi, erimiş halde elde edilen bor oksidin içinde safsızlıkların oluşması ve vakum altında çalışılması durumunda kompleks cihazlara ve uzun zamana ihtiyaç duyulmasıdır. Bu dezavantajların yanında ayrıca, elde edilen son ürünü kırma, öğütme ve eleme gibi ekstra işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. Bor oksidin eritilerek üretimi, enerji harcanması ve

korozyon bakımından çok ekonomik ve dikkate değerdir. Bor oksit üretimi, borik asidin ve amonyum pentaboratın akışkan yatakta kalsinasyonu ile suyun ve amonyağın uzaklaştırılması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Beker 1995, Marcel 1970 ve Youchi 1990). Akışkan yataklı kalsinatörler, sabit sıcaklık, partiküller arasında yüksek ısı transferi ve suyun kontrollü uzaklaştırılması sebebiyle birçok avantaja sahiptir. Bu tip sistemlerin bor oksit üretiminde kullanılması enerji harcanması ve korozyon açısından çok avantajlıdır. Aynı zamanda sistemin ısı girişi diğer metotlara göre daha düşük ve kırma, öğütme gibi işlemlere de ihtiyaç duyulmamaktadır.

Daha önceki çalışmalarda akışkan yatak kurutucu kullanılarak bazı boratların, susuz ve toz şekli çok adımlı kalsinasyonla elde edilmiştir (Youchi 1990, Gürbüz 1994, Sahin 2005, Sahin 1999, Kocakuşak 1996, Sahin 2002). Akışkan yatak metodunun en önemli dezavantajı, kristal suyu ve yapı suyunun uzaklaştırılması esnasında partiküllerin sinterleşmesi veya şişmesidir. Bu nedenle Amonyum pentaborat oktahidrattan bor oksit üretiminin termal davranışının incelenmesi ve yeni metotların geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada Amonyum pentaborat oktahidratın sabit sıcaklıkta yapılan kalsinasyonunda 275 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda sinterleşme gözlemlendiğinden tek adımla Amonyum pentaborat oktahidrattan bor oksit üretimi sağlanamamıştır. Çünkü daha yüksek sıcaklıklarda Amonyum pentaborat oktahidrat kendi suyunda eriyerek birbirine yapıştığı için sinterleşmeye neden olmaktadır.

Bu çalışmada sinterleşme problemi, Amonyum pentaborat oktahidrat partikülleri yüksek erime sıcaklığına sahip bir materyalle kaplanarak giderildi. Bu amaçla Amonyum pentaborat oktahidrat partikülleri Ca(OH)_2 ile katı hal ortamında karıştırıldı. Yüksek sıcaklıklarda Amonyum pentaborat oktahidrat ile akışkan yatakta bulunan Ca(OH)_2 , onun 400 °C ye kadar olan sıcaklıklarda sinterleşmesini önlemektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca kullanıldığını biliyoruz. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir "teknolojik-ekonomik" unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Bor sadece bizim için değil, tüm dünya için önem arz eden ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek bir madendir. Bor Mineralleri Türkiye'nin coğrafi konumu kadar büyük bir öneme sahip, stratejik bir madendir. Arap ülkelerinin petrolü, Rusya'nın doğalgazı onlar için ne ifade ediyorsa, Bor da Türkiye için aynı anlama gelmektedir. Bilinen son değerlere göre dünyada, kullanılabilir 41 yıllık petrol, 62 yıllık doğal gaz ve 230 yıllık kömür rezervi kalmıştır (Pehlivan, 2003). Bu veriler de bize bor minerallerinin önemini bir kez daha hatırlatmaktadır.

Türkiye'de bor rezervleri, Bursa M. Kemal Paşa, Kestelek köyü; Balıkesir Bigadiç; Kütahya Emet; Eskişehir Kırka'da bulunmaktadır. Toplam tahmini 800 milyon ton olan bu rezerv, dünyadaki toplam bor rezervinin %66'sını oluşturmaktadır. Ülkemiz bugün bu rezerv ile dünya ham bor ihtiyacının %95'ini karşılamaktadır. Tek başımıza dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayabilecek bor rezervimiz vardır (Pehlivan, 2003).

Borat cevheri yatakları yeryüzünde belirli bazı bölgelerde yoğunlaşmıştır. Buralar haritada da görüldüğü üzere: Kaliforniya, And Dağları, Türkiye ve Orta Asya'dır (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Türkiye'deki toplam bor rezervinin %64,4' ü Kolemanit, %31,8'ini Tinkal ve %3,7'sini Üleksit minerali oluşturmaktadır. Borat cevheri yataklarının dünya üzerindeki ülkelere göre dağılışı oranları ise Tablo 2.1'de gösterilmektedir. Ülkemiz %66'lık pay ile birinci sıradadır. Ülkemizi %11'lik pay ile ABD ve onu da sırası ile Kazakistan, Rusya, Çin ve Şili takip etmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Çizelge 2.1. Dünya bor (B₂O₃) rezervi dağılımı (Roskill, 1999; Garrett, 1998; Kalafatoğlu ve Örs, 2001).

Ülke	Görünür Milyon ton	%	Muhtemel milyon ton	Toplam Milyon ton	Toplam %
Türkiye	375	66.3	483	858	58.2
ABD	60	10.6	149	209	14.2
Kazakistan	54	9.5	82	136	9.2
Rusya	28	5.0	112	140	9.5
Çin	27	4.8	9	36	2.4
İran	1	0.18	1	2	0.4
Sırbistan	3	0.53	0	3	0.20
Şili	8	1.41	33	41	2.8
Bolivya	4	0.71	15	19	1.3
Peru	4	0.71	18	22	1.5
Arjantin	2	0.35	7	9	0.61
Toplam	566	100	909	1475	100

Ülkemizde bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlaması Eti Bor A.Ş.'ye aittir. Dünyada ise bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlamasını yapan şirketler aşağıda Çizelge 2.2' de verilmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Çizelge 2.2. Dünya ham borat üreticileri (Roskill, 1999)

Ülke	Türkiye	ABD	Rusya	Çin	Şili	Peru	Arjantin
Şirket	Eti Bor A.Ş	*North American Chem.Co . *U.S. Borax *Rio Tinto rp	JSC Bor	Kamu Kuruluşları	*Quibora x *SQM Solar	Inca Bor	*Boroquimica Sanicaf *Sucersal Argentina

Çizelge 2.2.(Devam)

Cevher	*Tinkal *Kolemanit *Üleksit	*Tinkal *Kernit *Göl suyu	*Datolit	*Göl suyu *Ludvigit	*Göl suyu * Tuzlu su	*Üleksit	*Tinkal, *Kolemanit, *Üleksit, *Hidroborasit *İnyonit
--------	-----------------------------------	---------------------------------	----------	------------------------	-------------------------	----------	---

2.1. Bor'un Tarihçesi

Bor 'un en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisi ve ölülerin mumyalanmasında, M.Ö. 800 yıllarında Çinlilerin porselenlerinin cilalanmasında, Babillerin kıymetli metallerinin eritilmesinde boraks kullandıkları bilinmektedir. 2000 yıllık Arapça ve Farsça yazıtlarda ise bugünkü tinkale eş anlamda “tincale” kelimesinin kullanıldığı görülmektedir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir (DPT, 2001).

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

Modern bor endüstrisi ise 13.yy'da boraksın Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye'de bilinen ilk borat yatakları Batı Anadolu'da bulunmuştur. 13. ve 14.yüzyıllarda Balıkesir-Susurluk-Sultançayırı Pandemit yataklarının Romalılar

tarafından işletildiği bilinmektedir. Bu bölgenin Osmanlı imparatorluğu sınırları içerisine girmesinden dolayı uzun müddet bu yataklara dokunulmamıştır. 1861 yılında çıkarılan ilk “Maadin Nizamnamesi” hükümlerine uygun olarak bu madenin işletilme imtiyazı Osmanlı İmparatorluğu tarafından 1865 yılında Fransız “Desmazures” şirketine verilmiştir. Bu yatakları Fransız şirket 20 yıl sürekli olarak işletmiştir. 1887 yılında bor yatakları işletme hakkı 65 yıl süreli olarak İngilizlerin eline geçmiştir.

20.yy.’da yabancı işletmelerin birçoğu 1944 yılına dek ulusallaştırılmış olmasına karşın, İngilizler Boraks işletmesi ayrıcalıklarını koruyabilmiştir. 1904 yılında İngiliz William Vitaller, 1927 yılına değin John Owen Rid ve ardından da Lord Mewen Mervil ile 1938 yılında Desmond Abel Smith bu yatakların işletme hakkını almıştır. 1950 yılında bu ayrıcalık Boraks Consolidated Ltd’ye geçmiş, 1955 yılında 6224 sayılı “Yabancı Sermayeyi Teşvik Kanunu” ile 1309 sayılı ”maden kanunu” hükümlerinden yararlanmak için bu tekel %94 payı kendisinin, %2’si yerli, %4 ‘ü İngiliz ortaklarının olan Türk Boraks AŞ adlı paravan bir şirket kurmuştur.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet’te kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka’da Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962’de %15, 1977’de %39 düzeyine yükselmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD’nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

Soğuk savaşın en uç noktası olan 1950 yılında, yüksek enerji yakıtı ile çalışacak uzun menzilli savaş başlıkları taşıyan ABD füzelerinde bor yakıtı kullanılması düşünüldü. 1951 yılında bor madenleri ve bileşikleri "stratejik madde" olarak nitelendirilerek, ihracatta kontrole tabi tutuldu. ABD’de 1953 yılında Rusya’nın roket yakıtı olarak bor bileşikleri kullandığı gerekçesiyle "Zip" projesini uygulamaya kondu. Yakıt üretimi için sekiz fabrika kuruldu.

1957 yılında Yakal Borasit A.Ş'den Doğu Almanya'ya kolemanit götüren gemi NATO tarafından Çanakkale'de durduruldu. O yıl Türkiye'yi ve Avrupa ülkelerini de içine alacak şekilde, ABD ile bir anlaşma yapılarak, demir perde ülkelerine bor satışlarına izin verilmedi. 1957 yılında ABD yönetimi, Amerika dışındaki bor madenleri için stratejik bir stok oluşturmaya karar verdi. Türkiye'den 1957-1959 yılları arasında, ABD Sümerbank'a gönderdiği yün karşılığında, toplam 68.000 ton bor madeni olarak ABD'de depolandı. Rusların roketlerinde yakıt olarak bor kullanmadığı öğrenilince 1959 yılında "Zip" projesi durduruldu. Bu proje sonuna kadar ABD, Türkiye'den aldığı stokların sadece 5 tonunu kullandı. Gerisi on yıl daha stokta kaldı ve sonunda US Borax'a devredildi. Bu proje sona erdirilene kadar, yalnız Malta (New York)' da ki fabrika için 1 milyar dolar harcandı.

Bu sıralarda NATO, Türkiye'den Varşova Paktı ülkelerine yapılacak bor madeni ihracatlarını yıllık 7500 tonla sınırlamıştı. 1962 yılında kota 30.000 tona çıkarıldıysa da, bor madenleri 1963 yılında NATO'nun stratejik maddeler listesinden tamamen çıkarıldı. 1968 yılında sanayi bakanı olan Fethi Çelikbaş, o sıralardaki bir basın toplantısında, bor madenlerinin NATO'nun stratejik maddeler listesinden çıkması için 1963 yılında nasıl mücadele ettiğini anlatıyordu. Türkiye'nin bor madeni ihracatı 1967 de 200 bin tona çıktığı halde sadece Polonya 12 bin ton bor madeni satın aldı. 1966 Yılında Bandırma'daki ilk boraks fabrikası, Polonyalılara yaptırıldı. Fabrikanın bedeli Polonya'ya kolemanit olarak ödendi (DPT, 2001). 1970'li yılların sonuna gelindiğinde ülkemizde toplam 25 bor işletmesinin sadece 5'i devlet işletmesi olup diğerleri özel kuruluşlarca işletilmektedir. Bu özel işletmelerin 17'si çalıştırılmamaktadır ve ikisi Türk Boraks A.Ş'nin denetimindedir. 1980'lere gelindiğinde ara ve rafine ürün olarak borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum perborat üretilmekte iken günümüzde ağırlıklı üretim konsantre tinkal, kolemanit ve üleksit ile ara ve rafine ürün olarak çok daha düşük ölçülerde susuz boraks, boraks penta ve deka-hidrat, Na-perborat ve borik asitte yoğunlaşmaktadır (DPT, 2001).

2.2. Bor Elementi

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Genelde, toprakta ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm arasında bor bulunur. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom kütlesi 10.8 g, yoğunluğu 2.84 g/cm³, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor kristal iken siyah renkli, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde ve siyah renklidir. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Pandemit, Hidroborasit ve Kernit'tir.

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyan boratlardır. Bunlardan boraksın doğada yaygın bulunuşu ve kullanım alanlarının fazla oluşu nedeni ile gerek endüstri, gerekse madencilikte "boraks" bor tuzları yerine kullanılmaktadır.

2.3. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.3.1. Borun atomik özellikleri

Bor 3A grubun tek ametal elementi olup, metaller ve ametaller arasında özelliklere sahiptir. Bor elementinin özel durumu, borun küçük bir atom olmasından kaynaklanır. Borda sadece değerlik elektronlarının altında buluna K orbitali varken grubun öteki üyelerinde ilave bir orbital bulunur. Şekilde bor atomunun kabuk yapısını temsilen gösterilmektedir. Bor atomunun asıl görünüşü bu şekilde değildir. Dolayısıyla bor atomu grubun diğer üyelerinden daha küçük olup elektronlarını uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekir. Bor elektronlarını çok sıkı tuttuğu için gruptaki diğer atomlar gibi bileşiklerinde +3 değerlikli iyon halinde bulunmaktan ziyade, kovalent bağlar oluşturur. Bununla beraber bileşiklerinde +3 değerlikli oldukları kabul edilir.

Bor atomu küçük olduğundan B^{3+} iyonu suya konduğunda, suyun elektronlarını kendisine doğru kuvvetle çekerek OH^- bağlarının kopmasına, dolayısıyla H^+ iyonunun serbest kalmasına sebep olur. Yani $B(OH)_3$ ve B_2O_3 bileşikleri asidiktirler.

2.3.2. Borun fiziksel özellikleri

Katı halde bor çok sert olup kırılgandır. Şekilde gösterildiği gibi, donuk bir metalik parlaklığa sahiptir, fakat elektriği iyi iletmez. Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir: Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içersinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Bor elementinin fiziksel özellikleri kısaca Çizelge 2.3' de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (Roskill, 1999).

Özellik	Değeri
Atom kütlesi	10.811+0.003
Erime noktası	2190+20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası için)	5x10 ⁻⁶ -7x10 ⁻⁶
Mohs sertliği (elmas-15)	11

2.3.3. Borun kimyasal özellikleri

Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok silisyum ve karbona yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir. Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarak da oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda inert bir maddedir.

Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen, hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir.

Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl'ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir.

Bununla birlikte bazik ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat vermek üzere kimyasal dönüşüme uğrar. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur.

Borun inorganik kimyasının periyodik tablodaki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu iddia edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır. Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, p_x, p_y ve p_z'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve oxo komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına imkan verir. Bu metal borürler değişik stokiometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç boyutlu yapıda da olabilirler. İnorganik bor bileşikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

1. M₅B ile M₁₀₀B arasında değişen metal borürler.
2. Bor hidrürler ve karboranlar ile plihedral boran-metal hidrürleri içeren türevleri.
3. Bor trihalojenürler ve türevleri.
4. Pliborat, borsilikat ve peroxobrat gibi bileşikler içeren oxo bileşikler.
5. Organoboran ve B-N bileşikler.

2.4. Borik Asit

Borik asit ismi Ortorombik borik asit ile ilgili ve ticari değeri olan yapı bu olup doğada da Sasolit mineralleri olarak bulunur. Metaborik asidin 3 farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Borik asidin bu yapıları boroksit hidratları, B₂O₃·3H₂O (Ortorombik asit) ve metaborik asit için B₂O₃·H₂O olarak görülebilir.

Cizelge 2.4. Borik asidin farklı sıcaklıklarda bozunmasıyla buhar basıncındaki değişimler

Sıcaklık, °C	B(OH) ₃ üzerindeki suyun kısmi buhar basıncı	
	HBO ₂ -III, kPa	HBO ₂ - II, kPa
25	0.048	0.16
100	8.4	16
130	39.9	62.5
150	102	143

2.4.1. Borik asit çeşitleri

Ortorombik asit, B(OH)₃, formül ağırlığı 61.83, beyaz olarak sulu kristallerinde çözünen, erime noktası 170.9 °C dir. Fakat ısıtıldığında suyunu kaybederek formül ağırlığı 41.83 ve 3 kristal yapıdan biri olan metaborik aside ,(HBO₂), dönüşmektedir. Ortorombik HBO₂- III veya α- formu (d= 1.784 g/ mL, erime noktası 176 °C) 130 °C de oluşmakta ve aşamalı olarak HBO₂-II monoklinik veya β- formuna (d= 2.045 g/ mL, erime noktası 200.9 °C) dönüşmektedir. Bu yapıların dönüşümü ile ilgili buhar basıncı değişimi aşağıdaki gibidir. 50 °C üzerinde dehidratasyon viskozitesi yüksek sıvı metaborik asit bir yapıya dönüşür (Petraç, 1972). Metaborik asidin en yaygın formu kübik HBO₂- I veya γ- formu (d= 2.49 g/ mL, erime noktası 239 °C) olup borik asit ile HBO₂- III karışımı 180 °C de bir kaç hafta bir ampul içersinde eritilmiş halde bırakılırsa yavaş yavaş kristallenir (Kılday ve Prosen, 1960).

2.4.2. Borik asidin özellikleri

Ortorombik asit ve metaborik asidin 3 formunun oluşum standart ısıları, B(OH)₃ için $\Delta H_{of} = -1094.3$ k J/ mol (-261.54 k cal/ mol); HBO₂- I için $\Delta H_{of} = -804.4$ k J/ mol (-192.17 k cal/ mol); HBO₂- II için $\Delta H_{of} = -794.25$ k J/ mol (-189.83 k cal/ mol); ve HBO₂- III için $\Delta H_{of} = -788.77$ k J/ mol (-188.52 k cal/ mol) dur. Borik

asidin termodinamiksel değerleri izelge 2.5.' de verilmiştir (Thermochemical tables, 1971).

Çizelge 2.5. Kristal borik asidin termodinamik zellikleri

Sıcaklık, K	C_p° , J/ (kg. K)	S° , J/ K	$H^\circ - H_{298}^\circ$, J/ mol
0	0	0	—13393
100	35.92	28.98	—11636
200	58.74	61.13	—6866
298	81.34	88.74	0
400	100.21	115.39	9284

Çizelge 2.6.' da de görüldüğü gibi borik asidin çözünürlüğü sıcaklıkla hızlı bir Şekilde artmaktadır. Çözünme ısısı bu nedenle konsantrasyona bağlıdır. 0.03-0.9 molal borik asit çözeltisinin çözünme ısısı aşağıdaki eşitlikle verilebilir (Smisko ve Mason, 1950).

$$\Delta H = [22062 - 222m + 979 e^{-1230 m}] \text{ k J/ mol} \quad (2.1)$$

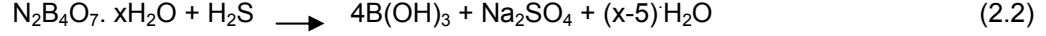
Çizelge 2.6. Borik asidin sulu zelteleri

Sıcaklık, °C	B(OH) ₃ , kütle yüzdesi	Sıcaklık, °C	B(OH) ₃ , kütle yüzdesi
-0.76	2.47	60	12.97
0	2.52	70	15.75
10	3.49	80	19.10
20	4.72	90	23.27
30	6.23	100	27.53
40	8.08	103,3 ^b	29.27
50	10.27		

Borik asit bir ok organik çözücüde farklı Şekilde çözünmektedir (izelge 2.7). Pridin, dioksan ve dios gibi bu çözücülerin bazıları borik asitle kompleks oluşturur.

2.4.3. Borik asit retimi

Borik asidin çoğunluğu inorganik bir boratla sülfürik asidin reaksiyonu ile üretilmektedir. A.B.D’ de sodyum boratlar kullanılırken. Avrupa da ise genellikle kalsiyum boratlar kullanılmaktadır. Türkiye’ de ise bu amaçla hem kolemanit hem de tinkal kullanılmaktadır. Granül boraks ile veya boraks çözeltisiyle sülfürik asit reaksiyona girerse



şeklinde bir tepkime gerçekleşir.

2.4.4. Borik asidin kullanım alanları

Borik asit farklı alanlarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir (İngrı, 1963). Borik asit birçok eriyik üretiminde; tekstil, fiber glas, optik, borisilika rezistans, seramik ve porselen de kullanılmaktadır. Birçok bor bileşiği direkt olarak borik asitten üretilmektedir. Bunlar sentetik inorganik bor tuzları, bor fosfatlar, floro boratlar, bor trihalitler, bor esterleri, bor karpit ve ferro bor gibi metal alaşımlarıdır. İnorganik boratlar genellikle iyi bir yanmayı geciktiricilerdir (Woods ve. Bhatnager, 1975). Borik asit yalnız veya bir sodyum bileşiği ile karıştırıldığında selülozik materyaller için iyi bir ateş geciktiricidir.

Çizelge 2.7. Borik asit, boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın organik çözücülerdeki çözünürlüğü

Çözücü	Sıcaklık, °C	Çözünürlük, % kütle		
		B(OH) ₃ ,	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O
Gliserol, %86.5	20	21.1	47.1	
Gliserol,% 98.5	20	19.9	52.6	
Gliserol	25	17.5		
Etilen Glikol	25	18.5	41.6	31.2
Propilen Glikol	25	15.1		21.9
Dietilen Glikol	25	13.6	18.6	10.0
Mannitol, %10	25	6.62		
Metanol	25	173.9	19.9	16.9
Etanol	25	94.4		
n- Propanol	25	59.4		
n- Butanol	25	42.8		
2- metilbütanol	25	35.3		
isoamyl alkol	25	2.39		
Aseton	25	0.6	0.60	
Metil etil keton	20	0.7		
Etil asetat	25	1.5	0.14	
Dietil eter	20	0.008		
Diazon	25	ca 14.6		
Priyidin	25	ca 70		
Anilin	20	0.15		
Asetik asid,% 100	30	6.3		

2.5. Bor Mineralleri

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler.

Başlıca borat mineralleri Çizelge 2.8.' de listelenmiştir. Daha geniş liste literatürde mevcuttur. Bilinen borat bileşiklerinin kristal yapıları derlenmiştir.

Çizelge 2.8. Borat mineralleri

Mineral	Bileşik formülü	% B ₂ O ₃ (ağırlıkça)
Sassolit	B(OH) ₃	56.3
Boraks(tinkal)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10 H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4.67 H ₂ O	48.8
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	50.9
İnyoit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .13 H ₂ O	37.6
Meyerhofferit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .7 H ₂ O	46.7
Kolemanit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .5 H ₂ O	50.8
Prikeit (pandermit)	4CaO.5 B ₂ O ₃ .7 H ₂ O	49.8
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5 B ₂ O ₃ .16 H ₂ O	43.0
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5 B ₂ O ₃ .10 H ₂ O	49.6
Hidroborasit	CaO.MgO.3 B ₂ O ₃ .6 H ₂ O	50.5
İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15 H ₂ O	37.3
Szaibelit (asharit)	2MgO. B ₂ O ₃ . H ₂ O	41.4
Datolit	2CaO. B ₂ O ₃ . 2SiO ₂ . H ₂ O	21.8
Hawlit	4CaO.5 B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .5 H ₂ O	44.4

Boraks(tinkal), kernit, kolemanit, üleksit, probertit, hidroborasit, inderit, datolit ve szaibelit(askarit) sadece ticari önemi olan borat mineralleridir. Boraks ve kolemanit en önemli olanlarıdır. Borat üretimi çoğunlukla 7 ülkede yapılır. Bunlar, birleşik devletler, Türkiye, Rusya, Kazakistan, Arjantin, Çin, Peru ve Şili'dir. Maden alanları ve bu ülkelerdeki rezervler Çizelge 2.9.' da gösterilmektedir.

Çizelge 2.9. Borat minerallerinin dağılımı

Ülke	Alan	Temel mineraller	Rezervler, 10 ⁶ t B ₂ O ₃
Birleşik devletler	Bor, Kalif. Searles Gölü, Kalif. Ölüm Vadisi, Kalif.	Tinkal, kernit Brin Kolemanit, üleksit, probertit	41-50 15 Birçok
Türkiye	Bigadiç Emet Kirka	Kolemanit, prikeit, üleksit Kolemanit Tinkal, kolemanit, üleksit	23 122 54
Kazakistan	Inder	Szaibelit	23
Rusya	Dal'negorsk	Datolit	27
Arjantin	Tincalayu	Tinkal, kernit, üleksit	
Çin	Liaoning	Szaibelit	

Birleşik devletlerdeki Searles gölü, Boron-Kramer ve Ölüm Vadisi alanlarındaki minerallerle ilgili raporlar hazırlandı. Türkiye'nin Kirka ve Emet bölgelerindeki mineraloji yapılan çalışmalarla tanımlandı. Birçok genel çalışma borat üretimi, ekonomisi ve mineralojisi hakkında geniş bilgi verir. Ayrıca borun jeokimyası üzerine bir çalışma derlendi ve borat jeolojisi üzerine kristalografik verilerin uygulanması tanımlandı. Birleşik devletlerde ve dünyada borat madenlerinin ve üretiminin tarihi incelendi

2.5.1. Sodyum boratlar

2.5.1.1. Disodyum tetraborat dekahidrat

Disodyum Tetraborat Dekahidrat boraks dekahidratıdır. Boraks dekahidrat, Na₂B₄O₇·10H₂O veya Na₂O·2B₂O₃·10H₂O formüllü, molekül ağırlığı 381.6, kristal yapısı monoklinik, spesifik ısısı 1.611 k J/ (kg. K) (25- 50 °C) (Nat. Bur. Stand. U.S., 1952), boraks minerali olarak doğada bulunur. Boraks dekahidratın kristal yapısı, nükleasyonu, büyüme hızı inorganik ve yüzey aktif organik maddelere karşı oldukça hassastır. (Randolph ve Puri, 1981). Boraks pentahidrat ile dekahidrat eğrileri 60.6- 60.8 °C de çakışmaktadır. Bunun anlamı 60.6 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan doygun boraks dekahidrat çözeltisi bu kritik sıcaklığın altına soğutulduğunda boraks pentahidrata (N₂B₄O₇·5H₂O) kristallenir. Çeşitli

alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri Çizelge 2.10' da verilmiştir.

Boraks çözeltilerinin pH' ı Çizelge 2.11' de görüleceği gibi konsantrasyonun artmasıyla oldukça az miktarda artmakta ve sıcaklığın artmasıyla da oldukça yavaş azalmaktadır. Sulu doygun boraks çözeltilerinin buhar basıncının farklı sıcaklıklardaki değişimi Çizelge 2.12' da verilmiştir (Menzel ve Schulz, 1940). Tek kristal X- Ray difraksiyon çalışmaları göstermiştir ki boraks daki borat iyonunun $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ (Heller ve ark., 1975) yapısında olduğu ve 8 mol suyun kristal suyu, 2 mol suyun ise hidroksil grupları halinde yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Bütün bu bilgilerin ışığında boraks en iyi $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ yapısıyla temsil edilir (Morimoto, 1956).

Çizelge 2.10. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri

	Konsantrasyon, Kütlece %					
	0	10	20	25	30	40
$Li_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$						
$Li_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$	2.2- 2.5	2.55	2.81	2.90	3.01	3.26
$Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 16H_2O$	0.88	1.42	2.51	3.34	4.63	9.40
$Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$						7.40
$Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$	5.77	7.90	10.55	12.20	13.72	17.50
$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$	1.18	1.76	2.58	3.13	3.85	6.00
$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4.67H_2O$						
$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$	14.5	17.0	20.0	21.7	23.6	27.9
$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$						
$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$	1.56	2.11	2.82	3.28	3.80	5.12
$K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$		9.02	12.1	13.6	15.6	19.4
$K_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$		42.3	43.3	44.0	45.0	46.1
$K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2.5H_2O$	1.58	2.0	2.67	3.10	3.58	4.82
$Rb_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$	1.6	1.85	2.5	2.97	3.52	4.8
	3.75	5.26	7.63	9.00	10.8	15.8
$Cs_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$	4.00	5.38	7.07	8.03	9.10	11.4
$(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$						
$(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$						

Çizelge 2.10. (Devam)						
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20.88	24.34	27.98	31.7	36.2	41.2
				9		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.50	3.76	4.08	4.35	4.75	5.17
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$						
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.84	8.43	9.43	10.5	11.8	13.4
				89.7		
				5		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21.72	26.88	32.25	38.1	44.3	51.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.55	15.90				
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$		16.40	19.49	23.3	28.37	34.63
				8		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		14.82	17.12	19.8	23.31	28.22
				8		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^f$	34.1					
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		38.3	40.7	43.7	47.4	52.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.88	9.05	11.7	14.7	18.3	22.3
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.0	28.4	33.3	38.2	43.2	48.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	46.1	47.2	48.2	49.	50.3	
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.52	8.69	11.4	14.3	18.1	23.75
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^h$	6.4	8.31	10.5	13.8	18.0	23.45
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.2	27.2	34.4	43.1	52.7	
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.4	18.2	22.4	26.4	30.3	

Çizelge 2.11. Sulu Borat Çözeltilerinin pH değerinin konsantrasyonla değişimi

Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %						
	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0	10.0	15.0
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.2	9.2	9.2	9.2	9.3 ^a		
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			8.5	8.5	8.1	7.6	7.3
$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			8.5	8.4	8.1	7.6	7.3
$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10.5	10.8	11.0	11.2	11.4	11.8	11.9
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.6	10.9	11.1	11.3	11.5	11.8	12.0
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.2	9.1	9.1	9.2	9.3		
$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		8.4	8.4	8.3	7.9	7.6	
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8.5	8.4	8.3	8.2	7.8	7.3	

^a doygun çözelti, 4.71 kutlece%

Çizelge 2.12. Boraks çözeltilerinin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık, °C	Buhar basıncı, kPa
57.94	17.25
57.99	17.33
58.23	17.51
58.56	17.74
58.82	17.94
58.91	18.05
59.42	18.42

2.5.1.2. Sodyum pentaborat pentahidrat

Sodyum pentaborat pentahidrat $\text{NaB}_4\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; formül ağırlığı 295.11, monoklinik yapı, doğada sborgite minerali şeklinde bulunur. Isı kapasitesi, entropisi ve diğer termal ölçümleri 15- 45 K arasında yapılmıştır. (Furukawa ve ark., 1964). Sodyum pentaborat $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 0.2 olan bir çözeltide kristalizasyonla kolaylıkla elde edilebilir. Tek kristal X- Ray çalışmaları Sodyum pentaborat pentahidratın $\text{Na}_2[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğunu göstermiştir (Merlino ve Sartori, 1972).

2.5.1.3. Sodyum perborat

Sodyum perborat, sodyum metaborat ile hidrojen peroksidin sulu ortamda reaksiyona sokulmasıyla ve bunu takiben çözeltinin kristalizasyonu ile Sodyum Perborat Tetrahidrat halinde üretilir. Bu amaçla boraks ve NaOH metaborat çözeltisinin üretimi için (40- 90 °C) kullanılır. Sodyum Perborat Tetrahidratlar üretim ortamında silis, karbon, magnezyum, kalsiyum ve organik bileşikler gibi safsızlıklara karşı oldukça hassastırlar. Çeşitli ülkelerin bor bileşiklerini üretim kapasiteleri Tablo 14 de verilmiştir. ABD ve Türkiye tablo 14' de görüleceği gibi en önemli iki üreticidir. ABD 1990 yılında yaklaşık 24000 ton Türk kolemaniti ithal etmiştir (Lyday, 1991). 1986 yılında Türkiye yaklaşık 1 milyon ton konsantre mineral üretmiştir. Oysa bu üretimin 89500 tonu ancak kendisi rafineri edebilmiştir. Avrupa Ülkeleri, ABD' den daha çok sodyum perborat

kullanmaktadır. Avrupa Ülkelerinin yıllık sodyum perborat tüketimi 400 bin ton civarındadır. Perborat genel olarak Avrupa da toz deterjanda kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni ise Avrupa' daki etkin çamaşır yıkama suyu sıcaklığının 60 °C' nin üzerinde olmasıdır. ABD' de ise bu 38 °C olarak belirlenmiştir (Williams, 1989). Bu sıcaklığın artmasıyla deterjandaki fosfat yerine perborat kullanımı artmıştır.

2.5.2 Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

2.5.2.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat

Dipotasyum tetraborat tetrahidrat, $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, molekül ağırlığı 305.49, kristal yapısı ortorombik olup, borakstan daha çok suda çözünür. Çözünürlük değerleri Çizelge 2.14.' de, pH değerlerinin konsantrasyonla değişimi Çizelge 2.13' da verilmiştir. Potasyum tetraborat tetrahidrat 65 °C de hiçbir kristal suyunu kaybetmeden kurutulabilir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması 85 ve 115 °C de atmosferdeki suyun kısmi buhar basıncına bağlı olarak başlar. Termogravimetrik çalışmalar göstermiştir ki 2 mol su 112 ile 140 °C arasında kaybolurken 1 mol su 200 -230 °C ve en son kalan bir mol su ise 250- 290 °C' de kaybolmaktadır (Haladjian ve Carpeni,1960). Tek kristal X- Ray çalışmaları Potasyum tetraborat tetrahidratdaki borat iyonunun borakstaki borat iyonu ile aynı yapıda olduğunu yani yapı formülünün $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ şeklinde olduğunu göstermiştir (Marezio ve ark., 1963).

Potasyum tetraborat tetrahidrat ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) borik asit ve potasyum hidroksitin aşağıda denklemleri verilen reaksiyona göre kontrollü bir şekilde üretilmektedir.



Kapalı formülü $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ şeklinde olan potasyum tetraborat tetrahidratın açık formülü $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (Marezio ve ark., 1963) şeklinde olduğu belirlenmiştir. $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ formülüne bakıldığında potasyum tetraborat

tetrahidratın yapısında bulunan 4 mol suyun 2 molü yapı suyu (OH) gruplarında gelen kalan 2 molü de kristal suyu olduğu kolaylıkla görülebilir. Potasyum tetraborat tetrahidrat yağlayıcı olarak (Kazuhiro ve ark., 2004), cam aksamlarda (Toyoyuki ve ark., 2003), dezenfektan olarak (Zhenze ve Joseph, 2004), lenslerin bakımında (Xia ve ark., 1999; Dchris ve ark., 2000) ve deterjanlarda (Andrea ve ark., 1994) kullanım alanı bulmuştur.

Çizelge 2.13. Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri

Potasyum tetraborat (ağırlık)	pH, 20 °C
%0.1	9.18
%0.5	9.14
%1.0	9.15
%2.0	9.20
%5.0	9.20

Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki (Çizelge 2.11) gibidir.

Çizelge 2.14. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi

T, °C	% ağırlık ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)	T, °C	% ağırlık ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)
0	8.2	45	28.4
5	10.0	50	31.4
10	11.8	55	34.3
15	13.6	60	37.3
20	15.8	65	40.6
25	17.8	70	43.6
30	20.4	80	50.0
35	22.7	90	56.6
40	25.4	100	63.3

2.5.2.2. Potasyum pentaborat tetrahidrat

Potasyum pentaborat tetrahidrat, $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ veya $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, formül ağırlığı 293.20, kristal yapısı ortorombik prizma, 296.6 K deki ısı kapasitesi 329.0 J/ (mol K) olup, çözünürlüğü sodyum pentaborattan daha düşüktür (Çizelge 2.10 ve 2.11). Katı halin ısı kapasitesi ölçümleri geniş bir sıcaklık aralığında yapılmıştır

(Furukawa ve ark., 1964). Potasyum pentaborat tetrahidrat normal şartlar altında stabildir. Dehidratasyon ısı 106- 134 °C arasında 110.8 K J/ mol olarak hesaplanmıştır (Haladjian ve Carpeni, 1960). Potasyum pentaborat tetrahidratın termal stabilitesi bulunduğu ortamdaki suyun kısmi buhar basıncına oldukça bağlıdır. Potasyum pentaborat tetrahidratın katı hal formülü sodyum pentaborata (Heller ve Boschke, 1986) benzer olarak $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot H_2O$ şeklinde gösterilir (Ashmore ve Petch, 1970).

2.5.2.3. Diamonyum tetraborat tetrahidrat

Diamonyum tetraborat tetrahidrat, $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ veya $(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot H_2O$ formülüyle gösterilmekte olup molekül ağırlığı 263.37, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 1.58 olarak belirlenmiştir. Kolayca suda çözünür ve çözeltinin pH' ı 8.8 olarak belirlenmiş olup konsantrasyondan bağımsızdır. Bu bileşik oldukça kararsızdır. Önemli bir miktarda amonyağın buhar basıncına sahiptir. X- Ray ile belirlenen yapı formülü $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ dur (Janda ve ark.,1981).

2.5.2.4. Amonyum pentaborat tetrahidrat

Amonyum pentaborat tetrahidrat, $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ veya $(NH_4)_2 \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, molekül ağırlığı 273,13, spesifik ağırlığı 1,567, 301,2 K' deki ısı kapasitesi 359,4 J/ (K mol) ve ortorombik α - formu, monoklinik β - formu olmak üzere 2 ayrı kristal yapıya sahiptir. α - form kristalizasyonla elde edilebilmekte olup, Amonyum pentaborat tetrahidratın ticari olarak satılan şeklidir. β - formu ise yavaş kristalizasyonla üretilmektedir. Amonyum pentaborat tetrahidratın geniş bir sıcaklık aralığındaki ısı kapasitesi literatürde verilmiştir (Furukawa ve ark., 1964). pH değerleri ve çözünürlük değerleri Çizelge 2.10 ve 2.11' de verilmiştir. Amonyum pentaborat tetrahidrat 100 ile 230 °C arasında suyunun % 75' ini kaybederek yapısındaki amonyağın ancak % 1' den daha azını kaybeder. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapıdaki bütün amonyak ve su buharlaşarak bor okside dönüşür.(Strange ve Clark, 1959). Pentaboratın X-Ray ile belirlenen yapısı

sodyum ve potasyum bileşiklerine benzemekte olup $[B_5O_6(OH)_4^-]$ şeklindedir (Heller ve Boschke, 1986). α - formunun yapısal formülü $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, β - formunun yapısal formülü ise $NH_4[B_5O_8] \cdot 4H_2O$ şeklindedir (Solans ve Workers, 1983).

2.5.3. Lityum Boratlar

Lityum boratın iki bileşiği ticari öneme sahip olup bunlar tetraborat tetrahidrat ve metaborat hidratlardır. Dilyum tetraborat tetrahidrat, $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ veya $Li_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ şeklinde gösterilip, 1.188 g/ mL yoğunluğa sahiptir. Lityum Tetraborat Tetrahidrat, borik asit ile lityum hidroksitin aşırı doymuş çözeltilerinde birkaç saat kaynatılıp ancak jelatimsi bir yapıya dönüştükten sonra zorlukla kristallenmektedir. Trihidrat 180 °C' ye kadar stabildir. Bu sıcaklıktan sonra ise 320 °C de susuz yapıya dönüşür ve 800 °C de erir.

Lityum Metaborik Oktahidrat $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ veya $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 16H_2O$ yapısında olup kristal yapısı hegzagonal, yoğunluğu 1.825 g/ mL dir. Yapısal formülü $Li[B(OH)_4] \cdot 16H_2O$ (Nakamura ve Hayashi, 1975) şeklindedir. 70 °C' ye kadar ısıtıldığında 6 mol suyunu, kalan 2 mol suyunu ise 140- 280 °C arasında kaybeder (Bouaziz, 1962).

2.5.4. Kalsiyum İçeren Boratlar

2.5.4.1. Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat

Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat, $CaB_6O_{11} \cdot 5H_2O$ veya $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 411.08, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.42, oluşma ısısı -3.469 kJ/ mol olup doğada kolemanit minerali olarak bulunur. Suda 250 °C' de %0.1, 100 °C' de %0.38 çözünmektedir. Çözünme ısısı HCl kullanılarak belirlenmiştir (Gurevich ve Sokolov, 1976). Kolemanit iyonit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$) veya daha yüksek hidratlı sıcak doymuş çözeltilerin yavaş soğutulmasıyla elde edilebilir. Kolemanit 480 °C' de hızlı bir şekilde bozunarak

suyunu kaybeder ve düşük döküm yoğunluklu susuz bir yapıya dönüşür (Cıprıanı, 1958). Kolemanit kristal yapısındaki anyon kısmı $[B_3O_4(OH)_3]^{-2n}$ şeklinde gösterilir.

2.5.4.2. Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat

Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat, $NaCaB_5O_3 \cdot 8H_2O$ veya $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ formülüyle gösterilip formül ağırlığı 405.23, kristal triklinik, özgül ağırlığı 1.95 olup doğada üleksit minerali olarak bulunur. Bu bileşik 110 gr $CaB_2O_4(OH)_6$, 40 gr H_3BO_3 , 100 gr boraks, 450 gr $CaCl_2$ ve 2.5 L su kullanılarak kristallendirmeye elde edilir (Williams, 1989). Üleksit probertite, $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$, 80 -100 °C arasındaki nemli numuneye aşu kristali ilave edildiğinde yavaşça dönüşür. Üleksit kristalleri ısıtıldığında 80 -100 °C arasında 4 mol su, 175 °C' ye kadar 8.5 mol ve kalan 3.5 mol suyu 450 °C' ye kadar verir.

X –Ray kristal çalışmaları üleksit de izole pentaborat poliamonyumun bulunduğunu tespit etmiş ve yapının en iyi olarak $NaCa[B_5O_8(OH)_6] \cdot 5H_2O$ şeklinde ifade edilebileceğini göstermiştir (Ghose ve ark., 1978).

2.5.4.3. Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat

Sodyum kalsiyum Pentaborat Pentahidrat, $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$ veya $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O$ formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 351. 19, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.14 olup doğada probertit şeklinde bulunur. Probertit 60 °C civarında bir kısım boraks ile iki kısım üleksitin karıştırılıp ısıtılmasıyla hazırlanabileceği gibi (Palache ve ark.,1957) boraks ile kalsiyum metaborat çözeltilerinin 105 °C' ye ısıtılmasıyla da sekiz günde hazırlanabilir. Kristal yapıdan faydalanarak yapı formülü $NaCa[B_5O_7(OH)_4] \cdot 3H_2O$ şeklinde ifade edilebilir (Menchetti ve ark., 1982). Termogravimetrik analizlerle 2 mol suyun 100 °C' ye kadar, 4 mol 100 -180 °C arasında ve kalan 4 mol suyun ise numunenin yavaş ısıtılmasıyla 400 °C' de kaybettiği belirlenmiştir.

2.5.5. Baryum Boratlar

Baryum boratlar, baryum metaboratın 3 hidratı ($BaO \cdot B_2O_3 \cdot XH_2O$) bilinmektedir. Hem tetrahidrat (Kravehenko, 1965) hem pentahidrat (Kutschabsky, 1969). $B(OH)_4^-$ anyonu içermekte ve en iyi olarak $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot XH_2O$ formülüyle ifade edilmekte olup burada geçen X sıfır veya bir değerini almaktadır. Bu bileşikler $BaCl_2$ ve sodyum metaborat çözeltilerinden oda sıcaklığında kristalizasyonla elde edilir (Vimba ve ark., 1957; Vimba ve ark., 1958). Daha yüksek miktarda sodyum metaborat kullanıldığında baryum metaboratların hidrat sayısı da artar. 25 °C’ de doygun çözelti 13.5 g/L $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ içerir. Baryum metaboratın her iki formuda 140 °C’ nin üzerinde suyunu kaybeder. Baryum metaborat, Baryum sülfatın indirgenmesiyle elde edilen baryum sülfid de kullanılarak hazırlanabilir. Üretim sırasında ortamda bulunan sülfat safsızlığının varlığını baryum metaboratların bazı uygulamalarda kullanımı etkisiz hale getirebilir (Colton ve Brooker, 1958). Baryum metaborat yanmayı geciktirici katkısı olarak ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde ve kağıt üretiminde küf önleyici olarak kullanılabilir (Will ve ark., 1990).

2.5.6. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar

Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar, boraksın sözü edilen metal (II) sülfat ve klorlu çözeltilerine ilave edildiğinde çöktürmesiyle elde edilir. Fakat bu maddenin ticari olarak üretimi yoktur.

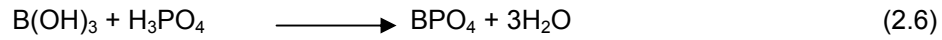
2.5.7. Çinko Boratlar

Bir kısım çinko boratlar polimer ve kaplamada ateş geciktirici olarak kullanım için geliştirilmiştir (Woods ve Bower, 1970; Woods ve Bhatnager, 1975; Sprague ve. Shen, 1979; Shen, 1980). Dünyadaki çinko boratların tüketimi yıllık birkaç yüz tonu bulmaktadır. Önemli miktarda çinko boratların kullanıldığı durumlarda çinko boratlar tek başına veya Antimon oksit, Alüminyum trihidrat diğer ateş geiktiricilerle birlikte vinil plastiklerinde kullanılır. Çinko borat, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$, 70 °C’ den daha düşük sıcaklıklarda boraks ile suda çözünen her çinko tuzunun karışmasıyla

oluşur. X ışınları ile belirlene yapıda çinko borat bileşiğinin ortorombik olduğu ve çinko triborat monohidrat, $Zn[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$ yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Ozols ve ark., 1973). Çinko boratlar, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ve $nO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, 130-250 °C arasında ısıtıldığında hidrasyon sularını kaybeder (Nies ve Hulbert, 1972; Woods ve ark., 1973). Bu ürün boraks, çinko klorür ve sodyum hidroksit içeren çözeltilerin kristalizasyonu ile elde edilir (Nies ve Hulbert, 1972). Bu çinko bileşiği olağanüstü bir hidrasyon suyunun kararlılığına sahiptir. Bu hidrasyon suları 290 °C'ye kadar bozunmadan kalabilir. Bu termal stabilite plastik ve kauçuk gibi yüksek sıcaklıkta işlenen ürünler için bir ateş geciktirici kullanılmasına teşvik etmektedir.

2.5.8. Boron Fosfat

Boron Fosfat, BPO_4 , 1450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaş buharlaşabilen, erimeyen bir katıdır. Normal olarak borik asit ile fosforik asidin 1200 °C'deki dehidrasyonu ile



reaksiyonu gereğince üretilmektedir. Reaksiyonun tamamlanması 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Boron fosfat 5.07 GPa (50.000 atm), 500 °C'ye ısıtılarak kuarza benzer bir boran fosfat yapı elde edilebilir. Boron fosfat heterojen asit katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.6. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Bor elementi, doğada 250'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Çizelge 2.15'te verilmektedir. (Tinkal

(Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir (DPT, 2001)).

Çizelge 2.15. Ticari öneme sahip bor mineralleri (Garrett, D.E., 1998; Roskill, 1995).

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Sodyum borat	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4 H ₂ O	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ . 5 H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7 H ₂ O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-Kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8 H ₂ O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5 H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Magnezyum-Kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6 H ₂ O	50,5	Emet

2.6.1. Boraks (Tinkal) (Na₂B₄O₇.10H₂O)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül kütlesi 1,7 g/cm³, B₂O₃ içeriği %36,5'dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille arakatkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir (DPT, 2001).

2.6.2. Kernit (Razorit) (Na₂B₄O₇.4H₂O)

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül kütlesi 1,95 g/cm³ ve B₂O₃ içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Naborat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin

ve A.B.D.'de bulunur (DPT, 2001).

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

Mono klinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül kütlesi $2,42 \text{ g/cm}^3$ dür. B_2O_3 içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Isıtıldığında çatırdayarak dağılır. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur (DPT, 2001).

2.6.4. Pandermit(Priseit)($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultan çayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49.8'dir (DPT, 2001).

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

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır(DPT,2001).

2.6.6. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, Dğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (DPT, 2001).

2.6.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki bileşenlere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, Dğde köy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur (DPT, 2001).

2.7. Dünyada Bor Üretim Yöntemleri

Bor mineralleri, doğada masif olarak diğer mineral ve kayaçlarla birlikte veya çözelti olarak sulara bulunmaktadır. Dolayısıyla üretim yöntemleri de buldukları yer ve derinliğe göre değişmektedir. Karada masif olarak bulunan bor bileşikleri; cevherin bulunduğu derinliğe ve fiziksel yapısına bağlı olarak üç şekilde üretilir (Roskill, 1999; Garrett, 1998).

- Açık ocak yöntemi
- Kapalı ocak yöntemi
- Çözelti madenciliği yöntemi

2.7.1. Açık Ocak Yöntemi

Açık ocak yöntemi dünyada en çok kullanılan yöntemdir. Cevherin

üzerinde bulunan örtü tabakası tabakanın fiziksel özelliklerine göre delme-patlatma ile gevşetilir. Cevherin üzerindeki örtü tabakası alındıktan sonra cevher çıkarılır. Bu yöntem ile yerküreye yakın tabakalarda oluşan bor mineralleri çıkarılır. Bu işlemler sırasında ekskavatör ve loderler kullanılır. Amerika, Türkiye, Arjantin, Şili, Çin ve Rusya'da açık ocak yöntemi ile üretim yapılmakta olan ocaklar mevcuttur.

2.7.2. Kapalı Ocak Yöntemi

Yeraltı madenciliği diye de bilinen bu yöntem, açık ocak yöntemi ile çıkarılması zor ve maliyetli olan cevherlerin çıkarılması için kullanılır. Cevherin üzerindeki örtü tabakası kalın ve sert bir yapıya sahiptir. Üstten kırılarak alınması zor ve zahmetlidir. Bunun için cevher örtü tabakası delinerek (tüneller açılarak) alınır. Açık ocak yöntemine göre daha pahalıdır. Ülkemizdeki Bigadiç yatakları bu türdendir. Amerika(Billie Madeni, Death Valley) ve Çin (Lioning)'de bu yöntem kullanılmaktadır.

2.7.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi

Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ise sulara bulunan bor minerallerinin çıkarılmasında kullanılır. Su yatağına %'5 lik HCl ilave edilip 8-9 saat beklendikten sonra çözelti yüzeye pompalanmaktadır. Daha sonra kireç eklenerek %43 B₂O₃ içeren kolemanit üretilmektedir. Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Çin-Qinghai Basın'de ticari bor üretimi yapılmaktadır.

2.7.4. Cevher Zenginleştirme

Bor mineralleri endüstride ham, rafine ve bor kimyasalları şeklinde kullanılmaktadır. Ancak, safsızlıklardan ayrıştırılmış kaliteli cevherler daha fazla tercih edilmektedir. Zenginleştirme teknikleri, işlemin ölçeğine ve cevherin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Zenginleştirilmiş üleksit, kolemanit, boraks veya borik asit alışımlı madencilik işleminin nihai ürünleridir.

Kolemanit konsantreleri doğrudan cam endüstrisinde veya borik asit tesislerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. ABD kolemaniti ortalama %37B₂O₃ flotasyon ürünü veya %42 B₂O₃ içerikli kalsine edilmiş şekilde satılmaktadır. Türk kolemaniti ise ortalama %40-42 B₂O₃ içerikli olarak satılmaktadır.

Searles Gölündeki tuzlu sulardaki borlardan ise buharlaştırma ve kristalleşme ile boraks ürünleri veya borik asit elde edilmektedir. Güney Amerika'da üretilmekte olan borlar kurutulup, elekten geçirilerek paketlenmektedir. Daha sonra hidroklorik asit ilave edilerek borik asit elde edilmektedir. Boraks-kernit cevherleri (ABD, Türkiye, Arjantin.. gibi) kırılıp yıkandıktan sonra, yeni işlemlerden geçirilerek kristalleştiriliyor, santrifujleniyor ve kurutularak boraks dekahidrat, pentahidrat ve susuz boraks gibi ürünler elde ediliyor veya borik asit elde etmek için hammadde olarak kullanılıyor. Türkiye'de kolemanit ve üleksit cevherleri ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantre olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya direk ürün olarak kullanılmaktadır (DPT , 2001).

2.8. Ülkemizde Bor Üretimi

Ülkemizde ise ocaklardan çıkarılan boraks-kernit cevherleri kırılıp yıkandıktan sonra, parça büyüklüğüne göre ayrılıp kullanım yerine göre direkt paketlenip gönderilebilirken cevher zenginleştirme bölümüne alınarak kristallendirilip, santrifujlenip ve kurutulup boraks dekahidrat, pentahidrat ve susuz boraks gibi ürünler elde edilebildiği gibi borik asit elde etmek için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Kolemanit ve üleksit cevherleri ise ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantre olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya doğrudan ürün olarak kullanılmaktadır (DPT, 2001).

2.9. Rafine Bor Bileşikleri Üretimi

Bor mineralleri maden olarak çıkarıldıktan sonra kullanım amaçlarına ve yerlerine göre çeşitli işlemlere tabi tutularak rafine bor bileşikleri diye adlandırılan yeni bor bileşikleri elde edilir. Bor madeninden elde edilen bor bileşiklerinin nerelerde kullanıldığına daha sonra değineceğiz. Bor bileşiklerinden bazılarının üretimi ise aşağıdaki gibidir (DPT, 2001).

2.9.1. Bor Üretimi

Elementel bor ilk kez 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Bor oksit potasyumla indirgenerek bor elde edilir.



Diğer metotlar ise:

BCl_3 ün hidrojenle (H_2) indirgenmesiyle elde edilir.



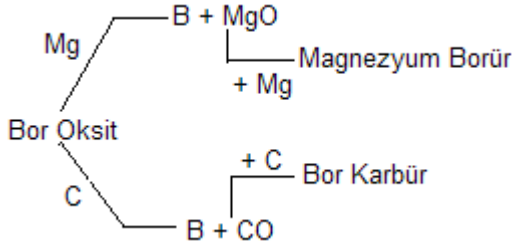
Potasyum tetrafloroborat (KBF_4) metalik sodyumla reaksiyona sokulursa bor elde edilir. Ayrıca KBF_4 ün elektrolizi ile de oldukça saf bor elde edilir.



Bor oksidin magnezyum ile havasız ortamda reaksiyonu sonucu amorf bor elde edilir.



Bor oksidin üzerine Mg ve C etkileri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir (Saraçoğlu, 1975).



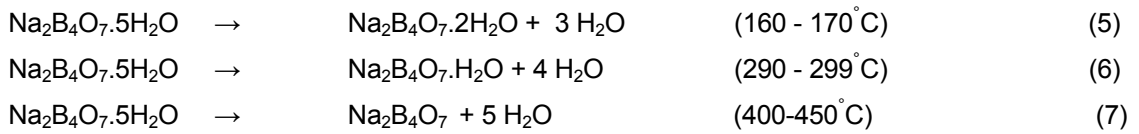
2.9.2. Boraks Üretimi

Bor cevherlerinden boraks genel olarak kristallendirme yöntemi ile elde edilmektedir. Boraks, genel olarak doğada Tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) şeklinde bulunmaktadır. Türkiye’de boraks üretimi tinkal’den yapılmaktadır. Yaklaşık 10 mm boyutundaki konsantre tinkal su ile birlikte reaktöre beslenir ve yaklaşık 100°C ’da çözme sağlanır. Tinkalde bulunan kil koloidal halde olduğundan, uygun bir çöktürücü ile çöktürülerek çözültiden ayrılır. Bu çökelek şlam olarak adlandırılmaktadır. Boraks çözeltisi ise bir filtreperesten geçirilerek, kristalizatöre verilir. 40°C ’da kristallendirilen boraks, bir santrifüje verilerek %5 nem ihtiva edecek şekilde alınır. Daha sonra 60°C ’da kurutularak depolanır (Şekil 3, Şekil 4).

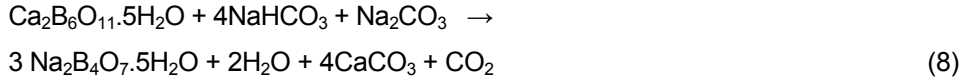
Boraksların en önemlileri:

- Sodyum tetraborat dekahidrat $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$
- Boraks pentahidrat $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$
- Susuz boraks $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ ’tır.

Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat 50°C ’da ısıtıldığında boraks pentahidrat’ı vermektedir. Boraks pentahidrat $160-170^\circ\text{C}$ ’da boraks dihidrata, $290-299^\circ\text{C}$ ’da boraks mono hidrata ve $400-450^\circ\text{C}$ ’da de susuz boraksa dönüşür.

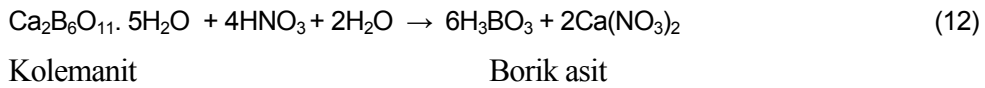
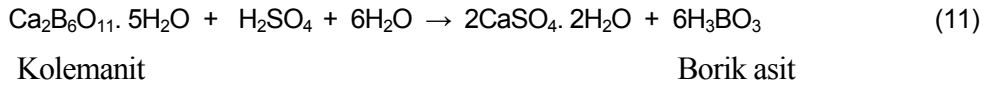
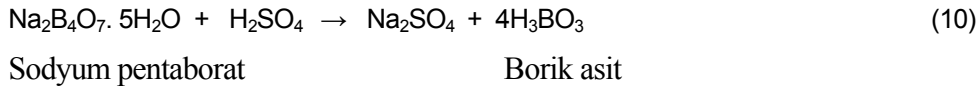
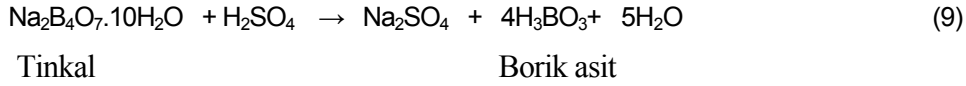


Ayrıca boraks kolemanitten de elde edilebilmektedir. Bunun için iyice öğütülmüş cevher (20g) stokiyometrik olarak %50 daha fazla sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon 368°K civarında yaklaşık 30 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirilir. Karışım sıcak olarak süzülüp oluşan kalsiyum borat çamuru ayrılır. Süzüntü ise buharlaştırılarak 100 mL hacme indirilir. Bir gece kendi halinde bırakılır. Oluşan boraks kristalleri süzülerek çözülden ayrılır (Alma, Acemioğlu, 2001).



2.9.3. Borik Asit Üretimi

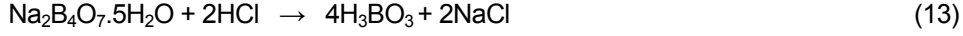
Bor minerallerinden borik asit sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak elde edilir. En çok kullanılan sülfürik asittir. Üretim reaksiyonlarından bazıları görüldüğü gibidir.



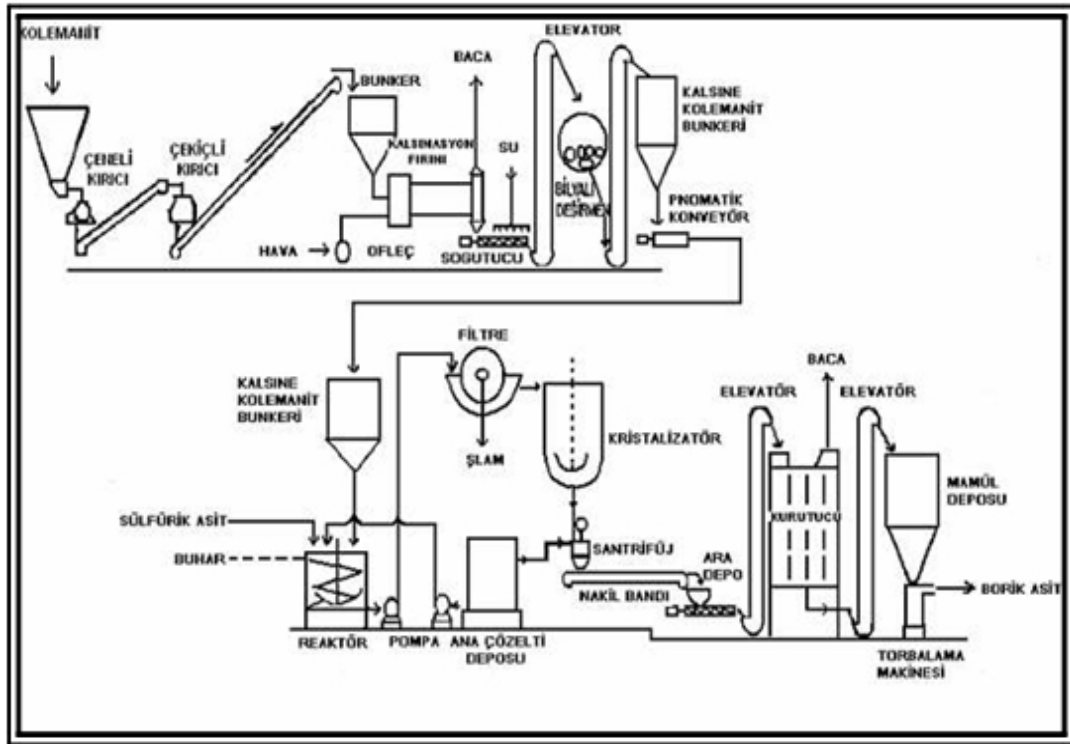
Ülkemizde borik asit kolemanitten üretilmektedir. Kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm'ye kadar kırılarak, bilyeli değirmende 1mm'ye kadar öğütülür. Karıştırıcılı bir reaktörde %92,5'lik H₂SO₄'le 95°C'de reaksiyona girer. Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülerek, oluşan jips süzüntüden ayrılır. Derişik süzüntü,

kristallendiricide 30°C'ye kadar soğutulup, kristallendirilir. Magma santrifüjlenerek, çözülden ayrılır. Çözelti reaktöre pompalanırken, santrifüjden alınan nemli kristaller kurutucuda kurutulur (Erdoğan, 1991).

Diğer bir üretim şekli ise boraksın HCl ile muamelesi sonucu üretilmesidir.



Boraks pentahidrat sıcak suda çözüldükten sonra üzerine stokiyometrik olarak yeterli miktarda %25'lik HCl yavaş, yavaş karıştırılarak ilave edilir. Karışım bir gün kendi haline bırakıldıktan sonra süzülür. Su ile yıkandıktan sonra kristallendirilir. Bandırmada bulunan borik asit üretim fabrikasının akım şeması Şekil 6'da gösterilmektedir (DPT, 2001).



Şekil 2.1. Borik Asit Üretimi Akım Şeması

2.9.4. Bor Oksit Üretimi

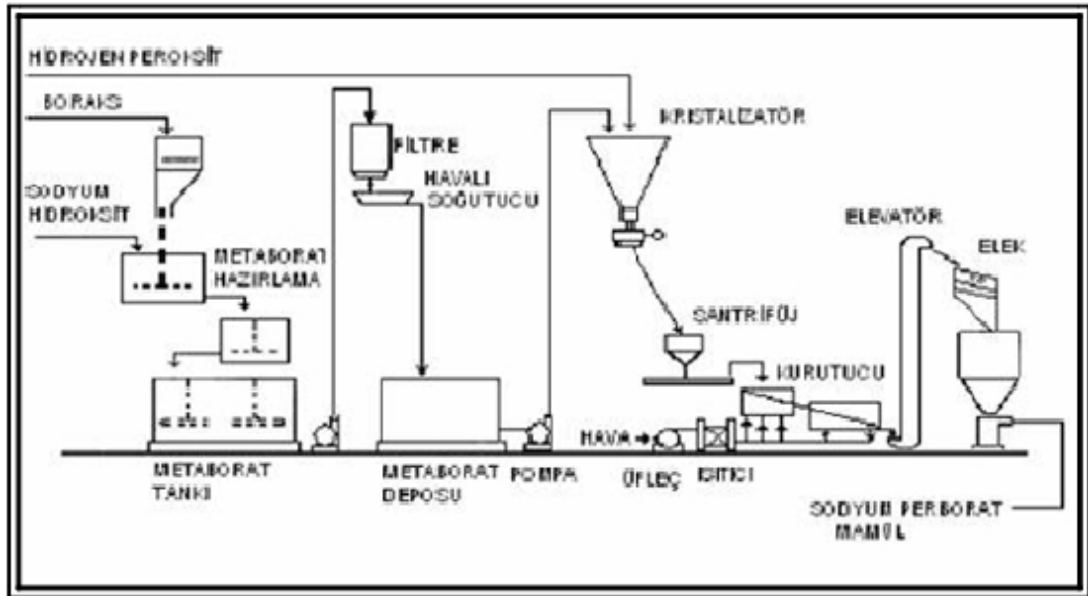
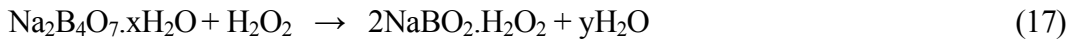
Bor oksit, borik asidin dehidrasyonundan elde edilir. Borik asit 100°C kadar yavaşça ısıtıldığında bir mol su kaybederek metaborasidine (HBO_2), ısıtmaya

devam edildiğinde 140°C de bir mol su daha kaybederek pro veya tetrabor asidine ($H_2B_4O_7$) ve nihayet ısıtma şiddetlendirildiğinde kızıl derecede suyunu tamamen kaybederek bor triokside (B_2O_3) dönüşür.



2.9.5. Sodyum Perborat Üretimi

Boraks çözeltisi, NaOH çözeltisi ile bir reaktörde indirekt su buharı ile ısıtılarak karıştırılıp, sodyum metaborat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti filtrelerde süzülükten sonra, ters hava akımı ile soğutulup tanklara depolanır. Buradan sürekli olarak %70'lik H_2O_2 beslenen kristalizatöre gönderilir. Reaksiyon gereği oluşan sodyum perborat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) kristalizatörün dibine çöker. Kristaller, bir santrifüjde ana çözeltilerden ayrılır. Kazınmış olan nemli kristaller, bir akışkan yatak kurutucuya gönderilerek kurutulur. Ürünün aktif olarak %10,3 oksijen içerir (Koroğlu, Kocakuşak, Akçay, Tolun, 2003).



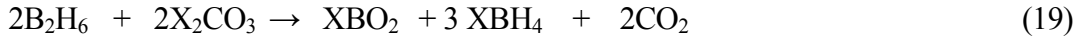
Şekil 2.2. Sodyum Perborat Üretimi Akım Şeması

2.9.6. NaBH₄ Eldesi

Yakıt hücresinde kullanılmak amacıyla saf hidrojen temininde kullanılan sodyum bor hidrür bileşiğinin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere göre değişik yollarla diboran sentezlenir ve elde edilen diboran bileşiği bir alkali oksitle (X₂O) tepkimeye sokularak bor hidrür elde edilir (Tavman, 2004).

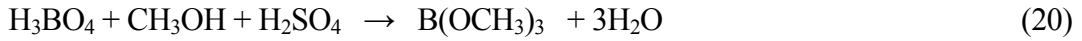


Veya diboran ile bir karbonat bileşiğinin reaksiyonundan da bor hidrür sentezlenebilir:



(X: H, Na, K, Li, Rb, Cs, Fr, NH₄⁺, NR₄⁺)

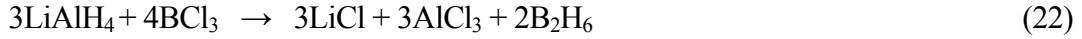
Veya borik asidin sülfürik asitli ortamda metanol ile tepkimesi sonucu sodyum bor hidrür sentezlenir (Tavman, 2004).



2.9.7. Diboran Sentezi

Borun hidrürlerine boran denilmektedir. En basiti BH₃ olarak bilinmektedir. Diboran bileşiği ise bor hidrürün dimerleşmesi sonucu elde edilmektedir. Bir dimerleşme ürünü olan diboran bileşiği iki mol bor hidrürün dimerleşmesi sonucu elde edilir (Tavman, 2004).

Diboran eldesinde bir başka yöntem LiAlH₄'ün BCl₃ ile reaksiyonu sonucu diboran açığa çıkmasıdır (Saraçoğlu, 1975).

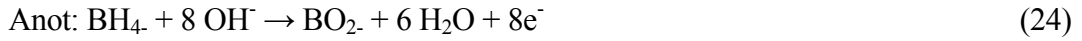


2.9.8. Bor Hidrür Yakıt Hücresi

Bilinen yakıt hücrelerine sodyum bor hidrürden (NaBH_4) hidrojen elde edilmesi esasına dayanan bir yakıt hücresi daha eklemiştir. Amerikan Millenium Cell firmasınınca Hydrogen on Demand adı verilen bu sisteme, sodyum bor hidrür yakıt piline temiz hidrojen sağlama işlevi görmektedir. Bu yakıt hücresinde, sodyum bor hidrürün su ile etkileşmesinden hidrojen elde edilme reaksiyonu şöyledir (Tavman, 2004):



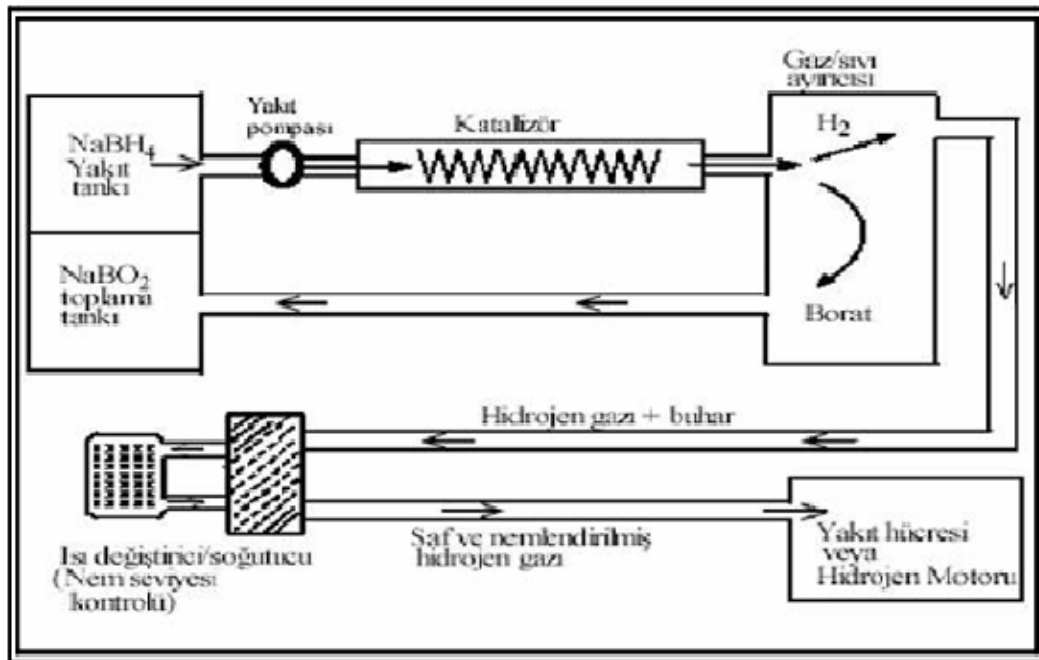
Bor hidrür yakıt hücresi için elektrot reaksiyonları ise aşağıdadır:



Katottaki (havadaki) reaksiyon:



Bu reaksiyonda yakıt doğrudan hava oksijeninden sağlanır. Bor hidrür yakıt hücresinin toplam reaksiyonu ise:



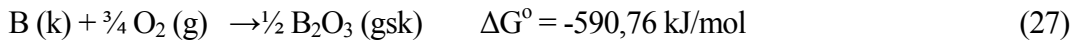
Şekil 2.3. Sodyum Borhidrür Yakıt Pili

Bor hidrür yakıt hücresi yoğun enerji kullanan yüksek etkinlikte bir enerji dönüştürme aletidir ve kolay taşınabilen bir sıvı hücredir. Sodyum bor hidrürün (NaBH_4) sulu çözeltisi katalizörle temas geldiğinde çözeltiden saf hidrojen gazı yayılır. Bu hidrojen, yakıt hücresine veya motora gider. Burada oksijenle temas geçerek yanar ve bu yanma sonucunda elektrik enerjisi açığa çıkar. Oluşan enerji aracın hareket etmesini sağlar.

Bu arada, hidrojen ayrılması sonucunda oluşan sodyum metaborat (NaBO_2) atık tankında depolanarak tekrar sodyum bor hidrür üretiminde kullanılır. Sodyum bor hidrür çözeltisi (%35 NaBH_4 , %60 su ve %5 NaOH) ile katalizörün teması kesildiğinde hidrojen akışı da kesilir, dolayısıyla enerji üretimi durur.

Sodyum bor hidrür hidrojen içeriği bakımından zengin bir kaynaktır: Kütlece %10,5 hidrojen içerir. Ancak sudan hidrojen ayrılmasını da sağladığı için hidrojen verimi iki katına çıkmaktadır (Suyun hidrojen içeriği: %11,11). Bu sistemin çevre dostu olması, tutuşma ve patlama riskinin olmaması ve yan ürünler oluşmaması gibi avantajları vardır. Diğer yakıt hücrelerinde hidrojen gazının depolanması gerektiği, dolayısıyla yüksek basınç altında tutulması ve taşınması gereken hidrojen gazının risk oluşturduğu, Hydrogen on Demand sisteminde böyle bir riskin olmamasının bir avantaj teşkil ettiği ileri sürülmektedir (Tavman, 2004).

Başka bir çalışmada elementel bor ile oksijenin reaksiyonundan çıkan enerjinin kullanıldığı yakıt hücresi geliştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda yüksek sıcaklıktan dolayı önce gaz, sonra sıvı ve en sonunda katılaşan bor oksit bileşiği oluşur. Katı atık olarak bir depoda toplanır.



2.9.9. Ticari bor minareleri ve bileşiklerinden üretim yöntemleri

Çizelge 2.16. Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri (DPT, 2001)

BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

Bor Bileşiği	Üretim Yöntemi	Kullanım Alanı ve özelliği
Bor (amorf, kristal)		Askeri piro teknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu kompozitler, katı yakıt
Bor nitür, hegzagonal	BA/BO + NH ₃ /NH ₄ Cl/ CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısıl iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metalurjisi	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum borhidür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar borosilikat + H ₂ + indirgen İyon selektif membranlı Elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor halojenürler	BO + C + O + halojenür BO + P ₂ O ₅ , BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli Sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluoroborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH / EtOH / BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, Alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma tedavisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

2.10. Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Roket yakıtından, diş macununa kadar her alanda kullanılan bor, sanayinin tuzu olarak adlandırılabilir. 450'den fazla üründe "olmazsa olmaz" denilen borun hayatımızdaki yerine kısaca bakacak olursak; Isıya dayanıklı camlarda kullanılan

bor mineralleri aynı zamanda motor yağlarında ve çelik jantlarda da kullanılmaktadır. Ayrıca araba boyalarının içine katılan bor mineralleri, parlaklığı artırdığı gibi kolay çizilmeyi de engellemektedir. Araba lastiklerin içindeki çelik teller de bor mineralleri kullanılarak güçlendirilmektedir. Bilgisayarlar, cep telefonları, küçük kasetçalarlar bugün bu kadar küçükse, bunu bor minerallerine borçludur. Çünkü bilginin akışını sağlayan ince optik liflerin yapımında, bor mineralleri kullanılmazsa sağlam olmamaktadır.

Tarım ilaçlarında da bor mineralleri kullanılmaktadır. Fakat bor minerallerinin kullanım miktarı çok önemlidir. Çok kullanılırsa bitkiye zarar verdiği gibi, dozunda kullanılırsa verimi artıran gübre haline dönüşmektedir. Bisküvi, pasta gibi gıda ürünlerinin yapıldığı kalıplarda yüksek ısıya dayanıklı olması için bor mineralleri kullanılmaktadır. Ahşap ürünlerin, uzun ömürlü ve bozulmadan kalabilmeleri için, bor mineralleri içeren bir madde ile işleme tabi tutulmaları gerekmektedir. Seramik sanayinde; fayansların parlaklığı ve sertliği bor mineralleri kullanılarak sağlanmaktadır. Çamaşırları beyaz yapan da aslında bir bor bileşimidir. Ateşe dayanıklı olduğu için yanmaz kumaş üretiminde de bor mineralleri kullanılmaktadır. Tıpta ve ilaç sanayinde; diş macunlarında, yanık ve yara kremlerinde de bor mineralleri kullanılmaktadır. Yakıt sanayi; bor minerallerinin en değerli olduğu sektördür. Çünkü borlu yakıtlar itme güçlerinin fazlalığından dolayı, roket, füze ve savaş uçaklarında kullanılmaktadır. Çok yakın bir gelecekte borlu yakıtların, diğer motorlarda da kullanılacağı bilinmektedir. Bu durum bor minerallerinin önemi bir kez daha gözler önüne sürmektedir.

Dünyada bor minerali ve bileşiklerini tüketen sanayi dallarını toplam bor oksit (B_2O_3) tonajı bazında aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici maddeler

- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Yakıt
- Diğer kullanım alanları

2.10.1. Cam sanayi

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

Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40'ı, B.Avrupa'da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. R-1, R-7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınaî elyaf gibi ürünlerde, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E tipi camı

kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. E tipi cam elyafı, en çok kullanılan tür olup %90 uygulamada tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir.

Optik Cam Elyafı ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon' un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

Borosilikat camlar camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin %0,5 ile %23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de %13,5 B₂O₃ vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir.

2.10.2. Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b'de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

2.10.3. Temizleme ve Beyazlatma Sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C 'ın üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetraacetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır.

Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda mankafa hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir.

2.10.4. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımının artması borik asit kullanımının artmasına yol açmıştır.

A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum flüorborat gelir.

2.10.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok çözünebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

2.10.6. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluroboratlar ve fluroborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

2.10.7. Nükleer Uygulamalar

Tüketim miktarı yönünden önemli olmamasına rağmen teknolojik ilerleme

açısından büyük önemi olan bir kullanım alanıdır.

Bor mineral ve bileşikleri ^{10}B ve ^{11}B izotoplarını içerirler. Borun nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına olanak verdiği gibi, dimetil eter, elementel bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya borik asit veya ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar %2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. ^{10}B nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır. Bor karpitler Phenix reaktörlerinde koruyucu kabuk olarakta kullanılmaktadır. Bor 304 adı verilen yeni bir paslanmaz çelik atık nükleer yakıtı taşıırken, içine konulduğu kapların yapımında kullanılır. Nükleer sanayinde borun en yakın rakibi gadolinyum ve samaryumdur. Kaliforniya üniversitesi'ndeki ^{11}B araştırmalarda ^{11}B 'in proton fizyonlanması sırasında radyoaktif enerji açığa çıkmıştır. Böylece temiz nükleer enerji elde edilmektedir.

2.10.8. Enerji depolama

Termal storage pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık kütlece dehidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri bileşimi (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

2.10.9. Otomobil hava yastıkları, antifriz

Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca

otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır.

2.10.10. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

2.10.11. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

2.10.12. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran ve pentaboran (B_2H_6 ve B_5H_9) gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boraneler Hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir.

Yeni bir çalışma konusu da sodyum bor hidrür yakıt hücresidir. Bu konu daha geniş bir şekilde ileride anlatılacaktır.

2.10.13. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum okta borat kullanılır. %30'luk sodyum okta borat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş, yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleşme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

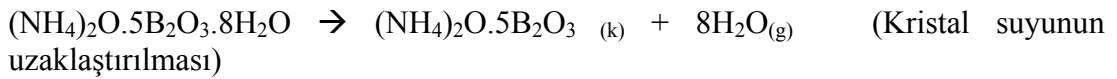
Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayi ve (-)233 ve (-)234 derecedeki MAGNEZYUM-BOR bileşiminin süper iletkenlik özelliği sayesinde iletişim araçlarıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

- Amonyum pentaborat oktahidrat
- Manitol
- Na(OH)
- HCl
- Fenolftalein
- Elek ve eleme cihazı
- Termogravimetri cihazı (TG)
- Kompresör
- Vakum pompası
- Etüv
- Kül fırını
- Hassas terazi
- Manyetik karıştırıcı
- Mekanik karıştırıcı

Gerçekleştirilmiş olan bu çalışmayı kısaca aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterebiliriz.



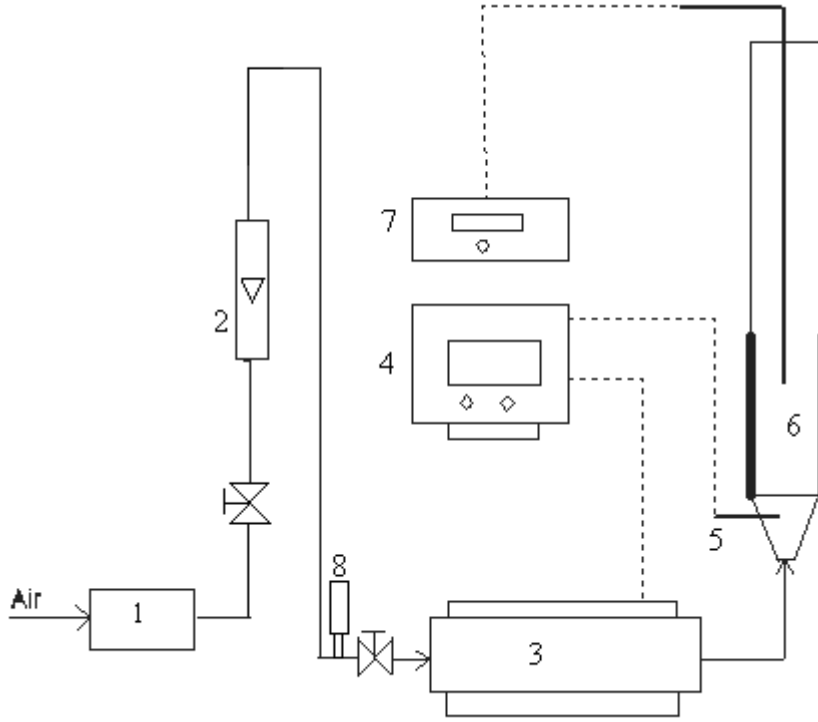
Yukarıda reaksiyonu verilen bu çalışma beş temel basamak üzerinde yürütülmüştür. Birinci basamağında Amonyum pentaborat oktahidratın sabit sıcaklıkta, ikinci adımda ise ikiden fazla yani çok adımlı sıcaklıklarda bozunma karakteristiği belirlendi. Üçüncü adımda ise Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin yüzeyi Ca(OH)₂'le kaplanarak hem tek adımlı ve hem de çok adımlı kalsinasyon incelendi. Dördüncü adımda ise maddenin hem sabit hem de değişken sıcaklıklarda yapılan her deney sonunda %B₂O₃, döküm yoğunluğu ve elek analizi yapıldı. Ayrıca gaz-katı akışkan sisteminin kuruldu.

Çalışmanın temelini oluşturan birinci ve dördüncü aşamaları aşağıda gösterilen adımlar üzerinde yürütülmüştür.

- 120, 170, 250 ve 275°C sabit sıcaklıklarda, gaz-katı akışkan yatakta 120 dakika boyunca Amonyum pentaborat oktahidratın kurutma davranışı belirlenen zaman aralıklarında numune alınıp %B₂O₃ analizi yapılarak belirlendi.
- 275 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda Amonyum pentaborat oktahidrat çok hızlı bir şekilde bozduğundan kendi kristal suyunda eriyerek sinterleşir. Bu nedenle tamamen susuz boroksit elde etmek için 275 °C' den daha büyük sıcaklıklarda çalışılmalı. Bunun için Amonyum pentaborat oktahidratın bir kısım kristal suyu 150-250 °C gibi bir sıcaklık aralığında uzaklaştırıldıktan sonra aynı madde 350-400 °C arasındaki bir sıcaklığa beslendi. Böylece çok adımlı kurutma işlemleri gerçekleştirildi. Fakat çok adımlı kalsinasyonlarda Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin sinterleşmesinden dolayı boroksit elde edilemedi.
- Yapılan diğer bir işlem Amonyum pentaborat oktahidratın yüzeyi erime sıcaklığı yüksek başka bir bileşik ile kaplanarak iki adımlı deneyler yapıldı.
- Bütün bu adımlar boyunca elde edilen ürünün %B₂O₃, döküm yoğunluğu ve elek analizi yapılarak endüstriyel karakterizasyonu belirlendi.

3.2. Yöntem

Deneysel çalışmalarda kullanılan Amonyum pentaborat oktahidrat toz halinde olup Merck firmasından satın alınmıştır. Farklı partikül boyutlarına sahip olan kristaller elenerek fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu çalışmada +500-600 mikron partikül boyutuna sahip olan Amonyum pentaborat oktahidrat kristalleri kullanılmıştır. Amonyum pentaborat oktahidratın kalsinasyonu için kullanılan akışkan yatak sistemi Şekil 3.1' de verilmiştir.



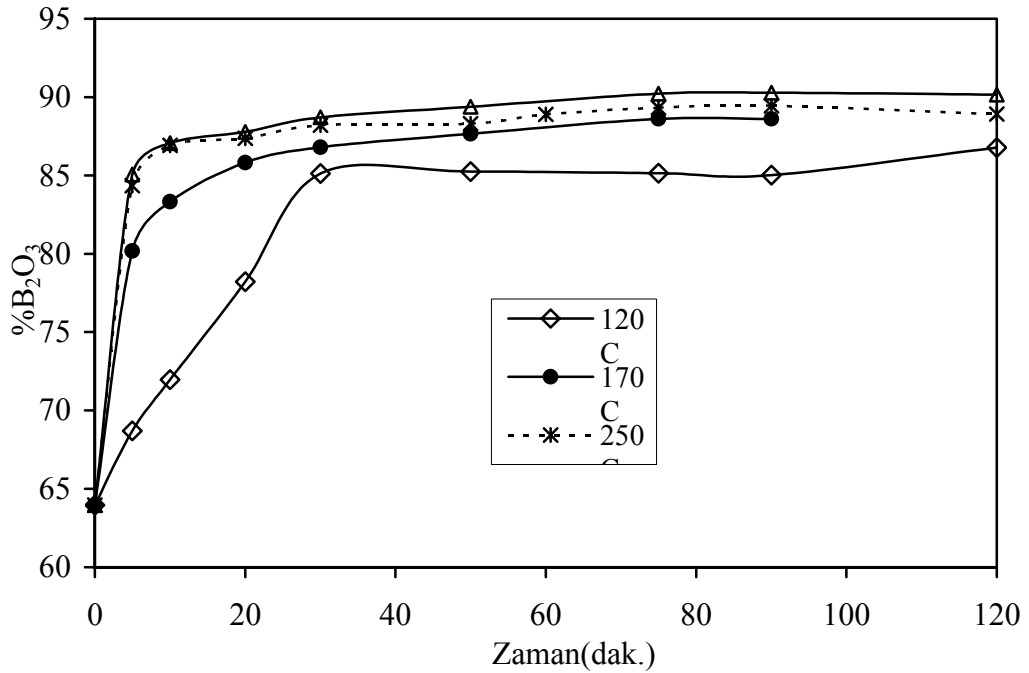
Şekil 3.1. Akışkan yatak sistemi. (1) Basınç regülatörü (2) flovmetre (3) Isıtma fırını
 (4) Sıcaklık kontrol cihazı (5) Termokapıl (6) Akışkan yatak
 (7) Yatak sıcaklığı kontrol cihazı (8) nem ölçer

Şekilde görüleceği gibi sistem sekiz ayrı parçadan oluşmaktadır. Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerini akışkanlaştırmak amacıyla sisteme beslenen havanın debisi bir flovmetre ile kontrol edilirken, nem içeriği ise ısıtma sisteminden önce yerleştirilen bir nem ölçer cihazı tarafından kontrol edilmektedir. Isıtma ünitesi seramik bloklar üzerine yerleştirilen rezistanslardan oluşmaktadır. Bu ünite PID kontrollü bir sıcaklık kontrol cihazı tarafından kontrol edilmektedir. Akışkan yatağa giren sıcak hava ise yatağın 1,5 cm altına yerleştirilen bir adet PT100 sıcaklık probuyla kontrol edilmektedir. PT100 probu akışkanlaştırmayı engellemeyecek şekilde sisteme yerleştirilmiştir. Amonyum pentaborat oktahidratın kalsine edildiği yatak ise taş yünüyle izole edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında akışkanlaşan numuneden örnek alma işlemi akışkanlaştırma durdurulmadan yatağın üst kısmından bir cam boruya vakum uygulanarak sağlanmıştır. Akışkan yatak istenilen çalışma sıcaklığına geldiğinde yaklaşık 15 gram Amonyum pentaborat oktahidratın yatağa üst kısımdan sisteme beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyona tabi tutulan Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin % B_2O_3 içeriği Bor' un

manitol ile yaptığı kompleksleşme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Snell 1968). Uygulanan prosedürler sonucu elde edilen son ürünün döküm yoğunluğu standart bir metotla ölçülmüştür (ISO 1975).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Amonyum pentaborat okta hidrat kristallerinin akışkan tipi kurutucuda minimum akışkanlaştırma debisi kullanılarak 120 °C, 170 °C, 250 °C, 275 °C, sabit sıcaklıklarda zamana bağlı olarak bozunması belirli zaman aralıklarında numune alınarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil4.1.'de verilmiştir.

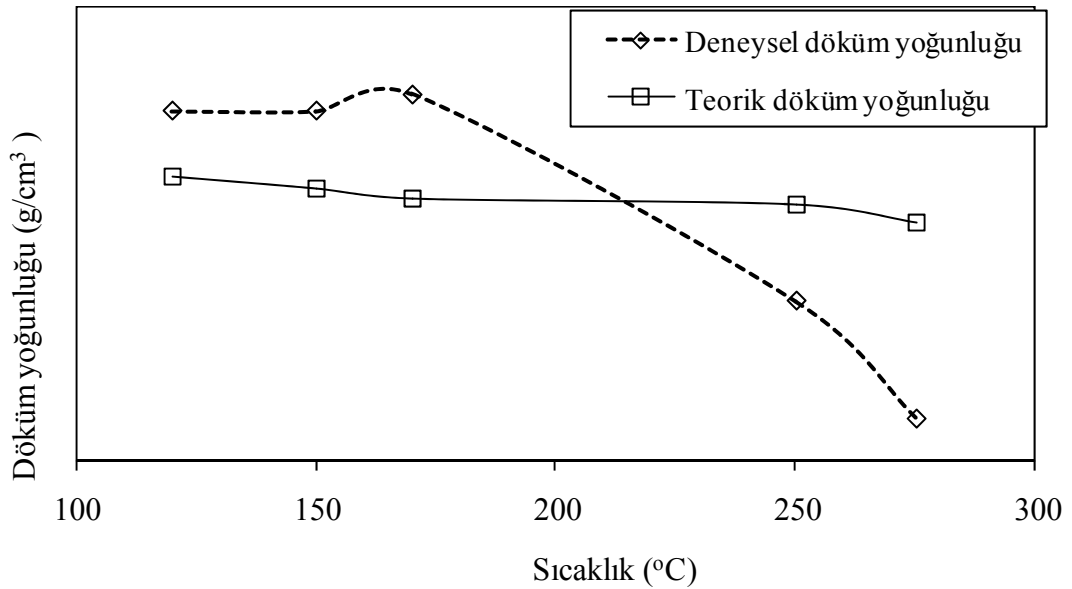


Şekil 4.1. Amonyum pentaborat oktahidrat kristallerinin akışkan yatakta sabit sıcaklıklarda kalsinasyonunda zamana bağlı olarak bor oksit içeriğinin değişimi

Şekil 4.1'de görüleceği gibi 120 °C'de Amonyum pentaborat okta hidrat kristallerinin bozunması farklı adımlar altında gerçekleşmekte fakat daha yüksek sıcaklıklarda ise Amonyum pentaborat okta hidrat kristallerinin su çıkışının daha hızlı olması nedeniyle bu adımların gözlemlenmesi mümkün olmamaktadır. Aynı sıcaklıkta görüleceği gibi 120 dakika boyunca yürütülen deneylerde yaklaşık 40 dakika sonunda deneylerin yapıldığı tüm sıcaklıklarda denge varılmaktadır.. Sabit sıcaklık çalışmalarının yapıldığı tüm sıcaklıklar içerisinde 120 °C'de yapılan deneyde maksimum dönüşüm boroksit cinsinden %85 civarında iken

250⁰C'deyapilandenedeydeki dönüşüm %89 u bulmaktadır. Bu kadar sıcaklık farkına rağmen 120 ⁰C'le 250⁰C'e arasında dönüşümün az olmasının sebebi Amonyum pentaborat okta hidrat kristallerinin oldukça kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. 275 ⁰C'nin üstündeki sıcaklıklarda akışkan yatakta yapılan deneylerde Amonyum pentaborat okta hidrat kristallerinin hızlı bir şekilde yapıdaki kristal suyun yüzeydeki uzaklaştırma hızının oldukça düşük olması nedeniyle kendi suyunda eriyerek sinterleşmeye neden olmaktadır.

Sabit sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin karakterizyonu için döküm yoğunluğu elek analizi ve yüzde boroksit içeriği belirlenmiştir. Farklı sabit sıcaklık deney sonuçlarında 120 dakika boyunca akışkan yatakta kalsine edilen Amonyum Penta borat okta hidrat kristallerinin döküm yolluklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde görüleceği gibi eğer deneysel çalışmada kullanılan kristallerin hacimleri hiç değişmemiş olduğunu kabul ederek teorik döküm yollu hesabı yapıldı. Teorik döküm yoğunluğunun da sıcaklıkla değişimi şekil 4.2.' de verilmiştir.



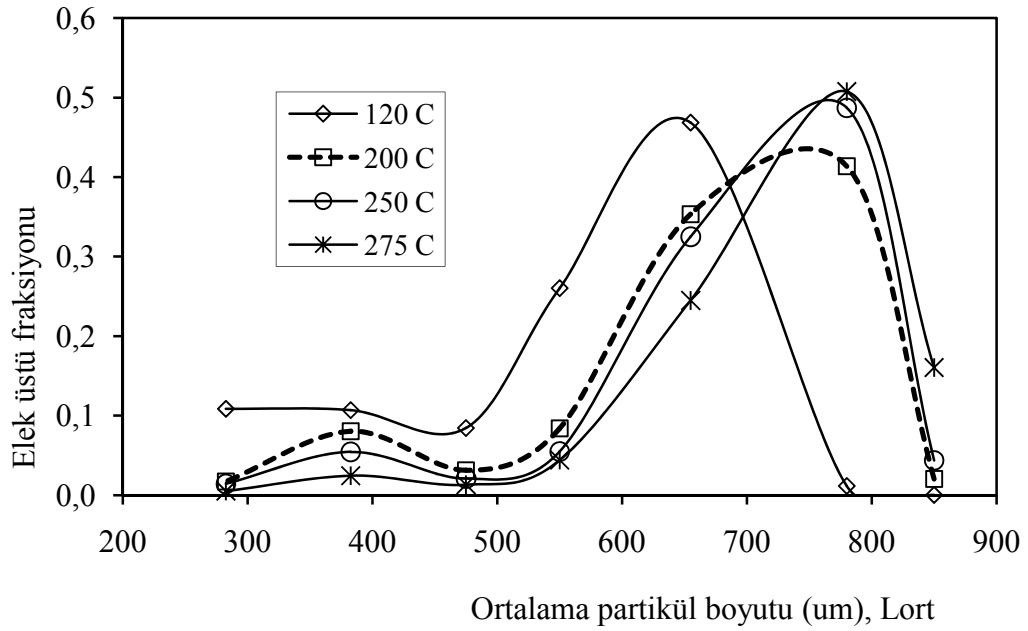
Şekil 4.2. Amonyum pentaborat oktahidrat kristallerinin akışkan yatakta sabit sıcaklıklarda kalsinasyonunda elde edilen ürünlerin deneysel döküm yoğunluklarının ve teorik döküm yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi

Aynı şekilde görüleceği gibi teorik döküm yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi hemen hemen doğrusal iken deneysel döküm yoğunluğunun değişimi ise önce artan daha sonra azalan bir davranış sergilemektedir. Deneysel döküm yoğunluğu 120–150 °C arasında sabit bir değer alırken, bu sabit değer teorik döküm yoğunluğundan daha yüksek bir değerdedir. 150–170 °C sıcaklıklarda ise döküm yoğunluğu arttırmaktadır. 170 °C sonraki sıcaklıklarda ise hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Fakat 220°C'ye kadar olan sıcaklıklarda deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha yüksektir. 220 °C den sonra ise yapının şişmesi ile deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha düşük değerler almaktadır. Sonuç olarak şekil 2 de gerçekleşen olayları iki farklı mekanizma ile açıklayabiliriz. Bunlardan birisi 220 °C 'ye kadar olan sıcaklıklarda deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha yüksektir. 220°C sonra ise yapının şişmesi ile deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha düşük değerler almaktadır,

Sonuç olarak Şekil 4.2.'de gerçekleşen olayları iki farklı mekanizma ile açıklayabiliriz. bunlardan birisi 220 °C kadar olan sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyonlarda Amonyum Pentaborat oktahidrat kristallerinin büzülmesi, diğeri 220 °C üzeri sıcaklıklarda amonyum penta borat okta hidrat kristallerinin şişmesidir,

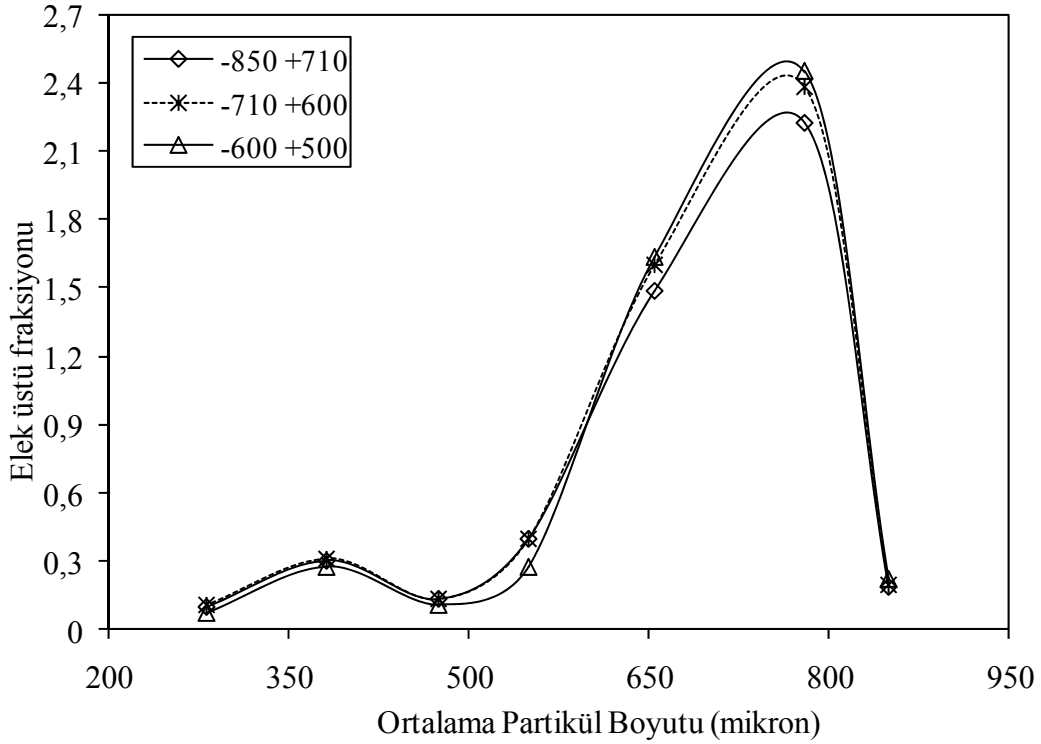
Büzülmenin temel sebebi Amonyum Pentaborat oktahidrat kristallerinin sıcaklık etkiyle bozulurken oluşan suyun veya amonyağın yapıyı yavaş bir şekilde terk etmesi ve bunun sonucu olarak partaküllerin içe doğru çökmesidir. Şişmenin temel sebebi ise yüksek sıcaklıklarda yapının hızlı bir şekilde bozulmasıyla oluşan suyun veya amonyağın partakül dışına çıkarken parçalayarak hızlı bir şekilde çıkmasından kaynaklanmaktadır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan partaküllerin boyutu -600 +500 µm olup farklı sabit sıcaklıklarda amonyum tenta borat okta hidrat partüküllerinin kalsinasyon boyunca partükül boyutundaki değişimleri gözlemlemek amacıyla elek üstü traksiyonun ortalama partükül boyutu ile değişimi şekil 4.3.' de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı sabit sıcaklıklarda amonyum pentaborat oktahidratın kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi

Şekil 4.3. te görüleceği gibi sıcaklık arttıkça etkin partükül boyutu 120 derece için 650 µm 200 c derece için 720µm, 250 ve 270°C için ise 780 µm kadar çıkmıştır. Her ne kadar bu değerler ortalama başlangıç partükül boyu olan 550 m üstünde ise de 550 m altında olan partükül boyutunda her bir sıcaklıkta bulunduğu için bulunma fraksiyonlarına göre döküm yoğunluğu üzerine de ona göre etkin olmaktadır. Fakat 200°C üstündeki sıcaklıklarda 550 µm altındaki partüküllerin fraksiyonu azaldığı için döküm yoğunlukları daha yüksek çıkmaktadır. çalışmanın diğer bir kısmında ise 250 °C kalsinasyona tabi tutulan amonyum tenta borat okta hidrat partüküllerinin 120 dakika sonucunda elde edilen ürünlerin elek üstü fraksiyonlarının ortalama partükül boyutuna bağlı olarak dağılımı şekil 4.4.'te verilmiştir. Farklı partükül boyutlarının incelenmesinin temel sebebi amonyum tenta borat okta hidrat partüküllerinin sıcaklığa bağlı olarak ya da sabit sıcaklıktaki bozulmalarının farklı partükül boyutları için aynı olup olmadığını diğer bir değişle ortalama partükül boyutunun kalsinasyon ürünü üzerindeki etkisini incelemektir.



Şekil 4.4. Farklı partikül boyutuna sahip olan amonyum pentaborat oktahidratın 250°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi

Şekilde görüleceği gibi bütün farklı partikül boyutları için kalsinasyon sonunda elde edilen etkin partikül boyutu 780 μm civarındadır. Buda bize göstermektedir ki başlangıç partikül boyutu ne olursa olsun partikül boyu dağılımındaki değişimin hemen hemen aynı olduğu sonucuna varılabilir. Amonyum penta borat okta hidrat kristallerinde bor oksit üretirken karşılaşılan temel sorun yapının tamamen boroksite dönüşmeden önce %91 B_2O_3 daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulması ve bu sıcaklıklarda amonyum penta borat okta hidrat kristallerinin birbirine yapışarak sinterleşmesidir.

Bu temel sorunu çözmek için amonyum penta borat okta hidrat partiküllerinin sinterleşmemesi için adımlı deneyler yapıldı. Bu adımlı deneylerin ilkinde amonyum penta borat okta hidrat kristallerinin iki farklı sıcaklıkta kalsinasyona tabi tutuldu. Birinci adımda daha önceden belirlenen zaman aralığında kalsinasyona tabi tutulan amonyum penta borat okta hidrat kristallerinin adım sonunda çıkarıldı. Ve akışkan yatak ikinci adım sıcaklığına ısıtıldıktan sonra tekrar akışkan yatağa beslenildi. Elde

edilen ürünlerin döküm yoğunluğu %B₂O₃ oranları ve elek analizi yapıldı. Amonyum penta borat okta hidratın iki adımlı kalsinasyonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Saf amonyum Pentaborat oktahidratın iki adımlı deneylerle kalsinasyonunda elde edilen sonuçlar

Deney No		I.adım	Isıtma	II. adım	Sonuç
		sıcaklığı	hızı		
			(°C/dak.)		
1	Sıcaklık (°C)	275	Adımlı	400	6. dk sonra sinterleşti
	%B ₂ O ₃	86,72		98,434	
	Döküm yoğunluğu(gr.cm ⁻³)				
	%Ca(OH) ₂	-			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	20		5	
	Nem	(%3)		(%3)	
2	Sıcaklık (°C)	275	Adımlı	350	30. dk sinterleşti.
	%B ₂ O ₃	86,72		96,55	
	Döküm yoğunluğu(gr.cm ⁻³)				
	%Ca(OH) ₂	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	20		20	
	Nem	4		4	
3	Sıcaklık (°C)	200	Adımlı	325	-
	%B ₂ O ₃	84,34		96,65	
	Döküm yoğunluğu(gr.cm ⁻³)	-		0,472	
	%Ca(OH) ₂	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		120	
	Nem	4		4	

Çizelge 4.1.'de görüleceği gibi birinci adım sıcaklığı 275 derece olan amonyum penta borat okta hidrat partikülleri 20 dakika boyunca kalsine edildikten sonra ikinci adım sıcaklığı olan 400 °C 350 °C 325°C dereceye atıldığında 1 ve 2 nolu numunelerin sinterleştiği fakat 3 nolu numunenin sinterleşmediği gözlenmiştir. 3' nolu numunenin ise 120 dakika sonunda dönüşümü ancak %96,65 de kalmıştır.

Saf ortamda yapılan adımlı deneylerde tam başarılı sonuç elde edilemeyince deneysel çalışmaların ikinci adımına geçtik. Bu adımda göz önüne alınan şey

Amonyum PentaBorat Oktahidrat partüküllerinin yüzeyinin ergime noktası Amonyum PentaBorat Oktahidrata göre daha yüksek bir madde olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kaplanarak yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu incelendi elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2. 'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kalsiyum hidroksit ile kaplanmış amonyum pentaborat oktahidrat partüküllerinden tek adımlı deneylerle bor oksit üretimi

Deney No		I.adım sıcaklığı	Sonuç
4	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	400	%36 lık bir sinterleşme meydana geldi.
	$\% \text{B}_2\text{O}_3$	97,9	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm^{-3})		
	$\% \text{Ca}(\text{OH})_2$	%2	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	90	
	Nem	4,5	
5	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	450	%90 sinter meydana geldi. 30 dk da meydana geldi.
	$\% \text{B}_2\text{O}_3$	92,478	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm^{-3})		
	$\% \text{Ca}(\text{OH})_2$	5	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	20	
		3,1	
6	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	375	%30 u sinterleşti.
	$\% \text{B}_2\text{O}_3$	97,34	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm^{-3})	0,93	
	$\% \text{Ca}(\text{OH})_2$	2	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	45	
	Nem	4,2	

Çizelge 4.2.'de görüleceği gibi kalsinasyon gerçekleştirildiği 375, 400, 450 $^{\circ}\text{C}$ lerden hepsinde sinterleşme meydana gelmiştir.

Deneysel çalışmaların kaplama ile ilgili yapılan 2 adımlı deneysel çalışmalarda adımlar arasında sıcaklık farklarından dolayı oluşabilecek termal gerilmeleri minimize etmek için 1 ve 2 adım arasındaki sıcaklıklarda numune çıkarılmadan her

iki adım arasında belirli bir ısıtma hızı kullanılarak geçiş yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kalsiyum hidroksit ile kaplanmış amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinden iki adımlı deneylerle ve adımlar arası ısıtma hızı kullanarak bor oksit üretimi

Deney No	I.adım sıcaklığı	Isıtma hızı (°C/dak.)	II. adım sıcaklığı	Sonuç	
7	Sıcaklık (°C)	200	3,6 C/dk	375 C de sinterleşti (400 C ye çıkılması planlanıyordu)	
	%B ₂ O ₃		Tambur		
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	-			-
	%Ca(OH) ₂	-			-
	Kalsinasyon süresi (dak.)	10			35
	Nem	4			4
8	Sıcaklık (°C)	200	4 C/dk	420 Cde 6 dk içerisinde sinterleşti.	
	%B ₂ O ₃				98,22
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)				
	%Ca(OH) ₂	2			-
	Kalsinasyon süresi (dak.)	10			60
	Nem	10			10
9	Sıcaklık (°C)	150	3 C/dk	390 Cde sinterleşti	
	%B ₂ O ₃		Tambur		99,98
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)				-
	%Ca(OH) ₂	-			-
	Kalsinasyon süresi (dak.)	35	3,5 C/dk		110
	Nem	10,7			10,7
10	Sıcaklık (°C)	150		İyi ürün	
	%B ₂ O ₃	83,95			99,9
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	-			0,836
	%Ca(OH) ₂				2
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30			75
	Nem	11,5			11,5
11	Sıcaklık (°C)	25	8,5 C/dk	İyi ürün	
	%B ₂ O ₃		Tambur		99,86
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)				0,8375
	%Ca(OH) ₂	2			-
	Kalsinasyon süresi (dak.)	-			64
	Nem	10,6			10,6

Çizelge 4.3.'te verilen Deney7 de partiküller saf olarak kullanılmış olup 200-375 arasında gerçekleşen bir kalsinasyonda Amonyum Pentaborat oktahidrat partikülleri sinterleşmiştir. 2. Deneyde ise ilk kalsinasyon sıcaklığı 200 °C de alınmış ve Amonyum Pentaborat oktahidrat partiküllerinin yüzeyi Ca(OH)₂ ile kaplanmış 10 dk kalsine edildikten sonra 4 °C/dk ısıtma hızı ile 420 °C ye çıkılmıştır. 420 °C de ise ilk 6 dakika içerisinde sinterleşmiştir. Çizelge 4.3.'te verilen 9 deneyde ise

150⁰C de 3⁰C/dk ısıtma hızıyla 390⁰C ye kadar Amonyum Pentaborat oktahidrat partikülleri kalsine edilmiş ve 390⁰C de sinterleştiği gözlemlenmiştir. Çizelge 4.3. teki kaplamada farklı bir yol incelenmiştir. Bu amaçla 1 adım kalsinasyonunda 150⁰C de 30 dk bekletilen Amonyum Pentaborat oktahidrat kristalleri 3⁰C/ dk ısıtma hızıyla 400⁰C ye çıkar çıkmaz çıkarılarak %2 Ca(OH)₂ ile kaplanılarak akışkan yatağa beslenilmiştir. Elde edilen ürünün gerek dönüşüm gerekse döküm yoğunluğu standartların üstünde bir değere sahiptir.

Deney 11 de ise Amonyum Pentaborat oktahidrat kristalleri normal oda sıcaklığında 8,5⁰C /dk ısıtma hızıyla 400⁰C ye kadar ısıtılmış elde edilen ürün %99.86 B₂O₃ içermekte olup döküm yoğunluğu 0,84 civarında olup elde edilen ürünün oldukça iyi olduğunu söyleyebiliriz.

Kaplama deneylerinde bir sonraki adımın ise endüstriyel uygulamada 2 adım arasındaki ısıtma hızlarının sorun çıkaracağı düşünülerek ısıtmasız 2 adımlı deneylere geçilmiştir. Bu deneylerde kaplama olarak tıpkı diğer deneylerde olduğu gibi Ca(OH)₂ kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kalsiyum hidroksit ile kaplanmış amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinden iki adımlı deneylerle bor oksit üretimi

Deney No		I.adım sıcaklığı	Isıtma hızı (°C/dak.)	II. adım sıcaklığı	Sonuç
12	Sıcaklık (°C)	200	Adımlı	400	
	%B ₂ O ₃	84,34		100	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	-		1,24	
	%Ca(OH) ₂	-		2 %	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
	Nem	4		4	
13	Sıcaklık (°C)	150	Adımlı	400	400 C de 40 dk da sinterleşti.
	%B ₂ O ₃			99,99	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			-	
	%Ca(OH) ₂			2	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
	Nem	9,4		9,4	
14	Sıcaklık (°C)	150	Adımlı	370	İyi ürün
	%B ₂ O ₃	-		99,991	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	-		0,987	
	%Ca(OH) ₂	-		2	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		30	

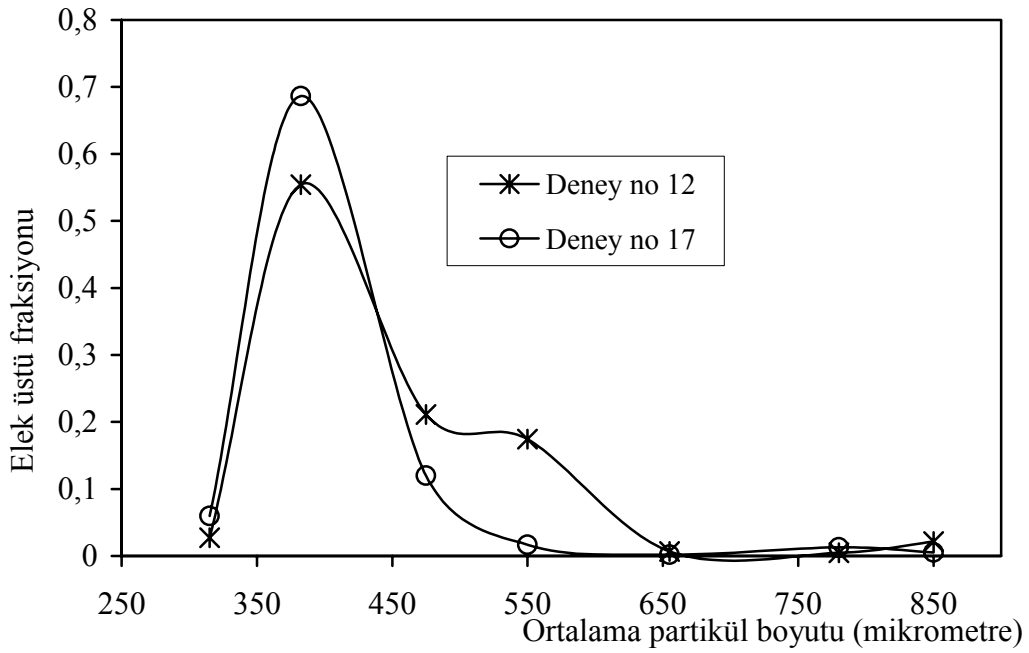
	Nem	10,7		10,7	
15	Sıcaklık (°C)	250		380	İyi ürün
	%B ₂ O ₃	83,92		96,11	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0,56		0,8375	
	%Ca(OH) ₂	1		1	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
	Nem	10,7		10,7	
16	Sıcaklık (°C)	200	Adımlı	400	İyi ürün
	%B ₂ O ₃	83,90		99,793	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0,65		0,661	
	%Ca(OH) ₂	1		1,5	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	45		60	
	Nem	10,7		10,7	
17	Sıcaklık (°C)	200		400	%3 sinter meydana geldi
	%B ₂ O ₃			98,704	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0,866	
	%Ca(OH) ₂	2		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
	Nem	4		3,4	

Çizelge 4.4.' teki 13. deneyde ise 150 °C de ilk adımlar alınıp 30'ar dk kalsine edildikten sonra numune çıkarılarak 400 °C ye ısıtılan akışkan yatağa atılmıştır. 12 nolu deneyde başlangıçta Ca(OH)₂ kaplaması yapılırken 13 nolu deneyde 400 °C kaplaması yapılmıştır. Her iki durumda da sinterleşme meydana geldi. 14 nolu deneyde ise tıpkı 13 teki gibi aynı metod izlendi. Fakat bu defa 2 adım sıcaklığı 370 400 °C de tutuldu. Elde edilen boroksitin döküm yoğunluğu ve dönüşümünde uygun sınırlar dâhilinde olduğu belirlendi.

15 ve 16 nolu deneylerde ise Amonyum Pentaborat oktahidrat partikülleri hem 1, adım sıcaklığında hemde 2. adım sıcaklığında Ca(OH)₂ ile kaplandı. Her iki durumda da elde edilen partiküllerde sinterleşme meydana gelmedi. 16'nolu deneyde ise 200 °C de 1. adım kalsinasyonu yapıldı. Elde edilen ürün 14 ve 15'nolu deneylerle uyum sağlamaktadır.

Çizelge 4.1- 4.4'lerde elde edilen bor oksit ürünün partikül boyut dağılımını temsil etmek ve endüstriyel olarak uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla il önce Çizelge 4.4.'de verilen 12 ve 17 nolu deney şartlarında elde edilen bor oksitin elek üstü fraksiyonun partikül boyut dağılımı ile değişimi Şekil 5'de verilmiştir.

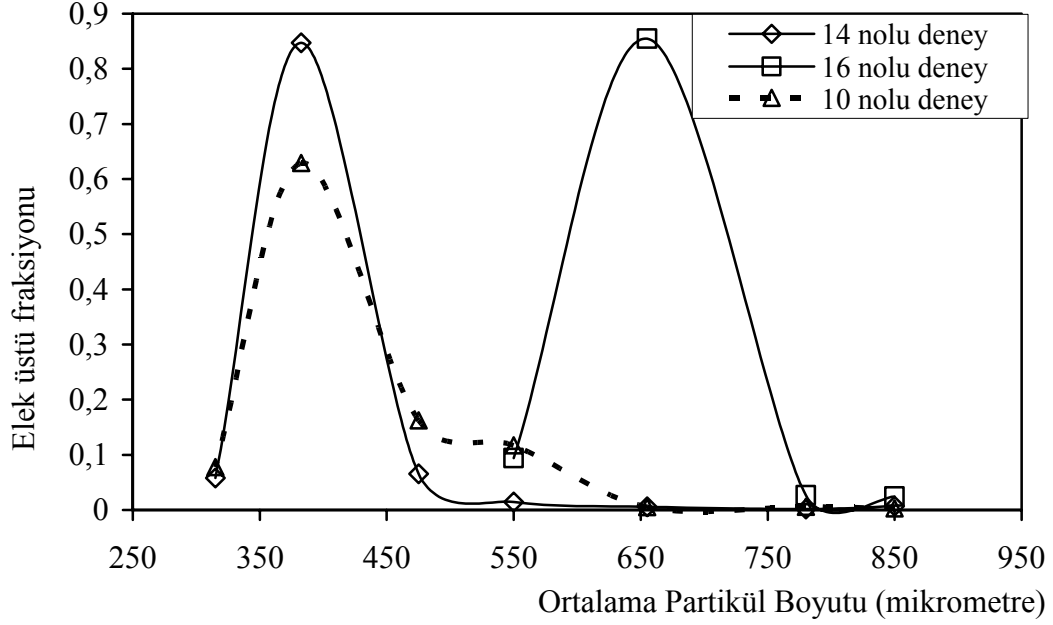
Çizelge 4.4.'de görüleceği gibi 12'nolu deneyin döküm yoğunluğu 1.240 g/cm^3 iken 17 nolu deneyin döküm yoğunluğunun ise 0.866 g/cm^3 olduğu görülür. Diğer taraftan Şekil 4.5.'de 12 nolu deneyin etkin partikül boyutu 370 mikrometre olduğu elek üstü fraksiyonun %70'nin bu partikül boyutuna sahip olmasında anlayabiliriz. Amonyum pentaborat oktahidratın ortalama başlangıç partikül boyutunun 550 mikrometre olduğu göz önüne alınırsa ve 12'nolu deney sonucunda elde edilen partiküllerin elek analizinde maksimum partikül boyutunun 650 mikrometre civarında olduğu düşünülürse büzülmenin bu deneyden ne kadar etkin görülebilir.



Şekil 4.5. Çizelge 4.4.'de verilen 12 ve 17 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin elek üstü fraksiyonlarının ortalama partikül boyut dağılımı.

Şekil 4.6.'da ise hem büzülme ve hem de şişmeyi göstermek amacıyla 10, 16 ve 14 nolu deneylerin elek üstü fraksiyonlarının partikül boyut dağılımına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekilde 6'da görüleceği gibi 10 nolu deneyin döküm yoğunluğu 0.836 g/cm^3 etkin partikül boyutu 370 mikrometre (tüm partiküllerin %60'ı oluşturmakta), 14 nolu deneyin döküm yoğunluğu ise 0.987 g/cm^3 etkin partikül boyutu 370 mikrometre (tüm partiküllerin %85'nı oluşturmakta) aynı şekilde 16 nolu

deneyin döküm yoğunluğu ise 0.661 g/cm^3 etkin partikül boyutu 650 mikrometre (tüm partiküllerin %85'nı oluşturmakta) dir.



Şekil 4.6. Çizelge 4.3. ve 4.4.'de verilen 10, 14, ve 16 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin elek üstü fraksiyonlarının ortalama partikül boyut dağılımı

Elde edilen bu sonuçlara göre 16 nolu deneyde şişmenin olduğu 10 ve 14 nolu deneylerde ise büzülmenin olduğunu söyleyebiliriz.

Sonuç olarak amonyum pentaborat oktahidrattan bor oksit üretiminin iki adımda ve kalsiyum hidroksit varlığında yapılabileceğine dair yeni bir metod geliştirilmiş olup elde edilen sonuçlar bu yeni metodun endüstriyel üretimi içinde uygundur.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada endüstrinin birçok alanında kullanılan bor oksit üretimi için amonyum pentaborat oktahidratın akışkan yatakta kalsinasyonu ele alınmış ve yeni bir yöntemin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Elde edilen sonuçları ve önerileri sıralayacak olursak:

1. Farklı sabit sıcaklıklarda yapılan deneylerden amonyum pentaborat oktahidratın 275 °C'ye kadar kalsine edilebildiği ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise yapıda yüzeye doğru hızlı su çıkması nedeniyle partikül yüzeylerin ıslanması sonucu gaz fazına geçişlerin yüzeyde biriken suyun hızına nazaran düşük olması sonucu aglomerasyon yani partiküllerin birbirine yapışarak ergimesi gerçekleşmektedir. Sabit sıcaklıkta gerçekleşen bu kalsinasyon sonucu amonyum pentaborat oktahidratın bor oksite dönüşümü en fazla %90 oranında gerçekleşmektedir.
2. Sabit sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin döküm yoğunluğuna bakıldığında ise 225 °C 'ye kadar olan sıcaklıklarda kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün döküm yoğunluğunun teorik döküm yoğunluğundan daha yüksek olduğu yani bu sıcaklıklarda amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin büzüldüğü söylenebilir. Diğer taraftan 225 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha düşük değerler almakta ve bunun sonucu olarak amonyum pentaborat oktahidrat partikülleri şişmektedir. Bu sonuçlar partikül boyut dağılımında da görülmüştür.
3. Amonyum pentaborat oktahidratın akışkan yataktan bor oksit üretiminde temel sorun olan sinterleşmenin önlenmesi için saf ortamda iki adımlı deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki saf ortamda iki adımlı deneylerle ancak 325 °C'ye kadar çalışılabilinmiş ve elde edilen ürünlerdeki bor oksit %97 civarında olup bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda ise tekrar sinterleşme problemi ile karşılaşmıştır.

4. Amonyum pentaborat oktahidratın yüzeyi ergime noktası kendisinde yüksek ve ergimesi sıcaklıkla azalan kalsiyum hidroksit ile kaplanarak iki adımlı ve deneyler yapıldı. Gerek iki adım arasında belirli bir ısıtma hızı verilerek ve gerekse de iki adım farklı farklı uygulanması durumunda amonyum pentaborat tetrahidrattan %99.99 saflıkta bor oksit üretimi yeni, bir metodla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün elek analizi ve döküm yoğunluğuna bakıldığında teorik değer oldukça üstünde olduğu ve elde edilen bor oksit partiküllerinin büzülmesi sonucu döküm yoğunluk değerlerinin 1 g/cm^3 civarına kadar çıktığı belirlendi.
5. Amonyum pentabroat oktahidratın akışkan yatakta kalsinasyonu ile bor oksit üretimi için geliştirilen yeni yöntemin daha sağlam temellere oturtulabilmesi için pilot tipi 20-50 gram ile değil 5-15 kg ile çalışan daha büyük bir sistemin kurularak yöntemin denenmesi oldukça yerinde olur.

KAYNAKLAR

- ADAM L., PEİRES D.M., SMOLANOFF N. ve ANDERSON S. C, 1999. Reaction of Boron Oxide and BJD⁺ Cluster Ions with Water, J. Physics Chem, 103, 226-234
- ADAMS R. M., 1964. Boron, Métallo- Boron Compounds and Boranes, Interscience Publisher, 60-89.
- ANDREA, M., and GUY, B., 1994. Automatic Dishwashing Detergent. Patent no: WO9404655
- ASHMORE, J.P., and PETCH, H.G., 1970. Can. J. Phys. Vol. 48, p.1091.
- BAUER, S.H., and LIEBMAN, j.F., 1988. Advances in Boron and the Boranes, Vol. 19, VCH Publishers, Inc., New York, 391p.
- BOUAZIZ, R., 1962. Bull. Soc. Chim. Fr., 1451.
- BOYER, H.E., and GALL, T. L., 1985. Metal Handbook, Desk Edition, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 4-11.
- BROWN, M.E., DOLLIMORE, D., and GALWEY, A.K., 1980. Reaction in the Solid State Comprehensive Chemical Kinetic, Vol.22, Elsevier, Amsterdam.
- CAMPELL, G.W., WILKINS, D.G., and MUENCH, J.T., 1977. Fluid bed dehydration of Borax, US Patent 4, 041, 132.
- CALLERY CHEMICAL, 1988. Elemental Boron, Technical Report AFAPL-TR-65-88, U.S. Air Force Contract No. AF33(615)2258
- CARR, N.J., and GALWEY, A.K., 1984. Thermochem. Acta Vol. 79, 323p.
- CERAMIC INDUSTRY (Jan. 1996), The Magazine for Refractories, Traditional & Advanced Ceramic Manufacturers, Volume 145 No. I page. 56
- CIPRIANI, C., 1958. Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Mem. P.V. Ser. A 65, 284.
- CLARK, J.R., APPLEMAN, D.E., and CHRIST, C.L., 1964. J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 26, 73p.
- COATS, A.W., and REDFERN, J.P., 1964. Nature, Vol. 201, 68p.
- COLTON, E., and BROOKER, R.E., 1958. J. Phys. Chem. Vol. 62, 1595p.
- DCHRIS, D.B., RICHARD, C.F., ANTHONY J, D., and JOSEPH, V., 2000. Contact Lens And Ophthalmic Solutions. Patent No: US6162393.
- DEMIR, H., SAHIN, O., IZGI, M.S., and FIRATOGLU, H., 2006. Production of Granular boron oxide by Calcination of Ammonium tetraborate Tetrahydrate”, Thermochemica Acta, Volume 445, pp. 1-6.
- FANICA, M.M., 1983. Rom. Pat. 82,282 (to Polycolor Dye and Paint Corp.).
- FURUKAWA, G.T., REILLY, M.L., and PICCIRELLI, J.H., 1964. J. Res. Nat. Bur. Stand. 68A, 381.
- GANY, .A. and NETZER, D.W, 1986. J.Propulsion 2(5): 423-427.
- GHOSE, S., WAN, C., and CLARK, J.R., 1978. Am. Mineral. Vol. 63, 160p.
- GREENWOOD, N.N., and EARNSHAW, A., 1984. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, UK, 16p.
- GUREVICH, V.M., and SOKOLOV, V.A., 1976. Geokhimiya Vol. 3, 455p.
- HALADJIAN, J., and CARPENI, G., 1960. Bull. Soc. Chim. Fr., 1629.
- HEAL, G.H., 1999. Thermochem. Acta 340/341,69p.

- HELLER, G., NIEDENZU, K., and BUSCHBECK, K.C., 1975. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 28, Teil 7, Springer-Verlag, Berlin, pp. 2-4.
- HELLER, G., and BOSCHKE, F.L., 1986. Topics in Current Chemistry, Vol. 131, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 39p.
- INGRI, N., 1963. Sven. Kem. Tidskr. 75(4): 199.
- ISO 3424, 1975. Sodium perborate for Industrial use-determination of bulk density
- JANDA, R., HELLER, G., and PICKARDT, J., 1981. Z. Kristallogr. Vol. 154, 1p.
- KAZUHIRO, Y., JINICHI, I., and TAKEO, K., 2004. Lubricating Oil Composition For Internal Combustion Engine. Patent no: EP1439217.
- KILDAY, M.V., and PROSEN, E.J., 1960. J. Am. Chem. Soc. Vol. 82, 5508p.
- KRAVEHENKO, N.B., 1965. Zh. Strukt. Khim. Vol. 6, 724p.
- KUBOTA, N., and MITSUNO, M., 1989. Jpn. Pat. 192,787 (to Nissan Motor Co., Ltd.).
- KUTSCHABSKY, L., 1969. Acta Crystallogr. B25, 1181.
- LI, S.C., WILLIAMS, F.A., and TAKAHASHI, F., 1988. Proceedings of the 22nd International Symposium on Combustion, 1951-1960, Seattle, Wash.
- LYDAY, P. A., 1991. In Boron, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington D.C., 8p.
- MAREZIO, M., PLETTINGER, H.A., and ZACHARIASEN, W.H., 1963. The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate, Acta Crystallogr. Vol 16-975.
- MENCHETTI, S., SABELLI, C., and TROSTI-FERRARI, R., 1982. Acta Crystallogr. B38, 3072.
- MENZEL, H., and SCHULZ, H. 1940. Z. Anorg. Chem. Vol. 245, 157.p
- MERLINO, S., and SARTORI, F., 1972. Acta Crystallogr. B28, 3559.
- MET. FABRIC. NEWS, 1985. 24(2).
- MORIMOTO, N., 1956. Mineral J. 2, 1; LEVY., H.A., and. LISENSKY, G.C., 1978. Acta Crystallogr. B34, 3502.
- NAKAMURA, S., and. HAYASHI, H., 1975. J. Ceram. Soc. Japan, Yagyo Kyo Kaishi Vol. 83, 38p.
- NAT. BUR. STAND. U.S., 1952.CIRC. Vol. 500, 481p.
- NIES, N.P., and HULBERT, R.W., 1972. U.S. Pat. 3,649,172 (to United States Borax & Chemical Corp.).
- NIES, N.P., and HULBERT, R.W., 1972. U.S. Pat. Re 27,424 (to United States Borax & Chemical Corp.).
- OZOLS, J., TETERE, I., and IEVINS, A., 1973. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. (1), 3.
- PALACHE, C., BERMAN, H., and FRONDELL, C., 1957. Dana's System of Mineralogy, John Wiley & Sons, Inc., New York, 347p.
- PETRAK, D.R., RUH, R., and GOOSEY, B.F., 1972. Proc. 5th Mater. Res. Symp. Solid-State Chem. Nat. Bur. Stand. U.S. Special Pub. No. 364, 605.
- PILOYAN, G.O., RYABCHIKOV, I.D., and NOVIKOVA, O.S., 1966. Nature Vol. 212, 1229p.
- PROCHAZKA, S., 1976. U.S. Pat. 3,993,602, (to General Electric Co.).
- RANDOLPH, A.D., and PURI, A.D., 1981. AIChE J. 27, 92.

- SAHIN, O., and BULUTCU, A.N., 2002. Dehydration Behaviour of Borax Pentahydrate to Anhydrous Borax by Multi-Stage Heating in a Fluidized Bed, Turk. J. Chem. Vol. 26, 89p.
- SENUM, G.I., and YANG, R.T., 1977. J. Thermal Anal. Vol. 16, 1033p
- SHEN, K.K., 1980. J. Therm. Insul. Vol. 3, 190p.
- SMISKO, J., and MASON, L.S., 1950. J. Am. Chem. Soc. Vol. 72, 3679p.
- SNELL, D.F., and HILTON, C.L., 1968. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis; Wiley, New York, vol. 7.
- SOLANS, X., and WORKERS, C., 1983. J. Appl. Crystallogr. Vol. 16, 637p.
- SPRAGUE, R.W., and SHEN, K.K., 1979. J. Therm. Insul. Vol. 2, 161p.
- STRANGE, H., and CLARK, S.L., 1959. U.S. Pat. 2,867,502 (to Olin Mathieson Chemical).
- THERMOCHEMICAL TABLES, 1971. Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), JANAF, Washington, D.C.
- TOYOYUKI, T., HISASHI, O., HIROAKI, K., JUN, H., KAZUHIRO, D., and HIROAKI, Y., 2003. Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article. EUROPEAN PATENT, Patent No: US6503630.
- VIMBA, S., IEVINS, A., and OZOLS, J., 1957. Zh. Neorg. Khim. Vol. 2, 2423p.
- VIMBA, S., IEVINS, A., and OZOLS, J., 1958. Zh. Neorg. Khim. Vol. 3, 325p.
- WATKINS, F.P., 1990. Borax Rev. (7), 10
- WILL, R., SAKUMA, Y., and WILLHALM, R., 1990. "Boron Minerals and Chemicals Report," in Chemical Economics Handbook, SRI International, Menlo Park, Calif., 1000A, 717p.
- WILLIAMS, S., 1989. Chem. Mark. Rep. 235(5): 22.
- WOODS, W.G., and BHATNAGER, V.M., 1975. Advances in Fire Retardants, Part 2, Technomic, Pa., 1973, pp. 120-153; J. P. Neumeyer, P. A. Koenig, and N. B. Knoepfler, U.S. Agric. Res. Serv., South Reg., ARS-S-64, 70.
- WOODS, W.G., and BOWER, J.G., 1970. Mod. Plast. Vol. 47, 140p.
- WOODS, W.G., WHITEN, J.C., and NIES, N.P., 1973. U.S. Pat. 3,718,615 (to U.S. Borax & Chemical Corp.).
- XIA, E., SIMPSON, L.C., and DENICK, J.JR., 1999. Treatment Of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate. Patent no: WO9943363.
- YASUO, I., SHUJI, N., and MASAYUKI, Y., 2003. Aqueous Lubricant For Plastic Working Of Metallic Material And Method For Forming Lubricant Film. Patent no: EP1319703.
- ZHENZE, H., and JOSEPH C, S., 2004. Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant. Patent no: US2004185028.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğrenimini Ankara Fevzi Atlioğlu İlkokulu’nda, ortaöğrenimini Şanlıurfa Anadolu Lisesi’nde, liseyi de İstanbul Özel Fatih Fen Lisesinde tamamladı.

1998 yılında yapılan ÖSYS sınavı ile Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. 2002 yazında araştırma bursu kazanarak Amerika’da Connecticut Üniversitesinde araştırma yaptı. 2004 yılında O.D.T.Ü. Kimya Bölümü’nden başarı ile mezun oldu. 2004 ile 2006 yılları arasında Ankara’da dersanelerde kimya öğretmenliği yaptı. 2006 yılında Harran Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisansa başladı. 2006 yılından beri Şanlıurfa’da dersanelerde kimya öğretmenliği yapmaktadır.

ÖZET

Bu çalışmada, Amonyum pentaborat oktahidratın optimum kalsinasyon şartları, sıcaklık, partikül boyutu, kalsinasyon zamanı, adımlara ve Ca(OH)_2 içeriğe bağlı olarak akışkan yatak kurutucuda incelendi. Döküm yoğunluğu, B_2O_3 içeriği tek ve çok adımlı kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün elek analizi termal bozunma şartlarında incelendi. Aynı zamanda uygulanan prosedürün Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerine etkisi elek analizi sonuçları ile belirlendi.

Başlangıç sıcaklığı 120, 170, 250 ve 275 °C olan bir akışkan yatakta 120 dk. boyunca tek adımlı kalsinasyonla kalsine edilen Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin kalsinasyonu 275 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşme etkisinin başlamasından dolayı gerçekleştirilemedi. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki deneysel döküm yoğunluğu 225°C'ye kadar olan sıcaklıklarda teorik değerden daha yüksektir. 225 °C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki kalsinasyonlarda elde edilen döküm yoğunlukları teorik değerden daha düşüktür. Amonyum pentaborat oktahidratın bu davranışı iki farklı zıt fiziksel olayla açıklanabilir. Bunlar büzülme ve şişme ile açıklandı.

Bu çalışmanın ikinci adımında Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerinin 275°C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşme başladığı için Amonyum pentaborat oktahidratın'ın çok adımlı kalsinasyonu ile ve Ca(OH)_2 ile kaplama yapılarak bor oksit elde edilmesi denenmiştir. Bu çalışmanın ilk kısmında Amonyum pentaborat oktahidratın çok adımlı kalsinasyonu akışkan yatakta denenmiştir. Amonyum pentaborat oktahidrat partikülleri iki adımlı kalsinasyona ve Ca(OH)_2 'le kaplamayarak tek adımlı kalsinasyonu Amonyum pentaborat oktahidratın partiküllerinin sinterleşmesine engel olamamaktır.

İkinci grup deneylerde % 1-5 Ca(OH)_2 içeren Amonyum pentaborat oktahidrat partiküllerini içeren karışım farklı sıcaklıklarda kalsinatöre beslendi. Bu çalışmalarda Amonyum pentaborat oktahidratın sinterleşmesi Amonyum pentaborat oktahidratın - Ca(OH)_2 katı hal karışımı tarafından engellendi. Sonuç olarak granüller % 99.9

saflıkta bor oksit içeren ve döküm yoğunluğu $0.6-1.2 \text{ gr.cm}^{-3}$ olan bir ürün bu metod ile iki adımlı kalsinasyonla elde edildi.

SUMMARY

In this study, the optimum calcination condition of ammonium pentaborate octahydrate was investigated depend on temperature, particle size, calcination time and steps and the content of Ca(OH)_2 in fluidized bed dryer. The bulk density, B_2O_3 content, sieve analysis of the product obtained at the end of constant and stage-wise calcinations have been investigated under thermal decomposition condition.

Single step calcination of ammonium pentaborate octahydrate carried out in a fluidized bed calcinator at the initial fluidization air temperature of 120, 170, 250, 275°C during 120 min. Interval can not be run over at temperature higher than 275 °C, since sintering effect was started at 275°C. The obtained result shows that experimental bulk density values are higher than theoretical values at temperature up to approximately 225 °C which is related to dehydration of crystal water and removal of ammonium groups in ammonium pentaborate octahydrate particles. Whereas, it becomes lower than theoretical values at temperatures higher than 225 °C. This behavior of ammonium pentaborate octahydrate was explained by two different but competitive physical phenomena, one is shrinking and the other is puffing.

In the second step of this study, the commercial boron oxide aimed to produce from ammonium pentaborate octahydrate by step-wise calcinations, coating with Ca(OH)_2 in aqueous media with ammonium pentaborate octahydrate particle in solid state, since sintering effect was observed from ammonium pentaborate octahydrate particles at temperature higher than 275 °C. The results of this experimental shown that the sintering effect of ammonium pentaborate octahydrate particles can not be prevented by step-wise calcinations.

In the second group of experiments, a mixture containing ammonium pentaborate octahydrate and 1.5wt % Ca(OH)_2 were feed into the calcinator at the different temperatures. In this study the sintering of ammonium pentaborate octahydrate was prevented by ammonium pentaborate octahydrate - Ca(OH)_2 mixture in solid state. As a result, puffed granular boron oxide of % 99.9 purity with bulk density about 0.6-1.2 g.cm^{-3} has been produced using double step calcination by this method.