

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AMONYUM BİBORAT TETRAHİDRATTAN
BOROKSİT ÜRETİMİ**

Hasan FIRATOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2007**

Doç. Dr. Ömer ŞAHİN danışmanlığında, Hasan FIRATOĞLU' nun hazırladığı “Amonyum Biborat Tetrahidrattan Bor Oksit Üretimi’ konulu bu çalışma / / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalın’ da Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Üye : Doç. Dr. Yılmaz TURGUT

Üye : Yrd. Doç. Mustafa ÖZDEMİR

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

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : 715

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLERİN DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELERİN DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Bor Elementi	3
2.1.1. Bor elementinin özellikleri.....	4
2.1.2. Borun hazırlanması.....	6
2.1.3. Borun üretimi.....	6
2.1.4. Borun uygulama alanları.....	6
2.2. Bor Oksit.....	8
2.3. Borik Asit.....	8
2.3.1. Borik asit çeşitleri.....	9
2.3.2. Borik asidin özellikleri.....	9
2.3.3. Borik asit üretimi	11
2.3.4. Borik asidin kullanım alanları.....	11
2.4. Borat Mineralleri	12
2.4.1. Sodyum boratlar.....	14
2.4.1.1. Disodyum tetraborat dekahidrat.....	14
2.4.1.2. Sodyum pentaborat pentahidrat.....	17
2.4.1.3. Sodyum perborat.....	18
2.5. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar.....	18
2.5.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat.....	18
2.5.1.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidratın özellikleri.....	20
2.5.2. Potasyum pentaborat tetrahidrat.....	21
2.5.3. Diamonyum tetraborat tetrahidrat.....	21
2.5.4. Amonyum pentaborat tetrahidrat.....	22
2.6. Lityum Boratlar.....	22
2.7. Kalsiyum İçeren Boratlar.....	23
2.7.1. Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat.....	23
2.7.2. Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat.....	23
2.7.3. Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat.....	24
2.7.1.1. Kalsiyum boratların üretimi.....	24
2.8. Baryum Boratlar.....	24
2.9. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar.....	25
2.10. Çinko Boratlar.....	25
2.11. Boron Fosfat.....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	27
3.2. Yöntem.....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	31
4.1. Akışkan Yatak Çalışmaları.....	31
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51
ÖZET.....	52
SUMMARY.....	54

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

AMONYUM BİBORAT TETRAHİDRATTAN BOROKSİT ÜRETİMİ

Hasan FIRATOĞLU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Ömer ŞAHİN
Yıl: 2007, Sayfa: 54

Bu çalışmada Amonyum biborat tetrahidratın Bor okside termal kalsinasyonu akışkan yatak tipi bir kalsinetörde incelenmiştir. Saf Amonyum biborat tetrahidratın tek adımda kalsinasyonu düşük döküm yoğunluklu bir ürün vermekle birlikte 350 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda Amonyum biborat tetrahidrat 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.

300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda aglomerasyonu engellemek için, Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin yüzeyi erime noktası bor oksitten daha yüksek bir maddeyle kaplandı. Bu yüksek erime noktasına sahip karışımı elde etmek için Amonyum biborat tetrahidrat 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 90 dak. zarfında 450, 500 °C'de Ca(OH)₂ ile kaplanmış Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin kalsinasyonu ile boroksit elde edilebildi. Sonuç olarak 0.3gr/cm⁻³ döküm yoğunluğuna sahip % 99 bor oksit içeren granüllü bir ürün tek adımla bu metodla elde edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Amonyum biborat tetrahidrat, Akışkan yatak, Kalsinasyon, Döküm yoğunluğu, Kalsiyum hidroksit, Bor oksit

ABSTRACT
MSc Thesis

**THE PRODUCTION OF BORON OXIDE FROM AMMONIUM BIBORATE
TETRAHYDRATE**

Hasan FIRATOĞLU

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Year:2007, Page: 54**

In this paper the thermal calcinations of ammonium baborate tetrahydrate(ABT) to boron oxide investigated in fluidized bed calcinatory. Single step calcinations of ABT in pure state gives a puffed product with very low bulk density and the calcination is incomplete since ABT particles agglomerate at temperature higher than 350 °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 300 °C, the surface of ABT have 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 baborate tetrahydrate 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 the boron oxide can be obtained by calcinations of ABT particle covered with Ca(OH)₂ in 90 min. time intervals at a temperature range of 450 °C and 500 °C. As a result, puffed granular boron oxide of 99% purity with bulk density about 0.30 g.cm⁻³ has been produced using single step calcination by this new method.

KEYWORDS: Boron oxide, Ammonium baborate tetrahydrate, Fluid bed calcinatory, calcium hydroxide.

TEŞEKKÜR

Tez alışmam esnasında bana her türlü desteği sağlayan, görüő ve düőünceleri ile beni yönlendiren danıőmanım sayın Doç. Dr. Ömer ŞAHİN' e, yakın ilgi ve desteklerinden dolayı değerli arkadaőlarım Eyyüp Sabri CENNETKUŐU, Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR ve Mehmet Sait İZGİ 'ye teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaőantımın her safhasında olduğu gibi ęretim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen baőta abim Zeynel Abidin FIRATOğLU' na, aileme sevgi ve teőekkürlerimi bir borç bilirim.

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Akışkan yatak sistemi.....	29
Şekil 4.1. Amonyum biborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı	32
Şekil 4.2. Amonyum tetraborat tetrahidratın farklı sabit sıcaklıklardaki bozunma davranışının zamanla değişimi.....	34
Şekil 4.3 Amonyum tetraborat tetrahidratın yatak sıcaklıklarındaki davranışının zamanla değişimi	35
Şekil 4.4. Sabit sıcaklığın Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın döküm yoğunluğuna ve %B ₂ O ₃ içeriğine etkisi.....	36
Şekil 4.5. Farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen partikül boyut dağılımı.....	37
Şekil 4.6. Farklı başlangıç partiküller boyutlarına sahip Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın kalsinasyonunun zamanla değişimi	38
Şekil 4.7. Ortalama partikül boyutuna bağlı olarak toplam kütle fraksiyonu değişimi	41
Şekil 4.8. Çizelge 4.1.'deki 7. ve 8. deneylerden elde edilen numunelerin mikroskopik fotoğrafları (a) 7 nolu deney, (b) 8 nolu deney.....	42

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Borik asidin farklı sıcaklıklarda bozunmasıyla buhar basıncındaki değişimler.....	9
Çizelge 2.2. Kristal borik asidin termodinamik özellikleri.....	10
Çizelge 2.3. Borik asidin sulu çözeltileri.....	10
Çizelge 2.4. Borik asit, boraks dekahidrat ve pentahidratın organik çözücülerdeki çözünürlüğü....	12
Çizelge 2.5. Borat mineralleri.....	13
Çizelge 2.6. Borat minerallerinin dağılımı.....	13
Çizelge 2.7. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.....	15
Çizelge 2.8. Sulu borat çözeltilerinin pH değerinin konsantrasyonla değişimi.....	17
Çizelge 2.9. Boraks çözeltilerinin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi.....	17
Çizelge 2.10. Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri.....	20
Çizelge 2.11. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	21
Çizelge 4.1. Amonyum tetraborat tetrahidrattan bor oksit üretimine farklı sıcaklıkların ve $Ca(OH)_2$ 'in etkisi.....	40
Çizelge 4.2.. Farklı başlangıç sıcaklıklarında Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin Kalsinasyonunaamonyum.....	43

SİMGELER DİZİNİ

ΔH_f°	Standart Oluşum Entalpisi
d	Yoğunluk (g/cm ³)
kPa	Kısmi Buhar Basıncı (mm Hg)
C_p°	Isı Sığası (J/kg·K)
S°	Entropi J/K
$H^\circ - H_{298}^\circ$	Standart Entalpi (J/mol)
E	Aktivasyon Enerjisi (K kal/mol)
R	İdeal Gaz Sabiti (J/mol K)
T	Mutlak Sıcaklık
β	Isıtma Hızı
α	Dönüşüm Oranı

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. Aynı zamanda bor oksit, emayelerin üretilmesinde ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Başlama 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.
- b. Metal boratlardan % 93-94 saflıkta bor oksit üretimi.
- c. Borun oksijenle direk olarak reaksiyonu sonucu bor oksit üretimi.
- d. Amonyum pentaborat oktahidratın kalsinasyonu ile bor oksit üretimi.

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. Akışkan yataklı kalsinatörler, sabit sıcaklık, partiküller arasında yüksek ısı transferi ve suyun kontrollü uzaklaştırılması sebebiyle bir çok 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. Akışkan yatak metodunun en önemli dezavantajı, kristal suyu ve yapı suyunun uzaklaştırılması esnasında partiküllerin sinterleşmesi veya şişmesidir. Bu nedenle Amonyum tetraborat tetrahidrattan bor oksit üretiminin termal davranışının incelenmesi ve yeni metotların geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amonyum biborat tetrahidratın sabit sıcaklıkta yapılan kalsinasyonunda 300 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda sinterleşme gözlemlendiğinden tek adımla amonyum biborat tetrahidrattan bor oksit üretimi sağlanamamıştır. Çünkü daha yüksek sıcaklıklarda amonyum biborat tetrahidrat kendi suyunda eriyerek birbirine yapıştığı için sinterleşmeye neden olmaktadır.

Bu çalışmada sinterleşme problemi, amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri yüksek erime sıcaklığına sahip bir materyalle kaplanarak giderildi. Bu amaçla amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri Ca(OH)_2 ile katı hal ortamında karıştırıldı. Yüksek sıcaklıklarda amonyum tetraborat tetrahidrat ile akışkan yatakta bulunan Ca(OH)_2 , onun 500 °C ye kadar olan sıcaklıklarda sinterleşmesini önlemektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Elementi

Bor (B) elementi periyodik tablonun IIIA grubundaki tek ametaldir. Atom ağırlığı 10.81 g/mol, atom numarası 5 olan bor elementi grubundaki diğer elementlerden ziyade daha çok Karbon (C) ve Silisyuma (Si) benzer. Doğada %19.10-20.31 oranında bulunan ^{10}B ve %79.69-80.90 oranında bulunan ^{11}B olmak üzere iki kararlı bor izotopu vardır. Bu izotoplardan ^{10}B maden cevherinin çoğu Türkiye'den olmak üzere Türkiye ve Kaliforniya'dan elde edilir. ^8B , ^{12}B ve ^{13}B izotopları ise bir saniyeden daha az yarılanma ömrüne sahiptir. Termal nötronların absorpsiyonu için gerekli geçiş bölgeler ^{10}B izotopunda çok fazla bulunur ($3.835 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$ (3835 barn)). Bu nötron absorpsiyonu α - partiküllerini oluşturur.

Borun evrensel bolluğu çok düşüktür. Ancak meydana gelişi iki nedenden dolayı çok şaşırtıcıdır. İlki, bor izotopları bir yıldızın termonükleer reaksiyonlarının oluşum zincirinde bulunmaz. İkincisi ise bor bir yıldızın aşırı termal koşullarında ortamda bulunamaz. Bu nedenle borun oluşumunun spallation denen bir proseste interstellar gazın kozmik ışın bombardımanından meydana geldiği önerilir (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Bor ton başına 3 g lık bir konsantrasyonla yer kabuğunda bulunan en yaygın 51. elementtir. Yaygın bor minerali tourmalin'dir. Bu yaklaşık %10 bor içeren bir alüminyum borosilikat kompleksidir. Bununla beraber, diğer maden cevherleri alkali ve toprak alkali boratlardır. Bunlar, borun en önemli cevheri boraks, $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kernit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Ticari maden yatakları çok azdır. Sadece iki temel maden yatağı Türkiye ve Kaliforniya'nın Mojave çölünde bulunur.

2.1.1. Bor elementinin özellikleri

Elementel bor başlıca üç durumdan etkilenen kompleks bir kimyaya sahiptir. Bunların ilki, bor yüksek bir iyonlaşma enerjisine sahiptir. 1. iyonlaşma potansiyeli 8.296 eV, 2. iyonlaşma potansiyeli 23.98eV, 3. iyonlaşma potansiyeli 37.75 eV' tur. İkinci durum bor küçük boyutlu bir atomdur. Üçüncü olarak borun elektronegatifliği (2.0), elektronegatifliği 2.5 olan karbon ve 2.1 olan hidrojene benzer sonuçlar verir.

Borun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^1$ dir ve 3 değerlik elektronuna sahiptir. Diğer IIIA grubu elementlerine gelince yüksek iyonlaşma enerjisinden dolayı tek değerlikli bileşikler hakkında bilgi yoktur. Bor trikovalent bileşikler oluşturur. BX_3 , X=halojenler, alkiler gibi. Bu bileşikler 120° lik bağ açısına sahiptir. Bu bileşikler, borun boş p orbitallerinin elektron çifti alıcı yani Lewis asidi gibi davranmasıyla oluşur. Alüminyum alkil ve halojenürleri elektron eksikliğini doldurmak için dimerleşir. Ancak bor atomu güçlü bir şekilde koordine olamayacak kadar küçüktür.

Bor oksijen içeren boratlar, poliboratlar, borosilikatlar, peroksoboratlar vb. gibi bileşikler için yüksek aktifliğe sahiptir. Bor diğer bor bileşiklerini ve borik asidi oluşturmak için $100^\circ C$ 'nin üstünde bir sıcaklıkta suyla tepkime verir.

Bor karbona nazaran elektronu eksik olduğu için, bir elmas kafesinde karbonla yer değiştirdiğinde kafeste elektron boşluklarına (hollerine) neden olur. Bu kafes boşluklarını doldurmak için elektronlar hareket ettiğinden dolayı, elmas infrared ışığı absorplar. Böylece Hope elması ve diğer mavi renkli elmaslardaki mavi renk bu şekilde oluşur.

Bor, grafitle izoelektronik olan B-N bileşiklerini oluşturur. Küçük boyut interstitial alaşım tipi metal boritlerin oluşumunda önemli bir rol oynar. Bor, titanyum, zirkonyum ve hafniyum gibi kendisinden daha az elektronegatif olan metallerle boritleri oluşturur.

Borun elektron boşluğu sıradan iki elektronlu bağ oluşumuna izin vermez. Bor çok merkezli bağlar oluşturabilir. Bu yüzden bor hidrürler hidrokarbonlardan tamamen farklı bir yapıya sahiptir. 3/2 spine sahip olan ^{11}B çekirdeği bor nükleer magnetik rezonans spektroskopisinde kullanılır.

Kristal bor çok inerttir. Düşük saflık oranı, yüksek sıcaklıklar ve kristaldeki zayıf noktalar veya kristal içindeki değişikliklerin hepsi kimyasal tepkinirliği artırır. Kimyasal analizde boru çözmek 2/1 oranında H₂SO₄-HNO₃ (derişik) karışımı için kullanılır, fakat bor kaynayan HF veya HCl' de çözünmez. Ayrıca bor 500°C' nin yukarısında derişik NaOH' e karşı tepkinir değildir. Oda sıcaklığında F₂ ile tam olarak tepkime verirken, sadece O₂ ile yüzeysel olarak tepkimeye girir.

Elementel bor fiziksel özellikleri özellikle saflık ve kristal oluşumundan etkilenir. Amorflu toz şekline ek olarak, bor 4 kristal şekle sahiptir: α-rombohedral, β-rombohedral, α-tetragonal, β-tetragonal. α-rombohedral şekli 2180 °C' de erir ve 3650°C' de süblimleşir. Yoğunluğu 2.45 g/mL' dir. Karşılaştırmalı olarak amorf bor 2300°C' de erir ve yaklaşık 2250 °C' de süblimleşir ve yoğunluğu ise 2.35 g/mL dir.

Bor, Mohs skalasına göre 9.3' lük bir sertliğe sahiptir. Bu sertliğinden dolayı ışın kırıcı bir katı olarak kullanılır. Oda sıcaklığında çok düşük elektrik iletkenliğine sahiptir($1.5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Öyle ki bor bu haliyle yarı iletken olarak sınıflandırılır. Bu değerler α-rombohedral için geçerlidir.

Borda elektron boşluğunun olması allotropik formlarını da etkiler. Yüksek iyonlaşma enerjileri ve küçük boyut elektron boşluklarını doldurması için borun metalik bağ yapmasını önler. Borun kovalent bağının baskın olduğu yapısal birim B₁₂ ikosahedron dur.

Borun α-rombohedral şekli en basit kristal yapıya sahiptir. Bu yapı biraz deforme olmuş küp şekline benzer. 1200 °C' de α-rombohedral bor sıkışır ve 1500 °C' de β-rombohedral bora dönüşür. Bu termodinamik olarak borun en kararlı formudur. Birim hücrede 104 bor atomu vardır. Merkezde B₁₂ ikosahedron ve dışa dönük 12 pentagonal bor atomu pramidleri bulunur. Ek olarak 20 bor atomu kompleks koordinasyonu tamamlar (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

α -tetragonal şekil B₅₀C₂ veya B₅₀N₂ birim hücrelerine sahiptir. Bu yapının kristalinde daima ya bir karbon veya bir azot bulunur. Hücre merkezdedir. Bir tek bor atomu 4 ikosahedrona (4 B₁₂ +2B) koordine olur. β -tetragonal form 192 bor atomlu bir birim hücreye sahiptir.

2.1.2. Borun hazırlanması

1807’ de Sir Humphry Davy tarafından keşfedilip isimlendirilen amorf bor ilk olarak borik asidin elektroliziyle elde edildi. 1808’ de bor borik asidi indirgemek için potasyum kullanılarak üretildi. Başlangıçta reaksiyonlar %50’ den daha az bor içeriğiyle sonuçlandı. %90’ın üzerinde saflıkta bor üretimi yapılan proses ise 1892’ de borik asidin magnezyumla indirgenmesiyle geliştirildi. 1909’ da ise %99’ un üzerinde saflıkta bor triklorürün alternatif akım arkı kullanılarak hidrojenle ayrışması ile elde edildi. Bu üç metot yani elektrolitik indirgeme, kimyasal indirgeme ve termal ayrışma hala laboratuvarlarda kullanılır. Yüksek saflıktaki bor (%99’ dan daha büyük) diboran, B_2H_6 , gibi bor hidrürlerin termal ayrışmasından elde edilir. Borun oluşum kinetikleri geniş bir şekilde tartışılmıştır (Bauer ve Liebman, 1988). Diğer metotlarla elde edilen ve daha düşük saflığa sahip olan bor tekrar kristallendirilerek ve bölgesel rafinasyon işlemiyle saflaştırılabilir.

2.1.3. Borun üretimi

Magnezyumla borik asidin indirgenmesi olan Moissan prosesi bor üretiminde en yaygın bir şekilde kullanılan ticari bir prosestir. Borik asidin indirgenmesinde kalsiyum ve potasyum gibi birçok reaktif kullanılmasına rağmen en etkin olan madde magnezyumdur. Bu proses %90–92 saflıkta ürün verir. Proseste oluşan magnezyum oksidi ayırmak için karışım asitle ekstrakte edilir. Sonra birkaç kez yıkanarak kurutulur. Kimyasal işlemle bu saflık %95–97’ ye artırılır. Bor öğütülür ve yaklaşık 1 mikrometre boyutlu partiküller halinde kullanılır hale getirilir.

Bir başka ticari proses %99’ dan daha fazla bor saflığında verim verir. Bu proseste di boran gibi bor hidrürler termal olarak ayrıştırılır (Callery Chemical, 1988). Çünkü sadece bor ve hidrojen başlangıç materyalinde bulunur. Kirlilik en az seviyede ve mikrometrenin altındaki tozlar gaz nükleasyon prosesiyle oluşturulur.

2.1.4. Borun uygulama alanları

Bor elementi metalürjiden elektroniğe kadar çok çeşitli endüstri kollarında kullanılır. Diğer uygulama alanları seramik, (ileriye doğru sürme, itici güç) propulsyon, piroteknik ve nükleer kimyadır. Bor toksik değildir. Yinede işyerlerinde

bor tozunu teneffüs etmekten kaçınılmalıdır. Borun diğer metallerle oluşturulan karışımları çeliği sertleştirmek için (Met. Fabric. News, 1985; Boyer ve Gall, 1985), turbojet motorlarında bakırın iletkenliğini artırmak için ve pirinç ve bronz alaşımlarının yapımında deoksitleyici ve degazlaştırıcı madde olarak kullanılır. Bunlara örnek ferrobor ve mangan bor alaşımlarıdır.

Bir diğer metalürjik uygulama alanı bor yanında demir, nikel veya kobalt içeren amorf magnetik alaşımların yapımıdır. Bor güç dönüştürücülerde gerilimi yüksek voltajdan düşük seviyeye çekmek için ham mıknatıs olarak kullanılır.

Kalıcı magnetik özelliklere sahip bir diğer materyal neodymium-demir-bor, $Nd_2Fe_{14}B$ 'dur. Pechiney Group' un üyesi olan Aimants Ugima hem Birleşik Devletler'de hem de Avrupa' da nadir toprak magnetlerinin üretimine liderlik yapar. Japon Sunitomo Special Metals firması Neomax ticari ismiyle anılan bu nadir toprak magnetlerini (mıknatıslarını) üretir. 1987' de ilk dünya solar meydan okuma yarışını (The First World Solar Challenge Race) $Nd_2Fe_{14}B$ kullanılarak üretilen elektrik motoru kazandı. Ayrıca bilgisayar ciplerinin düğmeleri ve hoparlör gibi elektronik aygıtları yapmak için kolaylıkla şekillendirilebilen $Nd_2Fe_{14}B$ bağlı polimer maddeler patentleşmiştir.

Polikristal silisyum karpit, SiC, olan seramik bor ve β -silisyum karpit kullanılarak hazırlanmıştır (Prochazka, 1976). Bor sinterleşmiş gövdeyi yoğunlaştırmak için ağırlıkça %3–0.3 oranında kullanılan sinterleştirici bir maddedir. Artan yoğunluk kuvveti (mukavemeti) artırır.

Bor lifleri tungsten teli üzerine bor triklorürün kimyasal buhar birikmesiyle oluşturulur. Yüksek performans arttırıcı (kuvvetlendirici) bor fiberler 10–20 mm çapında elde edilebilir. Bunlar başlıca epoksi reçinelerinde alüminyum ve titanyum da kullanılır. Ticari olarak golf kulübü shaftlarında, tenis raketlerinde ve olta çubuğunda kullanılır. Bunların yanında başlıca kullanım alanı havacılık endüstrisidir.

Bor jetlerde katı yakıt olarak kullanılmak üzere üzerinde çalışmalar yapılan önemli bir maddedir (Gany ve Netzer, 1986; Li ve ark., 1988). Bunun yanında ince

partiküllü (ortalama 0.3µm boyutlu) bor ise roketlerde gaz üreten katı yakıt olarak kullanılmak üzere üzerinde çalışmalar devam ediyor (Kubota ve Mitsuno, 1989).

Bir oksit ile karıştırılan bor piroteknik olarak kullanılır. Böylece askeri açıdan füze, mermi gibi savaş gereçlerinin yapımında kullanılır. Bununla beraber otomobillerdeki güvenlik aksesuarı olan hava yastığında kullanılır. Bu sayede hava yastığını tehlike anında azotla dolduran sodyum azid başlatılır (Ulas ve ark., 2006). Diğer bor bileşikleri de hava yastığı ve piroteknik uygulamalarında kullanılabilir.

Bor silisyum kafesinde p-tipi yarıiletkenle sonuçlanan bir elektron boşluğuna neden olur. Bor bileşikleri makine yağlayıcı olarak da kullanılır.

Termal nötronlar için gerekli olan geçiş bölgelerine fazla sayıda sahip olduğu için bor ve bileşikleri radyasyon kalkanı olarak kullanılır (Fanica, 1983).

Bor termal nötronları absorpladığında üretilen α -partiküllerin sayesinde bor nötron sayıcı olarak da kullanılır.

2.2. Bor Oksit

Formül ağırlığı 69.62 g/mol olan boroksit, B_2O_3 , tek ticari önemi olan oksittir. Diboran trioksit, borik anhidrür ya da susuz borik asit olarak da bilinir. B_2O_3 normal olarak camsı halde bulunur. Bu renksiz camsı katı 4 Mohs sertliğine sahiptir ve yükselen sıcaklıklarda borik asidin dehidrasyonu ile hazırlanır. Oda sıcaklığında biraz hidroskopiktir.

2.3. 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, $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Ortorombik asit) ve metaborik asit için $B_2O_3 \cdot H_2O$ olarak görülebilir.

2.3.1. Borik asit çeşitleri

Ortorombik asit, $B(OH)_3$, formül ağırlığı 61.83 g/mol, beyaz olarak sulu kristallerinde çözünen, erime noktası 170.9 °C olan bir borik asittir. Fakat ısıtıldığında suyunu kaybederek formül ağırlığı 41.83 ve 3 kristal yapıdan biri olan metaborik aside (HBO_2) , dönüşmektedir. Ortorombik HBO_2 - III veya α - formu ($d= 1.784$ g/mL, erime noktası 176 °C) 130 °C de oluşmakta ve aşamalı olarak HBO_2 -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.

Çizelge 2.1. 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

150 °C' nin üzerinde dehidratasyon viskozitesi yüksek sıvı metaborik asit bir yapıya dönüşür (Petraç, 1972). Metaborik asidin en yaygın formu kübik HBO_2 - I veya γ - formu ($d= 2.49$ g/ mL, erime noktası 239 °C) olup borik asit ile HBO_2 - III karışımı 180 °C de bir kaç hafta bir ampul içerisinde eritilmiş halde bırakılırsa yavaş yavaş kristallenir (Kilday ve Prosen, 1960).

2.3.2. Borik asidin özellikleri

Ortorombik asit ve metaborik asidin 3 formunun oluşum standart ısıları, $B(OH)_3$ için $\Delta H^{\circ}_f = -1094.3$ k J/ mol (-261.54 k cal/ mol); HBO_2 - I için $\Delta H^{\circ}_f = -804.4$ k J/ mol (-192.17 k cal/ mol); HBO_2 - II için $\Delta H^{\circ}_f = -794.25$ k J/ mol (-189.83 k cal/ mol); ve HBO_2 - III için $\Delta H^{\circ}_f = -788.77$ k J/ mol (-188.52 k cal/ mol) dur.

Borik asidin termodinamiksel değerleri Çizelge 2.2.' de verilmiştir (Thermochemical tables, 1971).

Çizelge 2.2. Kristal borik asidin termodinamik özellikleri

Sıcaklık, K	C_p° , J/ (kg. K)	S° , J/ K	$H^\circ - H^\circ_{298}$, 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 2.3.' den 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).

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

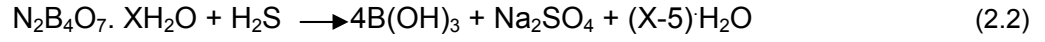
Çizelge 2.3. Borik asidin sulu çözeltileri

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	29.27
50	10.27		

Borik asit bir çok organik çözücüde farklı şekilde çözünmektedir (Çizelge 2.4.). Pridin, dioksan ve dios gibi bu çözücülerin bazıları borik asitle kompleks oluşturur.

2.3.3. Borik asit üretimi

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.

2.3.4. Borik asidin kullanım alanları

Borik asit farklı alanlarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. 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 geciktiricidirler (Woods ve Bhatnager, 1975). Borik asit yalnız veya bir sodyum bileşiği ile karıştırıldığında selülozik materyaller için iyi bir ateş geciktiricidir.

Çizelge 2.4. 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		
İzoamil 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		

2.4. Borat Mineralleri

Başlıca borat mineralleri Çizelge 2.5.' de listelenmiştir. Daha geniş liste literatürde mevcuttur. Bilinen borat bileşiklerinin kristal yapıları derlenmiştir.

Çizelge 2.5. 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, nderit, 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 2.6.' da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. 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 Kırka	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

2.4.1. Sodyum boratlar

2.4.1.1. Disodyum tetraborat dekahidrat

Disodyum tetraborat dekahidrat boraks dekahidrattır. Boraks dekahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ formüllü, molekül ağırlığı 381.6 g/mol, 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 ($\text{N}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kristallenir. Çeşitli alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri Çizelge 2.7.' de verilmiştir.

Boraks çözeltilerinin pH' ı Çizelge 2.8.' 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 2.9' da verilmiştir (Menzel ve Schulz, 1940). Tek kristal X- Ray difraksiyon çalışmaları göstermiştir ki borakstaki borat iyonunun $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ (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 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ yapısıyla temsil edilir (Morimoto, 1956).

Çizelge 2.7. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri

	Konsantrasyon, Kütlece %					
	0	10	20	25	30	40
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$						
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.2- 2.5	2.55	2.81	2.90	3.01	3.26
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0.88	1.42	2.51	3.34	4.63	9.40
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						7.40
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5.77	7.90	10.55	12.20	13.72	17.50
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.18	1.76	2.58	3.13	3.85	6.00
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$						
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.5	17.0	20.0	21.7	23.6	27.9
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$						
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.56	2.11	2.82	3.28	3.80	5.12
$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		9.02	12.1	13.6	15.6	19.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		42.3	43.3	44.0	45.0	46.1
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.58	2.0	2.67	3.10	3.58	4.82
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$						
	1.6	1.85	2.5	2.97	3.52	4.8
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3.75	5.26	7.63	9.00	10.8	15.8
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.00	5.38	7.07	8.03	9.10	11.4
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$						

Çizelge 2.7. (Devam)

Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %					
	50	60	70	80	90	100
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	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		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	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
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	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 2.8. 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 kütlece%

Çizelge 2.9. 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

2.4.1.2. 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 g/mol, monoklinik yapılı, doğada sborgite minerali şeklinde bulunur. Isı kapasitesi, entropisi ve diğer termal ölçümleri 15-45 K arasında yapılmıştır. 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 çalışmalar 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).

2.4.1.3. 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.

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.

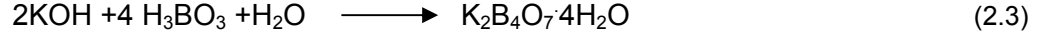
2.5. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

2.5.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat

Dipotasyum tetraborat tetrahidrat, $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, molekül ağırlığı 305.49 g/mol, kristal yapısı ortorombik olup, borakstan daha çok suda çözünür. Çözünürlük değerleri Çizelge 2.11.' de, pH değerlerinin konsantrasyonla değişimi Çizelge 2.10' 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 (Koga ve ark., 2005). 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 denklemi 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.

Bu uygulamalardan bazılarının kısaca açıklayacak olursak:

Kaynak yapımında: Potasyum tetraborat yüksek sıcaklıklarda metal oksitler için mükemmel bir katıdır. Sodyum boratların kullanılmadığı çelik ve demir dışı kaynakların hazırlanmasında uygulama alanı bulmuştur.

Yağlayıcı olarak: Potasyum tetraborat çok küçük parçacıklar halinde dağılabildiğinde, yük taşıyıcıların kuvvetlendirilmesinde, antioksidan olarak ve endüstriyel aşınmayı önleyici olarak kullanılabilir. Olağan üstü şartlarda, potasyum boratlar yük binen metal yüzeylerinde ince bir film oluşturmaktadır (Yasuo ve ark., 2003). Bu film yüzeyinde olduğu parçanın yük taşıma kapasitesini artırmakta ve aşınmasına engel olmaktadır.

Buffer çözeltisi olarak: Potasyum tetraborat tetrahidrat suda hidroliz olmakta ve alkali bir çözelti oluşturmaktadır. Bu nedenle asitleri nötralize etme kabiliyetine sahiptir. Kendi pH 'ın da daha küçük olan alkalilerle birleşebilmektedir. %2 (ağırlık olarak) potasyum tetraborat tetrahidrat içeren çözeltinin pH' ı 9.2 dir. Bu pH değeri

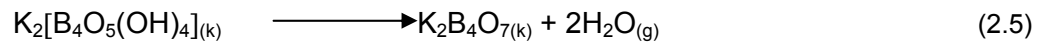
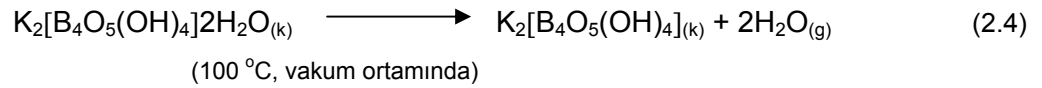
potasyum tetraborat tetrahidratın çözeltideki konsantrasyonu hızla artmasına karşın oldukça yavaş artmakta ve sıcaklığın artmasıyla hızlı bir şekilde düşmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bu kararlılığı onu mükemmel bir buffer hazırlayıcı yapmakta ve analitikte standart hazırlamakta sık sık kullanılmaktadır.

Nükleer: Potasyum tetraborat tetrahidrat iyi bir nötron yakalayıcı olduğunda nükleer santrallerde kalkan olarak kullanılmaktadır.

2.5.1.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidratın özellikleri

Stabilitesi: Potasyum tetraborat yağmurlu ve sulu ortamlarda uzun süre saklanırsa az miktarda kekleşme eğilimi vardır. Fakat normal sıcaklık ve nem koşullarında saklanıldığı takdirde kekleşme ve kimyasal yapısında kolay kolay bir değişiklik olmaz.

Erime Noktası: Vakum ortamında ısıtıldığında, potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri 100 °C’ de 2 mol kristal suyunu kaybederek kendi kristal suyunda erimektedir. Susuz yapıya yaklaşık 400 °C’ de gelmekte ve 815 °C’ de berrak camsı bir yapıya gelmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklıkla bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Hidrojen İyon Konsantrasyonu: Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerinde konsantrasyonu arttıkça pH değeri oldukça yavaş artmaktadır. Bu değişim aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.10. 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 2.11. 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. 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 g/mol, kristal yapısı ortorombik prizma, 296.6 K deki ısı kapasitesi 329.0 J/(mol K) olup, çözünürlüğü sodyum pentaborattan daha düşüktür (Çizelge 2.7. ve 2.8). Katı halin ısı kapasitesi ölçümleri geniş bir sıcaklık aralığında yapılmıştır. Potasyum pentaborat tetrahidrat normal şartlar altında stabildir. Dehidratasyon ısı 106-134 °C arasında 110.8 K J/ mol olarak hesaplanmıştır (Koga ve ark., 2005). 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).

2.5.3. 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 g/mol, 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 $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dur (Janda ve ark.,1981).

2.5.4. Amonyum pentaborat tetrahidrat

Amonyum pentaborat tetrahidrat, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{NH}_4)_2\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, molekül ağırlığı 273.13 g/mol, 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. pH değerleri ve çözünürlük değerleri Çizelge 2.7 ve 2.8' 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 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ şeklindedir (Heller ve Boschke, 1986). α - formunun yapısal formülü $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, β - formunun yapısal formülü ise $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (Solans ve Workers, 1983).

2.6. Lityum Boratlar

Lityum boratın iki bileşiği ticari öneme sahip olup bunlar tetraborat tetrahidrat ve metaborat hidratlardır. Dilyum tetraborat tetrahidrat, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilip, 1.188 g/mL yoğunluğa sahiptir. Lityum Tetraborat Tetrahidrat, borik asit ile lityum hidroksitin aşırı doygun 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 $\text{LiBO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ yapısında olup kristal yapısı hekzagonal, yoğunluğu 1.825 g/mL dir. Yapısal formülü

$\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ (Huy ve ark., 1996) şeklindedir. $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtıldığında 6 mol suyunu, kalan 2 mol suyunu ise $140\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$ arasında kaybeder (Bouaziz, 1962).

2.7. Kalsiyum İçeren Boratlar

2.7.1. Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat

Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat, $\text{CaB}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 411.08 g/mol , kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.42, oluşma ısı -3.469 kJ/mol olup doğada kolemanit minerali olarak bulunur. Suda $250\text{ }^\circ\text{C}$ ' de % 0.1, $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de % 0.38 çözünmektedir. Çözünme ısı HCl kullanılarak belirlenmiştir (Gurevich ve Sokolov, 1976). Kolemanit iyonit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) veya daha yüksek hidratlı sıcak doymuş çözeltilerin yavaş soğutulmasıyla elde edilebilir. Kolemanit $480\text{ }^\circ\text{C}$ ' de hızlı bir şekilde bozunarak suyunu kaybeder ve düşük döküm yoğunluklu susuz bir yapıya dönüşür (Cipriani, 1958). Kolemanit kristal yapısındaki anyon kısmı $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ şeklinde gösterilir.

2.7.2. Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat

Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilip formül ağırlığı 405.23 g/mol , kristal triklinik, özgül ağırlığı 1.95 olup doğada üleksit minerali olarak bulunur. Bu bileşik $110\text{ gr CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_6$, $40\text{ gr H}_3\text{BO}_3$, 100 gr boraks , 450 gr CaCl_2 ve 2.5 L su kullanılarak kristallendirmeye elde edilir (Griffith ve ark., 1984; Greenhill-Hooper, 1997; Milne, 1998). Üleksit probertite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki nemli numuneye aşırı kristali ilave edildiğinde yavaşça dönüşür. Üleksit kristalleri ısıtıldığında $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 4 mol su, $175\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar 8.5 mol ve kalan 3.5 mol suyu $450\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar verir.

X-Ray kristal çalışmaları üleksit de izole pentaborat poliamonyumun bulunduğunu tespit etmiş ve yapının en iyi olarak $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilebileceğini göstermiştir (Wan ve Ghose, 1978).

2.7.3. Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat

Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 351.19 g/mol, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.14 olup doğada probertit şeklinde bulunur. Probertit 60 °C civarında bir kısım boraks ile iki kısım üleksitin karıştırılıp ısıtmasıyla hazırlanabileceği gibi (Palache ve ark.,1957) boraks ile kalsiyum metaborat çözeltilerinin 105 °C' ye ısıtılmasıyla da sekiz günde hazırlanabilir. Kristal yapıdan faydalanarak yapı formülü $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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.

2.7.1.1. Kalsiyum boratların üretimi

Alkali boratlarda birinci sırada yer alan ve ticari değeri olan kalsiyum boratlar en önemli kolemanit ve üleksittir. Bu iki borat Dünya ihtiyacının temel olarak Türkiye den konsantre veya ham olarak karşılamaktadır. Kolemanit ve üleksit Türkiye de Bigadiç, Emet ve Kestelek bölgelerinde çıkarılmaktadır. 1986 yılında Etibank 793.000 ton kolemanit ve 185.000 üleksit ürettiği belirlenmiştir. Kalsiyum boratlar hem açık hem de kapalı madencilik sistemiyle çıkarılmaktadır. Hisarcık' da çıkarılan kolemanit 3500 ppm gibi yüksek bir miktarda Arsenik içermektedir. Kaliforniya' daki Ölü Vadi önemli miktarda hem kolemanit hem üleksit içermekle birlikte çevreye zarar verdiği için üretimi yasaklanmıştır. 1986 yılında Ölü Vadi de üleksit ve kolemanit çıkarma çalışmaları başlamış fakat ABD' de satılan önemli miktardaki boratlar Türkiye' den alınmaktadır.

2.8. Baryum Boratlar

Baryum boratlar, baryum metaboratın 3 hidrati ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) bilinmektedir. Hem tetrahidrat (Vedishcheva ve ark., 1990; Liu ve ark., 2007) hem pentahidrat $\text{B}(\text{OH})_4^-$ anyonu içermekte ve en iyi olarak $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 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., 1958). Daha yüksek miktarda sodyum metaborat kullanıldığında baryum metaboratların hidrat sayısı da artar. 25 °C' de doymuş çözelti 13.5 g/L BaO·B₂O₃·4H₂O içerir. Baryum metaboratın her iki formunda 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. Baryum metaborat yanmayı geciktirici katkısı olarak ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde ve kağıt üretiminde küf önleyici olarak kullanılabilir (Will ve ark., 1990).

2.9. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar

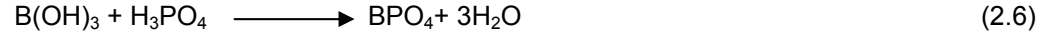
Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar, boraksın sözü edilen metal (II) sülfat ve klorlu çözeltilerine ilave edildiğinde çöktürmesiyle elde edilir. Fakat bu maddenin ticari olarak üretimi yoktur.

2.10. 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). 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 geciktiricilerle birlikte vinil plastiklerinde kullanılır. Çinko borat, 2ZnO · 3B₂O₃ · 7H₂O, 70 °C' den daha düşük sıcaklıklarda boraks ile suda çözünen her çinko tuzunun karışmasıyla oluşur. X ışınları ile belirlenen yapıda çinko borat bileşiğinin ortorombik olduğu ve çinko triborat monohidrat, Zn[B₃O₃(OH)₅]·H₂O yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Christ ve Clark, 1977). Çinko boratlar, 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O ve nO·B₂O₃·2H₂O , 130- 250 °C arasında ısıtıldığında hidratasyon 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 hidratasyon suyunun kararlılığına sahiptir. Bu hidratasyon 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.

2.11. Boron Fosfat

Boron Fosfat, BPO_4 , $1450\text{ }^{\circ}C$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaş buharlaşabilen, erimeyen bir katıdır. Normal olarak borik asit ile fosforik asidin $1200\text{ }^{\circ}C$ ' deki dehidratasyonu ile



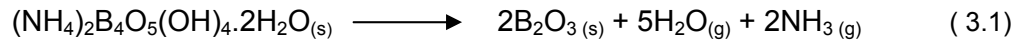
reaksiyonu gereğince üretilmektedir. Reaksiyonun tamamlanması $1000\text{ }^{\circ}C$ ' nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Boron fosfat 5.07 GPa (50.000 atm), $500\text{ }^{\circ}C$ ' ye ısıtılarak kuarza benzer bir boran fosfat yapı elde edilebilir. Boron fosfat heterojen asit katalizör olarak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

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

- Amonyum biborat tetrahidrat
- 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 basamakta Amonyum biborat tetrahidratın diferansiyel termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri çekilerek, deneysel çalışmalarda kullanılacak maddenin hangi sıcaklıklarda ve kaç adımda bozunduğu belirlendi. Çalışmanın ikinci basamağı ise Amonyum biborat tetrahidratın sabit sıcaklıkta, üçüncü adımda ise ikiden fazla yani çok adımlı sıcaklıklarda bozunma karakteristiği belirlendi. Dördüncü adımda ise Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin yüzeyi Ca(OH)₂'le kaplanarak hem tek adımlı ve hem de çok adımlı kalsinasyon incelendi. Beşinci adımda ise maddenin hem sabit hem de

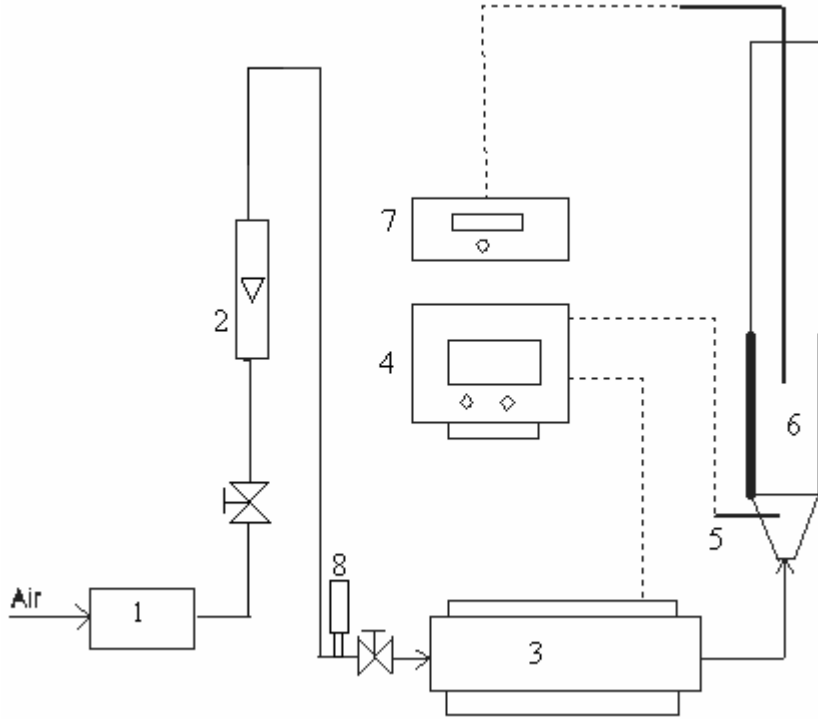
değişken sıcaklıklarda yapılan her deney sonunda %B₂O₃, döküm yoğunluğu ve elek analizi yapıldı. Çalışmanın yapılmasında potasyum tetraborat tetrahidrat ve çeşitli asit ve bazlar ile indikatörler kullanıldı. Ayrıca gaz-katı akışkan sisteminin kuruldu.

Çalışmanın temelini oluşturan ikinci ve beşinci aşamaları aşağıda gösterilen adımlar üzerinde yürütülmüştür.

- 120, 150, 200, 250 300, 350°C sabit sıcaklıklarda, gaz-katı akışkan yatakta 120 dakika boyunca Amonyum biborat tetrahidratın kurutma davranışı belirlenen zaman aralıklarında numune alınıp %B₂O₃ analizi yapılarak belirlendi.
- 300 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda Amonyum biborat tetrahidrat çok hızlı bir şekilde bozduğundan kendi kristal suyunda eriyerek sinterleşir. Bu nedenle tamamen susuz boroksit elde etmek için 300°C' den daha büyük sıcaklıklarda çalışılmalı. Bunun için Amonyum biborat tetrahidratın bir kısım kristal suyu 200 °C gibi bir sıcaklıkta uzaklaştırıldıktan sonra aynı madde 430–450 °C arasındaki bir sıcaklığa beslendi. Böylece çok adımlı kurutma işlemleri gerçekleştirildi. Fakat çok adımlı kalsinasyonlarda Amonyum biborat tetrahidrat'tan boroksit üretimi sinterleşmeden dolayı kalsinasyon tamamlanamadı.
- Yapılan diğer bir işlem Amonyum biborat tetrahidratın yüzeyi erime sıcaklığı yüksek başka bir bileşik ile kaplanarak tek adımda 300 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutuldu.
- Bütün bu adımlar boyunca elde edilen ürünün %B₂O₃, döküm yoğunluğu ve elek analizi yapılarak endüstriyel karakterizasyonu belirlendi. Ayrıca uygun görülen partiküllerin mikroskobik fotoğrafları çekildi.

3.2. Yöntem

Deneyel çalışmalarda kullanılan Amonyum biborat tetrahidrat toz halinde olup Merck firmasından satın alınmıştır. Farklı partikül boyutlarına sahip olan kristaller elenerek fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu çalışmada +500-710 mikron partikül boyutuna sahip olan Amonyum biborat tetrahidrat kristalleri kullanılmıştır. Amonyum biborat tetrahidratın kalsinasyonu için kullanılan akışkan yatak sistemi Şekil 3.1' de verilmiştir.



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

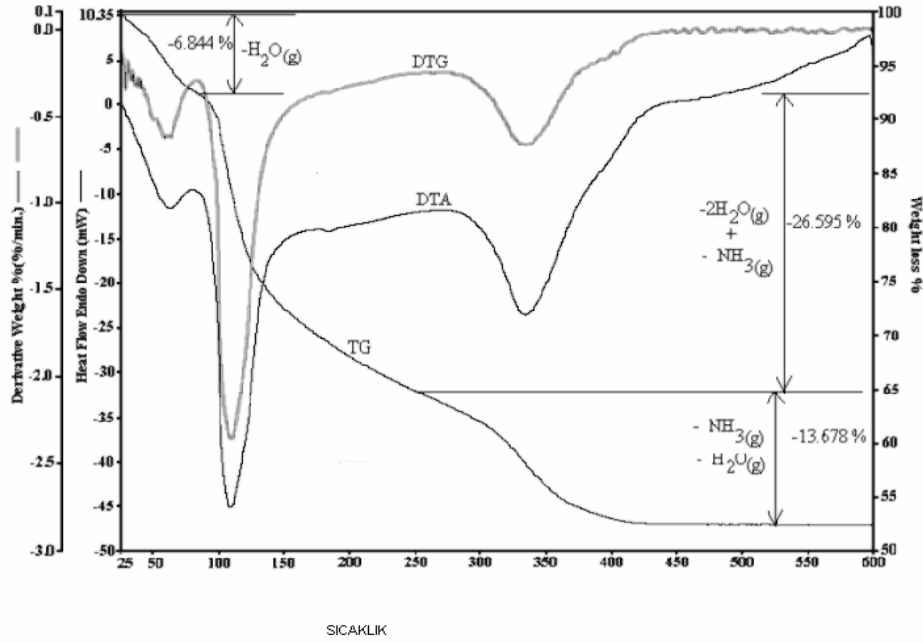
Şekilde görüleceği gibi sistem sekiz ayrı parçadan oluşmaktadır. Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerini akışkanlaştırmak amacıyla sisteme beslenen havanın debisi bir flovmetre ile kontrol edilirken, nem içeriği ise ısıtma sisteminden önce yerleştirilen bir nem ölçer cihazı tarafından kontrol edilmektedir. 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 biborat tetrahidratın 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 biborat tetrahidrat yatağa üst kısımdan sisteme beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyona tabi tutulan Amonyum biborat tetrahidrat Partiküllerinin % B₂O₃ 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**4.1. Akışkan Yatak Çalışmaları**

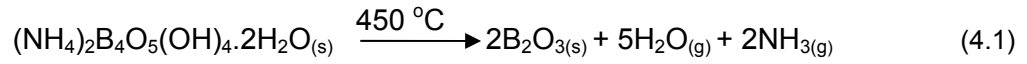
Bor bileşikleri içerisinde en çok kullanım alanına sahip bileşiklerden bir taneside bor oksittir. Bor oksit düşük kırılma indisi ve düşük genleşme ısısına sahiptir. Bor oksit iletkenlik ve yapısal stabiliteyi sağladığı için cam ve seramik endüstrisinde ve aynı zamanda emayelerin üretilmesinde ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor oksitin üretimi için çok farklı başlangıç maddeleri kullanılmaktadır. Bu başlangıç maddelerinden biride Amonyum Biborat Tetrahidrat'tır. Başlangıç maddesi olarak ne kullanılırsa kullanılsın yapının bor okside dönüştürülmesi için içerisinde bulunan kristal, yapı sularının ve amonyum gruplarının uzaklaştırılması zorunludur. Amonyum Biborat Tetrahidrat'tada 2 mol kristal suyu 2 mol yapı suyu ve 2 molde amonyum grubu bulunmaktadır. Bu grupların uzaklaştırılması uygulamada çeşitli zorluklara sebep olmaktadır. Yapı sularının ve amonyum gruplarının uzaklaştırılması kristal sulara göre daha zor ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda sözü edilen bor bileşiğinin kalsinasyon davranışı ısı transferinin en iyi olduğu düşünülen ve endüstrinin bir çok dalında uygulama alanı bulan bir katı-gaz akışkan yatağın kullanılmasıyla gerçekleştirilecektir.

Yukarıda sözü edildiği gibi Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın bozunması sırasında hangi grup veya grupların daha etkin olduğunu belirlenmesi akışkan yatak deneylerinden önce yapılmalıdır. Bu amaçla Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın bor oksite bozunmasına etki eden adımları ve uzaklaşan grupları görebilmek amacıyla Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın TG, DTG ve DTA eğrileri azot atmosferi altında ve 5 °C/dak. ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Amonyum biborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı

Şekil 4.1’den de anlaşılacağı gibi Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın termal bozunması üç adımda gerçekleşmektedir. Literatürde ise bir çok bor bileşiklerinin, yapı suyu, kristal suyu ve amonyak grupları içerdiğinden termal bozunmaları bir hidratasyon adımıdan diğerine çok adımlı bozunma ile gerçekleşmektedir (Ekmekyapar 1997, Sahin 2001, Touboul 1999). Amonyum Biborat Tetrahidrat $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilebilir (Bokii 1966, Janda 1981, Heller 1986). Bu sebeple Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın termal etkiyle NH_4 , OH ve H_2O gruplarına bozunması beklenir. Şekil 4.1’ den toplam kütle kaybı, 25 °C – 450 °C arasında % 47.12 olarak hesaplanmıştır. Toplam kütle kaybına göre Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın bozunma reaksiyonu;

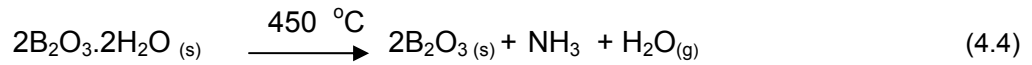
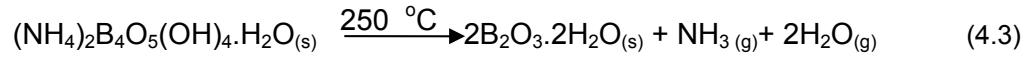
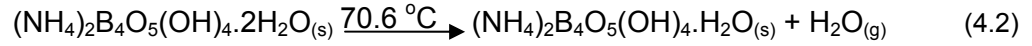


şeklinde ifade edilebilir.

Şekil 4.1’de görüleceği gibi Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın bor okside bozunması, bir çok adım üzerinden aşamalı olarak gerçekleşmektedir. Şekil 4.1’deki TG eğrisinde ilk adım 25 °C başlamakta olup 70.6 °C de bitmekte olup, DTA eğrisinde 59.3 °C de maksimum pike sahiptir. Bu ilk adım, 1 mol kristal suyun

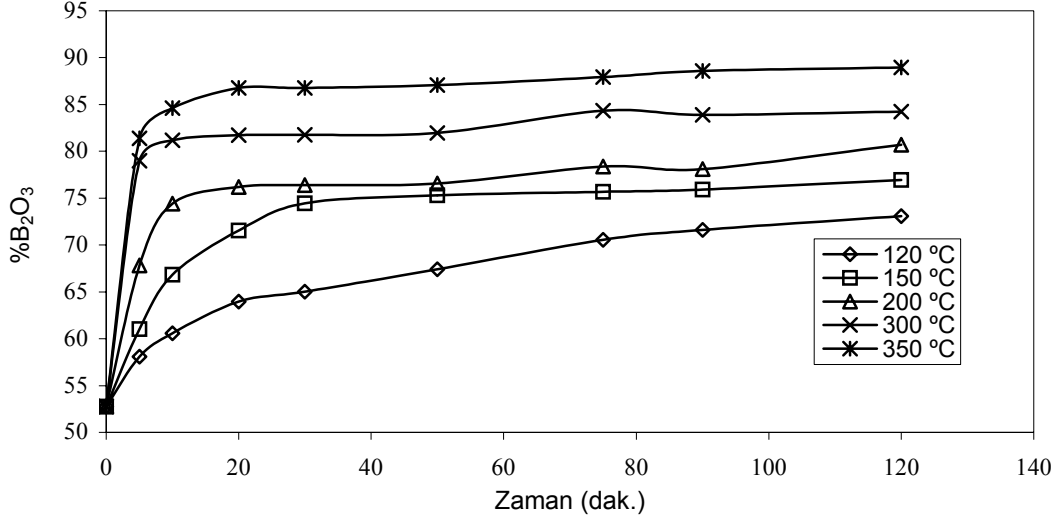
kaybıyla son bulmaktadır. 70.6 ile 250 °C aralığındaki (109.99 °C) keskin pik, 1 mol amonyum ve 2 mol suyun uzaklaştığını göstermektedir. En son adımda ise 250 °C ile 450 °C aralığında olup 334.83 °C de geniş endotermik bir pike sahiptir. Bu en son adım, Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın yapısındaki (OH)₄ gruplarının bozunmasıyla kalan 1 mol yapı suyu ve 1 mol amonyumun 450 °C ye kadar bozunmasını göstermektedir.

Şekil 4.1'deki DTA ve TG eğrileri birbirini desteklemekte olup paralellik arz etmektedir. Bu TG ve DTA eğrilerine bakarak Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın termal bozunma adımlarını aşağıdaki gibi yazabiliriz.



Yukarıdaki eşitliklerde görüleceği gibi Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın termal kalsinasyonu üç farklı alt basamak altında yürümektedir. Bunlar kristal suyunun uzaklaştırılmasını ifade eden dehidratasyon adımı yapı suyunun uzaklaşmasını ifade eden dekonpozisyon ve yapıda bulunan amin gruplarının uzaklaşmasını ifade eden deaminasyon bütün bu adımlardan hangisinin Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın bozunmasının son ürünü olan bor oksit fiziksel özelliklerini kontrol edeceğini bu aşamada belirlemek oldukça zordur. Bu nedenle dehidratasyon dekonpozisyon ve deaminasyon adımlarının akışkan yataklı bir kalsinatörde döküm yoğunluğu kalsine edilen numunenin bor oksit içeriği ve elek analizleri deneysel olarak kontrol edilmelidir. Akışkan yatakla ilgili yapılan deneysel çalışmaların ilk kısmında akışkan yatakta Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın değişik sabit hava sıcaklıklarındaki davranışı incelenmiştir. Bu amaçla akışkan yatak önceden belirlenen 120, 150, 200, 300, 350 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra 15 gr. Amonyum Biborat Tetrahidrat akışkan yatağın üst kısmından beslenerek deneyler

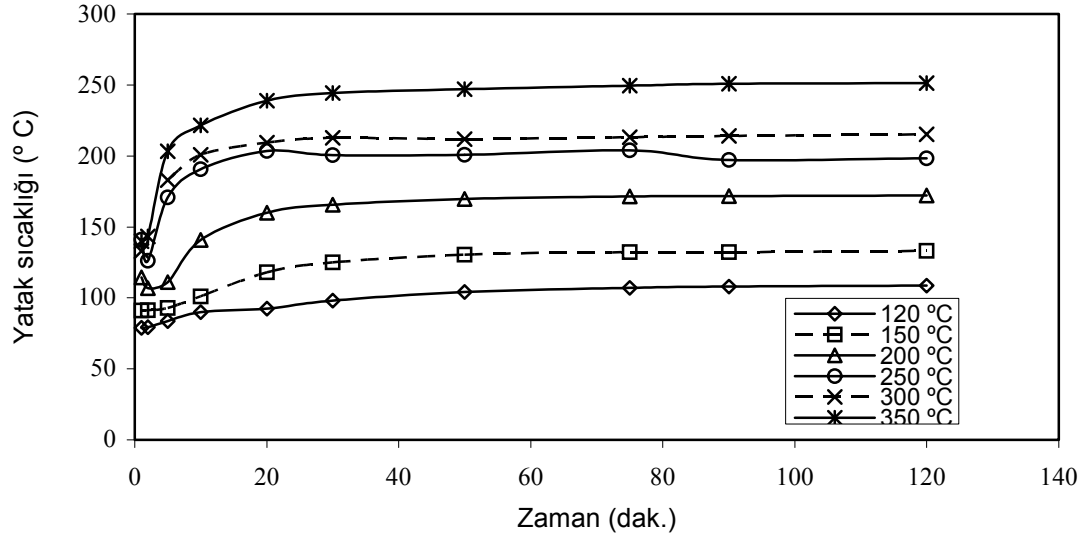
gerçekleştirilmiştir. Deneyler başladıktan sonra 5, 10, 20, 30, 50, 75, 90 ve 120 dak'larda vakumla numuneler alınarak B_2O_3 analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.2. Amonyum tetraborat tetrahidratın farklı sabit sıcaklıklardaki bozunma davranışının zamanla değişimi

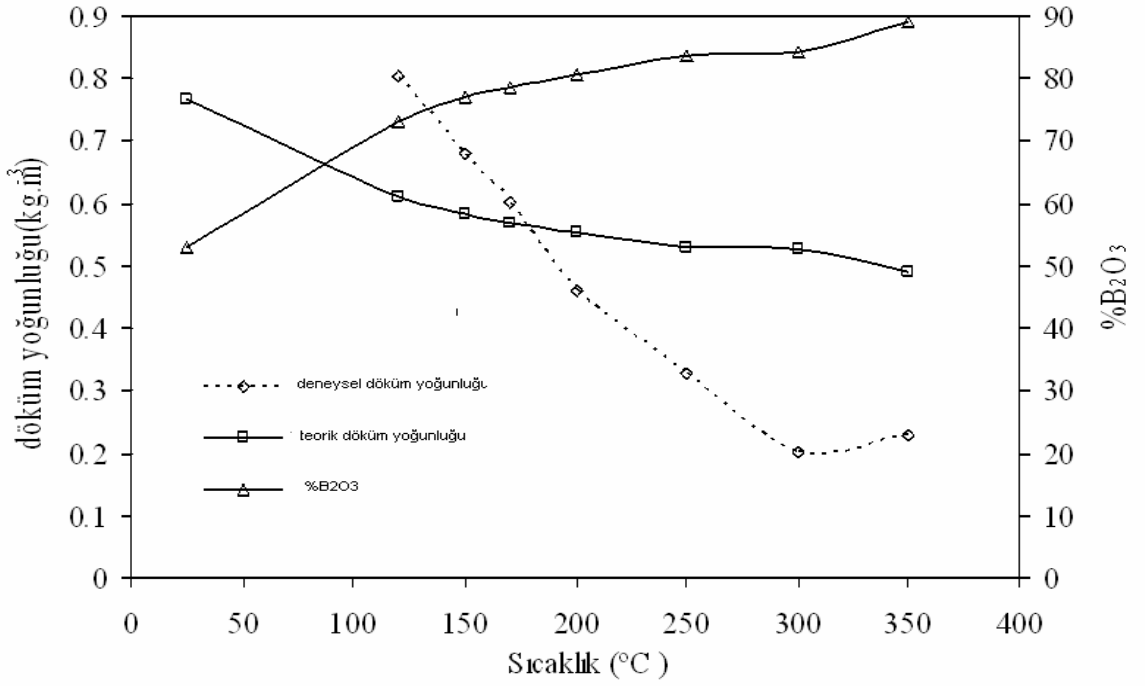
Şekil 4.2 farklı sabit giriş sıcaklıklarında Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın bor okside zamana bağlı bozunma davranışını göstermektedir. Şekilde görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın bor okside dönüşüm hızıda artmaktadır. Aynı şekilde Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın 300 °C'de 20 dak. sonra bozunması sonucu yapıda 2 mol su ve 1 mol amonyak uzaklaşarak Şekil 4.1'deki 70-250 °C arasında gerçekleşen ikinci bozunma adım yapısına gelmiştir. Diğer taraftan 350 °C'de sinterleşme başladığında 300 °C'den sonraki sıcaklıklarda tek adımda kalsinasyon tamamlanamadan bitmiştir. Katıların kurutulması, ısının akış ortamından katının içine transferi ve ısı etkisiyle uyarılan su buharı veya başak grupların katının gözeneklerinden katı yüzeyine taşınması ve katı yüzeyinden taşıyıcı gaza karışması adımlarını içerdiğinden dolayı Şekil 4.2 ve 4.3'te görüleceği gibi kalsinasyon sıcaklığı ne kadar yüksek olursa o kadar kısa bir süre zarfında istenilen oranda B_2O_3 içeren bir ürün elde etmek mümkündür. Aynı zaman da herhangi bir katının termal davranışı en iyi kurutma hızını etkileyen kurutma periyotlarını 3 gruba ayırabiliriz. Bunlar (a) Katı içindeki moleküllerin yeniden düzenlendiği uyarılma periyodu. (b) Katının nem ile doyurulmuş yüzeyinden uzaklaştırıldığı sabit hız periyodu. Partikül yüzeyindeki sıcaklık, bu periyot boyunca

kurutma havasının, yaş termometre temperaturünde sabit kalır. (c) Katının nem ile doymuş alanlarının adımlı azalması sonucu katı içerisindeki suyun uzaklaştığı azalan hız periyodu (Anderson 2005).



Şekil 4.3. Amonyum tetraborat tetrahidratın yatak sıcaklıklarındaki davranışının zamanla değişimi

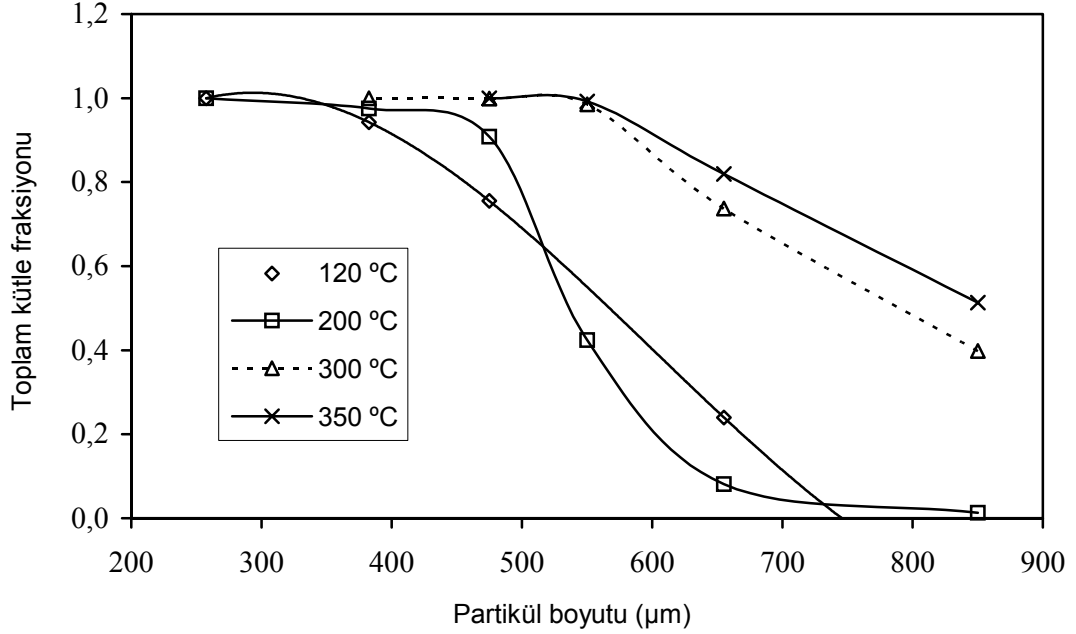
Bu bilgiler ışığında, Şekil 4.3'te de görüleceği gibi partiküllerin yüzeyindeki sıcaklık sabit kalmadığından amonyum tetraborat tetrahidratın termal bozunması, sabit ısıtma periyodunda gözlemlenmedi. Bu sebeple, amonyum tetraborat tetrahidratın termal bozunması basınç gradienti, kapiler akış, büzülme ve difüzyon gibi mekanizmaların sebep olduğu azalan hız periyodu tarafından kontrol edildiğini söyleyebiliriz. Pürüzlü materyallerde, buharlaşma yüzeyi yerine içinde oluşabilir. Bu olay döküm yoğunluğu ve elek analizlerindeki değişim ile açıklanabilir.



Şekil 4.4. Sabit sıcaklığın amonyum aiborat aetrahidrat'ın döküm yoğunluğuna ve % B₂O₃ İçeriğine etkisi

Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın akışkan yatakta 120, 150, 200, 250, 300 ve 350 °C'de sabit sıcaklıklarda 120 dak. boyunca kalsinasyon sonucu elde edilen son ürünlerin döküm yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde kalsinasyonun gerçekleştirildiği sabit sıcaklıklardaki B₂O₃ içeriğinin sıcaklıkla değişimide verilmiştir. Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın teorik döküm yoğunluğu hesaplanırken partiküllerin kalsinasyonu boyunca şekillerinde herhangi bir değişmeye uğramadıkları ve deneysel su kaybı gözönüne alınarak hesaplanmıştır. Şekil 4.4'e göre 170 °C'ye kadar tek adımda yapılan kalsinasyonda deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha yüksektir. Bu sıcaklığa kadar 3 mol su ve 1 molde amonyağın uzaklaştığını görürüz. Oysa 170 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda amonyak ve su hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaştığından dolayı yapıyı parçalamakta dolayısıyla döküm yoğunluğunun düşük olmasına sebep olmaktadır. Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın bu davranışı iki farklı etkiyle açıklanabilir. Bunlardan biri büzülme diğeri şişmedir. 170 °C'den daha düşük sıcaklıklarda su ve diğer gruplar kapiler akış ile yavaş uzaklaştığı için yapı içi çökerek büzülme neden olmaktadır. 170 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda kristal

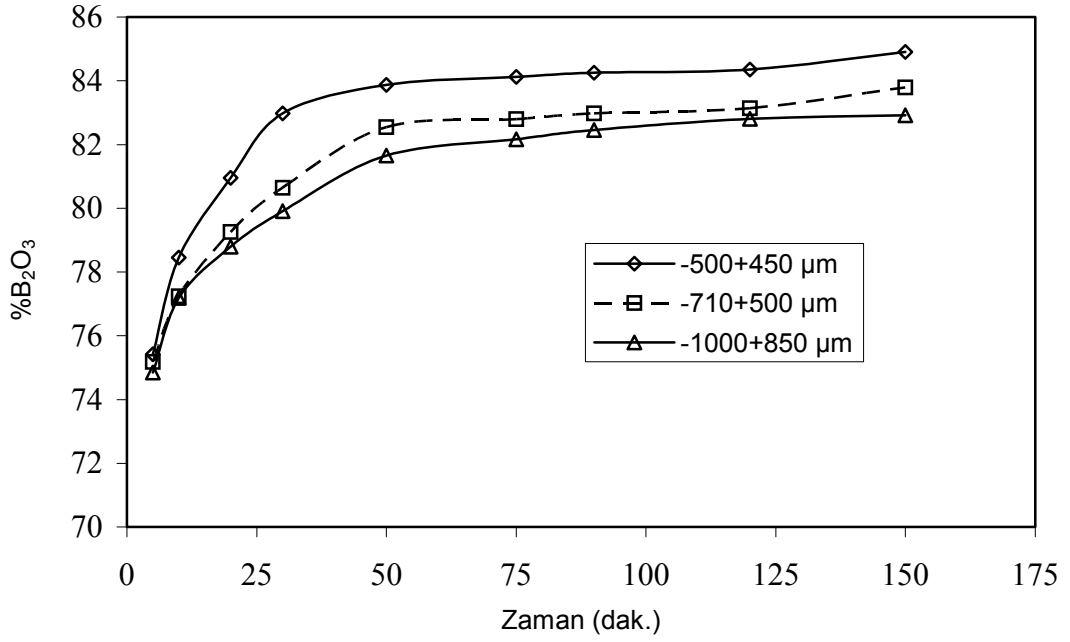
suyu, amonyak ve yapı suları hızlı bir şekilde uzaklaştığından yapının şişmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.5. Farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen partikül boyut dağılımı

Şekil 4.5. 500-700 µm başlangıç boyutuna sahip Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın 120, 200, 300 ve 350 °C'deki 120 dak. sonucundaki elde edilen partiküllerinin toplam kütle fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak dağılımını vermektedir. Aynı şekil üzerinde görüleceği gibi 300 ve 350 °C sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyondan Amonyum Biborat Tetrahidrat partikülleri 850 µm'a kadar şişmektedir.

200 °C'de yapılan kalsinasyonda ise bu değer yine 850 µm'a kadar ulaşmakta fakat buradaki fraksiyon oranı oldukça düşüktür. 120 °C'de sabit sıcaklıkta yapılan kalsinasyonda ise partikül boyutu 250 ile 750 µm arasında değişmekte ve bu sıcaklıktaki partikül boyutu dağılımında toplam kütle fraksiyonunun en büyük değeri 500 µm'nun altındadır. Buda büzülmenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Farklı başlangıç partiküller boyutlarına sahip amonyum biborat tetrahidratın kalsinasyonunun zamanla değişimi

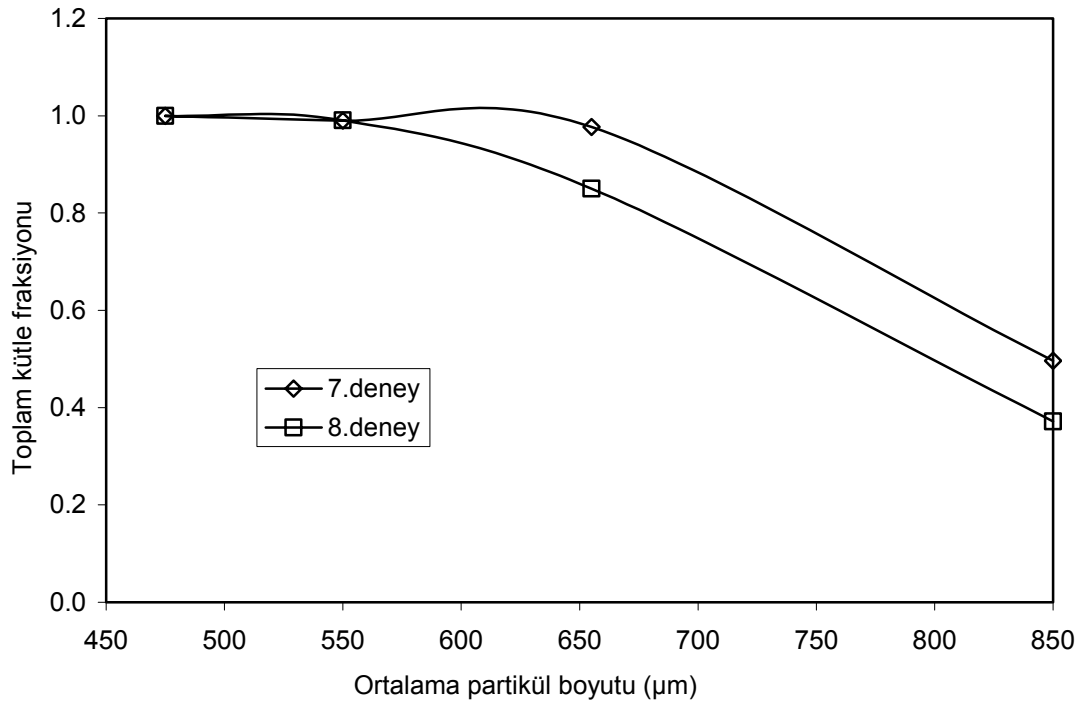
Şekil 4.6 partikül boyutunun kuruma hızı üzerine etkisini göstermektedir. Bütün deneyler aynı akışkanlaştırma kullanılarak 250 °C’de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6’da görüleceği gibi partikül boyutunun artmasıyla birlikte Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın B₂O₃ içeriği düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni akış fazında bulunan gazın oranı küçük partiküllerden büyüklere göre daha fazladır. Aynı zamanda nemin kapiler taşınımı ve ısı transferinin gerçekleşmesi küçük partiküllerden büyüklere göre daha hızlıdır.

Sabit sıcaklık deneylerinde elde edilen sonuçlara göre Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın kalsinasyonu ile bor oksit üretimi, sinterleşmeden dolayı 300 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda tamamlanamamaktadır. Bu nedenle çalışmanın ikinci kısmında iki adımlı kalsinasyonlara geçilmiştir. Çizelge 4.1’de iki adımda gerçekleştirilen kalsinasyon sonuçları verilmiştir. Bu tablodan da görüleceği gibi iki adımlı kalsinasyon ile Amonyum Biborat Tetrahidrat’ın minimum sinterleşmesi ancak % 13’e kadar düşürülebilmiş ama tamamen yok edilememiştir. Sinterleşme sorununu gidermek amacıyla çalışmanın üçüncü kısmında ise amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri ve Ca(OH)₂ partiküllerinin farklı miktarları karıştırılarak farklı ısıtma prosedürleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’deki 4 - 8

deneylerinde verilmiştir. Bu deney sonuçlarından görülebileceği gibi 1. adım sıcaklığının 170 °C nin altında olması oldukça önemlidir. Zira 170 °C’ de yapılan deneyde amonyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin sinterleşmesi % 2 ye kadar düşürülebilmektedir. 8. deneyde ise sinterleşme tamamen ortadan kaldırılmıştır. Bunun nedeni, 8. deneyde uygulanan prosedürün farklılığından dolayıdır. 8. deneyde 170 °C de kristal suların hızlı bir şekilde uzaklaşmasına izin verilmiş ve amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri % 3 civarında Ca(OH)₂ ile 1. adım sonunda, elde edilen ürüne karıştırılarak 465 °C’ ye atılmıştır. Bu deneyin sonucuna göre Ca(OH)₂’ in varlığının, yapı suyunun ve amonyağın yavaş uzaklaşması adımı üzerinde daha etkin olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.1. Amonyum tetraborat tetrahidrattan bor oksit üretimine farklı sıcaklıkların ve Ca(OH)₂' in etkisi

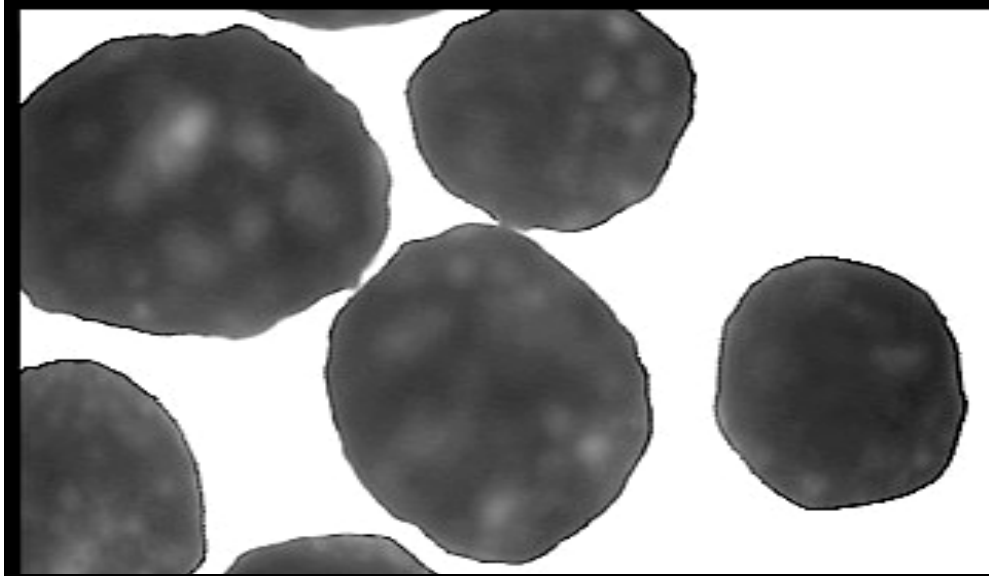
Deney No		I. adım sıcaklığı	Isıtma hızı (°C/dak.)	II. adım sıcaklığı	Sonuç
1	Sıcaklık (°C)	200	5	450	65. dakikadan sonra sinterleşme görüldü
	%B ₂ O ₃			97.85	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)				
	%Ca(OH) ₂	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	15		60	
2	Sıcaklık (°C)	200	5	430	%15 kadarı sinterleşti
	%B ₂ O ₃	76.15		98.75	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.45	
	%Ca(OH) ₂	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
3	Sıcaklık (°C)	225	5	435	% 13 kadarı sinterleşti
	%B ₂ O ₃	77.21		98.17	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.45	
	%Ca(OH) ₂	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	
4	Sıcaklık (°C)	150	-	450	% 3.4 kadar bir sinterleşme görüldü
	%B ₂ O ₃	79.85		98.65	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.584	
	%Ca(OH) ₂	1			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		30	
5	Sıcaklık (°C)	200	-	450	% 4.5 kadar bir sinterleşme görüldü
	%B ₂ O ₃	83.42		99.75	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0.36		0.47	
	%Ca(OH) ₂	1		1	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
6	Sıcaklık (°C)			470	Tümü sinterleşti
	%B ₂ O ₃				
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)				
	%Ca(OH) ₂			3	
	Kalsinasyon süresi (dak.)				
7	Sıcaklık (°C)	170		450	% 2 kadar bir sinterleşme görüldü
	%B ₂ O ₃			98.84	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.34	
	%Ca(OH) ₂	2		3	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	
8	Sıcaklık (°C)	170		465	Sinterleşme gözlenmedi
	%B ₂ O ₃			99.55	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.338	
	%Ca(OH) ₂			3	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	



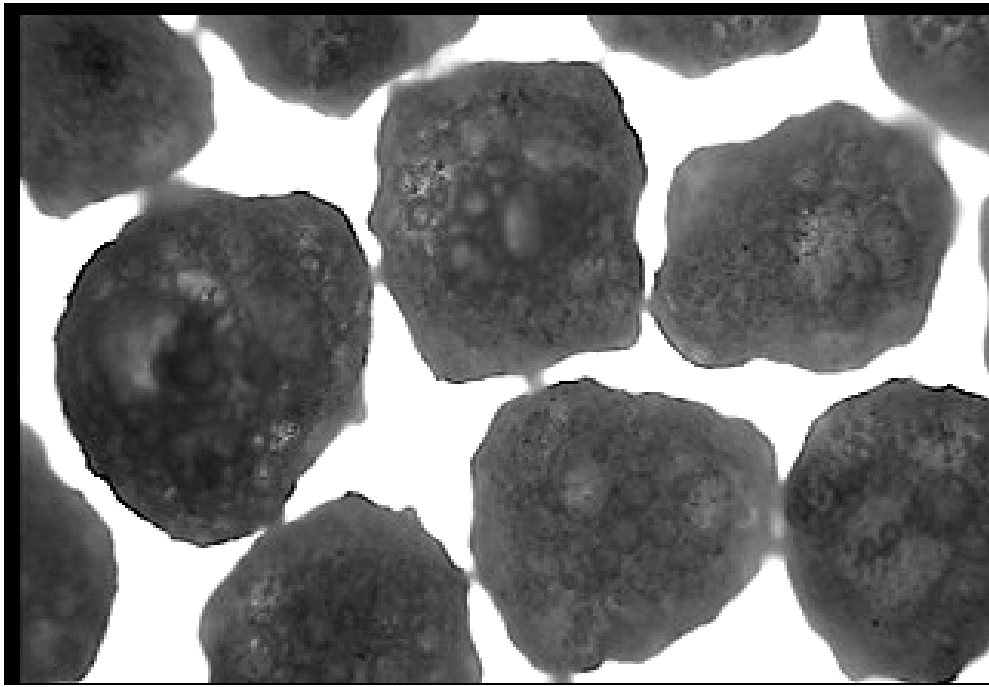
Şekil 4.7. Ortalama partikül boyutuna bağlı olarak toplam kütle fraksiyonu değişimi

Şekil 4.7, Çizelge 4.1’de verilen 7. ve 8. deneylere ait ortalama partikül boyut dağılımına bağlı olarak kütle fraksiyonlarının değişimi göstermektedir. Şekil 4.7’de görüleceği gibi sinterleşme gözlenmeyen 8. deneydeki partikül boyut dağılımı daha düzenli olup 7. deneyde ise sinterleşmeden dolayı ortalama partikül boyutu 650 µm’den daha büyük olanların kütle fraksiyonu daha yüksektir.

7. ve 8. deneylerden elde edilen son ürünlerin mikroskopik fotoğrafları ise Şekil 4.8a ve Şekil 4.8b’de verilmiştir. Şekil 4.8b’de görüleceği gibi 8. deneyden elde edilen son ürünün partiküllerinde büzülme gözlenirken Şekil 4.8a’da ise şişme gözlenmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.8. Çizelge 4.1.'deki 7. ve 8. deneylerden elde edilen numunelerin mikroskopik fotoğrafları (a) 7 nolu deney, (b) 8 nolu deney

Bu çalışmanın üçüncü kısmında ise Amonyum Biborat Tetrahidrat'tan ticari bor oksit üretiminin uygulanabilirliği daha kolay olan tek adımda üretilmesi amaçlanmaktadır. Fakat daha öncedende bahsedildiği gibi saf Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın kalsinasyonu en fazla 300 °C'ye kadar akışkan yatakta gerçekleştirilmekte daha yüksek sıcaklıklarda ise sinterleşme başlamaktadır. Çalışmanın bu kısmında da ikinci kısmında olduğu gibi Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın partikülleri farklı oranlarda Ca(OH)₂ ile katı halde karıştırılarak daha önceden 350-500 °C'ye kadar akışkan yatağı beslememiştir.

Beslemeden sonra her bir sıcaklıkta 30-120 dak. arasında gerçekleştirilen kalsinasyon zamanlarında yatakta bozunması incelenmiştir. Elde edilen son ürünlerin döküm yoğunlukları % B₂O₃ içerikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç sıcaklıklarında Amonyum Biborat Tetrahidrat partiküllerinin kalsinasyonuna Amonyum Biborat Tetrahidrat-Ca(OH)₂ karışımının etkisi

Sıcaklık (° C)								
	350	350	400	400	450	450	450	500
Kalsinasyon Zaman (dak)	120	120	90	30	90	90	90	120
%B ₂ O ₃	88.947	87.820	88.240	91.866	96.98	96.980	98.973	98.945
Döküm Yoğunluğu. (kg.m ⁻³)	0.2276	0.160	0.136	0.130	0.305	0.316	0.255	0.2966
Ca(OH) ₂ Başlangıç Değeri	-	15	15	1	1	3	1,5	3
Son Ürün	Az Sinterleşme	Granül	Granül	Granül	Az Sinterleşme	Granül	Granül	Granül

Çalışmanın bu kısmında 350 °C' de saf olarak beslenen Amonyum Biborat Tetrahidrat çok az sinterleşmekte aynı şekilde Çizelge 4.2'de görüleceği gibi % 15 Ca(OH)₂ katılan Amonyum Biborat Tetrahidrat 350 °C'de herhangi bir sinterleşme gözlenmemiştir. Sonuç olarak Çizelge 4.2'de verilen ilk üç deneyden çıkarılacak sonuç Ca(OH)₂ katı halde Amonyum Biborat Tetrahidrat ile karıştırıldığında sinterleşmeyi engellemekte fakat elde edilen son ürünün % B₂O₃ içeriği % 88'lerde kalmıştır. Bu da bize bu sıcaklığın yeterli olmayabileceğini veya Ca(OH)₂'nin

Amonyum Biborat Tetrahidrat ile reaksiyona girmiş olabileceği fikri vermektedir. Aynı şekilde Ca(OH)_2 içeriği % 1'e indirilen bir numune 400 °C'ye beslendiğinde B_2O_3 içeriği % 91.8'lerde kalmakta ve sinterleşme oluşmamaktadır. Sıcaklığı 450 °C'ye çıkardığımızda ise % 1 Ca(OH)_2 varlığı yapının sinterleşmesine engel olamamaktadır.

Bu nedenle yapının Ca(OH)_2 içeriği 450 °C kalsinasyon için % 3 ve % 1.5 olarak verilmiştir. Elde edilen numunelerden son ürünün B_2O_3 içeriği % 3 Ca(OH)_2 için % 97 ve % 1.5 Ca(OH)_2 için %99 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de elde edilen sonuçlar ışığında endüstriyel olarak Amonyum Biborat Tetrahidrat'ta % 99 bor oksit içeren bir ürünün eldesi 450-500 °C'de ve % 3 Ca(OH)_2 varlığında elde edilmesi mümkündür.

Çizelge 4.2'de verilen başarılı deneylerde elde edilen ürünlerin kütle fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna göre dağılımı Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7'de görüleceği gibi 450 °C'den daha yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyondan elde edilen ürünün ortalama partikül boyutuna dağılımı hemen hemen aynı davranışı göstermektedir. Oysa Amonyum Biborat Tetrahidrat'ın 400 °C'deki partikül dağılımı daha farklı olmakta ve partiküllerin şiştiğini kolaylıkla söyleyebiliriz. Amonyum Biborat Tetrahidrat'taki şişme ve büzülme olayına farklı sıcaklıkların etkisini gözler önüne sermek amacıyla çeşitli ortamlardan kalsine edilen Amonyum Biborat Tetrahidrat partiküllerinin mikroskopik fotoğrafları Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'de görüleceği gibi 250 oC'de kalsine edilen partiküllerde büzülme gözlenirken 350 °C'de kalsine edilen partiküller ise şişmekte ve aynı şekilde 500 °C'de % 3 Ca(OH)_2 varlığında kalsine edilen partiküller tekrar büzülmemektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada temel amaç cam, frit, seramik, katalizör gibi bir çok alanda kullanılan boroksitin üretimi, bir amonyum bor tuzu olan Amonyum biborat tetrahidrat'ın akışkan yatak tipi bir kurutucuda üretim kalitesinin sıcaklık, partikül boyutu, zaman ve kaplama maddesine bağlı olarak belirlenmiştir. . Bütün bu amaçlar doğrultusunda bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- TG eğrilerinde Amonyum biborat tetrahidratın bozunmasının dehidratasyon, dekompozisyon ve deaminasyon olmak üzere üç adım üzerinden gerçekleştiği ve en fazla bozunmanın 110 °C civarında gerçekleştiği belirlendi.
- 120, 150, 200, 300, ve 350°C farklı sabit sıcaklıklara sahip olan akışkan yatakta 120 dk. boyunca yapılan Amonyum biborat tetrahidratın kalsinasyonunda sıcaklığın artmasıyla % B₂O₃ dönüşümünün arttığı belirlendi. Fakat 300°C' den sonra dönüşüm %87 civarından daha yukarılara çıkmadı. Daha yüksek dönüşüm elde etmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda ise Amonyum biborat tetrahidrat partikülleri birbirine yapışarak sinerleşmekte ve kalsinasyon imkansız hale gelmektedir.
- Sabit sıcaklıkta 120 dk. boyunca yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin döküm yoğunluklarına bakılmış, döküm yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi 170 ° C' ye kadar teorik değerden daha yüksek çıkarken, 170 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise Amonyum biborat tetrahidratın hem yapı suyunun hemde kristal ve amonyum suyunun hızlı bir şekilde buharlaşmasıyla yapı şişmekte ve döküm yoğunluğu düşmektedir. Bu olay birbirine zıt iki fiziksel olayla açıklandı. Bunlar büzülme ve şişmedir. Farklı partikül boyutunda Amonyum biborat tetrahidratın bor okside dönüşümünü etkilediği belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre partikül boyutu düştükçe dönüşümün daha hızlandığı tayin edildi.

- Amonyum biborat tetrahidrattan boroksit üretmek için sinterleşmeden dolayı daha yüksek sıcaklıklarda tek adımlı kalsinasyon gerçekleştirilemediği için çok adımlı kalsinasyona geçilmiştir. Bu amaçla ilk adım olarak 150-200 °C arasındaki sıcaklıklar seçilmiştir. Fakat iki adımla yapılan kalsinasyonda Amonyum biborat tetrahidratın sinterleşmesinin önüne geçilememiştir. Bundan dolayı ekonomik olmayacağı için iki adımdan daha fazla kullanılmamıştır.
- Amonyum biborat tetrahidratın kalsinasyonu Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin yüzeyi ergime noktası B_2O_3 'ten daha yüksek bir bileşikle kaplanarak daha yüksek sıcaklıklarda tek adımlı kalsinasyonu gerçekleşmesi düşünülmüştür. Bu amaçla kaplayıcı madde olarak $Ca(OH)_2$ kullanılmış ve elde edilen sonuçlarda % 1.5 ve % 3 $Ca(OH)_2$ içeren numunelerin sırasıyla 450-500°C'de 90 dk. ve 120 dk kalsine edilmesiyle % 99 B_2O_3 içeren bir ürün elde edilebilmiştir. Bu ürünün hem uygulamada ve hemde safsızlık oranı bakımından endüstriyel üretime uygun olduğunu söyleyebiliriz. 170°C'den sonraki döküm yoğunluğunun düşmesi 400°C'ye kadar devam etmekte 450°C'den sonra ise döküm yoğunluğu muhtemelen bor oksitin yüzeysel erimelerinden dolayı tekrar artmaktadır. Elek analizi ve mikroskopik fotoğraflarda elde edilen sonuçlar bunu doğrulamaktadır.

Sonuç olarak potasyum tetraborat tetrahidratın dekompozisyon adımının herhangi bir modele bağlı olarak bozunmamasının temel nedeni dekompozisyon adımının birbirinden farklı alt adımları içermesinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- ANDREA, M., and GUY, B., 1994. Automatic Dishwashing Detergent, Patent no: WO9404655.
- ASHMORE, J.P., and PETCH, H.G., 1970. Hydrogen Positions in Potassium Pentaborate Tetrahydrate as Determined by Neutron Diffraction. *Can. J. Phys.*, 48:1091-1097.
- 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. The Crystal Structure of $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1451-1456.
- 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. Decomposition Reactions of Solids (an Experiment in Reviewing). *Thermochim. Acta*, 79:323-328.
- CHRIST, C.L., and CLARK, J.R., 1977. A Crystal-Chemical Classification of Borate Structures with Emphasis on Hydrated Borates. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2(1-2):59-87.
- CIPRIANI, C., 1958. Ricerche Sulla Disidratazione Di Alcuni Borati Naturali, *Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Mem. P.V. Ser. A* 65, 284.
- CLARK, J.R., APPLEMAN, D.E., and CHRIST, C.L. 1964. Crystal Chemistry and Structure Refinement of Five Hydrated Calcium Borates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26:73-95.
- COATS, A.W., and REDFERN, J.P., 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201:68-69.
- DCHRIS, D.B., RICHARD, C.F., ANTHONY J, D., and JOSEPH, V., 2000. Contact Lens And Ophthalmic Solutions. Patent No: US6162393.
- FANICA, M.M., 1983. Rom. Pat. 82, 282 (to Polycolor Dye and Paint Corp.).
- FREYHARDT, CC., WIEBCKE, M., and FELSCHE, J., 2000. The Monoclinic and Cubic Phases of Metaboric Acid Precise Redeterminations. *Acta Crystallogr C.*, 56(3):276-278.
- GAJHEDE, M., LARSEN, S., RETTRUP, S., 1986. Electron Density of Orthoboric Acid Determined by X-ray Diffraction at, 105 K and ab initio Calculations. *Acta Crystallographica, Section B*, 42:545-552.
- GANY, A., and NETZER, D. W., 1986. Combustion Studies of Metallized Fuels. for Solid Fuel Ramjets. *Journal of Propulsion and Power*, 2(5):423-427.
- GREENHILL-HOOPER, M.J., 1997. TAED-Activated Low Temperature Laundry Bleaching with Inorganic Peroxides: Comparison of Perborate and

- Percarbonate Performance, XXVIII Jornadas Del CE. pp.391-405, Barcelona.
- GREENWOOD, N.N., and EARNSHAW, A., 1984. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, UK, 16p.
- GRIFFITH, W.P., SKAPSKI, A.C., and WEST, A.P., 1984. X-ray Crystal Structure of 'NaBO₃.H₂O' a form of Sodium Perborate with Potential Applications in The Detergent Industry. Chemistry and Industry, pp.185-186.
- GUREVICH, V.M., and SOKOLOV, V.A., 1976. Heats of inoite and colemanite formation, Geokhimiya, 3:455-457.
- HEAL, G. R., 1999. Evaluation of The Integral of the Arrhenius Function by A Series of Chebyshev Polynomials Use in The Analysis of Non-isothermal. Thermochimica Acta, 340-341(14):69-76.
- 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.
- HUY, N.D., BADILESCU, S., DJAOUED, Y., GIROUARD, F.E., BADER, G., TRUONG, V.V., and ASHRIT, P.V., 1996. Preparation and Characterization of Lithium Metaborate Thin Films Obtained by a Sol-gel method. Thin Solid Films, 286(1):141-145.
- ISO 3424, 1975. Sodium Perborate for Industrial Use-determination of Bulk Density.
- JANDA, R., HELLER, G., and PICKARDT, J., 1981. Crystal-structure of Synthetic Ammonium Tetraborate Dihydrate. Z. Kristallogr., 154 (1-2):1-9.
- KAZUHIRO, Y., JINICHI, I., and TAKEO, K., 2004. Lubricating Oil Composition for Internal Combustion Engine. Patent no: EP1439217.
- KOGA, N., UTSUOKA, T., and TANAKA, H., 2005. Thermal Dehydration of Dipotassium Tetraborate Tetrahydrate and Crystallization of Amorphous Dehydration Product. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 80:5-239.
- KUBOTA, N., and MITSUNO, M., 1989. Gas-Generation Agent., Jpn. Pat. 1192787 (to Nissan Motor Co., Ltd.).
- LEVY., H.A., and LISENSKY, G.C., 1978. Crystal Structures of Sodium Sulfate Decahydrate (Glauber's salt) and Sodium Tetraborate Decahydrate (borax). Redetermination by Neutron Diffraction. Acta Cryst., 34: 3502-3510.
- LI, S.C., WILLIAMS, F.A., and TAKAHSHI, F., 1988. Proceedings of the 22nd International Symposium on Combustion, pp1951-1960, Seattle, Wash.
- LIU, Z.H., WANG, Y., and HUANG, H.S., 2007. Determination of Standard Molar Enthalpies of Formation for the Two Barium Borates BaB₂O₄.xH₂O (x = 4, 0) by Microcalorimetry. J. Chem. Eng. Data, 52(2):487-490.
- 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., 16:975-980.
- MENCHETTI, S., SABELLI, C., and TROSTI-FERRARI, R., 1982. A Refinement of Probertite Crystal Structure. Acta Crystallogr., 38:3072-3078.

- MENZEL, H., and SCHULZ, H., 1940. A Contribution to the Knowledge of the Acids of Boron and of the Alkaliborates, X. Kernite (Rasorite) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Chem.*, 245:157–220.
- MERLINO, S., and SARTORI, F., 1972. The Crystal Structure of Sborgite, $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, 28:3559-3567.
- MET. FABRIC. NEWS, 1985. 24(2).
- MILNE, N.J., 1998. Oxygen Bleaching Systems in Domestic Laundry. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2(1):253-261.
- MORIMOTO, N., 1956. Mineral J. 2, 1; The crystal structure of borax. *Mineral. Journal Japan*, 2:1-18.
- NAT. BUR. STAND. U.S., 1952. CIRC. Vol. 500, 481p.
- NIES, N.P., and HULBERT, R.W., 1972. Zinc Borate of Low Hydration and Method for Preparing Same, U.S. Pat. 3,649,172 (to United States Borax & Chemical Corp.).
- NIES, N.P., and HULBERT, R.W., 1972. Verfahren Zur Herstellung Von Kristalinem Zinkborat mit Geringem Hydratwassergehalt, DE2133466 (to United States Borax & Chemical Corp.).
- 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. Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential. *Thermal Analysis, Nature*, 212(5067):1229.
- PROCHAZKA, S., 1976. Polycrystalline Silicon Carbide with Increased Conductivity, U.S. Pat. 3,993,602, (to General Electric Co.).
- RANDOLPH, A.D., and PURI, A.D., 1981. Effect of Chemical Modifiers on Borax Crystal Growth, Nucleation and Habit. *Alche Journal*, 27:92-100.
- 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.*, 26:89-97.
- SENUM, G.I., and YANG, R.T., 1977. Rational Approximation of the Integral of the Arrhenius Function. *J. Thermal Anal.*, 11:445-462.
- SMISKO, J., and MASON, L.S., 1950. The Heats of Solution and Dilution of Orthoboric Acid at 25. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(8): 3679-3680.
- SNELL, D.F., and HILTON, C.L., 1968. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis; vol. 7, Wiley, New York.
- SOLANS, X., and WORKERS, C., 1983. Qualitative and Quantitative Morphological Study on α and β Phases of Ammonium Pentaborate Tetrahydrate. *J. Appl. Cryst.*, 16: 637-640.
- SPRAGUE, R.W., and SHEN, K.K., 1979. The Use of Boron Products in Cellulose Insulation. *J. Therm. Insul.*, 2:161-168.
- STRANGE, H., and CLARK, S.L., 1959. Production of Ammonium Pentaborate and Boric Oxide from Borax, 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.
- ULAS,A., RISHA, G., and KUO, K.K., 2006. An Investigation of the Performance of a Boron/Potassium-Nitrate Based Pyrotechnic Igniter. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 31(4):311-317.
- VEDISHCHEVA, N.M., SHAKHMATKIN, B.A., and SHULTZ, M.M., 1990. Thermal Stability of Alkali Metal Borates and Alkaline Earth Metal Borates. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 36(6):2055-2059.
- VIMBA, S., IEVINS, A., and OZOLS, J.,1958. The Structure of Ba Diborate Reaction with Guanidine Carbonate. Zh. Neorg. Khim., 3:325-329.
- WAN, C., and GHOSE, S., 1978. Inesite, A Hydrated Calcium Manganese Silicate with Five-tetrahedral-repeat Double Chains. American Mineralogist, 63:563-571.
- WILL, R., SAKUMA, Y., and WILLHALM, R., 1990. Boron Minerals and Chemicals Report, in Chemical Economics Handbook, SRI International, Menlo Park, Calif.,1000A,. 717p.
- WOODS, W.G., and BOWER, J.G., 1970. Firebrake Zb, a New Fire Retardant Additive, Mod. Plast., 47:140-147.
- WOODS, W.G., WHITEN, J.C., and NIES, N.P., 1973. Halogenated polymeric compositions containing zinc borate, U.S. Pat. 3,718,615 (to U.S. Borax & Chemical Corp.).
- WOODS, W.G., and BHATNAGER, V.M., 1975. Advances in Fire Retardants, Part 2, Technomic, Pa., 1973, pp. 120-153.
- 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 Şanlıurfa'nın Siverek ilçesinde doğdu. İlk öğrenimi Siverek Dumlupınar İlköğretim Okulunda, Orta öğrenimini Siverek Merkez Ortaokulunda, Liseyi de Siverek Ticaret Meslek Lisesinde tamamladı.

1997 yılında yapılan ÖSS sınavı ile Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2001 yılında bölümde başarı ile mezun olup 2003 yılında yüksek lisansa başladı. 2001-2006 yılları arasında özel dersanelerde kimya öğretmenliği yaptı. 2006 yılı eylül ayında Şanlıurfa İl Çevre ve Orman Müdürlüğüne Kimyager olarak atandı. Halen görevine devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, Amonyum biborat tetrahidrat 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 biborat tetrahidrat partiküllerine etkisi mikroskopik fotoğraflarda belirlendi.

Başlangıç sıcaklığı 120, 150, 200, 250 ve 300°C olan bir akışkan yatakta 120 dk. boyunca tek adımlı kalsinasyonla kalsine edilen Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin kalsinasyonu 300°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşme etkisinin başlamasından dolayı gerçekleştirilemedi. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki deneysel döküm yoğunluğu 170°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda teorik değerden daha yüksektir. 170°C 'ye kadar yapılan kalsinasyonlarda Amonyum biborat tetrahidrat'taki amonyum grubu ve kristal suyunun kristal suyunun uzaklaştırılması sözkonusudur. 170°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyonlarda elde edilen döküm yoğunlukları teorik değerden daha düşüktür. Amonyum biborat tetrahidrat'ın bu davranışı iki farklı zıt fiziksel olayla açıklanabilir. Bunlar büzülme ve şişme ile açıklandı.

Bu çalışmanın ikinci adımında Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin 300°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşme başladığından dolayı Amonyum biborat tetrahidrat'ın çok adımlı kalsinasyonu ile ve sulu ortamda Ca(OH)_2 ile kaplama yapılarak bor oksit elde edilmesi denemiştir. Bu çalışmanın ilk kısmında Amonyum biborat tetrahidrat'ın çok adımlı kalsinasyonu çok adımlı yatakta denemiştir. Bu amaçla 120, 150, 170°C 'de 90 dk. boyunca Amonyum biborat tetrahidrat partikülleri üç farklı deney olarak kalsine edilmiş ve daha sonra bu kalsine edilen Amonyum biborat tetrahidrat partikülleri 450°C 'de beslenmiş elde edilen sonuçlar göstermiştir ki hem sulu ortamda Ca(OH)_2 'le kaplama ve hemde çok adımlı kalsinasyon Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerinin sinterleşmesine engel olamamaktır.

İkinci grup deneylerde % 1, 1.5 ve % 15 Ca(OH)₂ içeren Amonyum biborat tetrahidrat partiküllerini içeren karışım farklı sıcaklıklarda kalsinetöre bağlandı. Bu çalışmalarda Amonyum biborat tetrahidrat'nın sinterleşmesi Amonyum biborat tetrahidrat- Ca(OH)₂ katı hal karışımı tarafından engellendi. Sonuç olarak granüller % 99 saflıkta bor oksit içeren ve döküm yoğunluğu 0.3 gr.cm⁻³ olan bir ürün bu metod ile tek adımda elde edildi.

SUMMARY

In this study, the optimum calcination condition of ammonium baborate tetrahydrite was investigated depend on temperature, particle size, calcination time and steps and the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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. Also, the effect of applied procedure on the particles of ammonium baborate tetrahydrite have been determined by microscopic pothgrape

Single step calcination of ABT carried out in a fluidized bed calcinator at the initial fluidization air temperature of 120, 150, 200, 250 and 350 °C during 120 min. interval can not be run over at temperature higher than 300 °C, since sintering effect was started at 300°C. The obtained result shows that Experimental bulk density values are higher than theoretical values at temperature up to approximately 170 °C which is related to dehydration of crystal water and removal of ammonium groups in ABT particles. Whereas, it becomes lower than theoretical values at temperatures higher than 170 °C. This behavior of ABT 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 ABT by step-wise calcinations, coating with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in aqueous media with ABT particle in solid state, since sintering effect was observed from ABT particles at temperature higher than 300 °C. Thus, first of all, the step-wise calcinations was carried out in FBC. But, three different parts of ABT particles calcined at 120 °C, 150 °C and 170 °C during 90 min. and then this precalcined ABT particles were feed into FBC preheated at 450 °C, separately. The results of this experimental shown that the sintering effect of ABT particles can not be prevented by step-wise calcinations.

In the second group of experimental, a mixture containing ABT and 1, 1.5, 3 and 15 wt % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were feed into the calcinator at the different temperatures. In this study the sintering of ABT was prevented by ABT- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixture in solid state. As a result, puffed granular boron oxide of %99 purity with bulk density about 0.3 g.cm^{-3} has been produced using single step calcination by this method.