

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POTASYUM TETRABORAT TETRAHİDRATIN AKIŞKAN
YATAKTA KURUTMA KİNETİĞİ**

Eyyüp Sabri CENNETKUŞU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2006**

Doç. Dr. Ömer ŞAHİN danışmanlığında, Eyyüp Sabri CENNETKUŞU' nun hazırladığı “Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Akışkan Yatakta Kurutma Kinetiği” konulu bu çalışma 13 / 12 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı' da Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Feridun DEMİR

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

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : 690

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.....	2
2.1. Bor Elementi	2
2.1.1. Bor elementinin özellikleri.....	3
2.1.2. Borun hazırlanması.....	5
2.1.3. Borun üretimi.....	5
2.1.4. Borun uygulama alanları.....	5
2.2. Bor Oksit.....	7
2.3. Borik Asit.....	7
2.3.1. Borik asit çeşitleri.....	8
2.3.2. Borik asidin özellikleri.....	8
2.3.3. Borik asit üretimi	10
2.3.4. Borik asidin kullanım alanları.....	10
2.4. Borat Mineralleri	11
2.4.1. Sodyum boratlar.....	13
2.4.1.1. Disodyum tetraborat dekahidrat.....	13
2.4.1.2. Sodyum pentaborat pentahidrat.....	16
2.4.1.3. Sodyum perborat.....	17
2.5. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar.....	17
2.5.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat.....	17
2.5.1.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidratın özellikleri.....	19
2.5.2. Potasyum pentaborat tetrahidrat.....	20
2.5.3. Diamonyum tetraborat tetrahidrat.....	20
2.5.4. Amonyum pentaborat tetrahidrat.....	21
2.6. Lityum Boratlar.....	21
2.7. Kalsiyum İçeren Boratlar.....	22
2.7.1. Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat.....	22
2.7.2. Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat.....	22
2.7.3. Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat.....	23
2.7.1.1. Kalsiyum boratların üretimi.....	23
2.8. Baryum Boratlar.....	23
2.9. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar.....	24
2.10. Çinko Boratlar.....	24
2.11. Boron Fosfat.....	25
2.12. Katı Hal Bozunma Kinetiği.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	30
3.2. Yöntem.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	34
4.1. Akışkan Yatak Çalışmaları.....	34
4.2. Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Bozunma Kinetiği.....	46
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58
ÖZET.....	59
SUMMARY.....	60

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

POTASYUM TETRABORAT TETRAHİDRATIN AKIŞKAN YATAKTA KURUTMA KİNETİĞİ

Eyyüp Sabri CENNETKUŞU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Ömer ŞAHİN
Yıl: 2006, Sayfa: 60

Potasyum tetraborat tetrahidrattan susuz potasyum tetraborat üretimi kontrollü bir akışkan yatakta incelendi. Tek adımlı kalsinasyon düşük döküm yoğunluklu bir ürün vermekte ve 250 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda partiküllerin yapışması başladığından dolayı, potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu tamamlanmamaktadır. Tek adımlı kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün döküm yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi teorik değer ile kıyaslanarak verildi. Susuz potasyum tetraborat tetrahidrat üretmek için, dehidratasyonu en az iki adım ile yürütülmelidir. En son döküm yoğunluğunu belirleyen adım ise ilk adımın sıcaklığıdır. Potasyum tetraborat içeriği %85 $K_2B_4O_7$ olana kadar 150 °C'den daha düşük sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidrat ilk adımda kalsinasyona tabi tutulursa, son adımda ticarete uygun bir ürün elde edilir. Sonuç olarak döküm yoğunluğu 0.4 g.cm^{-3} ve 0.7 g.cm^{-3} ve saflığı %99.5 olan bir susuz potasyum tetraborat sırasıyla iki ve üç adımla üretildi. Bu çalışmalara ilaveten, Potasyum tetraborat tetrahidrat ve $Ca(OH)_2$ karışımı tek ve iki adımlı kalsinasyonla, susuz potasyum tetraborata dönüştürüldü. Burada, %1 $Ca(OH)_2$ ile potasyum tetraborat karışımında, döküm yoğunluğu 0.48 ve saflığı %99.82 olan susuz potasyum tetraborat üretildi. Bütün bu çalışmalarda, potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu, elek analizi, % $K_2B_4O_7$ içeriği, döküm yoğunluğu ve mikroskopik fotoğrafları çekilerek takip edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Potasyum tetraborat tetrahidrat, Akışkan yatak, Kalsinasyon, Döküm yoğunluğu

ABSTRACT
MSc Thesis

**THE CALCINATION KINETICS OF POTASSIUM TETRABORATE TETRAHYDRATE IN
FLUIDIZED BED**

Eyyüp Sabri CENNETKUŞU

Harran University

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Year: 2006, Page: 60**

Production of anhydrous potassium tetraborate from potassium tetraborate tetrahydrate was investigated in a controlled fluidized bed calcinator. Single step calcination gives a puffed product with very low bulk density and the calcination of potassium tetraborate tetrahydrate is incomplete since agglomeration starts at temperature higher than 250 °C. Effect of the temperature on the bulk density of the product obtained at the end of single step is given and compared with theoretical calculation. In order to obtain anhydrous potassium tetraborate, dehydration should be carried out at least two stages. The most important step dominating the final bulk density is the temperature of first step. Dehydration of potassium tetraborate tetrahydrate up to 85% $K_2B_4O_7$ content and temperature lower than 150 °C in the first step gives commercial available product at final stage. As a result, both puffed and denser anhydrous potassium tetraborate of 99.5% purity with bulk density around 0.4 and 0.7 g/cm³ has been produced by two and three stage calcinations.

In addition to this studies, anhydrous potassium tetraborate was obtained in single and two step calcinations by using potassium tetraborate tetrahydrate and Ca(OH)₂ mixture. Then, from a mixture of 1 % Ca(OH)₂ and potassium tetraborate tetrahydrate a 99.82 % anhydrous product with 0.48 g.cm⁻³ bulk density was obtained. In all studies, the calcination of potassium tetraborate tetrahydrate was investigated. by using sieve analysis, content of $K_2B_4O_7$ %, bulk density and microscopic photographs

KEY WORDS: Potassium tetraborate tetrahydrate, fluidized bed, calcination, bulk density

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında bana her turlü desteği sağlayan, gürüş ve düşünceleri ile beni yönlendiren danışmanım sayın Doç. Dr. Ömer ŞAHİN' e, yakın ilgi ve desteklerinden dolayı Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR, Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR , Yrd. Doç. Dr. Faruk SÜZERGÖZ, Arş. Gör. Hacer DOLAŐ , Arş. Gör. Nazmiye GÜREL ve Mehmet Sait İZGİ 'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaşantımın her safhasında olduğu gibi öğrenim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme sevgi ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Akışkan yatak sistemi.....	32
Şekil 4.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı.....	35
Şekil 4.2. +500-710 µm'a sahip olan potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonunun sabit sıcaklıklarda zamanla değişimi.....	36
Şekil 4.3. Döküm yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi.....	37
Şekil 4.4. +500-710 µm partikül boyutuna sahip olan potasyum tetraborat tetrahidrat.....	38
Şekil 4.5. Kalsinasyonun partikül boyutuyla değişimi.....	39
Şekil 4.6. Partikül boyutuna bağlı olarak döküm yoğunluğunun değişimi.....	40
Şekil 4.7. Çizelge 4.3.' de verilen 4, 8 ve 9 nolu deneylerin elek analiz sonuçları.....	45
Şekil 4.8. Çizelge 4.3.' de verilen (a) 9 nolu deneyde, (b) 8 nolu deneyde elde edilen ürünlerin mikroskopik fotoğrafları.....	46
Şekil. 4.9. Çeşitli ısıtma hızlarında potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklıkla dönüşme oranının değişimi.....	47
Şekil 4.10. Isoconversional metoda göre aktivasyon enerjilerinin dönüşümle değişimi.....	48

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Borik asidin farklı sıcaklıklarda bozunmasıyla buhar basıncındaki değişimler.....	8
Çizelge 2.2. Kristal borik asidin termodinamik özellikleri.....	9
Çizelge 2.3. Borik asidin sulu çözeltileri.....	9
Çizelge 2.4. Borik asit, boraks dekahidrat ve pentahidratın organik çözücülerdeki çözünürlüğü....	11
Çizelge 2.5. Borat mineralleri.....	12
Çizelge 2.6. Borat minerallerinin dağılımı.....	12
Çizelge 2.7. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.....	14
Çizelge 2.8. Sulu borat çözeltilerinin pH değerinin konsantrasyonla değişimi.....	16
Çizelge 2.9. Boraks çözeltilerinin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi.....	16
Çizelge 2.10. Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri.....	19
Çizelge 2.11. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	20
Çizelge 2.12. Bu çalışmada göz önüne alınan kinetik modeller için $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ eşitlikleri.....	26
Çizelge 4.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın çok adımlı kalsinasyonu.....	41
Çizelge 4.2. Elek fraksiyonlarının deney şartlarına göre değişimi.....	42
Çizelge 4.3. Potasyum tetraborat tetrahidratın, susuz potasyum tetraborat bozunmasına adımlı ısıtma, iki adımlı kalsinasyon ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varlığının etkisi.....	44
Çizelge 4.4. Uygun model yöntemi ile potasyum tetraborat tetrahidratın dehidratasyonu.....	49
Çizelge 4.5. Uygun model yöntemi ile potasyum tetraborat tetrahidratın dekompozisyonu.....	49

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

Doğada bulunan bor tuzları borik asit ve K, Na, Ca ve Li gibi elementlerin hidroksit bazların reaksiyonu sonucu oluşan tuzlardır. Bor minerallerinde olan potasyum tetraborat tetrahidrat ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), borik asit ile potasyum hidroksitin kontrollü reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidrat ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$); cam, yağlayıcılarda, antimikrobiyal, lens çözeltilerinde, deterjanlarda ve kozmetik gibi bir çok sanayii dallarında uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca potasyum tetraborat boraksın kullanıldığı her yerde boraks yerine kullanılabilir. Fakat cam, metalurji, firit ve diğer bazı uygulama alanlarında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısındaki 2 molü kristal ve 2 molü yapı suyu olmak üzere toplam 4 mol su uygulamada çeşitli sorunlara neden olduğu için yapıda uzaklaştırılması istenir. Bu nedenle potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan hem kristal hem de yapı sularının giderilmesi zorunludur. Yapı sularının uzaklaştırılması kristal sulara göre daha zor ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır.

Bu çalışmada sözü edilen bor bileşiğinin kalsinasyon kinetiği ısı transferinin en iyi olduğu düşünülen ve endüstrinin bir çok dalında uygulama alanı bulan bir katı-gaz akışkan yatağın kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Fakat hangi sistem kullanılırsa kullanılsın borik asit, borak, sodyum perborat gibi bir çok bor tuzları kurutma işlemi tamamlanmadan partiküllerin birbirine yapışarak sinterleştiği gözlenmiştir. Böyle bir sorunu gidermek için çok adımlı kurutma ve sözü edilen bileşiklerin yüzeyini ergime noktası kendisinden daha yüksek başka bir bileşik ile kaplanarak giderilmiştir.

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 girer.

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*10⁻⁶ohm⁻¹cm⁻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 amorflu 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 şaftlarında, 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^o , J/ (kg. K)	S^o , J/ K	$H^o - H^o_{298}$, 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).

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

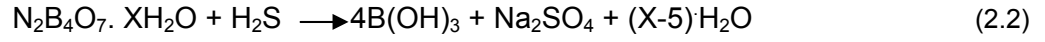
Çizelge 2.3. Borik asidin sulu çözeltileri

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 Dal'negorsk	Szaibelit Datolit	23
Rusya	Tincalayu	Tinkal, kernit, üleksit	27
Arjantin	Liaoning	Szaibelit	
Çin			

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 9	36.2	41.2
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	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 89.7 5	11.8	13.4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	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 8	28.37	34.63
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		14.82	17.12	19.8 8	23.31	28.22
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	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.

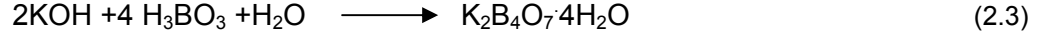
2.5. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

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

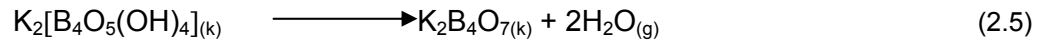
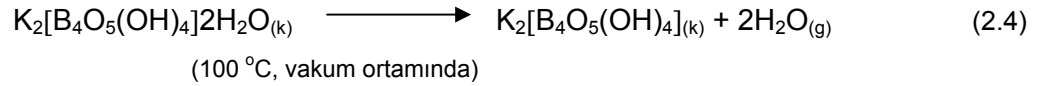
potasyum tetraborat tetrahidratın çözeltideki konsantrasyonu hızla artmasına karşın oldukça yavaş artmakta ve sıcaklığın artmasıyla hızlı bir şekilde düşmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bu kararlılığı onu mükemmel bir buffer hazırlayıcı yapmakta ve analitikte standart hazırlamakta sık sık 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 doygun çözelti 13.5 g/L BaO·B₂O₃·4H₂O içerir. Baryum metaboratın her iki formuda 140 °C’ nin üzerinde suyunu kaybeder. Baryum metaborat, Baryum sülfatın indirgenmesiyle elde edilen baryum sülfid de kullanılarak hazırlanabilir. Üretim sırasında ortamda bulunan sülfat safsızlığının varlığını baryum metaboratların bazı uygulamalarda kullanımı etkisiz hale getirebilir. 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 , $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaş buharlaşabilen, erimeyen bir katıdır. Normal olarak borik asit ile fosforik asidin $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki dehidratasyonu ile



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

2.12. Katı Hal Bozunma Kinetiği

Katı maddelerin bozunma hızı temel olarak madde miktarına ve sıcaklığa bağlıdır. Eğer bir katının bozunması,



şeklinde tek bir adımda gerçekleşmekte ise bu tip bir reaksiyon aşağıdaki basit kinetik eşitliği ile ifade edilebilir.

($0 < \alpha < 1$)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.8)$$

Burada t , zaman, T ise mutlak sıcaklığı ve α ise dönüşüm oranının göstermekte olup,

$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_\infty}$ şeklindeki bir eşitlikle ifade edilmektedir. Bu eşitlikte geçen w , katının

ağırlığını, '0' başlangıç anını göstermektedir. Kinetik fonksiyonu olan $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizması ile ilgili bir terim olup, bir çok yazar reaksiyon hız derecesi n ' yi içine alacak şekilde $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, eşitliği ile göstermektedirler.

Çeşitli $f(\alpha)$ fonksiyonları Çizelge 2.12.' de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Bu çalışmada göz önüne alınan kinetik modeller için $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ eşitlikleri

Kinetik Model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Kinetiksel Anlamı
F0	1	A	Sıfırıncı derecede kinetik
F1/2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	1/2. Derecede kinetik
F2/3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	2/3. derecede kinetik
F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Birinci derecede kinetik
F3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)^{1/2}-1]$	3/2. derecede kinetik
F2	$(1-\alpha)^2$	$\alpha/(1-\alpha)$	2. derecede kinetik
$R_n(n=2 \text{ or } n=3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$	2 ve 3 boyutlu yüzey reaksiyonu
$A_n(n=1 \text{ or } n=2 \text{ or } n=3)$	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$n[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	Avrami-Yerofeyev eşitliği
D1	$1/\alpha$	$\alpha^2/2$	Parabolik üs ($\alpha = Kt^{1/2}$)
D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	2 boyutlu difüzyon Holt-Cutler-Wadsworth eşitliği
D3	$(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Üç boyutlu difüzyon (Jarden Eşitliği)
D4	$(1-\alpha)^{1/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	$3/2[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}]$	Dört boyutlu difüzyon Ginstling-Brounshtein eşitliği

Genellikle sabit olmayan sıcaklıklarda katı hal bozunmasının kinetiği veya başka bir deyimle reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi dönüşüme bağlı olarak aşağıdaki gibi bir eşitlikle ifade edilebilir (Piloyan ve ark., 1966).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.9)$$

Burada A frekans çarpanı ve E aktivasyon enerjisi olup bunlar Arrhenius parametreleridir. Reaksiyon modeli ve Arrhenius parametreleri, hepsi kinetik üçlüyü

oluşturmaktadırlar. 2.8 nolu eşitlikte $\frac{d\alpha}{dt}$ teriminin hesaplanması güç olduğunda ,

aynı eşitlik şu şekilde yazılabilir,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.10)$$

burada ısıtma hızı, β simgesi ile ifade edilmekte olup $\beta = \frac{T - T_o}{t}$ şeklindeki gibi bir eşitlikle tanımlanmaktadır.

Eşitlik 2.10' u değişkenlerine ayırıp integre edecek olursak,

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.11)$$

2.11 nolu eşitliğin sağ tarafını entegre etmek ve Arrhenius sabitlerini bulmak için sıcaklığa bağlı bir çok model ve yaklaşımlar yapılmıştır (Brown ve ark., 1980).

Bunlardan bir tanesinde Coats-Redfern (Coats ve Redfern, 1964) tarafından aşağıda verilmiş olduğu şekliyle yapılmıştır:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)\left(1 - \frac{2R\bar{T}}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12' de geçen \bar{T} ortalama deney sıcaklığıdır. Bu metot izotermal olmayan kinetik değerlerin değerlendirilmesinde en sık kullanılanı olduğu belirlenmiştir (Carr ve Galwey, 1984).

Eşitlik 2.12'te, eğer $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ ye karşın $\frac{1}{T}$ grafiği çizilirse Arrhenius sabitleri olan aktivasyon enerjisi, E ve frekans faktörü A kolaylıkla bulunabilir. Bu tip hesaplamalara uygun model belirleme adı verilmektedir. Eşitlik 2.5' de geçen $g(\alpha)$ fonksiyonları Çizelge 2.12' de verilmiştir. Uygun model yöntemi, reaksiyon boyunca T ve α değiştiğinde, katı hal bozunma reaksiyonuna yaklaştırma ile uygun $g(\alpha)$ fonksiyonunu bulmayı hedeflemektedir. Fakat bu model genellikle $k(T)$ ile $g(\alpha)$ arasındaki uygun bir ilişki kuramadığı için başarısız olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, bu modelde elde edilen Arrhenius parametreleri oldukça yüksek olabilmektedirler. Uygun model yönteminde sapmanın ikinci temel nedeni ise bozunma birden fazla adım ile gerçekleşmekte ise kabul edilen $g(\alpha)$ ile gerçek model fonksiyonu arasında bir farklılık oluşmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, uygun model yöntemi daha çok tek adımlı bozunmalarda kullanılması uygun görülmüştür.

Eğer katı hal bozunması birden fazla adım üzerinde gerçekleşiyorsa, bu durumda deneysel sonuçlar sıcaklık integral metodu, eş dönüşümlü metot ve serbest model metotlarını kullanmak yerinde olur. Bu metotlar oluşturulurken Eşitlik 2.11' in sağ

tarafının analitiksel bir çözümü olmamasından faydalanılmıştır. Bu metotlar göz önüne alındığında Eşitlik 2.11 yeniden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13' de $x = E/RT$ olarak tanımlanırsa,

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A.E}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{A.E}{\beta R} \cdot p(x) \quad (2.14)$$

şeklini alır.

Eşitlik 2.14' de geçen $P(x)$ fonksiyonu genellikle sıcaklık integral fonksiyonu olarak adlandırılır ve $P(x)$ fonksiyonuna farklı yaklaşımlar yapılabilir (Heal, 1999). En fazla kullanılan $P(x)$ fonksiyon tipi,

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot Q(x) \quad (2.15)$$

Eşitli 2.15' de geçen $Q(x)$ farklı şekillerde ifade edilmektedir. $Q(x)$ seri açılımı ile ifade edilecek olunursa,

$$Q(x) = 1! - 2! \frac{RT}{E} + 3! \left(\frac{RT}{E}\right)^2 - 4! \left(\frac{RT}{E}\right)^3 \dots \quad (2.16)$$

$Q(x)$ aynı zamanda 4. derecede iki polinom fonksiyonun oranı olarak da aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Senum ve Yang, 1977):

$$Q(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (2.17)$$

Bu çalışmada kullanılan eş dönüşümlü metot Eşitlik 2.14 ve 2.15' in sabit dönüşüm fraksiyonları için birleştirilmesiyle,

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} Q(x) \cdot \exp(-x) \quad (2.18)$$

Sabit $g(\alpha)$ için Eşitlik 2.18,

$$\frac{\beta}{T^2 Q(x)} = \frac{AR}{E \cdot g(x)} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.19)$$

şeklini alır. Eşitlik 2.19' un iki tarafının logaritması alınır,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2 Q(x)}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.20)$$

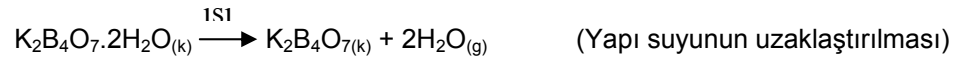
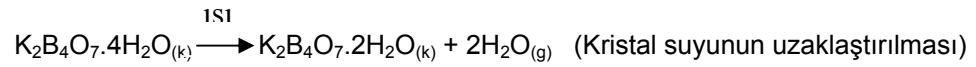
Bu çalışmada, Eşitlik 2.16' un ilk üç terimi $Q(x)$ fonksiyonu olarak kabul edildi. Bu durumda Eşitlik 2.20 temel iterasyon yöntemi ile kolaylıkla çözülebilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

- Potasyum tetraborat 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 reaksiyonları verilen bu çalışma dört temel basamak üzerinde yürütülmüştür. Birinci basamakta potasyum tetraborat tetrahidratın diferansiyel termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri farklı ısıtma hızları için çekilerek, deneysel çalışmalarda kullanılacak maddenin hangi sıcaklıklarda ve kaç adımda bozunduğu belirlendi. Çalışmanın ikinci basamağı ise potasyum tetraborat tetrahidratın sabit sıcaklıkta, üçüncü adımda ise ikiden fazla yani

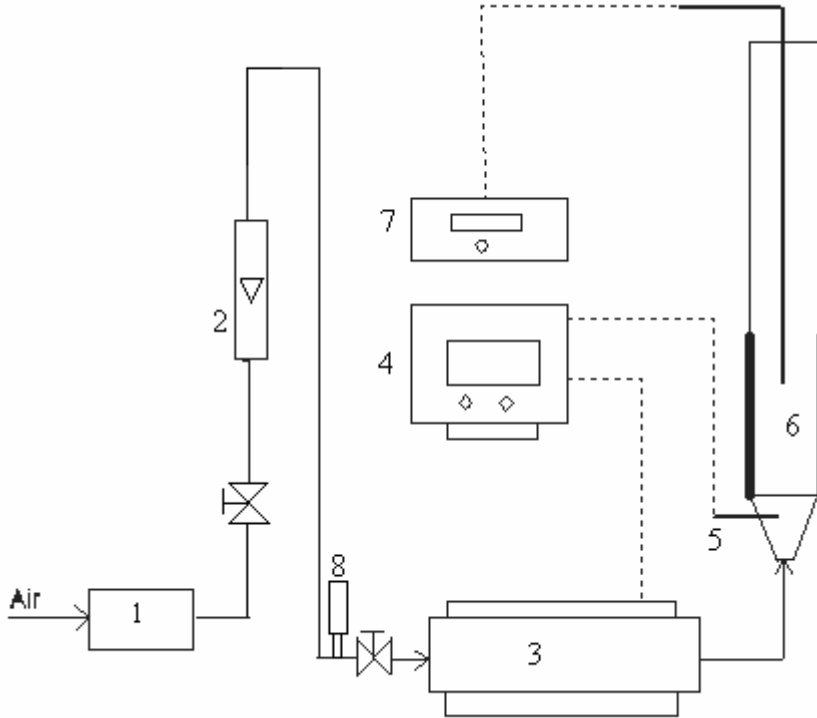
çok adımlı sıcaklıklarda bozunma karakteristiği belirlendi. Dördüncü adımda ise maddenin hem sabit hem de değişken sıcaklıklarda yapılan her deney sonunda %B₂O₃, döküm yoğunluğu ve elek analizi yapıldı. Çalışmanın yapılmasında potasyum tetraborat tetrahidrat ve çeşitli asit ve bazlar ile indikatörler kullanıldı. Ayrıca gaz-katı akışkan sisteminin kuruldu.

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

- Piyasada toz halde bulunan potasyum tetraborat tetrahidratın 60 °C de doymuş çözeltisi sıcaklık kontrolü ve karıştırmalı kesikli bir reaktörde hazırlanıp yavaş yavaş 30 °C' ye kadar soğutularak deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere tanecik boyutu 300 µm dan büyük partiküllerin üretimi sağlandı.
- Kristalizasyonla elde edilen potasyum tetraborat tetrahidrat partikülleri eleme ile dört ayrı boyut grubuna sınıflandırıldı.
- 120, 150, 200, 250 °C sabit sıcaklıklarda, gaz-katı akışkan yatakta 150 dakika boyunca potasyum tetraborat tetrahidratın kurutma davranışı belirlenen zaman aralıklarında numune alınıp % B₂O₃ analizi yapılarak belirlendi.
- 250 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidrat çok hızlı bir şekilde su verdiğiinde kendi kristal suyunda eriyerek sinterleşir. Bu nedenle tamamen susuz sodyum tetraborat elde etmek için 250 °C' den daha büyük sıcaklıklarda çalışılmalı. Bunun için sodyum tetraborat tetrahidratın bir kısım kristal suyu 150 °C gibi bir sıcaklıkta uzaklaştırıldıktan sonra aynı madde 300–400 °C arasındaki bir sıcaklığa beslendi. Böylece çok adımlı kurutma işlemleri kullanılarak tamamen susuz potasyum tetraborat elde edildi.
- Yapılan diğer bir işlem ise potasyum tetraborat 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 mikroskopik fotoğrafları çekildi.

3.2. Yöntem

Deneyisel çalışmalarda kullanılan potasyum tetraborat tetrahidrat toz halinde olup Merck firmasından satın alınmıştır. Piyasada granül halinde satılmadığı için alınan toz halindeki potasyum tetraborat tetrahidrat 60 °C doymuş çözeltide hazırlanarak suyun buharlaştırılmasıyla kristallendirilmesi sağlanmıştır. Farklı partikül boyutlarına sahip olan kristaller elenerek fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu çalışmada +500-710 mikron partikül boyutuna sahip olan potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri kullanılmıştır. Potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu için kullanılan akışkan yatak sistemi Şekil 3.1’ de verilmiştir.



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

Şekilde görüleceği gibi sistem sekiz ayrı parçadan oluşmaktadır. Potasyum tetraborat 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. Potasyum tetraborat 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 potasyum tetraborat tetrahidrat yatağa üst kısımdan sisteme beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

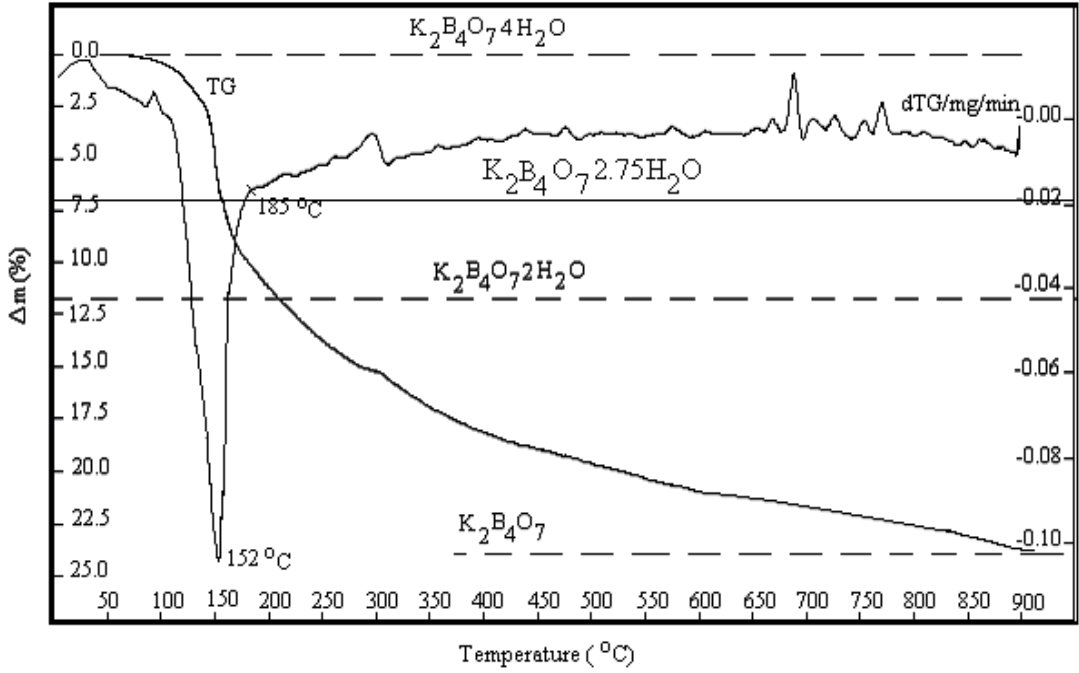
Kalsinasyona tabi tutulan potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin % $K_2B_4O_7$ içeriği borun manitol ile yaptığı kompleksleşme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Snell 1968). Uygulanan prosedürler sonucu elde edilen son ürünün döküm yoğunluğu standart bir metotla ölçülmüştür (ISO 1975).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Akışkan Yatak Çalışmaları

Cam, metalurji, firit ve diğer bazı uygulama alanlarında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısındaki 2 molü kristal ve 2 molü yapı suyu olmak üzere toplam 4 mol su uygulamada çeşitli sorunlara neden olduğu için yapıdan uzaklaştırılması istenir. Bu nedenle potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan hem kristal hem de yapı sularının giderilmesi zorunludur. Yapı sularının uzaklaştırılması kristal sulara göre daha zor ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda sözü edilen bor bileşiğinin kalsinasyon kinetiği ısı transferinin en iyi olduğu düşünülen ve endüstrinin bir çok dalında uygulama alanı bulan bir katı-gaz akışkan yatağın kullanılması ile gerçekleştirilecektir. Fakat hangi sistem kullanılırsa kullanılsın borik asit, boraks, sodyum perborat gibi bir çok bor tuzları kurutma işlemi tamamlanmada partiküllerin birbirine yapışarak sinterleştiği belirlenmiştir (Sahin, 2002; Campell, 1977) .Böyle bir sorunu gidermek için çok adımlı kurutma ve sözü edilen bileşiklerin yüzeyini ergime noktası kendisinden daha yüksek başka bir bileşik ile kaplanarak giderilebilir.

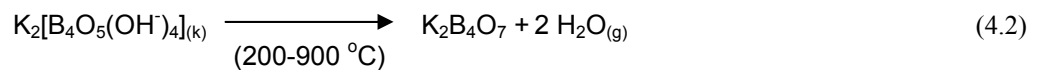
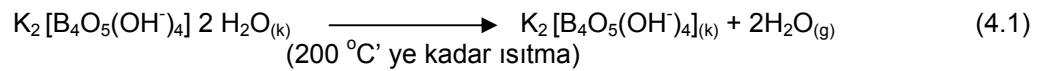
Potasyum tetraborat tetrahidratın akışkan yatakta bozunma davranışını incelemeden önce herhangi bir katı maddenin bozunma adımlarının sayısını ve etkin adımı görebilmek için azot atmosferinde 5 °C/dk. ısıtma hızı ile sözü edilen maddenin TG ve DTG eğrileri çekilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı

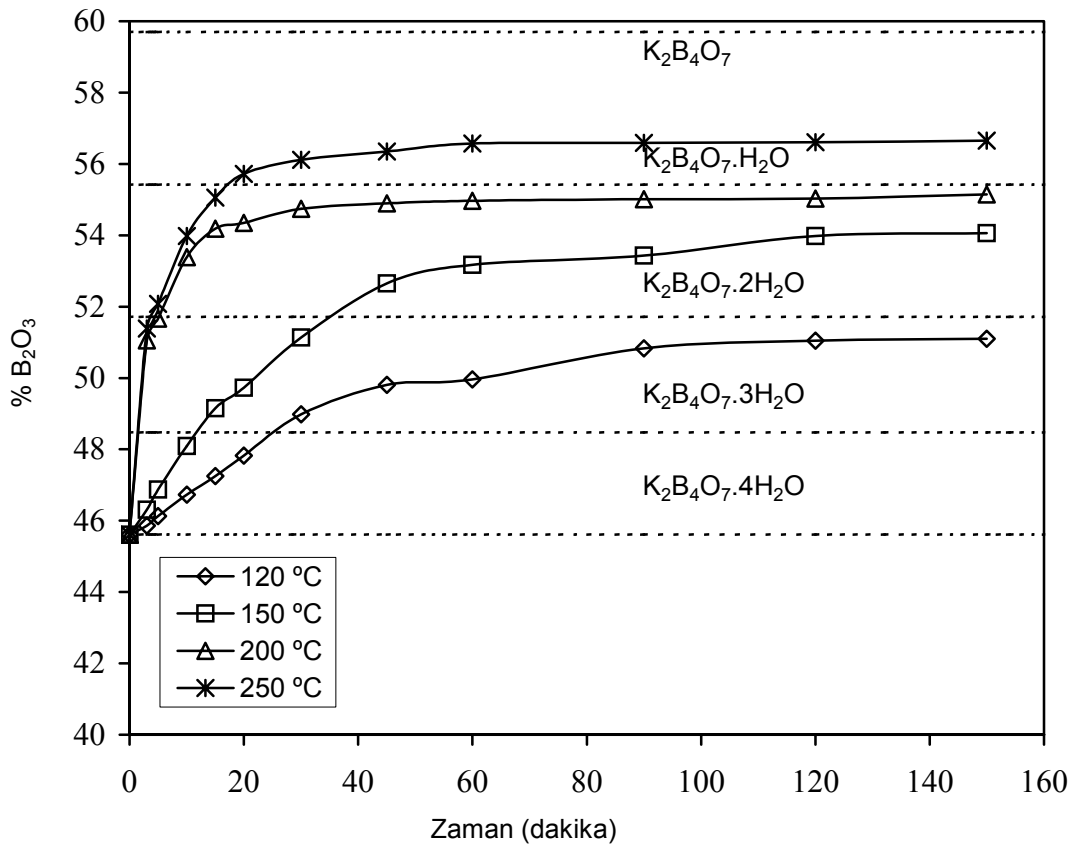
Şekilde görüleceği gibi 100-900 °C arasındaki toplam kütle kaybı %23.59 olup buda 4 mol suya denk gelmektedir. TG- DTG eğrisinde en fazla kaybın 100-200 °C arasında gerçekleştiği görülebilir. Yapıda kalan 2 mol yapı suyu ise 900 °C' ye kadar aşamalı olarak uzaklaşmaktadır. Marezio ve arkadaşları (Marezio, 1963) potasyum tetraborat tetrahidratın 2 mol kristal suyu ve kalan 2 molün ise OH⁻ gruplarının birleşmesinden oluşan yapı suyu olduğunu ifade etmiş olup bu durumda potasyum tetraborat tetrahidratın en iyi K₂[B₄O₅(OH⁻)₄]·2H₂O şeklinde ifade edilebileceğini iddia etmişlerdir.

Bütün bu bilgiler ışığında potasyum tetraborat tetrahidratın bozunma adımlarını aşağıdaki reaksiyon denklemleriyle gösterebiliriz:



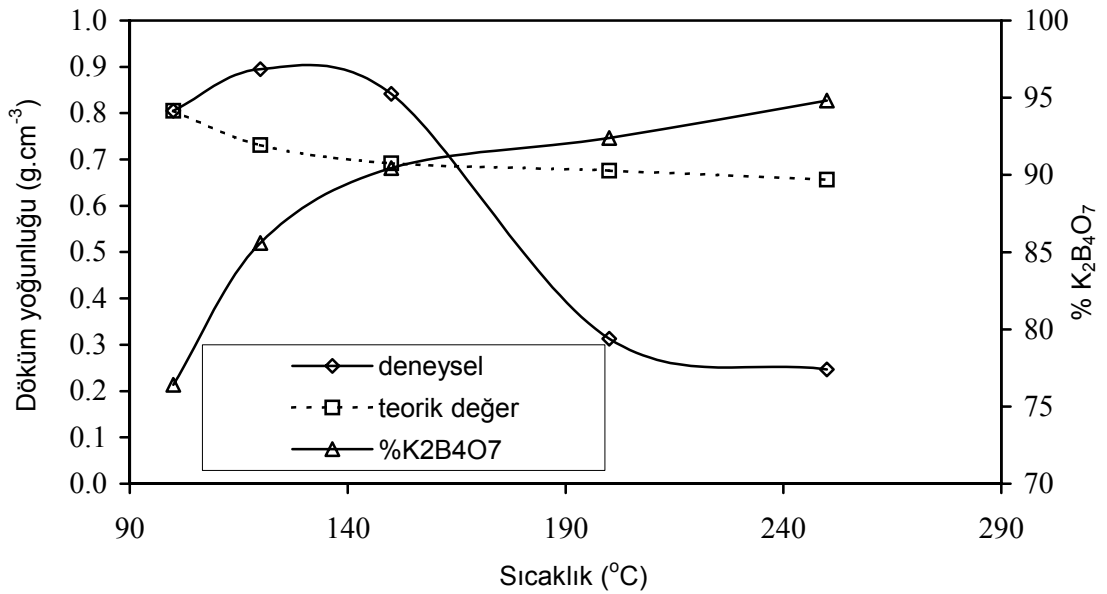
Bu denklemlere göre potasyum tetraborat tetrahidratın Termal bozunmasının dehidratasyon ve dekompozisyon olarak 2 farklı adımda gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Aynı şekilde dehidratasyon adımının daha dar bir sıcaklık aralığında dekompozisyon adımının ise daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğini görebiliriz. Bunun anlamı dehidratasyonun daha hızlı ve keskin bir şekilde gerçekleştiği, dekompozisyonun ise daha yavaş gerçekleştiğidir. Fakat hangi adımın kurutmayı kontrol ettiğini TG eğrilerine bakarak bu aşamada tahmin etmemiz çok zordur.

Bu nedenle hem dehidratasyon hem de dekompozisyon adımlarının potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonuna etkisi akışkan yatakta döküm yoğunluğu, % B_2O_3 içeriği ve elek analizi yapılarak incelendi. Deneysel çalışmaların ilk kısmında 120, 150, 200, 250 °C sabit sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın zamana bağlı olarak bozunması % B_2O_3 miktarı ölçülerek gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2. +500-710 μm ' a sahip olan potasyum tetraborat tetrahidrat kalsinasyonunun sabit sıcaklıklarda zamanla değişimi

Şekilde görüleceği gibi sıcaklık arttıkça potasyum tetraborat tetrahidratın bozunma hızı da hızlı bir şekilde artmakta fakat tek bir adımda potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu en fazla 250 °C' ye kadar yapılabilmekte bu sıcaklıkta ise elde edilen son ürünün % B₂O₃ oranı %56.706 civarındadır. % 56.706'in üzerinde bir ürün elde edilmesi için 250 °C üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyulmakta fakat sinterleşmenin başlamasıyla bu mümkün olmamaktadır. Farklı sabit sıcaklıklara bağlı olarak potasyum tetraborat tetrahidratın 150 dakika boyunca akışkan yatakta akışkanlaştırılması sonucu elde edilen ürünün döküm yoğunluklarının ve % K₂B₄O₇ içeriğinin değişimi Şekil 4.3' te verilmiştir.



Şekil 4.3. Döküm yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi

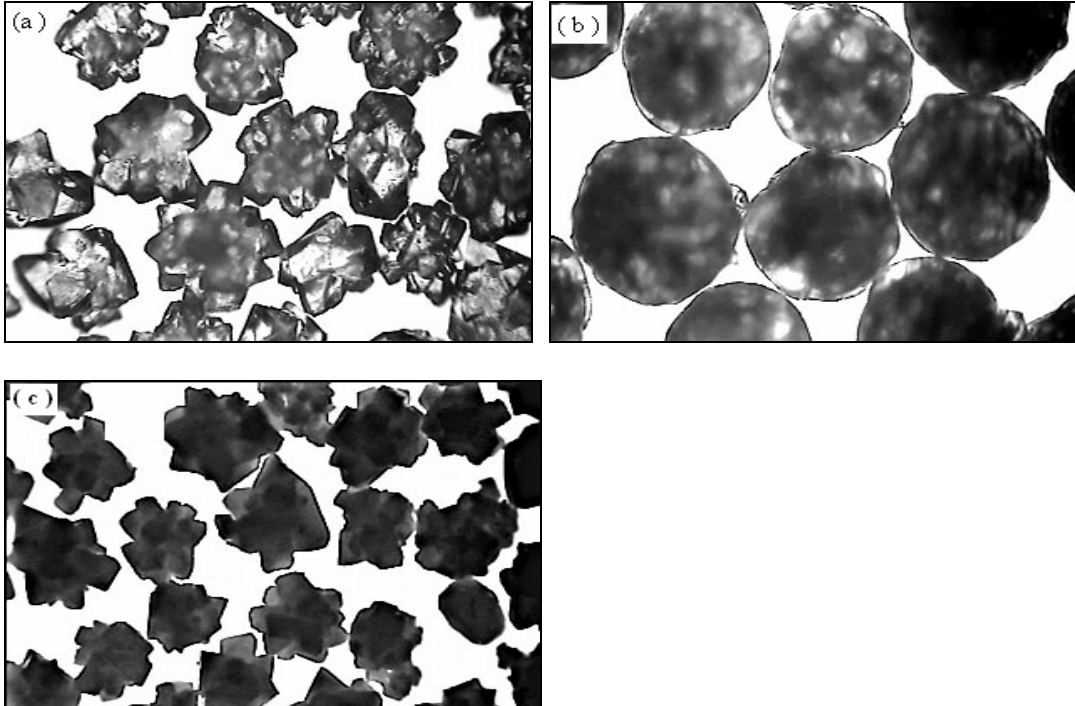
Aynı şekilde teorik olarak hesaplanan döküm yoğunluğu da verilmiştir. Potasyum tetraborat tetrahidratın teorik döküm yoğunluğu hesaplanırken partiküllerin kalsinasyonu boyunca şekillerinde herhangi bir değişime uğramadıkları ve deneysel su kaybı göz önüne alınmıştır.

Şekil 4.3' e göre 170 °C' ye kadar tek adımda yapılan kalsinasyonda deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha yüksektir. 170 °C' nin altındaki sıcaklıklarda ise tersine bir durum söz konusudur.

Potasyum tetraborat tetrahidratın bu davranışı iki farklı etkiyle açıklanabilir. Bunların biri büzülme diğeri şişmedir. Düşük sıcaklıklarda yavaş su uzaklaştığı için partiküller daha yoğun bir faz olan monohidrat yapısına büzülerek geçmektedir. 170

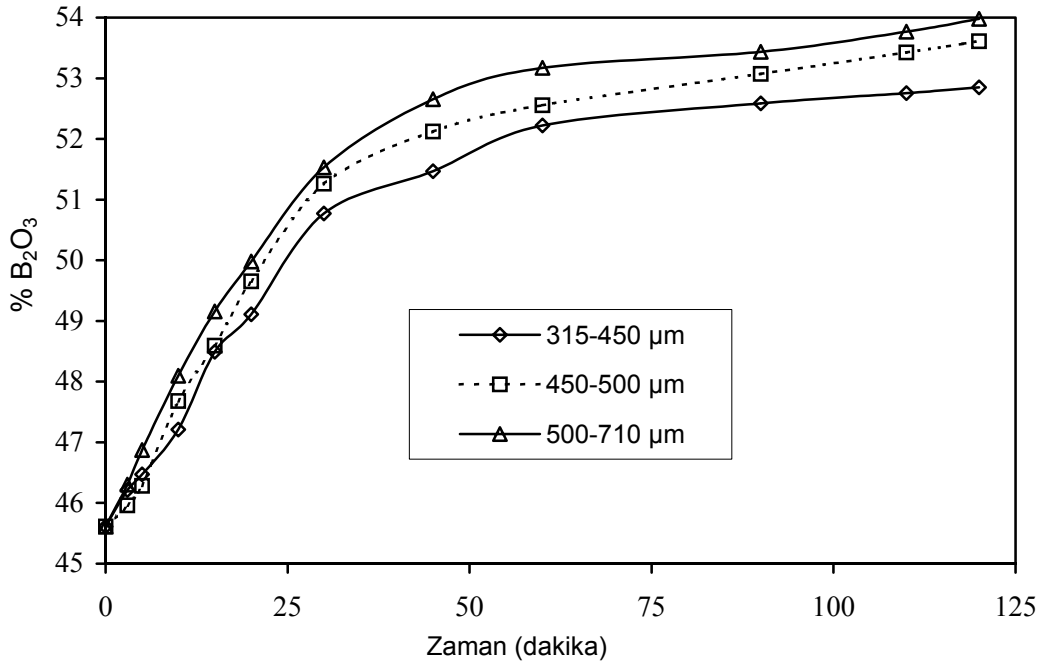
°C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise tetrahidratın dihidrata dönüşümü çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği için partiküller şişmektedir. Bu iki olay istenen kalitede susuz potasyum tetrahidrat elde etmek için dikkate alınmalıdır.

Şekil 4.3' te döküm yoğunluklarındaki değişimin kristallerin fiziksel yapısını nasıl etkilediğini gözlemlemek için deneysel çalışmalarda başlangıç numunesi olarak kullanılan potasyum tetraborat tetrahidrat ve 250 °C' de kalsine edilmiş aynı maddenin mikroskop fotoğrafları Şekil 4.4' de verilmiştir. Aynı şekilde 150 °C 20 dakika, 300 °C 20 dakika ve 400 °C 30 dakika kalsine edilmiş potasyum tetraborat tetrahidrat numunesinin mikroskop fotoğrafı verilmiştir. Şekil 4.4.a' da verilen fotoğraf sulu ortamda toz halde potasyum tetraborat tetrahidratın yüksek sıcaklıkta çözelti hazırlanarak soğutulmasıyla verilen aşırı doyumluk ortamında oluşan kristalleri göstermektedir. Bu şekilde elde edilen kristaller elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Şekil 4.4.b' de ise 250 °C' de kalsine edilen potasyum tetraborat tetrahidratın şiştiğini göstermektedir. Bu durumda kristal ve bir kısım yapı suyu bir şekilde uzaklaşığı için partiküller mısır gibi şişmektedir. Şekil 4.4.c' de ise adımlı kalsinasyon sonucu suyunun yavaş yavaş uzaklaşmasıyla yapı içe çökmekte ve büzülme oluşmaktadır.



Şekil 4.4. +500-710 µm partikül boyutuna sahip olan potasyum tetraborat tetrahidrat a) Başlangıç kristalleri b)Şişen partiküller, 250 °C de kalsine edilmiş c) Büzülen partiküller, kalsinasyon şartları 150 °C (20 dak.), 300 °C (20 dak.) ve 400 °C (30 dak.)

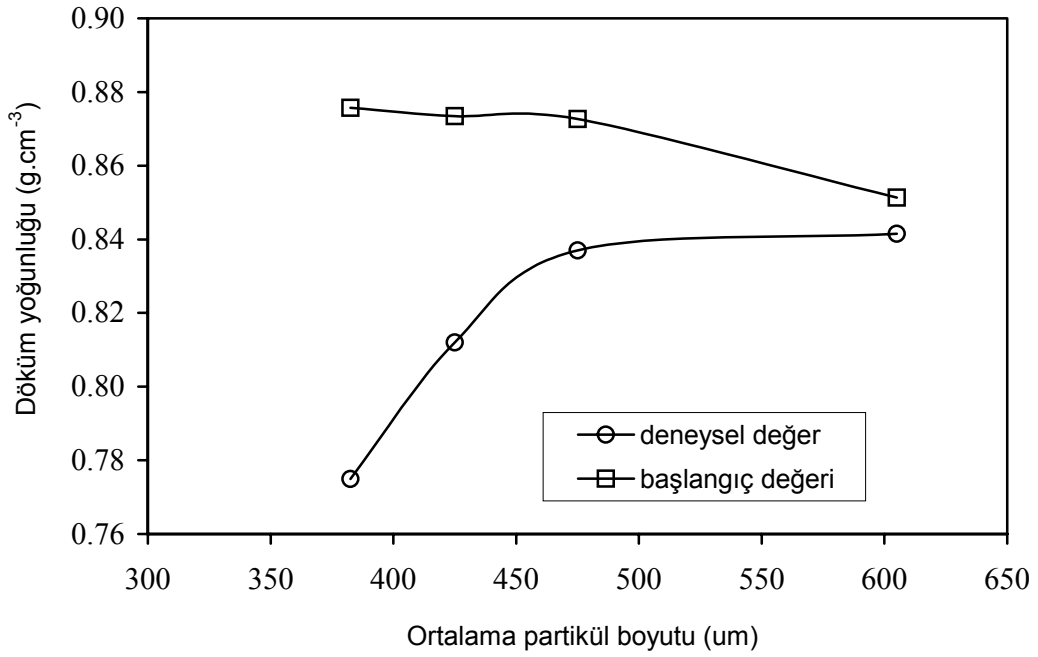
Şekil 4.5.' de ise potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonunu etkileyen bir diğer faktör olan partikül boyutunun etkinliği incelenmiştir. Şekilden de görüleceği gibi farklı partikül boyutlarına sahip olan potasyum tetraborat tetrahidratın 150 °C'deki kalsinasyonu +500-710 mikron partikül boyutuna sahip potasyum tetraborat tetrahidrat için % 54 B₂O₃ içerecek şekilde daha hızlı gerçekleşmektedir. +315-450 mikron partikül boyutu için ise aynı sıcaklıktave aynı kalsinasyon süresinde %B₂O₃ içeriği yaklaşık % 52.5'i bulmaktadır. Bu da partikül boyutunun kalsinasyon üzerine etkin olduğunu fakat küçük partiküllerin ise daha uzun süre bekletilmesiyle aynı bileşimde dönüşümü sağlanacağını göstermektedir.



Şekil 4.5. Kalsinasyonun partikül boyutuyla değişimi

Ortalama partikül boyutuna bağlı olarak Şekil 4.5' de elde edilen ürünün döküm yoğunluğunun değişimi Şekil 4.6' da verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi +315-450 mikron partikül boyutuna sahip olan potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin 0.88 g/cm³ olan döküm yoğunluğu 150 °C' de 120 dakika sonundaki döküm yoğunluğu 0.75 g/cm³ değerine düşmektedir. Ortalama partikül boyutu 600 mikron civarında olan potasyum tetraborat tetrahidratın ise başlangıçta 0.84 g/cm³ olan döküm yoğunluğu 0.83 g/cm³ civarına düşmektedir. Bu da partikül boyutu büyüdükçe iç çökmelerin dolayısıyla büzülmelerin potasyum tetraborat tetrahidrat

partiküllerinde etkin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6' da elde edilen deneysel sonuçlar bunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. Partikül boyutuna bağlı olarak döküm yoğunluğunun değişimi

Şekil 4.1. ve 4.3' te görüleceği gibi 170 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda yapı suyunun bozunmaya başlamasıyla döküm yoğunluğunda hızlı bir değişmeye sebep olmaktadır. Bu yüzden 120 °C- 170 °C arasındaki sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonunda kritik sıcaklık olarak değerlendirilmeli ve çok adımlı kalsinasyonda bu sıcaklık aralığı ilk adım için geçilmelidir. Potasyum tetraborat tetrahidratden susuz potasyum tetraboratın çok adımlı kalsinasyonlarının sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çizelge 4.1' de ilk 2 deneyde potasyum tetraborat tetrahidrat 150 °C'de 20 ve 40 dakika ve daha sonra 400 °C de 30 dakika kalsinasyona tabi tutulmuştur. İlk 2 deney 400 °C'deki son ürünlerin döküm yoğunlukları 0.502 ve 0.591 g/cm³ bulunmuş ve bu değerlerde 200°C ve 250°C' deki tek adımlı kalsinasyonunda elde edilen sonuçlardan daha yüksektir. Ancak teorik değerden daha düşüktür. 3. ve 4. deneylerde potasyum tetraborat tetrahidratın ilk adımdaki kalsinasyonu 45 ve 20 dakika olmak üzere 130 °C ve 170 °C , ikinci adım ise 30 dakika 400°C'de, 90 dakika 375°C' de gerçekleştirilmiştir. 3 ve 4. deneylerde elde edilen döküm yoğunluğu 1. ve 2. deneylerde elde edilen döküm yoğunluklarına nazaran oldukça düşüktür. Bu olay Şekil 4.1' de verilen TG ve DTG eğrileriyle açıklanabilmektedir.

Çizelge 4 1. Potasyum tetraborat tetrahidratın çok adımlı kalsinasyonu

Başlangıç partikül boyutu(μ m)/ Deney numarası	Hesaplanan parametreler	İlk adım sıcaklığı. ($^{\circ}$ C)			İkinci adım sıcaklığı ($^{\circ}$ C)		3. adım sıcaklığı ($^{\circ}$ C)
		130	150	170	300	375	
500-710 (1)	Kalsinasyon zamanı(min.)		20				30
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)						0.502
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$		2.402				0.104
	% B_2O_3		50.354				59.215
500-710 (2)	Kalsinasyon zamanı(min.) (min.)		40				30
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)						0.491
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$		1.886				0.008
	% B_2O_3		52.104				59.652
500-710 (3)	Kalsinasyon zamanı(min.)			20			30
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)						0.204
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$			1.839			0.083
	% B_2O_3			52.27			59.311
500-710 (4)	Kalsinasyon zamanı(min.) (min.)	45				90	
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)					0.425	
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$	2.793				0.028	
	% B_2O_3	49.105				59.56	
450-500 (5)	Kalsinasyon zamanı(min.) (min.)		120			30	
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)		0.837			0.605	
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$		1.466			0.096	
	% B_2O_3		53.623			59.25	
315-450 (6)	Kalsinasyon zamanı(min.) (min.)		120			30	
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)		0.775			0.424	
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$		1.677			0.115	
	% B_2O_3		52.851			59.16	
500-710 (7)	Kalsinasyon zamanı(min.) (min.)		20		20		30
	Döküm yoğunluğu($g.cm^{-3}$)						0.741
	Mol $H_2O/mol K_2B_4O_7$		2.211				0.086
	% B_2O_3		50.986				59.297

Şekil 4.1' de görüleceği gibi potasyum tetraborat tetrahidratın su içeriği 152 °C'de 2.75 H₂O yapıya dönüşmekte ve aynı sıcaklığa ise su maksimum uzaklaşma hızına sahiptir. Bu yüzden potasyum tetraborat tetrahidratın ilk adımlı kalsinasyonu 152°C'nin altında olması gerekiyor. Çizelge 4.1' deki 5 ve 6. deneylerdeki partikül boyutunun potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar +500-710 mikronla elde edilen sonuçlara benzemektedir. 7. deneyde ise üç adımlı bir kalsinasyon işlemi uygulanmış ve 400°C sonucunda elde edilen döküm yoğunluğu 0.741 olup bu değer hesaplanan teorik değer olan 0.664'den daha yüksektir. Bütün bunların sonucu olarak potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin büzülmesi sadece dehidratasyon adımına değil aynı zamanda dekompozisyon adımına da bağlıdır. Çizelge 4.1' de verilen deney sonuçlarında elde edilen ürünlerin elek analizleri Çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Elek fraksiyonlarının deney şartlarına göre değişimi

Partikül boyutu (µm)	% Fraksiyon / Deney numarası						
	1	2	3	4	5	6	7
+850	-	3.566	43.684	13.062	0.545	1.024	1.024
+710	6.296	10.751	44.357	24.766	0.451	0.284	0.284
+500	93.105	85.134	11.230	57.475	12.286	15.871	15.871
+450	0.315	-	-	2.951	47.097	24.317	24.317
+315	0.285	0.548	0.730	1.436	39.621	58.155	58.155
+200	-	-	-	0.309	-	0.348	0.348

2., 3. ve 4. deneyler için seçilen başlangıç partikül boyut aralığı +500-710 mikron olup kalsinasyon sonucu sırasıyla 1/10, 5/10 ve 9/10 oranlarında partikül boyuları +710 mikrona çıkmıştır. Bu yüzden bu deneylerden şişmenin büzülmeye göre daha etkin olduğunu söyleyebiliriz. Fakat 7. deneyde kullanılan partiküllerin 8/10 kısmının -500 mikron altına inmiş olup bu kalsinasyon işleminde büzülmenin etkin olduğunu söyleyebiliriz. Potasyum tetraborat tetrahidratın birden fazla adımlı kalsinasyonu ile 2 adımda her ne kadar düşük yoğunluklu da olsa susuzlaştırılmasının mümkün olduğu Çizelge 4.1' de gösterilmişti. Çizelge 4.1' deki sonuçlar bize potasyum tetraborat tetrahidratın belirli bir hızla yüksek sıcaklıklara ısıtılması sonucu nasıl davranacağını göstermektedir. Ayrıca potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin yüzeyini kendisinden daha yüksek ergimeye sahip olan bir bileşik ile

kaplandığında sinterleşmenin engellenebileceği ve dehidratasyonun kontrol edilebileceği fikrini öne sürmüştür. Bu amaçlar doğrultusunda adımlı ısıtma deneyleri yapılmış ve kaplama maddesi olarak da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. Elde edilen kaplama sonuçları Çizelge 4.3' te verilmiştir. Çizelge 4.3' de verilen deney 1-4, bu çalışmaların sonuçlarını göstermektedir. Çizelge 4.3' deki birinci deneyde ortam sıcaklığından $375\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar yapılan kalsinasyonu göstermektedir. İkinci ve üçüncü deneyler ise $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $380\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızı ile yapılan deney verilmiştir. Her iki deneyde elde edilen döküm yoğunluğu düşüktür. Üçüncü deneyde ise $225\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $380\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar olan potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonundan elde edilen son üründe % 7.5 kadar sinterleşme görülmüştür.

Üçüncü deney prosedürüne benzer bir prosedür ise dördüncü deneyde gerçekleştirilmiştir. Fakat burada ilk sıcaklık $150\text{ }^\circ\text{C}$ alınmıştır. Dördüncü deneyde elde edilen döküm yoğunluğu diğer ilk üç deneyde elde edilenden daha yüksektir. Üretim prosesinin daha uygulanabilir olması için ısıtma hızının olmadığı iki adımlı ve tek adımlı deneyler yapılmıştır. Fakat bu deneylerin gerçekleştirilmesi için potasyum tetraborat tetrahidrat partikülleri ile belirli miktarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katı halde birbirine karıştırılarak akışkan yatakta kalsinasyon gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3' de deney 5 ve 9 bu yöntemle elde edilen sonuçları göstermektedir. Deney 5-7, %5 ve %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren potasyum tetraborat tetrahidratın 350 , 325 ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki kalsinasyonunu göstermektedir.

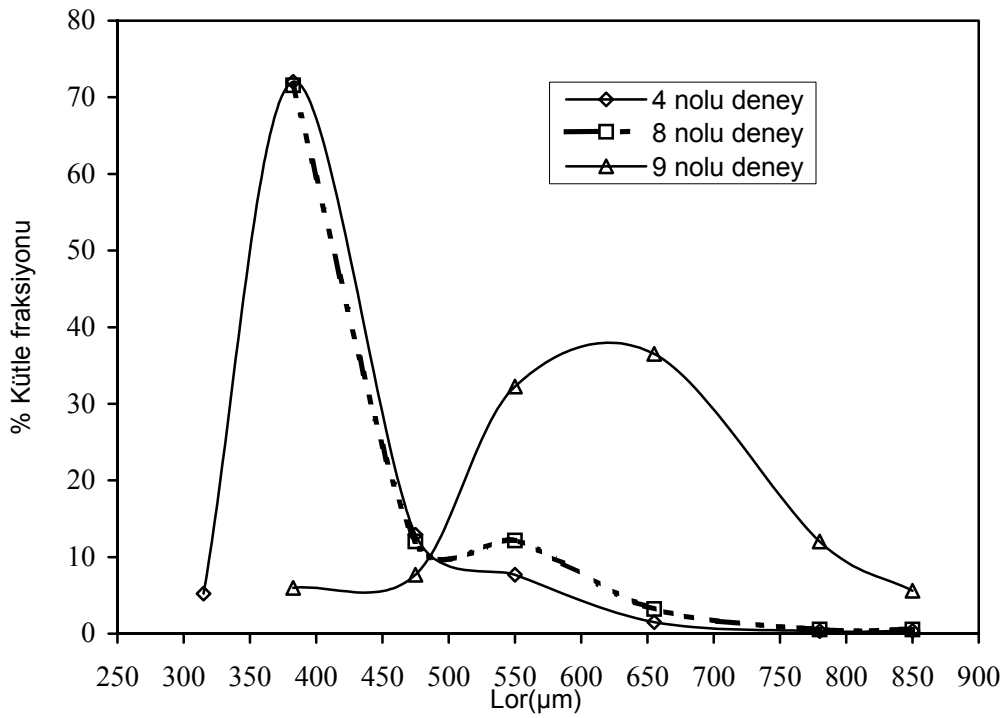
Bu deneylere göre (deney 5-7) kalsinasyon sıcaklığı düşüktüğü sinterleşen potasyum tetraborat tetrahidrat miktarı da azalmakta, altıncı deneyde % 0.48 kadar sinterleşmekte ve elde edilen ürün ise %99.3 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içermektedir. Bu kadar düşük bir sinterleşme hava debisi ayarlanarak giderilebileceği kanaatindeyiz. Dokuzuncu deney ise beşinci deneyle paralellik arz etmektedir. Sekizinci deneyde ise $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 dakika kalsinasyona tabi tutulan potasyum tetraborat tetrahidrata $370\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye atılmadan önce %1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katılmıştır. Elde edilen ürün %99.82 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içermekte olup döküm yoğunluğu ise 0.482 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Potasyum tetraborat tetrahidratın, susuz potasyum tetraborat bozunmasına adımlı ısıtma, iki adımlı kalsinasyon ve Ca(OH)₂ varlığının etkisi

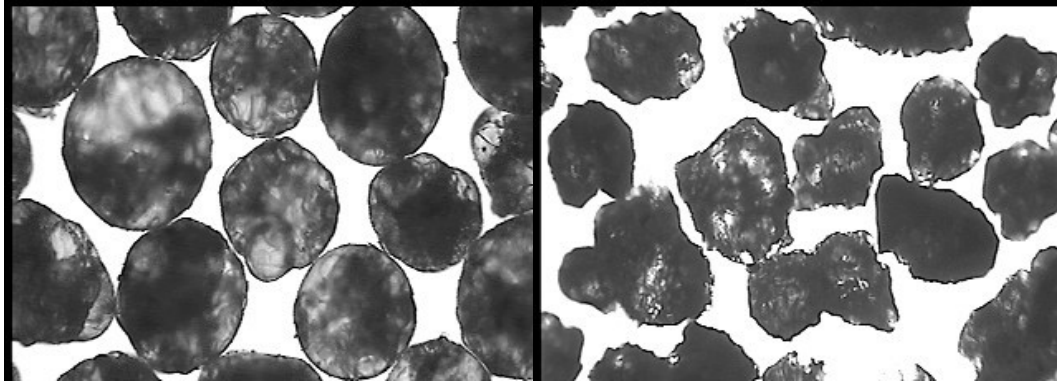
Deney No		I.adım sıcaklığı	Isıtma hızı (°C/dak.)	II. adım sıcaklığı	Gözlenen sonuç
1	Sıcaklık (°C)	25	9	375	Sinterleşme gözlenmedi
	%K ₂ B ₄ O ₇			98.884	
	Döküm yoğunluğu(gr.cm ⁻³)			0.360	
	%Ca(OH) ₂	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	-		20	
2	Sıcaklık (°C)	200	6	380	Sinterleşme gözlenmedi
	%K ₂ B ₄ O ₇			99.35	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	-		0.35	
	%Ca(OH) ₂	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	-		70	
3	Sıcaklık (°C)	225	5	380	%7.5 kadarı sinterleşti
	%K ₂ B ₄ O ₇	-		98.75	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.38	
	%Ca(OH) ₂	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	
4	Sıcaklık (°C)	150	3	350	Sinterleşme gözlenmedi
	%K ₂ B ₄ O ₇			99.55	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.524	
	%Ca(OH) ₂	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		90	
5	Sıcaklık (°C)	350			%3.2 kadarı sinterleşti
	%K ₂ B ₄ O ₇	98.91			
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0.15			
	%Ca(OH) ₂	5			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	60			
6	Sıcaklık (°C)	325			%0.48 kadarı sinterleşti
	%K ₂ B ₄ O ₇	99.39			
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0.147			
	%Ca(OH) ₂	5			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	90			
7	Sıcaklık (°C)	300			%0.25 kadarı sinterleşti
	%K ₂ B ₄ O ₇	95.9			
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0.167			
	%Ca(OH) ₂	2			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	120			
8	Sıcaklık (°C)	150		370	Sinterleşme yok
	%K ₂ B ₄ O ₇	83.31		99.82	
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)			0.482	
	%Ca(OH) ₂	-		1	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	10		45	
9	Sıcaklık (°C)	350			%3 oranında sinterleşme gözlendi
	%K ₂ B ₄ O ₇	96.85			
	Döküm yoğunluğu (gr.cm ⁻³)	0.192			
	%Ca(OH) ₂	5			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	45			

Çizelge 4.3' e göre uygulamaya en yakın sonuçlar altıncı ve sekizinci deneylerde elde edilmiştir. Fakat altıncı deney sonucu elde edilen döküm yoğunluğu düşük olduğu için sekizinci deney uygulama için daha uygun görülmektedir. Şekil 4.7 ise Çizelge 4.3' de verilen 4, 8 ve 9 nolu deneylerin elek analizi sonuçlarını vermektedir. 4 ve 8 nolu deneylerin partikül boyutu dağılımı birbirine paralel olup deneysel çalışmalarda kullanılan potasyum tetraborat tetrahidratın başlangıç partikül boyutunun -500 + 425 mikron olduğu düşünülecek olursa Şekil 4.7' de her iki deney için de (4 ve 8 nolu deneyler) büzülmenin söz konusu olduğunu söyleyebiliriz.

9 nolu deneyde ise elek analizi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.7' de görüleceği gibi deneysel çalışmaların başlangıcında kullanılan 475 mikron ortalama partikül boyutunun oldukça üstünde bir partikül boyutuna sahiptir. Bu nedenle 9 nolu deneyde elde edilen potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin şiştiğini söylemek yerinde olur. Hem 8 hem de 9 nolu deneyler sonucu elde edilen partiküllerin mikroskopik fotoğrafları Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.7. Çizelge 4.3.' de verilen 4, 8 ve 9 nolu deneylerin elek analiz sonuçları



Şekil (a)

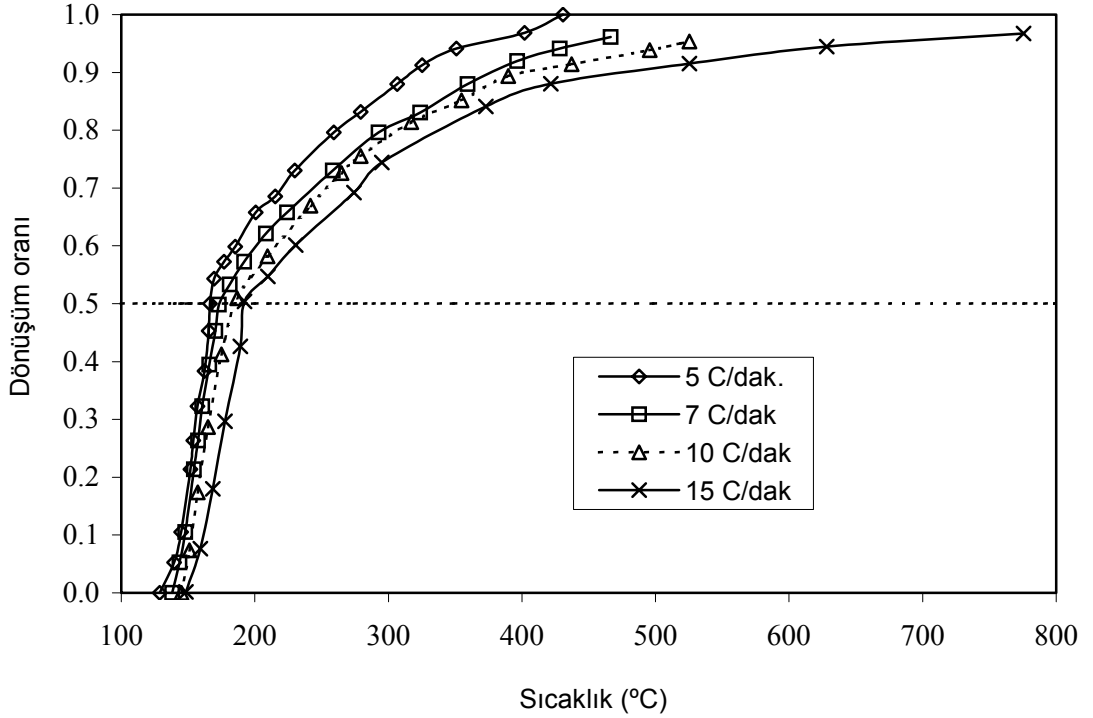
Şekil (b)

Şekil 4.8. Çizelge 4.3.' te verilen (a) 9 nolu deneyde, (b) 8 nolu deneyde elde edilen ürünlerin mikroskopik fotoğrafları

4.2. Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Bozunma Kinetiği

Potasyum tetraborat tetrahidratın bozunma kinetiğini çıkarmak için 5, 7, 10 ve 15 °C/dk. ısıtma hızlarında TG eğrileri azotlu ortamda alınmış, daha sonra bu eğriler dönüşüm- sıcaklık grafiği haline çevrilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' da verilmiştir. Bu çalışmanın yapılmasının amacı potasyum tetraborat tetrahidratın hangi kinetik mekanizmaya göre bozulduğunu, aktivasyon enerjisi ve kinetik çarpanının sayısal değerini belirlemektir. Şekil 4.9' da görüleceği gibi potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması temel olarak 2 adım üzerinden gerçekleşmektedir. Bu adımlar daha önce bahsedildiği gibi dehidrasyon ve dekompozisyon adımlarıdır. Bu nedenle kinetik eşitlikleri çıkarılırken her bir adımın ayrı ayrı kinetik modellerinin çıkarılması zorunludur. Çizelge 2.12' de çeşitli $g(\alpha)$ fonksiyonları model uydurma yöntemiyle denenmiş ve en uygun dehidrasyonu temsil eden 8 model verilmiştir. Çizelge 4.4' te görüleceği gibi farklı ısıtma hızları sonucu elde edilen kinetik değerlerden dehidratasyon adımının $n=1$, $n=2, A_2$, A_3 ve A_4 modellerine uyduğunu söyleyebiliriz. Fakat $n=1$ için ortalama aktivasyon enerjisi 296, $n=2$ için 211, A_2 için 70.5, A_3 için 44, A_4 için de 31 kkal/mol değerlerini almaktadır. Bu maddelerin hepsinin iterasyon katsayısı yaklaşık 0.99 civarındayken maddelerin elde edilen aktivasyon enerjileri birbirinden oldukça farklıdır. Bu nedenle potasyum tetraborat tetrahidratın dehidrasyon adımının hangi adıma göre bozulduğunu belirlemek Çizelge 4.4' e göre oldukça zordur. Aynı şekilde farklı ısıtma hızları için uygun model yöntemiyle potasyum tetraborat tetrahidratın dekompozisyon adımının kinetiksel davranışı Çizelge 4.5' de verilmiştir. Potasyum tetraborat tetrahidratın

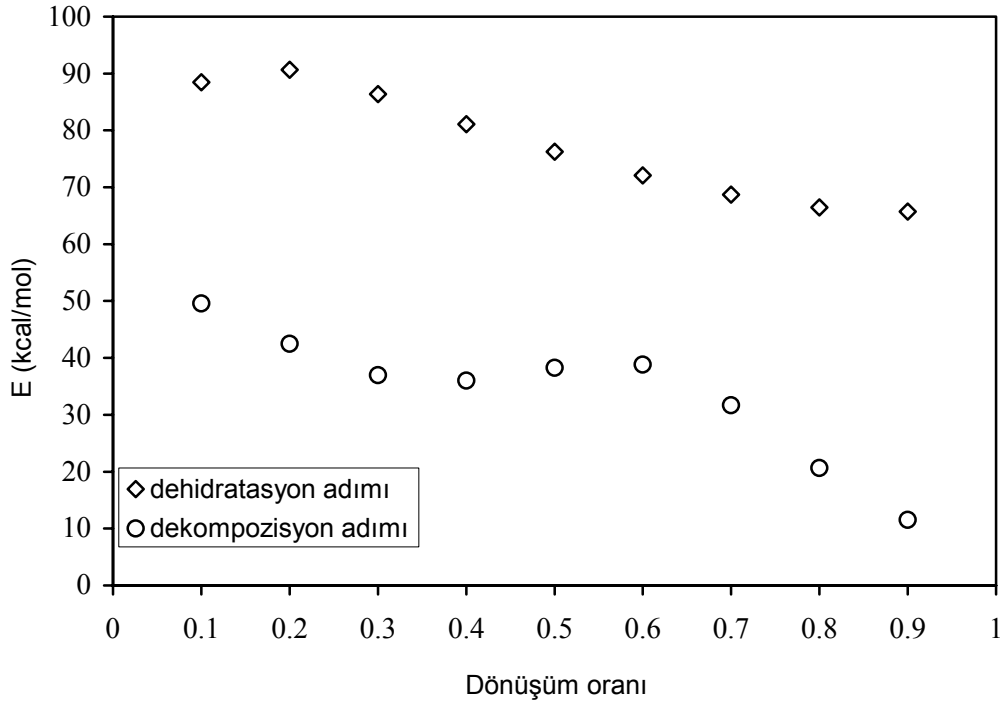
dekompozisyon adımı temsil eden $6 g(\alpha)$ fonksiyonu için aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanları ve fonksiyon dalarının uyumunu gösteren iterasyon katsayısı ayrı ayrı tabloda verilmiştir.



Şekil 4.9. Çeşitli ısıtma hızlarında potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklıkla dönüşme oranının değişimi

Çizelge 4.5' de elde edilen iterasyon katsayılarına baktığımız zaman oldukça düşük olduğunu dolayısıyla herhangi bir modeli bu adımı tam olarak temsil etmediğini söyleyebiliriz. Aynı şekilde modeller arasındaki aktivasyon enerjisi farkında oldukça farklı olması bozunmanın hangi mekanizma tarafından kontrol edildiğini belirlemek durumu güçleştirmektedir. Çizelge 4.4 ve 4.5' e göre hem dehidratasyon hem de dekompozisyon adımın mekanizmasını belirlemede uygun model yönteminin yeterli olmadığını elde edilen sonuçlar göstermektedir. Bunun muhtemel nedenleri daha öncede bahsedildiği gibi TG eğrilerinde sıcaklık durmadan değiştiği için modeller arasındaki aktivasyon enerjisi farkına sebep olmakta, diğer bir nedeni ise birden fazla adım üzerinden reaksiyonların kinetiğini uygun model yöntemiyle belirlemek hatalı olabileceğini daha öncede söylemiştik. Daha önemli bir nedeni ise hem dehidratasyon hem de dekompozisyon adımlarının birden fazla alt basamaklar üzerinden yürümesi modellerde sapsmalara neden olmaktadır. Bu nedenle

Şekil 4.9’ da verilen TG eğrilerine hem dehidrasyon hem de dekompozisyon adımlarına eş dönüşümlü model uygulanmıştır. Bu model uygulama sırasında belirli bir dönüşüm için farklı ısıtma hızlarındaki sıcaklıklar okunmuş ve daha önceden bahsedildiği gibi $g(\alpha)$ fonksiyonu sabit alınmış ve ona göre $\ln\left(\frac{\beta}{T^2 Q(x)}\right)$ ’e karşın $1/T$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10’ da verilmiştir. Şekil 4.10’ da görüleceği gibi dehidratasyon adımı için aktivasyon enerjisi 70-90 kkal/mol arasında hemen hemen doğrusal olarak değişmektedir. Bu şekile göre dehidratasyon adımında en büyük değişme dönüşümün 0.4’e kadar olan kısmında meydana gelmektedir. Fakat genel olarak dehidratasyon adımının fazla aktivasyon enerjisindeki sapmaya neden olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.10. Isoconversional metoda göre aktivasyon enerjilerinin dönüşümle değişimi

Sonuç olarak dehidratasyon adımının Çizelge 4.4’ de görüldüğü gibi birden fazla fonksiyona uymasının nedeni dehidratasyonun birkaç adım üzerinden gerçekleşmesinden kaynaklanır.

Çizelge 4.4. Uygun model yöntemi ile potasyum tetraborat tetrahidratın dehidratasyonu

β °C/min	Kinetik model								
		n=0	n=1	n=2	A2	A3	A4	R2	D2
5	E	116.069	163.653	230.530	78.295	49.843	35.617	137.511	265.207
	A	$2.674 \cdot 10^{13}$	$3.780 \cdot 10^{19}$	$1.367 \cdot 10^{28}$	$7.997 \cdot 10^8$	$1.799 \cdot 10^5$	2416.511	$8.078 \cdot 10^{15}$	$3.024 \cdot 10^{31}$
	R ²	0.970	0.998	0.982	0.997	0.997	0.997	0.990	0.984
7	E	109.293	157.835	226.828	75.340	47.842	34.093	131.074	139.417
	A	$3.923 \cdot 10^{12}$	$6.611 \cdot 10^{18}$	$3.744 \cdot 10^{27}$	$3.827 \cdot 10^8$	$1.202 \cdot 10^5$	1906.099	$1.251 \cdot 10^{15}$	$5.229 \cdot 10^{29}$
	R ²	0.901	0.974	0.999	0.971	0.968	0.965	0.943	0.955
10	E	100.100	145.287	209.453	69.012	43.587	30.875	120.382	231.972
	A	$2.548 \cdot 10^{11}$	$1.407 \cdot 10^{17}$	$1.600 \cdot 10^{25}$	$6.275 \cdot 10^7$	$3.879 \cdot 10^4$	859.497	$4.936 \cdot 10^{13}$	$9.533 \cdot 10^{26}$
	R ²	0.885	0.964	0.992	0.960	0.955	0.950	0.930	0.918
15	E	88.713	127.513	182.256	60.044	37.554	26.309	106.171	205.995
	A	$7.659 \cdot 10^9$	$5.539 \cdot 10^{14}$	$3.212 \cdot 10^{21}$	$4.377 \cdot 10^6$	$7.014 \cdot 10^3$	$2.486 \cdot 10^2$	$6.022 \cdot 10^{11}$	$2.329 \cdot 10^{23}$
	R ²	0.933	0.989	0.995	0.987	0.985	0.983	0.967	0.958

Şekil 4.10' daki dekompozisyon adımına ait aktivasyon enerjisi dönüşümüne bağlı olarak değişimi oldukça ilginçtir. Zira düşük dönüşümlerde aktivasyon enerjisi 50 kkal/mol civarında, yüksek dönüşümlerde 10 kkal/mol' e kadar düşmektedir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin dönüşümle eğrisel olarak davranması bu adımın birden fazla alt basamakla yürüdüğünü söyleyebiliriz. Bu da Çizelge 4.5' de verilen modellerin uyumsuzluğunu açıklamaktadır. Çünkü Şekil 4.10' daki dekompozisyon adımı 0.3 dönüşüme kadar farklı davranmakta, 0.3-0.6 dönüşüm arasında daha farklı bir model ile temsil edilirken 0.6 dönüşümden sonra ise daha başka davranmaktadır.

Çizelge 4.5. Uygun model yöntemi ile potasyum tetraborat tetrahidratın dekompozisyonu

β °C/min	Kinetik model						
		n=1	n=2	n=2/3	A2	D3	R2
5	E	266.154	41.814	22.576	8.937	53.907	20.742
	A	177.421	1556.957	5.094	0.124	1051.5404	1.429
	R ²	0.896	0.968	0.847	0.783	0.891	0.817
7	E	20.227	33.086	16.805	5.387	43.063	15.258
	A	2.798	123.946	0.955	0.037	44.853	0.289
	R ²	0.868	0.971	0.799	0.618	0.875	0.758
10	E	17.187	29.248	13.990	3.619	37.928	12.548
	A	1.456	52.051	0.523	0.022	13.331	0.162
	R ²	0.795	0.950	0.703	0.370	0.825	0.649
15	E	13.103	24.167	10.187	1.102	31.274	8.875
	A	0.543	15.117	0.204	0.005	2.567	0.064
	R ²	0.630	0.878	0.501	0.038	0.723	0.432

Genel sonuç olarak potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklığa bağı olarak bozunma kinetiğı en iyi eş dönüşümlü metotla belirlenebilir. Her dönüşüm için dehidratasyon ve dekompozisyon adımlarının aktivasyon enerjileri farklı değerlere sahip olduğı söylenebilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada temel amaç cam, filit, metalürji, yağlayıcı gibi bir çok alanda kullanılan fakat hakkında fazla çalışma bulunmayan potasyum tetraborat tetrahidratın akışkan yatak tipi kurutucuda üretim kalitesinin sıcaklık, partikül boyutu, zaman ve kaplama maddesine bağlı olarak belirlenmiştir. Ayrıca üretimde en önemli faktörlerden biri olan potasyum tetraborat tetrahidratın kinetik davranışı da TG eğrileri kullanılarak saptanmıştır. Bütün bu amaçlar doğrultusunda bu ortamda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- TG eğrilerinde potasyum tetraborat tetrahidratın bozunmasının dehidratasyon ve dekompozisyon olmak üzere iki adım üzerinden gerçekleştiği ve en fazla bozunmanın 152 °C civarında gerçekleştiği belirlendi.
- 120, 150, 200, 250 °C farklı sabit sıcaklıklara sahip olan akışkan yatakta 150 dk. boyunca yapılan potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonunda sıcaklığın artmasıyla % B₂O₃ dönüşümünün arttığı belirlendi. Fakat 250 °C' den sonra dönüşüm %95 civarından daha yukarılara çıkmadı. Daha yüksek dönüşüm elde etmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda ise potasyum tetraborat tetrahidrat partikülleri birbirine yapışarak sinerleşmekte ve kalsinasyon imkansız hale gelmektedir.
- Sabit sıcaklıkta 150 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 potasyum tetraborat tetrahidratın hem yapı suyunun hemde kristal suyunun hızlı bir şekilde buharlaşmasıyla yapı şişmekte ve döküm yoğunluğu düşmektedir.

- Potasyum tetraborat tetrahidrattan susuz potasyum tetraborat üretmek için sinterleşmeden dolayı daha yüksek sıcaklıklarda tek adımlı kalsinasyon gerçekleştirilemediği için çok adımlı kalsinasyona geçilmiştir. Bu amaçla ilk adım için 120-170 °C arasındaki sıcaklıkların seçilmesi gerektiği hem TG hem de tek adımlı kalsinasyon sonucunda elde edilen bilgiler ışığında belirlendi. Fakat TG eğrisinde en fazla dönüşümün 152 °C civarında olması ilk adım sıcaklığının bu sıcaklıkta daha düşük olmasının yüksek döküm yoğunluklu ürün elde etmek açısından oldukça önemli olduğunu gösterdi.
- Çok adımlı deneylerde yüksek döküm yoğunluklu ürün elde etmek istenirse ilk adımın 150 °C ve altında, ikinci adımın ise 400 °C' den fazla olmaması gerektiği belirlendi. Adım sayısı arttıkça elde edilen susuz potasyum tetraboratın içe çökmesiyle büzülme ve döküm yoğunluğu daha yüksek olmaktadır.
- Diğer araftan elde edilen düşük döküm yoğunluklu fakat yüksek dönüşümlü potasyum tetraborat tetrahidratın ticari olarak da satılabilmesi için bir kırıcıdan geçirilerek toz haline getirilmesi yeterlidir.
- Potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin yüzeyi ergime noktası kendisinden daha yüksek bir bileşikle kaplanarak daha yüksek sıcaklıklarda tek adımla kalsinasyonu gerçekleşmesi düşünülmüştür. Bu amaçla kaplayıcı madde olarak Ca(OH)₂ kullanılmış ve elde edilen sonuçlarda %5 Ca(OH)₂ karışımı 325 °C' de 90 dk. sonucunda % 99.39 K₂B₄O₇ içeren bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürünün % 0.48'i kadarının sinterleştiği belirlendi. Daha sonraki çalışmalarda hava debisinin ayarlanmasıyla bu kadar düşük sinterleşmenin de önüne geçilebileceğine inanıyoruz.
- Potasyum tetraborat tetrahidratın, TG eğrilerinden yararlanarak hem dehidratasyon hem de dekompozisyon adımları için kinetiği çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre uygun model yönteminin dehidratasyon adımını birden fazla fonksiyon tarafından temsil ettiği belirlenmiştir. Bu modellerin hepsinin aktivasyon enerjileri birbirinden oldukça farklı değerlere sahiptir.

Dekompozisyon adımının ise uygun model yönteminde herhangi bir fonksiyon tarafından temsil edilmediği kolerasyon katsayılarıyla belirlendi.

- Potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklığa bağlı olarak davranışının kinetiği eş dönüşümlü metot kullanılarak da incelendi. Elde edilen sonuçlara göre dehidratasyon adımlarının aktivasyon enerjisi 70-90 kkal/mol arasında dönüşüm yüzdesi arttıkça lineer düşmektedir. Dekompozisyon adımının ise davranışı dehidratasyon adımından çok fazla olup aktivasyon enerjisi 40-50 kkal/mol arasında değişirken 0.4 ile 0.6 dönüşüm aralığında 35 kkal/mol' de sabit kalmakta, 0.6 dönüşümden sonra ise 35-10 kkal/mol arasında lineer olarak azalmaktadır.

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 inovoite 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

1981 yılında Şanlıurfa merkezde doğdu. İlköğrenimi Şair Nabi İlköğretim Okulunda, Orta öğrenimini Merkez Ortaokulunda, Liseyi de Şanlıurfa Lisesinde tamamladı.

1999 yılında yapılan ÖSS sınavı ile Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2003 yılında bölümde başarı ile mezun olup aynı yıl yüksek lisansa başladı. 2004 yılında aynı bölümde 50/d maddesine göre Araştırma Görevlisi olarak atandı. Ekim 2006 da Türkiye İş Kurumuna naklen geçiş yaptı. Halen görevine devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, potasyum tetraborat tetrahidratın optimum kalsinasyon şartları sıcaklık, partikül boyutu, kalsinasyon zamanı ve adımları ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeriğine bağlı olarak bir akışkan yataklı kurutucuda incelendi. Sabit sıcaklık ve çok adımlı kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünün döküm yoğunluğu, B_2O_3 içeriği, elek analizi sıcaklık bozunma şartlarında incelendi. Aynı zamanda potasyum tetraborat tetrahidratın partiküllerine uygulanan işlemlerin etkisi mikroskopik fotoğraflarla da belirlendi. Bunlara ilaveten potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu izotermal olmayan şartlar altında TG ve DTG cihazları kullanılarak farklı ısıtma hızlarında incelendi.

170 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda yürütülen tek adımlı kalsinasyonlar da düşük döküm yoğunluklu ürün elde edilmektedir. 250 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın tek adımlı kalsinasyonu sinterleşme başladığından dolayı yürütülemedi.

Kalsine edilmiş ürünün döküm yoğunluğu 170 °C den daha düşük sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerin büzülmesinden dolayı azalmaktadır.

Çok adımlı kalsinasyon boyunca, ilk adımın kalsinasyonun da potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklık ve su içeriği sırasıyla 152 °C' den daha düşük ve 2.75 mol H_2O /mol $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ olmalıdır. Bu partiküllerin ikinci kalsinasyon adımı farklı sıcaklıklarda yürütüldüğü zaman döküm yoğunluğu, partikül boyutu ve B_2O_3 içeriği olarak benzer sonuçlar vermektedir. İki adımlı kalsinasyon sonunda elde edilen ürün fiziksel ve kimyasal olarak ticari uygunluğa sahiptir. Üç adımlı kalsinasyonla döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha yüksek döküm yoğunluklu ürün elde edildi. Bu yüzden ikinci kalsinasyonun ikinci adım sıcaklığı susuz potasyum tetraboratın son döküm yoğunluğu üzerine önemli bir etkinliğe sahiptir.

Potasyum tetraborat tetrahidrat ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımının kalsinasyonu tek ve iki adımda susuz potasyum tetraborat elde edildi. Potasyum tetraborat tetrahidratın dehidratasyon ve dekompozisyon kinetiği, her iki adımın da birden fazla adımla gerçekleştiğinde en iyi şekilde eş dönüşümlü metotla temsil edilebilir.

SUMMARY

In this study, the optimum calcination condition of Potassium tetraborate tetrahydrate was investigated depend on temperature, particle size, calcination time and steps and the content of Ca(OH)_2 in fluidized bed dryer. The bulk density, B_2O_3 content, sieve analysis of the product obtained at the end of constant and stage-wise calcinations have been investigated under thermal decomposition condition. Also, the effect of applied procedure on the particles of potassium tetraborate tetrahydrate have been determined by microscopic pothgrape. In additional of these, calcination of potasium tetraborat tetrahidrate have been investigated at different heating rates by using TG and DTG devices under nonisothermal condition.

Single step calcinations carried out at temperature higher than $170\text{ }^\circ\text{C}$ gives a calcinated product with low bulk density. The calcinations of Potassium tetraborate tetrahydrate with single stage can not be carried out at the temperature higher than $250\text{ }^\circ\text{C}$ since agglomeration is started. The bulk density of calcined product is increased at temperature lower than $170\text{ }^\circ\text{C}$, since potassium tetraborate tetrahydrate particles are shrinking. During the multi stage calcinations, temperature and water content of Potassium tetraborate tetrahydrate in the first step calcination should be lower than $152\text{ }^\circ\text{C}$ and $2.75\text{ mol H}_2\text{O/mol K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, respectively. The second calcination step of this particles give similar rerults with respect to bulk density, particle size and B_2O_3 content when it carried out at higher different temperature The product obtained at the end of this two stage calcination is commercially available in respect to physical and chemical properties.

High bulk density product with higher bulk density than in theoretical value of anhydrous potassium tetraborate is obtained with three step calcinations. Therefore, the second stage temperature of calcinations has an important role on the final bulk density of anhydrous Potassium tetraborate. By calcination of potassium tetraborate tetrahydrate and Ca(OH)_2 mixture, an anhydrous potassium tetraborate tetrahydrate was obtained in single and two step calcinations. The thermal dehydration and decomposition kinetics of potassium tetraborate tetrahydrate can be best represented by isoconvensionel method, since both dehydration and decomposition are realized in multi-steps.