

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

BORİK ASİDİN DEHİDRATASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Selma KILCI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Ocak 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORİK ASİDİN DEHİDRATASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Selma KILCI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 19/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet ALP
Üye



Doç. Dr. Abdil ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmamın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen, her zaman desteği ve yardımlarıyla yol göstericimiz olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde, tez konusu tespitinde büyük katkı sağlayan ve yol gösteren aynı zamanda lisans dönemimde beraber okuduğum değerli dostum Sayın Araş. Gör. Hilal Köse'ye,

Tez çalışmamın deneysel aşamasında büyük yardımları olan doktora öğrencisi Sayın Sezen Sivrikaya'ya,

Yüksek lisans dönemi boyunca bilgi ve tecrübeleriyle katkıları bulunan Kimya Bölümü Başkan Yardımcıları Sayın Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e; ayrıca bütün öğretim görevlisi ve araştırma görevlilerine,

Borik asidin diferansiyel termik analiz çalışmalarında (TG, DTG, DTA ve DSC) gerekli olan termal analiz cihazları ve XRD cihazlarının kullanımında bizlere destek sağlayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP, Sayın Araş. Gör. Mehmet UYSAL ve Sayın Uzman Fuat Kayış'a

Yüksek lisans dönemi boyunca eğitimimi destekleyen şuanda hala çalışmakta olduğum firma olan YILDIRIM SOĞUTMA'ya ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan değerli mesai arkadaşım Soner PEKRU'ya,

Son olarak; bugünlere gelmemi sağlayan, büyük emekler sarf eden ve her zaman destekçim olan annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
BORİK ASİT VE KULLANIM ALANLARI.....	6
2.1. Borik Asit ve Özellikleri.....	6
2.1.1. Fiziksel özellikleri.....	7
2.1.2. Kimyasal özellikleri.....	8
2.2. Sınıflandırılması ve Kalite Kontrolü.....	10
2.2.1. Sınıflandırılması.....	10
2.2.2. Kalite kontrolü.....	12
2.3. Kullanım Alanları.....	13
2.3.1. Yanmayıcı önleyici (geciktirici) maddeler.....	13
2.3.2. Metalurji sanayi.....	13
2.3.3. Cam sanayi.....	14
2.3.4. Seramik sanayi.....	14
2.3.5. Tarım sektörü.....	14
2.3.6. Tıbbi alan.....	14

2.3.7. Böcek öldürücüler.....	14
2.3.8. Ahşap sanayi.....	15
2.4. Borik Asit Üretim Yöntemleri.....	15
2.4.1. Bor cevherlerinden H ₂ SO ₄ ve HCl ile üretimi.....	15
2.4.2. Tinkalden borik asit eldesi.....	20
2.4.3 Kalsine kolemanitten karbonasyon yolu ile borik asit üretimi.....	25
2.4.4.Yeraltı sularından borik asit üretimi.....	26
2.4.5. Elektroliz yöntemi ile borik asit üretimi.....	26
2.4.6. Sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi ile borik asit üretimi.....	27
2.5. Borik Asit Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	28
BÖLÜM 3.	
TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	32
3.1. Giriş.....	32
3.2. Termogravimetri (TG-TGA).....	33
3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	36
3.4. Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG).....	36
3.5. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	40
BÖLÜM 4.	
YAPI İNCELEME ÇALIŞMALARI.....	41
4.1. FTIR.....	41
4.2. X-RAY.....	41
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOD.....	43
5.1. Numunelerin Temini ve Özellikleri.....	43
5.2. Termal Analiz Çalışmaları.....	43
5.2.1. Statik metod ile yapılan çalışmalar.....	45
5.2.2. Dinamik metod ile yapılan çalışmalar.....	45
5.3. FTIR Çalışmaları.....	45
5.4. X-Işını Kırınım Çalışmaları.....	46

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
6.1. Dehidratasyon Çalışmaları.....	47
6.1.1. Statik yöntemle yapılan çalışmalar.....	47
6.1.2. Dinamik yöntemle yapılan çalışmalar.....	51
6.2. FTIR ile Yapılan Çalışmalar.....	54
6.2.1. Saf borik asidin FTIR sonuçları.....	54
6.2.2. Teknik borik asidin FTIR sonuçları.....	59
6.3. X-Işını Kırınımı ile Yapılan Deneysel Çalışmalar.....	63

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BNCT	: Boron neutron capture therapy
MSDS	: Material safety data sheets (malzeme güvenlik sertifikaları)
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TGA	: Termogravimetrik
TA	: Termal analiz
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetrisi
ΔT	: Sıcaklık farkı
FTIR	: Fourier transform infrared
EGA	: Evolved gas analysis

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Borik asidin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.2.	Tinkalden H ₂ SO ₄ ile borik asit üretiminde ikinci akım şeması.....	23
Şekil 2.3.	3-kloro-2-hidroksi-5-izo oktil benzen metanol.....	27
Şekil 3.1.	Sıcaklık değişimine bağlı olarak termal bozunma grafiği.....	38
Şekil 6.1.	Saf borik asidin sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık azalması.....	48
Şekil 6.2.	Teknik borik asidin sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık azalması	50
Şekil 6.3.	Saf borik asidin diferansiyel termal analizi.....	52
Şekil 6.4.	Teknik borik asidin diferansiyel termal analizi.....	52
Şekil 6.5.	Saf borik asidin 50 °C de 3 saatlik FTIR grafiği.....	55
Şekil 6.6.	Saf borik asidin 100 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	55
Şekil 6.7.	Saf borik asidin 150 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	55
Şekil 6.8.	Saf borik asidin 200 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	56
Şekil 6.9.	Saf borik asidin 250 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	56
Şekil 6.10.	Saf borik asidin 300 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	56
Şekil 6.11.	Saf borik asidin 350 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	57
Şekil 6.12.	Saf borik asidin 400 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	57
Şekil 6.13.	Saf borik asidin 450 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	57
Şekil 6.14.	Saf borik asidin 500 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	58
Şekil 6.15.	Teknik borik asidin 50 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	59
Şekil 6.16.	Teknik borik asidin 100 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	59
Şekil 6.17.	Teknik borik asidin 150 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	60
Şekil 6.18.	Teknik borik asidin 200 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	60
Şekil 6.19.	Teknik borik asidin 250 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	60
Şekil 6.20.	Teknik borik asidin 300 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	61
Şekil 6.21.	Teknik borik asidin 350 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	61
Şekil 6.22.	Teknik borik asidin 400 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği.....	61

Şekil 6.23.	Teknik borik asidin 450 °C’de 3 saatlik FTIR grafiği.....	62
Şekil 6.24.	Teknik borik asidin 500 °C’de 3 saatlik FTIR grafiği.....	62
Şekil 6.25.	Saf borik asidin X-Ray kırınım çalışmaları grafiği.....	64
Şekil 6.26.	Teknik borik asidin X-Ray kırınım çalışmaları grafiği.....	64

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Ticari önemi olan bor mineralleri.....	2
Tablo 2.1.	Borik asidin değişik sıcaklıklardaki çözünürlüğü.....	7
Tablo 2.2.	Borik asidin termodinamik özellikleri	8
Tablo 2.3.	Borik asit çözeltilerinin 20 °C deki pH değerleri	10
Tablo 2.4.	Borik asidin kimyasal özellikleri.....	11
Tablo 2.5.	Borik asidin granülometrik özellikleri.....	12
Tablo 5.1.	Deneylerde kullanılan borik asidin özellikleri	43
Tablo 6.1.	Saf borik asidin sıcaklığa bağlı % ağırlık azalması	47
Tablo 6.2.	Teknik borik asidin sıcaklığa bağlı % ağırlık azalması	50
Tablo 6.3.	Sıcaklığa bağlı olarak saf ve teknik borik asidin % ağırlık kayıpları.....	53

ÖZET

Anahtar kelimeler : Bor, borik asit, termal analiz, dehidratasyon

Bor, canlıların gelişmesini düzenleyen önemli bir element olup günlük yaşamda ve sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeryüzünün oluşumundan itibaren doğada bulunan bor mineralleri medeniyetlerin başlangıcından beri birçok şekilde kullanılmıştır. Günümüzde pek az modern endüstri bor türevlerini kullanmadan çalışmaktadır. Borun bitki ve genelde tüm yaşamdaki rolü göz önüne alındığında dünyamızın borsuz yapamayacağı rahatlıkla söylenebilir.

Bor cevherleri ve bundan hazırlanan türev kimyasalları çimento sektöründen cam üretimine, ahşap korumadan nükleer uygulamalara ve metalurji endüstrisine kadar çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Ayrıca, sağlık sektöründe BNCT kanser tedavisinde ve özellikle temizlik malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda yakıt pillerinde bor türevleri önemli yer tutmaktadır.

Belirtilen bu alanların dışında çok daha çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Katma değeri yüksek bor türevine geçişte temel ham madde olarak genellikle borik asit kullanılmaktadır. Birçok sanayi dallarında doğrudan da kullanılan borik asit çeşitli bor cevherlerinin farklı mineral asitlerle reaksiyonu sonucu elde edilmektedir.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemiz için ileri derecedeki bor türevlerinin hazırlanması ve bunların kullanıma sunulması stratejik ve ekonomik bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada; analitik kalite (merck) borik asit ve piyasadan temin edilen düşük sülfatlı teknik borik asidin (teknik-kristal) dehidratasyonu mukayeseli olarak incelenmiştir.

BORIC ACID DEHYDRATION

SUMMARY

Key Words: Bor, boric acid, thermal analysis, dehydration

Boron is an important element in regulating the development of living things and is widely used in daily life and industry. Boron minerals are found in nature from the earth formation is used in many ways since the beginning of civilization. Today, very few works of modern industrial use of boron derivatives. Given the role of boron in plant and whole life can easily be said that our world can not be without boron.

Boron ores and derivatives have a lot of application areas including cement and glass manufacturing metallurgy wood protection and nuclear protection. In addition, it is used in health sector specifically in treatment of BNCT cancer and production of cleaning materials. Other than those mentioned areas, the use of boron in different areas increases day by day.

Approximately % 10 percent of produced boron mineral is consumed as mineral and remaining part of it is used to produce boron products. Boric acid used directly in many industrial area can be obtained by the reaction between boron minerals and some mineral acids. Boric acid is used in many industrial fields directly by the reaction of various boron ores are obtained in different mineral acids.

Preparation of boron derivatives and to make them available for use has a strategic and economical importance for our country which has the largest boron reserves in the world.

In this study, dehydration of analytical grade boric acid and boric acid containing low level sulfate purchased in market were investigated and results were compared.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bor, bitkilerin gelişmesinde temel önem taşıyan ve sanayide yaygın olarak kullanılan bir ametaldir. Saf bir bor kristali, parlak siyah renkte olup yüksek sıcaklıklarda yalıtkan duruma gelen bir yarı iletkenidir. Karborundum (silisyum karbür) gibi bazı aşındırıcıları çizecek sertlikte (9,3 mohs) olmasına karşılık, kırılma katsayısı nedeniyle kesici alet yapımına elverişli değildir. Elementel bor, ilk kez 1808'de Gay Lussac Thennard tarafından bor trioksitin potasyum ile birlikte bir demir tüp içinde indirgenmesi ve Sir Humphry Davy tarafından da borik asidin elektrolizi ile elde edilmiştir. Güç elde edilen saf bor kristalleri daha sonraları, bor tribromür (BBr_3) ya da bor triklorürün (BCl_3) elektrikle ısıtılmış bir tantal filaman üzerinde hidrojen gazı ile indirgenmesi ile elde edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen saf ve amorf haldeki kahverengimsi siyah bir toz halindeki bor, yüz yılı aşkın bir süre borun bilinen tek biçimi olarak kaldı [1].

Elementel boru saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 saflıktaki bir bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir [2].

Ağırlıkça yer kabuğunun yüzde 0,001'ini oluşturan bor, doğada boraks (tinkal), kernit, tinkalkonit, kolemanit, uleksit ve pandemit gibi bileşikler halinde bulunur. En önemli bor cevherleri olan bu minerallerden boraks, kernit ve tinkalkonit (hidratlı sodyum boratlar) özellikle Türkiye'de ve ABD'nin California bölgesinde zengin yataklar oluşturur. Kolemanit gene Türkiye'de, sassolit (doğal borik asit) ise özellikle İtalya'da yoğunlaşmıştır [1].

Doğada 200'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen bunlardan ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Bor çok yaygın olmasına rağmen yeryüzünde ancak

birkaç yerde yoğunlaşmış halde bor yatakları vardır ve bunların görünür rezervinin yaklaşık % 66'sı, toplam rezervin ise % 60'ı Türkiye'de bulunmaktadır [3]. Bigadiç, Emet, Kırka ve Balıkesir borat rezervlerinin dünyanın en büyük rezervleri olduğu tahmin edilmektedir [4]. Ticari açıdan önemli olan bor minarelerinin B_2O_3 içerikleri ve fazlaca bulunduğu yerler Tablo 1.1 de belirtilmiştir.

Tablo 1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,0	Kırka, ABD, Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, ABD
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4	B.D.T.
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Emet

Türkiye'de zengin yataklar oluşturan iki temel bor cevheri, borun sodyum tuzu olan boraks (tinkal) ile kalsiyum tuzu olan kolemanittir. Dünyanın en büyük boraks yatağı Eskişehir'in Seyitgazi ilçesindedir ve Kırka tesislerinde cevherin zenginleştirilmesi yoluyla üretilen boraks konsantresi Bandırma'daki Etibank Boraks ve Asit Fabrikaları'nda hammadde olarak kullanılmakta, ayrıca cevher ya da konsantre halinde boraks olarak ihraç edilmektedir. Dünyanın en büyük kolemanit yatakları da yine Türkiye'de bulunmaktadır. Bunlardan, Kütahya'nın Emet ilçesinde bulunan yatağın görünür rezervi 27 475 355 tondur. Üretilen kolemanitin büyük bölümü ihraç edilmektedir. Ayrıca Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde de zengin bor yatakları bulunmaktadır [1].

Yeryüzünün oluşumundan itibaren doğada bulunan bor mineralleri medeniyetlerin başlangıcından beri birçok şekilde kullanılmıştır. Günümüzde pek az modern

endüstri bor türevlerini kullanmadan çalışmaktadır. Borun bitki ve genelde tüm yaşamdaki rolü göz önüne alındığında dünyamızın borsuz yapamayacağı rahatlıkla söylenebilir [3].

Bor madeninin önemli kullanım alanları bulunmaktadır. İnşaat ve çimento sektöründe mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak kullanılır. Cam elyaf ve borcam sektöründe hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı artırması nedeniyle kullanılmaktadır. Ahşap koruma, bakteri ve çürümeye karşı koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler olan borik asit ve boratlar, selülozik maddelere ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Nükleer uygulamalarda atom reaktörlerinde bor bileşikleri kullanılır. Metalürji sanayinde boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Otomobil hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sağlık sektöründe BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Bazı bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak kullanılmaktadır. Atık temizleme işleminde, sodyum borohidrat atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Borlu katı yakıtlar/hücre yakıtları (Fuel Cells) son günlerde sodyum borohidritin'in kullanıldığı, sodyum borohidrattan enerji üreten hücre yakıtıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Enerji üretimi ve ısı depolama alanında bor, demir ve nadir toprak elementlerin kombinasyonu % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Askeri zırhlı teçhizatı zırh ve roket yakıtı olarak bor bileşikleri kullanılmaktadır. Ayrıca deterjan sanayisinde, kozmetik sektöründe, tarımda gübre olarak kullanımda (mikro besleyici olarak), seramik sektörü, silah ve uzay fırlatma sistemlerinde, ulaştırma sektöründe ve yakıt uygulamalarında bor oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir [5].

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [6].

Gelecekte ise; bor sürtünmesiz aşınmasız yüzeylerin hazırlanmasında büyük bir önem kazanacaktır. Örneğin, borik asit ve bor karbür sürtünme ve aşınmaya dayanıklı malzemelerde tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, havacılık, uzay sanayi, otomasyon ve hareketli aksamalarda kullanımı büyük avantaj sağlamaktadır. İnşaat sektöründe ise; özellikle depreme dayanıklı, mukavemeti yüksek ve ısıya dayanıklı binaların yapılmasında bor ürünlerinin katkısı çok yüksektir. Isı ve ses izolasyonu açısından da çok önemli bir kullanıma sahiptir. Enerji sektöründe ise; borların kullanılma oranında artış beklenen stratejik sektörlerden birisi de enerji sektörüdür. Özellikle, hücre yakıtları, enerji depolama ve yakıt olarak borların kullanılma ihtimali çok yüksek olasılık içermektedir [5].

En önemli bor türevlerinden biri olan borik asit (H_3BO_3), ileri derecedeki pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir [7]. Borik asit, aynı zamanda borasis asit, ortoborik asit ya da asidyum boryum olarak da bilinen genellikle antiseptik, böcek ilacı ve koku gidericilerde kullanılan beyaz renkli kristal, suda çözünen bir inorganik asittir. İlk olarak Wilhelm Homberg tarafından bulunmuştur [8]. Borik asit bazı maden sularında, sıcak su kaynaklarında ve yanardağlardan ya da volkanik kayaçların çatlaklarından püsküren su buharlarında bulunmaktadır [1].

Çeşitli sanayi dallarında çok kullanılan bor bileşiklerinden biri olan borik asit derişik bir boraks çözeltilisini sülfürik asitle işleyerek elde edilir. Borik asit, daha çok yanıklarda ve yüzeysel yaralarda kullanılan hafif antiseptiklerden ve göz damlalarının temel bileşenlerinden biridir. Ayrıca, dokumalarda yanmayı önleyici madde, elektroliz yoluyla kaplama banyolarında ya da derilerin sepilenmesinde çözelti bileşeni ve birçok organik kimyasal tepkimede katalizör olarak kullanılır [1]. En önemli tüketim alanı cam ve seramik endüstrisi olup bor türevlerinin hazırlanması, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil ve metal endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, ilaç sanayi, meyvecilik, konservecilik, böcek öldürücülerde, ağaçların emprenye edilmesinde kullanılmaktadır [7]. Diğer taraftan, dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemiz için ileri derecedeki bor türevlerinin hazırlanması ve bunların kullanıma sunulması stratejik ve ekonomik bir öneme sahiptir [9].

Borik asit hidrokarbonların hava oksidasyonunu katalizler ve hidroksil guruplarının ketonlara ve karboksilik asitlere ileri derecede oksidasyonunu önleyen esterleri yaparak alkollerin eldesini artırır. Borik asidin bakteriyostatik fungusidak (bakteriyel) özellikleri kereste, lastik, lâteks emülsiyonları, deri ve nişasta ürünleri gibi doğal ürünlere koruyuculuk verir. Borik asit yalnız başına veya sodyum boratlı karışımları halinde selülozik maddelerin patlamasını azaltma etkisi göstermektedir. Bu konudaki uygulamalar ağaç ürünlerinin tasfiyesinde, selüloz yalıtkanlığında yaygındır [10].

Bu çalışmada, borik asidin farklı sıcaklıklarda dehidratasyonu gerçekleştirilerek meydana gelen ara ürünlerin yapıları aydınlatılacak ve faz geçiş sıcaklıkları ayrıntılı olarak incelenecektir.

BÖLÜM 2. BORİK ASİT VE KULLANIM ALANLARI

2.1. Borik Asit ve Özellikleri

Doğal borik asit kaynaklarından elde edilen veya kimyasal olarak sentezlenen borik asit (H_3BO_3), triklinik sisteminde kristallenmekte olup, sertliği 1,0 mohs ve özgül ağırlığı $1,48 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir [2]. Borik asitte, oksijenler bir eşkenar üçgenin köşelerinde bor atomu ise üçgenin köşesinde bulunur. Bu eşkenar üçgenler katı halde hidrojen köprüleriyle birbirine sıkıca bağlıdır. Borik asit $171 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen beyaz bir katıdır. Yoğunluğu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $1,834 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $169 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $300 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak verilmiştir [11]. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle, sanayide üretim yaparken borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutmak yeterli olmaktadır [12]. Küçük öz biçimli, beyaz ve yağlı parlak görümlü kristaller şeklinde olan borik asit doğal olarak amonyum tuzları ve kükürtle birlikte volkan bacalarında ve sıcak su kaynakları civarında bulunur [2]. Örneğin, İtalya'da (Larderello) bulunan, $185 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $5,5 \text{ atm}$ basınçta fişkıran su buharı yaklaşık $0,35 \text{ g/L}$ borik asit içermektedir [6]. Borik asit doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin mineral asitlerden biri ile muamelesi sonucu üretilebilmektedir. Ancak bu sırada, kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır [8].

Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik ve cam yünü sanayiinde kullanılmakta olup, kullanım alanları çok çeşitlidir. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. Türkiye'de borik asit üretimi başlıca; Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmeleri tarafından yapılmaktadır [13].

Borik asit yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik aside (HBO_2) dönüşür. Meta borik asidin üç ayrı kristal modifikasyonu olup bunlar ve erime noktaları aşağıda verilmiştir [10].

Ortorombik metaborik asit : (HBO_2 -III, erime noktası: 176 °C)

Monoklinik metaborik asit : (HBO_2 -II, erime noktası: 200,9 °C)

Kübik metaborik asit : (HBO_2 -I, erime noktası: 236 °C)

Sıcaklık 150 °C'nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO_2 formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450 °C'de erir. Amorf susuz borik asit belli bir erime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C'de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C'de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H_3BO_3) tamamen ayrışması sonucunda bor trioksit (B_2O_3) oluşur. TGA analizinde 50-350 °C arasında elde edilen ağırlık kaybı % 43,72 olarak verilmiştir [10].

2.1.1. Borik asidin fiziksel özellikleri

Borik asit; molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B_2O_3 içeriği % 56,3, erime noktası 169 °C, özgül ağırlığı 1,44 g/cm³, oluşum ısısı -1089 kJ/mol ve çözünme ısısı +22,2 kJ/mol olan kristal yapıya sahip bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, Tablo 2.1'de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır [13].

Tablo 2.1. Borik asidin değişik sıcaklıklardaki çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	g H_3BO_3 /100 g H_2O
0	2,78
20	4,8
40	8,92
60	14,95
80	23,6
100	38,1

Çözeltilerinde bulunan KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ gibi tuzlar çözünürlüğünü artırmakta, mineral asitleri ve NaCl, LiCl gibi tuzlar ise çözünürlüğünü düşürmektedir. Borik asidin termodinamik özellikleri ise Tablo 2.2’de verilmiştir [10].

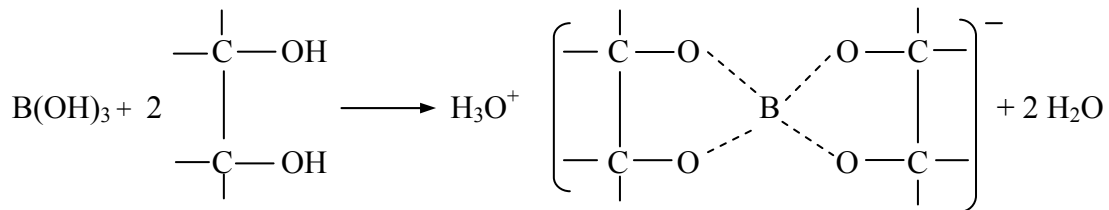
Tablo 2.2. Borik asidin termodinamik özellikleri

Sıcaklık (°C)	C _p (cal/K.mol)	S (cal/K.mol)	H, H _o (cal/mol)
17	0,48	0,176	2,141
50	4,418	2,4	81,737
100	8,585	6,927	420,15
150	11,42	10,95	921,17
200	14,04	14,61	1559,9
298,16	19,44	21,21	3200,7

2.1.2. Borik asidin kimyasal özellikleri

Borik asit; metaborat iyonunu, B(OH)₄⁻, yapmak için kuvvetli bazlarla ve borat esterlerini yapmak için de alkollerle kolayca reaksiyon verirken, florür iyonuyla tetrafloroborik asit oluşmakta ve hidroflorik asit ile de trifloroborik asit, H(F₃BOH), meydana getirerek reaksiyon vermektedir [14].

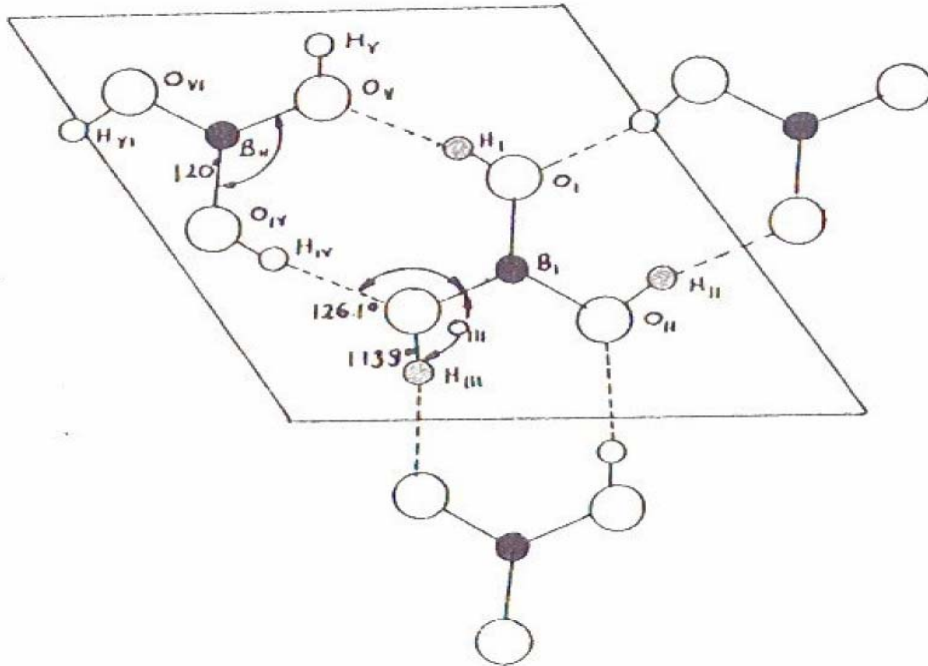
Zayıf bir asit olan borik asit bazı kimyasalların ilavesiyle kuvvetli bir asit olarak davranabilmektedir. Örneğin, borik asit çözeltisine gliserol, mannitol, glikoz ve invert şeker gibi organik polihidroksi bileşikler katıldığında, diol komplekslerini oluşturarak kuvvetli asit özelliği kazanır ve bir protonu kolayca verir [14]. Borik asidin bu özelliğinden yararlanılarak kantitatif bor tayini yapılmaktadır.



Borik asit her ne kadar bu kompleks oluşumunda monovalent bir asit olarak davranış gösteriyor ise de, esasında triprotik bir asit olup asit sabitleri şu şekilde verilmiştir [15].



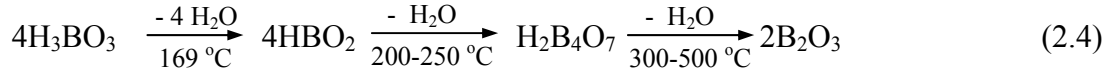
Ortoborik asidin kristal yapısı, hidrojen bağları ile bir arada tutulan triangular yapılar olarak açıklanmaktadır ki bu durum Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Tabakalar arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Bu nedenle kristaller kolaylıkla ince tabakalar halinde ayrılabilirler [15].



Şekil 2.1. Borik asidin molekül yapısı

Su buharı ile sürüklenilme özelliğine sahip borik asit çözeltisine boraks eklendiği zaman poliboratlarda oluşmaktadır [16]. Borik asit ısıtıldığında, kademeli olarak

suyunu kaybederek, önce metaborik asit (HBO_2), sonra piroborik asit ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve sonunda da bor trioksit (B_2O_3) haline dönüşür [16].



Borik asidin 20 °C sıcaklıkta hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerinin pH değerleri aşağıda Tablo 2.3’de verilmiştir [16].

Tablo 2.3. Borik asit çözeltilerinin 20 °C deki pH değerleri

% Ağırlık	0,1	0,5	1,0	4,0
pH	0,1	5,6	5,1	3,9

2.2. Borik Asidin Sınıflandırılması ve Kalite Kontrolü

Borik asidin sınıflandırılması ve kalite kontrolü Reach Sistemi ve Avrupa Birliği Komisyonun çalışmalarının katkısıyla belirlenmiştir. Sınıflandırma ve etiketleme bazı özellikleri gerektirmektedir. Ürün paketlerinin etiketlenmesi, Material Safety Data Sheets (Malzeme Güvenlik Sertifikaları) (MSDS)’ lerin revize edilmesi, sınıflandırmayla bağlantılı diğer AB mevzuatı konunun şartlarını ortaya koymaktadır [17].

2.2.1. Sınıflandırılması

REACH Sistemi, GHS Sistemine Uyum-Yeni CLP Sistemi, Avrupa Birliği (AB) Komisyonu sodyum boratlar, borik asit ve bor trioksidin 67/548/EEC1 sayılı AB Direktifi kapsamında “üremeye toksik etkili maddeler” Kategori 2, R60-61 olarak sınıflandırılması kararını onaylamış olup bu karar 15 Eylül 2008 tarihli AB Resmi Gazetesinde yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Sodyum boratlar, borik asit ve bor oksitin, üremeye toksik etkili maddeler, Kategori 2 sınıfında yer alması; bu ürünlerin insanlarda üremeyi azaltabileceği veya gelişimsel bozukluklara yol açabileceği manasına gelmektedir [17].

Tehlikeli maddelerin sınıflandırılması, etiketlenmesi ve paketlenmesi hakkındaki AB Komisyonu direktifine göre ürün paketlerinin etiketlenmesi ve sınıflandırma işlemlerinde yapılması gerekenler hakkında aşağıda bilgi verilmiştir [17].

Üremeye toksik etkili-Kategori 2 sınıfında yer alan maddeler söz konusu direktife göre özel paketlenme ve etiketlenme şartlarına tabidirler. Dolayısıyla sodyum boratlar, borik asit ve bor oksit için ürün paketleri üstünde yer alması gereken etiketlenme bilgileri şöyle olmalıdır.

R60: (Verimliliği zayıflatılabilir/bozabilir) May impair fertility

R61: (Doğmamış çocukta hasara sebep olabilir) May cause harm to the unborn child

S53: (Maruziyetten kaçınınız-Kullanmadan önce talimatlara bakınız) Avoid exposure-Obtain special instruction before use

S45: (Kaza durumunda veya kendinizi iyi hissetmediğinizde, doktora, başvurunuz-mümkünse etiketi gösteriniz). In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label whenever possible).

Değişik kalitedeki borik asitlerde içerik bakımından standart olarak istenilen kimyasal özellikler aşağıda Tablo 2.4'de verilen değerlere uygun olmalıdır [18].

Tablo 2.4. Borik asidin kimyasal özellikleri

Özellikler	Borik asit		
	Teknik	Saf	Analitik saflıkta
H ₃ BO ₃ miktarı, % Min	99	99,5	99,9
Rutubet miktarı, % Max	0,5	0,5	0,5
Demir miktarı, (Fe olarak) % Max	0,01	0,001	0,0005
Ağır metaller, (Pb olarak) % Max	-	0,015	0,0002
Klorür miktarı, (Cl olarak)	0,1	0,001	0,0002
Sülfat miktarı, (SO ₄ ⁻²)	0,1	0,045	0,0002
Arsenik, (As ₂ O ₃ olarak) % Max	-	0,0003	0,00005
Suda çözünmeyen madde, % Max	-	0,001	0,001

2.2.2. Kalite kontrolü

Kalite, bir ürün veya hizmetin belirlenen ve olabilecek ihtiyaçları karşılama kabiliyetine dayanan özelliklerin toplamıdır. Bir ülkenin kalkınmışlık düzeyinin en inandırıcı kanıtı, kuşkusuz ürettiği mal ve hizmetin kalitesidir. Kalite; bir önlemdir ve sorunlar ortaya çıkmadan önce çözümlerini oluşturur. Ürün ve hizmetlerin yapısına tasarım yoluyla üstünlük ve kusursuzluk arayışını katar. Kalite müşterinin tatminidir. Ürün ve hizmetlerin ne kadar iyi olduğu konusunda son kararın verdiği memnunluktur. Kalite verimliliklidir. İşlerini yapabilmek için gerekli eğitimden geçen, ihtiyaç duyduğu araç-gereç ve talimatlarla desteklenen personelden elde edilir. Kalite esnekliktir. Talepleri karşılamak için değişmeyi göze almak ve bu konuda istekli olmaktır. Eti Bor A.Ş. Emet Bor İşletmesi ilk olarak 19.06.1995 yılında üç yıl süre için TS-EN-ISO 9002 Kalite Güvencesi sistem belgesi almış 22.07.1998 yılında bu belge yenilenmiştir. İşletme çalışmaları bu belge çerçevesinde yürütülmektedir [19].

Kalite; etkili olmaktır. İşleri çabuk ve doğru olarak yapmaktır. Kalite; optimizasyondur. Bir programa uymak, işleri zamanında yapmaktır. Bir süreçtir. Süregelen gelişmeyi kapsar. Bir yatırımdır. Uzun dönemli bir işi ilk defada doğru olarak yapmak, hatayı sonradan düzeltmekten daha ucuzdur. Kusursuzluk anlayışına bir örnektir [20].

Kristal halde olan borik asidin granülometrik özellikleri Tablo 2.5'de belirtilen değerlere uygun olmalıdır [6]. Borik asidin duyuşal muayenesinde, beyaz renkte, kokusuz, katı bir madde olduğu saptanmıştır [21].

Tablo 2.5 Borik asidin granülometrik özellikleri

Elek göz açıklığı (mm)	Elek üstünde kalan (%)
1	0 - 5
0,5	7 - 33
0,25	60 - 85
0,12	85 - 97
0,06	97 - 99

2.3. Borik Asidin Kullanım Alanları

Borik asidin endüstrinin birçok alanında kullanımı sözkonusudur. Borik asit; cam, porselen, seramik, eşya sanayinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Yanmaz, daha yerinde deyimiyle, geç alevlenir eşya (itfaiye giysileri, elektrik kabloları, fren balataları, atom reaktörleri vb sistemlerde soğutucu ya da ısınmayı geciktirici, yüksek enerjili yağ) yapımında kullanılmaktadır. Cam yünü (ve onun kullanıldığı yüzlerce alan), tekstil kimyasalları, deri giysileri, fotoğraf kimyasalları, mobilya ve benzeri ahşap eşyayı koruyan sıvılar, yapay gübre katkı maddesi, kağıt sanayii ürünleri, yapıştırıcılar, böcek öldürücüler, krem, pudra ve deodoran (koku giderici) gibi kozmetikler, diş macunu, merhem, deri ve göz hastalıkları antiseptikleri gibi ilaçlar, sabun, çamaşır ve bulaşık tozları gibi sektörlerde de geniş kullanım alanına sahiptir [22]. Borik asidin önemli bazı kullanım alanları hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmiştir.

2.3.1. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere ve ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat ve amonyum fluoborat gelmektedir [23].

2.3.2. Metalurji sanayi

Bor bileşikleri, elektrolitik kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit doğrudan nikel kaplama banyolarında; fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Çeliğin sertliğinin artırılmasında ise ferrobor kullanılır [24].

2.3.3. Cam sanayi

Isıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özelliklerin istenildiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender olarak kullanılır [24].

2.3.4. Seramik sanayi

Yer karoları gibi seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalar emaye fritten yapılır. Bu emayelerin akışkanlıklarını arttırıp, yoğunluklarını ve doymunlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılır [24].

2.3.5. Tarım sektörü

Bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayiinde, borik asit ve boraksın birleşiminden elde edilen oktaborat yapımında veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı hazırlanmasında kullanılır [24].

2.3.6. Tıbbi alan

Borik asit tıp alanında kullanılan bazı preparatların yapısına doğrudan katılmaktadır. Antiseptik kesimler için küçük yanıklar veya epidermal nemlendirme için hazırlanan çözeltilerle birlikte uygulandığında çok az oranda % 1 solüsyonu (1,5 olarak göz yıkama bir çorba kaşığı başına litre veya 15 cm³ L başına) steril su olarak antibakteriyel bileşik olarak hazırlanan borik asit karşımı akne tedavisinde kullanılmaktadır. Borik asit tedavi amacı ile maya ve mantar enfeksiyonları tedavisinde de kullanılmaktadır [25].

2.3.7. Böcek öldürücüler

Borik asit kayıtlı kontrol ilk olarak ABD kayıtlı insektisit için 1948 yılında hamamböceği, termitler, ateş karıncaları, pire, silverfish ve diğer birçok böcekler için kullanılmıştır [26]. Borik asit genellikle ev mutfaklarında hamamböceği ve

karıncaları kontrol için kullanmakta güvenli olduğu kabul edilir. Pratik olarak, karınca yemi (homemade) 1 çay kaşığı toz borik asit ve 2 su bardağı yaklaşık 500 mL su içine 10 çay kaşığı şeker çözülerek yapılabilir, bu karışım daha sonra karınca yollarının yakınında bırakılan pamuk topları içine absorbe edilerek kullanılır. Diğer bazı böcekleri yok etmek için de borik asit kullanılmaktadır [27].

2.3.8. Ahşap sanayi

Ahşap malzemelerin kullanım sürelerinin uzatılması amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin, borik asit ve borakstan elde edilen % 30 luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir [24]. Borik asit aynı zamanda ahşap içinde oluşmuş olan ıslak ve kuru çürüklüğü engeler. Örneğin, borat emdirilmiş ahşap çubuklar vasıtası ile ahşap içinde oluşmuş neme karşı önlem alınmış olur [28].

2.4. Borik Asit Üretim Yöntemleri

2.4.1. Bor cevherlerinden H₂SO₄ ve HCl ile üretimi

a) Sülfirik asit ile borik asit üretimi

Sertliği takriben 4 olan kolemanit önce çeneli kırıcılarda 35-40 mm'ye kadar kırılarak, ufalanır, daha sonra çekiçli değirmenlerde 10 mm'ye öğütülerek fırında kalsine edilir. Kalsinasyon esnasında sertliği en az 2-2,5 sertlik derecesine düşmektedir [29]. Borik asit, kolemanitin sülfat veya hidroklorik asit ile reaksiyonundan üretilmekte, ancak sülfat asidi ile üretim tercih edilmektedir.

Kalsine kolemanit reaktörlerde sülfirik asit ile aşağıda reaksiyon gereği muamele edilir [29]. Reaksiyon sonunda oluşan jips (CaSO₄.2H₂O) kristalleri çökerken, borik asit çözeltide kalır.



Üretimde en önemli nokta oluşan jipsin iyi bir süzme ile ayrılabilmesidir. Süzme kolaylığı için de uygun büyüklük ve şekilde jips elde edilmesi gerekmektedir. İyi bir süzme için kristal büyüklükleri aynı olması istenir. Kristallerin çeşitli büyüklükte olmaları, süzme sırasında, oluşan kekin geçirgenliğini azaltır ve süzme zorlaşır [30].

Kristal büyüklüğünü etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri büyüyen kristallerin sayısı olup, kristallenme sırasında oluşan nüve sayısına bağlıdır. Nüve sayısı ise aşırı doygunluğa bağlı olup, jipsin çözünürlüğünü etkileyen yabancı iyon konsantrasyonları ile etkilenmektedir. Büyük ve uniform kristal üretimini etkileyen diğer bir önemli faktörde ortamda aşırı kristallerin bulunmasıdır. Reaksiyon sonucu oluşan jips, ortamdaki aşırı kristaller üzerine birikip onları büyütür ve nüve oluşumunu azaltacak, hatta oluşabilecek nüveler çözülüp büyük kristallerin üzerinde birikerek onları daha da büyütecektir [31].

Çözeltideki sülfat konsantrasyonunun oluşan kristallerin şekil ve büyüklüğüne etkisi oldukça önemlidir. Bu etki muhtemelen önceki büyüme hızındaki değişiklikler nedeniyledir. Sülfat konsantrasyonu CaSO_4 in çözünürlüğünü ve dolayısıyla aşırı doygunluğunu etkilemektedir. Böylece reaksiyon çözeltisinde H_2SO_4 in çok az miktarda fazlalığı sağlanarak Ca^{++} iyonların aşırı doygunluğu önlenecektir. Yüksek derecede aşırı bir doygunluk kendiliğinden ani nükleasyona neden olabilmekte ve dolayısıyla çok küçük, yıkanması ve süzülmesi zor kristaller oluşabilmektedir [30].

Bu durumlar göz önüne alınarak modern fabrikalarda reaktanlar, reaksiyon ürünleri ile karışmakta ve sülfat konsantrasyonunun kontrolü ile ani artışını önlemek için bol ana çözelti ile süspansiyon geri dönüşü yapılmaktadır. Aynı zamanda reaktörlerde homojen dağılımın sağlanması için iyi bir karıştırma yapılmaktadır [30].

Reaksiyon sonunda oluşan jips değişik filtrelerden süzülerek bu filtrelerin süzme verimlilikleri mukayese edilmiştir. Nuçe, filter-pres, silindir vakum filtre ve band filtre kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda band filtrelerin süzme verimi diğer tiplere oranla daha yüksek bulunmuştur [32]. Filtre sistemde ayrılan ve neredeyse kullanılan hammadde miktarına eşit olan jipse ekonomik bir kullanım yeri bulunamamıştır [33]. Çok az miktarda çimento katkı maddesi olarak

kullanılabilmektedir. Hindistan'daki bir uygulamada da tarımda kalsiyum ve bor açısından fakir olan toprağa serpilerek verimlilik sağlanabilmektedir. Bulgaristan'da ise prefabrik evlerin yapı malzemesine katılmaktadır [30].

Kolemanitten borik asit üretimindeki ilk uygulamalarda ve Türkiye'de, kolemanit sulu ortamda öğütülmekte ve sülfirik asitle çözeltide aşırı H_2SO_4 olacak şekilde ve yüksek sıcaklıkta (100 °C) reaksiyon yapılmakta, litrede 1-2 g aşırı H_2SO_4 kaldığı gözlemlendikten sonra süzülmemektedir. Sulu öğütme için sistemde devreden ana çözelti kullanılmakta ve öğütme çubuklu veya bilyalı değirmenlerde yapılmaktadır [34].

Silolardan alınan kolemanit önce elenmekte ve elek üstü bir kırıcıda kırıldıktan sonra elek altı ile birlikte öğütücüye beslenmektedir. Ana çözelti ile sulu öğütme yapılmakta ve çıkan öğütülmüş kolemanit süspansiyonu bir sınıflandırıcıdan geçirilerek iri taneler sedimentasyonla ayrılmaktadır. İri taneler yeniden öğütücüye geri verilir. Süspansiyon halindeki kolemanit ise reaktöre beslenir. Reaktörde kolemanit süspansiyonu, ana çözelti ve H_2SO_4 karıştırılmakta ve açık buhar verilerek sıcakta reaksiyon yapılmaktadır. Tek bir tanktan ibaret olan reaktörden, reaksiyon karışımı bir taşkan ile çekilerek karıştırıcılı ve ısıtıcılı bir depoya verilmektedir. Karışım sıra ile vakum filtresinden ve basınçlı filtreden geçirilerek berrak çözelti elde edilmektedir. Ayrılan jips döküntülü alanına atılmaktadır [34].

Sıcak berrak çözelti, adyabatik soğutmalı vakum kristalizöründe 70 °C'den 40 °C'ye soğutularak iri H_3BO_3 kristalleri elde edilmektedir [34]. Kristalizördeki aşırı doyum kontrolü, sıcak besleme çözeltisine ana çözelti katılması ile sağlanmaktadır. Kristalizörden alınan lapa, önce santrifüj hunisine alınmakta ve dekantasyon yolu ile lapadaki katı madde konsantrasyonu artırılmaktadır. Bu işlem santrifüjün yükünün azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Santrifüj iri delikli bir filtre olup iri kristaller önce bir süzme tabakası (prekot) oluşturmakta ve çözelti bu tabakadan süzülmemektedir. Santrifüjden çıkan kristaller döner tepsili kurutucuda (örneğin Wysmont tipi) kurutulmaktadır. Kurutucudan kaçan tozlar bir siklondan geçirilip iri partiküller geri kazanılmakta, siklon çıkış havası ise ana çözelti püskürtülen bir kolonda yıkanarak içindeki ince H_3BO_3 tutulmaktadır [35].

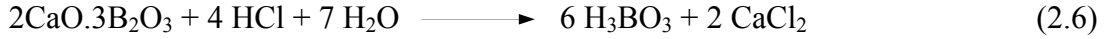
Taşkan suları, filtrat ve yıkama suları bir depoda toplanmakta ve buradan öğütücü, yıkama kolonu ve reaktöre yeniden beslenmektedir [35].

Fransa'da uygulanan bir yöntemde ise kolemanit kuru olarak öğütülmekte, 65 meş altı taneler ana çözelti ile seyreltilmiş H_2SO_4 ile birlikte açık buharla $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona sokulmaktadır. Kullanılan reaktör, taşkan ile birbirine bağlı 3 tane karıştırıcılı tanktan oluşmaktadır. Reaksiyon sonrası karışıma bir miktar H_2O_2 eklenerek, hümik asit cinsi organikler oksitlenmekte ve paslanmaz çeliği aşındırması önlenmektedir. Almanya'da ise H_2O_2 yerine $KMnO_4$ ve $CaCO_3$ katılarak pH değeri 4-5 yapılmakta ve demir çöktürülmektedir. Bundan sonra karışım önce vakumlu filtreden süzülürken daha sonra aktif karbonlu basınçlı filtreden ve kation değiştirici reçineden geçirilerek kabuk yapıcı renk verici elemanlardan (Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++}) ayrılmaktadır. Temizlenen çözelti seri halde adyabatik soğutmalı vakumlu kristalizörlerde kristallendirilmektedir. Birinci kristalizörlerde sıcaklık $65\text{ }^\circ\text{C}$, ikincide $47\text{ }^\circ\text{C}$, üçüncüde ise $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Kristalizörlerde vakum nedeni ile kaynama olup H_3BO_3 köpüğü oluşacağından köpük giderici maddeler de eklenebilmektedir [30].

Bu yöntemlerin yanında, kolemanitin karbondioksit, bor minerallerinin kükürt dioksid, nitrik ve fosforik asit ile reaksiyonlarında da borik asit eldesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaların birinde de boraks dekahidrat metanol ile destillenmiş, elde edilen metil borat-metanol azeotropu su içinden geçirilerek hidroliz edildiğinde % 37,99 verimle borik asit elde edilmiştir. Boraksın metanol ile destilasyonundan borik asit eldesinde çeşitli faktörlerin verim üzerindeki etkileri araştırılmıştır [36].

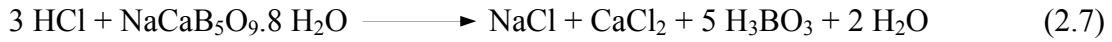
b) Hidroklorik asit ile borik asit üretimi

Kolemanit camsı veya donuk parıltılı görünüşte ve genellikle beyaz renkli olmalıdır. Kolemanitin kimyasal bileşimi kütlece en az % 40 B_2O_3 ve en çok % 29 CaO değerlerine uygun olması gerekmektedir [37]. Kolemanite HCl eklendiğinde aşağıdaki denkleme göre borik asit oluşmaktadır.



Hidroklorik asit ve sülfürik asit ile yapılan üretim mukayese edildiğinde, 1 mol H_3BO_3 başına sarf edilen klorür asidi mol sayısının sülfat asidinin mol sayısının iki katı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, sülfat asidinin klorür asidine nazaran daha ucuz olduğu da göz önüne alınırsa, sülfat asidinden hareketle, üretimin daha ekonomik olacağı ortaya çıkmaktadır. Nitekim gerek Avrupa’da ve gerekirse Türkiye’de borik asit üretimi daima sülfat asidi kullanarak gerçekleştirilmiştir [29].

Bor minerallerinden borik asit üretimi, ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında başlamıştır. Kullanılan asit ise hidroklorik asit olmuştur [38]. Üleksit minerali ile HCl arasındaki reaksiyon oldukça kolay gerçekleşmekte ve Üleksit ve HCl arasındaki reaksiyon aşağıdaki denkleme göre yürütülmektedir.



Ayrıca dışardan verilecek bir enerjiye gereksinme duymamaktadır. Üleksit mineralinin tane büyüklüğü, reaksiyon soğukta yapıldığından önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden mineralin en fazla (-65 mesh) 0,2 mm büyüklüğünde olması öngörülmekte ve bu durumda reaksiyonun tamamlanması çok kolay olmaktadır [39].

Üleksit mineralinden HCl ile borik asit üretimi; Lunge tarafından tavsiye edilen yöntem gereğince yapılmıştır. Bu yöntemde üleksit kırılıp öğütüldükten sonra dört katı su ile karıştırılıp buharla 80 °C’a ısıtılmakta ve içerisine hidroklorik asit yavaş yavaş akıtılmaktadır. Reaksiyon kazanı ve karıştırıcı tahtadan yapılmıştır. Sıcakta, çözünmeyen minerallerden süzülerek ayrılan çözeltinin tahta kazanlarda soğutulması ile borik asit kristallenmekte ve süzülüp soğuk su ile yıkanmaktadır. Borik asit randımanının % 80’in üzerinde olduğu bildirilmektedir. Atılan kalsiyum klorürlü çözeltide % 3 kadar borik asit kalmakta olduğundan, bu ana sular gerektiğinde sıcak çözeltinin yoğunluğunu düşürmek için kullanılmakta veya buharlaştırma sonunda tekrar soğutulmuş bir miktar daha borik asit elde edilmektedir. Arjantin’de üleksit mineralinden borik asit üretilmesi için Alman (Carl Eckelt) firması hidroklorik asidin

kullanılmasını öngörmüştür. Fakat Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra sülfürik asitin fiyatının hidroklorik asidin yarısına düşmüş olması nedeniyle sülfürik asit tercih edilmiştir. Böylece sarfolan asit de yarı yarıya azaldığından, maliyetteki değeri dörtte bir oranına inmektedir [38].

Hidroklorik asit yan ürün olarak elde edildiği zaman ise, işlem kolaylıkları nedeniyle tercih edilmesi gerekmektedir. Zira sülfürik asit reaksiyonunda meydana gelen bol miktardaki jipsin sıcakta süzülmesi hem işlemlerde dar boğaz teşkil etmekte, hem de randımana ve maliyete önemli etkide bulunmaktadır [38].

Elde edilen borik asit kristalleri santrifüj filtrede ayrılarak kurutulmaktadır. Reaksiyon sonunda meydana gelen karışımın süzülmesi ile elde edilen çözeltide NaCl ve CaCl₂ yanında bir miktar borik asit (% 3,8 oranında) bulunmaktadır. Bu borik asit kaybını önlemek için, çözeltiliye pH 10'un üstüne çıkıncaya kadar sönmüş kireç ilave edildiği zaman Ca(BO₂)₂.6H₂O formülünde çöken bir kalsiyum metaborat heksahidrat elde edilebilmektedir [38].

2.4.2. Tinkalden borik asit eldesi

İlk bakışta basit bir proses olarak gözüken, tinkalden borik asit ve sodyum sülfat üretimi, safsızlıklardan kurtulabilmek amacıyla uygulanan çeşitli akış şemalarına yol açması bakımından ilginç olmaktadır. Almanya'da "Chemische Fabrik Grünau'in" 1929 da aldığı bir patente göre, magnezyum önlenmektedir. Kullanılan hammadde de ise % 4 kadar magnezyum bileşikleri bulunabilmektedir. Ham kernit (% 29-38 B₂O₃) bilyalı değirmende öğütülüp sıcak su ile karıştırma kazanına verilmekte ve buhar verilerek ısıtılmaktadır. 600 Be'lik sülfürik asit ile (beher ton borik asit için 626 kg asit) asitlendirilip, sonra asit fazlası torbalanmış kalker veya kernit tozu ile nötralleştirilir. Demir iyonları da kireç kaymağı ile çöktürülür [12].

a) Sülfürik asit ile borik asit üretimi

Tinkalden borik asit üretimi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre yapılmaktadır.



Tinkalden H_2SO_4 kullanımı ile borik asit üretilirse, borik asit yanında yan ürün olarak Na_2SO_4 elde edileceği reaksiyondan görülmektedir. Bu yöntemde, sülfat çöktürme işleminde zorluk olduğu ve bunun ana sudan ve tinkal çözeltisinden gelen Fe^{3+} iyonlarının etkisi sonucu olduğu belirtilmiştir. Ferrik iyonlarının etkisini önlemek için sülfat reaktörüne bir miktar SO_2 veya Na_2SO_3 verilmesi yararlı olmaktadır. Fakat yürütülen bu çalışmada bir evaporasyon sistemi eksikliği vardır. Zira reaksiyon sonucu açıkta kalan su; ve yıkama suları ile devreden çözelti çoğalacaktır. Ayrıca ana çözeltinin sodyum sülfat ile doymuş olması tinkalin çözünmesini azaltacaktır [12]. Reaksiyon denkleminde 4 mol H_3BO_3 üretimi için 1 mol H_2SO_4 kullanılması gerekli olduğu görülmektedir. Kolemanit kullanımı ile karşılaştırıldığında tinkal kullanımı ile % 33 kadar H_2SO_4 tasarrufu sağlamaktadır [40].

Proses için önerilen bazı çalışmalarda, sodyum sülfatın borik asitten ayrılması için çözeltinin soğutularak sodyum sülfatın, sodyum sülfat dekahidrat halinde kristalendiği ve ana suyun devrenin başlangıcına gönderildiği akım şemaları ana sularla devreden sodyum sülfat miktarını çok azalttığı için daha ilginç görülmüştür [40].

Üretimin prosesinin başlangıç safhası; tinkalin ana sularla $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözeltiliye alınması, safsızlıkların çöktürülmesi için flokülün çözeltisi ilavesinin, floküle edilmiş safsızlıkların berrak çözeltiliden bir yoğunlaştırıcı ile ayrılmasını, safsızlıkların filtre edilmesini, süzöntü veya yıkama suyunu yoğunlaştırmadan gelen berrak çözelti ile birleştirilecek borik asit reaktörüne gönderilmesi işlemlerini kapsamaktadır [40]. Proseste kullanılacak tinkal konsantresi, safsızlık olarak dolomit ve montmorilloritik kil ihva etmektedir. Bu safsızlıklardan özellikle dolomit bozunmasının önlenmesi için nötral veya alkali ortamlarda çalışılmalı, safsızlıkların çözeltiliden uzaklaştırılmasına kadar ortam asit olmamalıdır. Aksi halde, ortamda magnezyum sülfatın oluşumu ile çözeltiler magnezyum iyonları ile kısa sürede doymuş hale gelebilir. Nötral ve alkali ortamda ise magnezyum boratların çözünürlüğü düşüktür. Nötral ortamda çalışıldığı vakit, ortamdaki demir iyonları da hidroksit halinde

çözeltide kalacak ve ürünlerde demir kirlenmesi önlenebilecektir. Nötral ortamda çalışmanın en avantajlı yönlerinden biri de, ortamdaki B_2O_3 çözünürlüğünün artmasıdır [40].

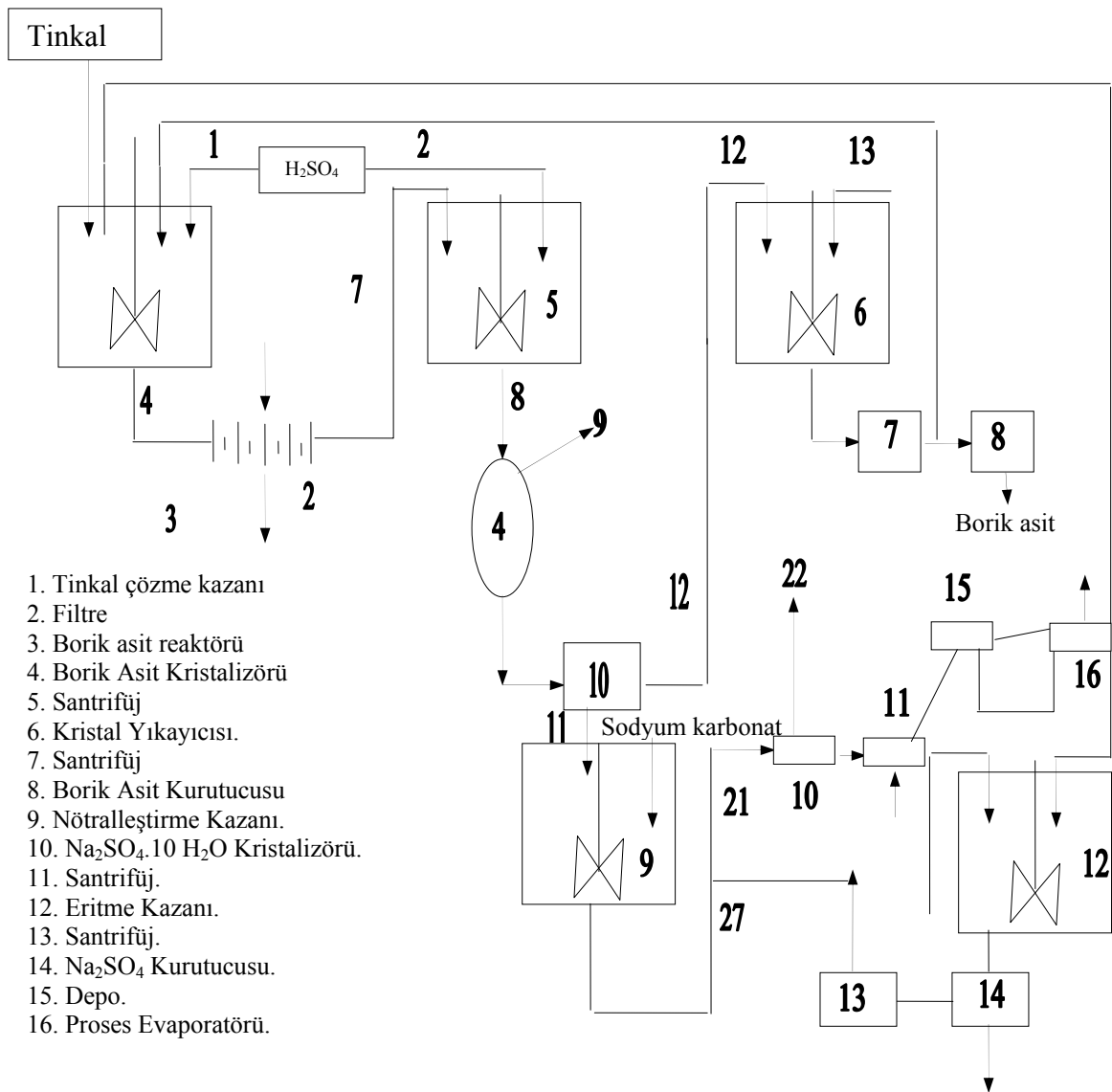
Ham borik asit üretim devresi, borik asit üretim reaktörü ve borik asit kristalizöründen oluşmaktadır. Ham borik asit reaktöründe, filtrasyondan gelen çözelti, H_2SO_4 ile pH 3-3,2 oluncaya kadar asitlenir. Bu sırada borik asit oluşur. Çözelti kristalizöre alınarak sodyum sülfatın çözünürlüğünün en yüksek düzeyde olduğu $35\text{ }^\circ\text{C}$ civarında kristallendirilir, ham borik asit kristalleri ve çözelti santrifüj ile ayrılır, borik asit süzüntüsü sodyum sülfat devresine, ham borik asit ise rafinasyon devresine gönderilir. Borik asit rafinasyon devresinde ham borik asit saf su ilavesi ile çözülmekte ve yeniden $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kristallendirilmekte, ana su tinal çözme reaktörüne geri döndürülmektedir. Elde edilen rafine borik asit, kurutmadan geçerek torbalanmaktadır [40].

Sodyum sülfat devresine geçen süzüntü, önce bir karıştırıcılı kazanda saf kristal boraks dekahidrat ilavesi ile nötralleşmektedir. Bu çözelti yatay bir kristalizöre gönderilerek adiabatik evaporasyonla $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmakta ve santrifüj ile çözelti ayrılmaktadır. Çözelti bir evaporatöre gönderilerek devreye giren tüm ilave sular ve reaksiyon suyu buharlaştırılır. Elde edilen sodyum sülfat dekahidrat içinde borik asit birlikte kristallenmekte, santrifüjden ayrılan katı kısımlar bir karıştırıcılı reaktöründe, indirekt ısıtma ile $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Na_2SO_4 haline getirilmektedir. Kristallenen Na_2SO_4 santrifüj ve kurutucudan geçirilerek üretime hazır hale getirilir [40].

Sodyum sülfatı ayırmak amacıyla ileri sürülen diğer bir yöntemde, borik asit ana çözeltisi taşıdığı borik asidin Na_2CO_3 veya $NaOH$ gibi kuvvetli alkaliler ile çözeltide Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0,2 oluncaya kadar nötralleştirmektedir. Bu çözelti $Na_2O.5B_2O_3$ sodyum pentaborat çözeltisine tekabül etmektedir. Borik asit süzüntüsü nötralleştirildikten sonra, sodyum sülfat devresi ana suyu ile karıştırılarak adiabatik vakum kristalizöründe $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulurak glauber tuzu kristallendirilirken, sodyum pentaborat çözeltide kalacak, çözelti proses evaporatörüne gönderilecektir. Proses evaporatöründe devredeki tüm yıkama suları ve reaksiyon suyu uzaklaştırılacak, ana su tinal çözme reaktörüne geri gelecektir [40].

Elde edilen glauber tuzu, indirekt ıstmalı bir reaktörde eritilerek, kendi kristal suyundan oluşan çözeltiden % 99,9 saflıkta Na_2SO_4 elde edilir [41]. Ana su tekrar glauber kristalizörüne geri gönderilir [40].

Bu yöntemde, proses başlangıcına geri dönen ana su içinde, sodyum sülfat $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymun çözeltilisinden geldiği ve $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sodyum sülfatın çözünürlüğü yüksek olmadığı için ana su ile daha az sodyum sülfat geri taşınmaktadır. Dolayısıyla, globerleştirme işlemiyle sodyum sülfatın ayrılması şeklinde yürütülecek bir proseste, üretilecek borik asit daha saf olarak üretilebilmektedir [40].



Şekil 2.2. Tinkalden H_2SO_4 ile borik asit üretiminde ikinci akım şeması

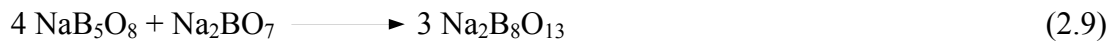
b) Hidroklorik asit ile borik asit üretimi

Tinkal mineralinin hidrojen klorür ile işlenmesinden borik asit ve sodyum klorür elde edilmektedir. Borik asit kristallendirilerek saf olarak üretilmektedir. Reaksiyon ve kristallenme sonucu elde edilen çözeltide tuz ve bir miktar borik asit bulunmaktadır. Çözeltideki tuz, evaporasyon yolu ile kristallenerek ayrılacak ve elektroliz devresini besleyecektir. Elektrolizde açığa çıkan hidrojen ve klor gazları yakılarak sistemin asit gereksinimini karşılamakta, üretilen sud kostik ise, iç tüketim için pazarlanmaktadır [42].

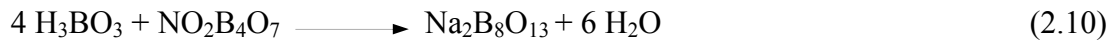
c) Nitrik asit ile borik asit üretimi

Tinkalden nitrik asit ile sodyum nitrat ve borik asit üretimi iki kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademede tinkal ana sular ve nitrik asit ile işleme girmektedir. Bu işlemde tinkal 90 °C'de çözeltilmektedir ve ortamda sodyum oktaborat, (Na₂B₈O₁₃) bileşiminde bir çözelti olacak şekilde asitlenme yapılmaktadır. Tinkal çözme reaktöründe Na₂B₈O₁₃ bileşiminin seçilmesinin nedeni ortamın alkali olması pH 7,3-8,5 ve dolayısıyla tinkalde safsızlık olarak bulunan dolomit montmorilonitik kilden özellikle dolomitin bozunmasını önlemektir [43].

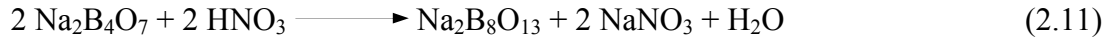
Tinkalin çözeltilmeye alınması işleminde NaNO₃ devresinden gelen ana su içindeki monosodyum pentaborata tekabül eden bileşimindeki çözeltinin boraks ile reaksiyonu,



Borik asit devresinden gelen H₃BO₃'ün boraks ile reaksiyonu,

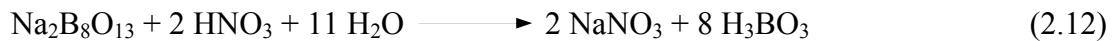


Ana suların nötrleştirilmesinden sonra ortamda geri kalan boraksın HNO₃ ile reaksiyonu,

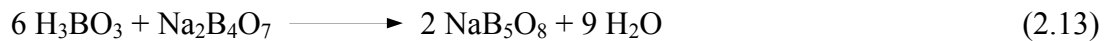


olarak gösterilebilir.

İkinci kademedede, tinkaldeki safsızlıkların süzülmesinden sonra disodyum okta borat bileşimine uyan çözelti üzerine pH=3-3,5 olacak şekilde gerekli HNO₃ ilave edilerek borik asit ve sodyum nitrat elde edilir [43].



Bu reaksiyon sonucu oluşan borik asit kristallendirilir ve santrifüjden süzülür. Çözelti ile sodyum nitrat devresine geçen borik asit tinkal ile nötrleştirilir. NaNO₃ kristalizöründe 20 °C'ye soğutulan çözeltinin borik asit kristallenmesini önlemek için çözünürlüğünü arttırmak gereklidir. Reaksiyon denklemi,



olarak gösterilebilir.

Toplam reaksiyon denklemi, kısaca,



olarak gösterilebilir [44].

2.4.3. Kalsine kolemanitten karbonasyon yolu ile borik asit üretimi

Winkler, karbonik asit ile kalsiyum borat tuzlarından seyreltik borik asit yapımı ve bu asidin buharlaştırma ve kristalizasyon yoluyla ayrılması esasına dayanan eski bir Alman yöntemini açıklar. Burger, Kelly ve Jones bu yöntemin modifikasyonlarının patentlerini almışlardır. Bu patentlerde, CO₂ basıncı altında daha konsantre borik asit çözeltileri elde edilmektedir. Bu araştırmacılar, bor trioksit, borik asit veya alkali boratlar üretmeyi amaçlamışlardır. Fakat karbonasyon yönteminin düşük

konsantrasyonlu borik asit çözeltileri vermesi bir dezavantaj olmakta ve prosesin ekonomik olmaması sorunu ortaya çıkmaktadır. Ancak CO₂ gazı atık ürün olarak elde edilebilirse; proses, diğer prosesler ile rekabet edecek hale gelebilir [45].

2.4.4. Yeraltı sularından borik asit üretimi

İtalya'daki borik asit üretimi geçen asırdan beri, Loskani de çıkan ve H₃BO₃ ihtiva eden sıcak su buharlarından (suffioni) yapılmaktadır [44]. Yoğunlaştırılan buharlardan elde edilen çözeltilerin litresinde 0,35 g H₃BO₃ bulunmaktadır. Yeraltından çıkan buharlar önce turbo jeneratörlere verilip elektrik enerjisi üretimi sağlanır. Kısmen soğuyan çözelti, kurşun kaplamalı teknelere alınarak atık su buharı ile ısıtılır. Böylece az doymuş hale getirilen çözelti hızla soğutulduğunda borik asit kristalleri ayrılır. Süzülüp tekrar sıcak sudan kristallendirilen ürünün saflık derecesi % 99,5 tir [46].

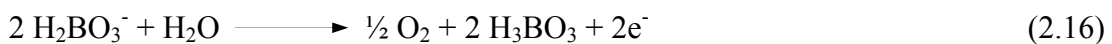
2.4.5. Elektroliz yöntemi ile borik asit üretimi

Boraks çözeltilerinden elektroliz ile borik asit üretimi temel olarak Na₂O-B₂O₃-H₂O üçlü sistemine dayanmaktadır. Üçlü çözünürlük değerlerinin 30 °C ve 75 °C ler arasındaki farkından yararlanılmıştır. Elektroliz işlemine 75 °C de başlanır ve devam eden elektroliz sırasında ortamdaki Na₂O miktarı azalırken, H₃BO₃ kristalizasyonu meydana gelir. Borik asit kristalleri alındıktan sonra çözeltiye 75 °C ye kadar ısıtılarak hesaplı miktarda boraks eklenerek elektrolize devam edilir [47,48]. Prosesin reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

Çözünme ve hidroliz reaksiyonu:



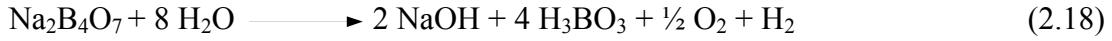
Anod reaksiyonu:



Katod reaksiyonu:

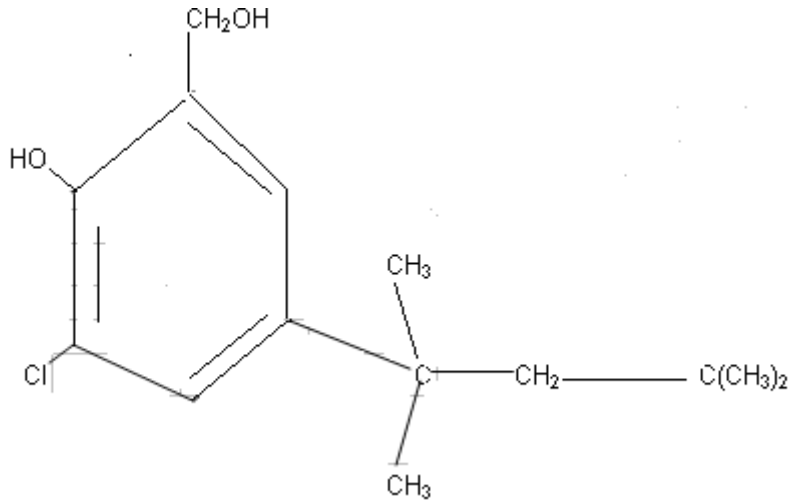


Toplam reaksiyon:



2.4.6. Sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi ile borik asit üretimi

Borik asit üretimi için, sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi 1962 lerde Kaliforniya'nın Trona şehrinde Searles Göl'ünde işletmeye alınmıştır. Şelat (kompleks) Şekil 2.3.'de gösterilen yapıcı aromatik dioller (3-kloro-2-hidroksi-5-izooktil benzen metanol) proseste kullanılarak sistem geliştirilmiştir ve patentlendirilmiştir [47,48].



Şekil 2.3. 3-kloro-2-hidroksi-5-izo oktil benzen metanol

Potasyum ve sodyum boratlar içeren zayıf tuzlar, organik ekstraktant içeren kerozin çözeltisi ile muamele edilir. Organik faz, anyonik diol-borat kompleksinin alkali metal tuzlarıyla yüklenmiş olur. Bu ekstarktant seyreltik H_2SO_4 ile asitlendirilerek sodyum ve potasyum sülfat ile borik asit içeren sıvı faz elde etmek için sıyrılır. Kalan organikler aktif karbon kolonu boyunca sıvı ayırma çözeltisi geçirmekle uzaklaştırılır. Kristal borik asit ve sülfat karışımı çözeltideki sülfatların kristallendirilmesinden sonra, asit çözeltisi çift evaporatör kristalizörler içinde buharlaştırma ile konsantre edildiği zaman, borik asit seri olarak elde edilir. Borik asit kristalleri karışımdan santrifüjle ayrılır ve döner kurutucular içinde direkt olarak verilmeyen sıcak hava ile ısıtılarak kurutulur. Fazla kurumayı önlemek için ürün

sıcaklığı 50 °C'yi aşmamalıdır. Kristalize borik asit, toz haline getirilmek için öğütülür [47,48].

2.5. Borik Asit Üzerine Yapılan Çalışmalar

Gerek bor minerallerinden borik asit üretimi gerekse borik asitin doğrudan kullanımı veya değişik ürünlerin hazırlanması konusunda literatürde çok çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Borik asidin çiçek tozlarının in vitro gelişimine etkisi çalışmasında, kayısı meyvesi üzerinde yapılan bir çalışmada borik asidin bazı türlerde çimlenme oranı ve çim borusu gelişimini artırırken bazı çeşitlerde düşürdüğünü belirtilmiştir. Genel olarak, çimlenme ortamına değişik oranlarda ilave edilen borik asit 250 mg/L'ye kadar çim borusu oluşturma oranı ve çim borusu uzunluğuna olumlu etkileri olduğu bulunmuştur [49].

Fren balataalarında boraks ve borik asidin etkilerinin deneysel olarak incelendiği bir çalışmada, otomotiv fren balataalarında bor türevlerinin kullanılmasının, yeni balataaların gelişiminde aşınmaya karşı direnç oluşturduğu, ayrıca bakır tozu ile birlikte borik asit ve boraksın kullanılması durumunda sürtünme katsayısının düzgünleştiği ortaya konmuştur [50].

Tinkal konsantresinden borik asit ve sodyum hidroksit üretimi çalışmasında; öngörülen akım şeması uyarınca yapılan deneysel çalışmalarda, yüksek saflıkta borik asit ve sodyum klorür üretiminin gerçekleştiği görülmüştür. Süreç koşullarının incelenmesi için çalışmalar devam etmektedir. Planlanan çalışmalar arasında borik asit ve tuz için gerekli olan en uygun çöktürme ve kristalizasyon kriterlerinin bulunması, elde edilecek sonuçların ışığında pilot tesis çalışmalarına geçilmesidir. Bu çalışmada öngörülen üretim süreci uygulamaya konulması halinde ülkemize çok yönlü ekonomik kazanç sağlanacaktır. Borik asit üretimi için ülkemizde yetersiz olan sülfirik asit kullanımı azaltılıp ve sülfirik asit dış alımı için gerekli dövizden tasarruf edilecektir [51].

Borun çevresel etkileri üzerine yapılan bir araştırmada borik asidin zararlılarla mücadelede kullanımını incelenmiştir. Bunun nedeni, kısırlaştırıcı etkisinden dolayı böceğın çoğalmasını önlemesidir. Bu amaçla, mısır şurubu, su ve borik asitten oluşan karışım bitkilerin kök ve yapraklarına haftada iki defa özel bir alet ile püskürtülerek bu bitkilere zarar veren böceklerin kısırlığa uğraması suretiyle çoğalarak yayılmalarının önlenmeleri incelenmiştir. İnsan sağlığı ve yaşamı ile yakın ilişkili olan hamam böceği, ev çıyanı gibi zararlı böceklerle mücadelede borik asit besin saklama alanları restoran, manav ambar, okul, hastane, sağlık ocakları otel, gemi, otobüs, tavan arası, kanalizasyon, işyeri gibi kapalı alanlarda bazı şekerler ile karıştırılarak oluşturulan formülasyonlar şeklinde kullanılmaktadır [52]. Borik asidin hayvanlar için öldürücü dozu hayvanın türüne bağlı olarak hayvanın her kg'ı için 1,20-3,45 gram arasında değişmektedir. Hayvanın içme suyunda 2500 mg/L borik asit bulunması büyümeı engellediği için zararlıdır [53].

Borik asit modifikasyonun su bazlı verniğın sertlik değerine etkisi çalışmasında; su bazlı vernik katmanının ağaç malzemelerin sertlik değerlerini düşürdüğü, su bazlı verniğe yapılan borik asit modifikasyonunun ise vernik katmanının sertlik değerlerini artırdığı sonucuna varılmıştır. Ağaç türü düzeyinde yapılan karşılaştırmalarda, en yüksek sertlik değeri kayında tespit edilmiştir. Bu durumun kayın malzemenin dağınık küçük traheli, homojen yapıda ve yoğunluğunun denemelerde kullanılan sarıçam ve kestaneden yüksek olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir [54,55].

Borik asit katkılı cephe kaplama tuğla özelliklerine pişirme sıcaklığının etkisinin incelendiği bir çalışmada; borik asit katkısı ve pişirme sıcaklığının arttırılmasıyla tuğla örneklerinin su emme ve porozite oranları azalmıştır. Bununla birlikte örneklerin birim hacim ağırlık ve basınç dayanım değerleri yükselmiş olup cephe kaplama tuğlası olarak 1000 °C'de pişirilen % 1 ve % 1,5 borik asit katkılı örneklerinin uygun fiziksel ve mekanik özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir [56].

Kolemanit tane boyotunun borik asit üretimine etkisinin incelendiği bir çalışmada; elde edilen en önemli bulgu optimum borik asit üretimi için tane boyotunun 0,1 mm altına indirilme gereksinimidir. Tesiste mevcut öğütme devresi bu hedef için uygun

olmadığından dolayı siklonla birlikte kapalı devre çalışan çubuklu-bilyalı değirmen içeren çeşitli devre tertipleri önerilmiştir [57].

Borik asidin kireç giderme performansı incelenmiş ve 3,8 olarak bulunmuştur. Kimya endüstrisi tarafından üretilen ticari kireç giderme maddelerinin kireç giderme değerleri 1,55-5,60 arasında değişmektedir. Borik asidin 3,8 olarak değeri ile diğer ticari ürünler arasında ortalamaya yakın bir değerde olduğu görülmektedir [58].

Su buharı bulunan bir ortamda bir metal tabakasına borik asit uygulandığında metal tabaka, su ve borik asit arasındaki kimyasal etkileşim metal tabakaya yapışarak korozyona dirençli bir yapı oluşturan ve sürekli kendini yeniden üreten ince bir B_2O_3 katmanının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra B_2O_3 hava ile tepkimeye girerek borik asit oluşturmaktadır. Borik asit molekülleri, kristal plakalar halinde kümelenir ve korozyona dirençli bir katman oluşturur. CLS bond adı verilen bu ürün kullanıldığında motor sürtünmesinin % 80'i, motor yıpranmasının % 90'ı bulan oranda azaldığı tespit edilmiştir [59].

Termogravimetrik verilerden faydalanarak borik asidin dehidratasyon kinetiğinin incelendiği bir çalışmada; borik asidin termal ayrışmasının kinetik parametreleri TG dataları kullanılarak incelenmiştir. Kinetik analiz için Suzuki ve Coats-Redfern metotları uygulanmıştır. Borik asidin ayrışma kinetiğinin iki kademe halinde meydana geldiği ve her iki bölgede de birinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri I. Bölge için 79,85 kJ.mol ve II. Bölge için 4,79 kJ.mol ve frekans faktörleri, I. Bölge için 3.82×10^4 ve II. Bölge için 4.045×10^5 olarak hesaplanmıştır [60].

Borik asidin DTA eğrisinde iki endotermik pik gözlenmiştir. TG eğrileri incelendiğinde sıcaklık arttıkça kütle kaybı da artmaktadır. Dönüşüm kesri, işlemin sonundaki toplam kütle kaybına oranı ile bulunmuştur. Kinetik parametrelerin belirlenmesi için, Coats-Redfern metodunun her iki bölgeye ayrı ayrı uygulanabilmesinden dolayı Suzuki metoduna göre daha iyi sonuç verdiğine karar verilmiştir [60].

Borik asit üretimi için yapılan bir çalışmada; toz halindeki kolemanite kalsinasyon ve liç yöntemleri uygulanmıştır. Kalsinasyon için 600 °C'de klasik (soak) ve flash kalsinasyon metotları uygulanmış ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle mukayese edilmiştir. Daha kısa sürede gerçekleşen flash kalsinasyonda asit liçine yüksek dirençli ve daha gözenekli bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen kalsine ürün, farklı liç parametreleri kullanılarak incelenmiştir [60].

Aşırı miktarda arsenik içeren terügitten borik asit üretim çalışmaları sülfirik asit ve hidroklorik asit kullanılarak iki ayrı yöntemle yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen her iki borik asit ürününde As_2O_5 değerinin % 0,072 oranında olacağı saptanmıştır [61].

BÖLÜM 3. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Giriş

Bir maddenin veya türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir [62]. Termal analizin esası, sıcaklık değişmesine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Termal analiz sırasında sıcaklığa bağlı değişkenin ne olduğuna (enerji, ağırlık, boyut, vs) bakılmaksızın ölçüm yapılır [63].

Bilinen en yaygın dört termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA), termometrik titrasyonlar ve termogravimetrik (TGA) analizdir. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analiz çalışmalarının mineral ve cevherlerin yanı sıra diğer pek çok uygulaması da bulunmaktadır. Özellikle faz dönüşümlerinin termal analizi DTA ve DSC gibi tekniklerle yapılabilmektedir. Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, minerallerin, çeşitli komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır [62,64].

3.2. Termogravimetri (TG-TGA)

a) Statik yöntem

Bir maddenin değişik şartlarda kütleini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için "termobalans" kontrolü uygun bir teknik olmaktadır [64,65]. Termogravimetrimin esası, bir maddede sıcaklık tesiri ile vuku bulan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması ile yani ağırlık kayıpları veya artışları ile kendini gösteren bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımı ile incelenmesidir. Bu gibi cihazlara da Termobalans denilmektedir [66,67]. Kısaca, termogravimetrik analiz (TG) numunenin kütleindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. TG eğrisiyle bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Buna rağmen kantitatif analiz amacı ile yapılacak termal analiz metotları içinde en uygun olanı termogravimetridir. Ölçülmüş ağırlık değişimlerinin sayısal değerleri reaksiyonların stokiometrik ilgilerini açıklar ve bu yolla kesin hesaplamalar yapılabilir [68]. Termogravimetrik analiz için olağan sıcaklık alanı 1200 °C'ye kadardır. Çalışmada kullanılan örnek ağırlıkları 1-300 mg arasında, ağırlık değişimi duyarlılığı ise birkaç mikrogram mertebesinde olmalıdır [69].

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütleinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır [62]. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur [62]. Sıcaklık program seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir [70].

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin konulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek konulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir. Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir. Örneğin, oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [62].

Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur [70]. Türevsel Termogravimetri (DTG) ise, ısısız bozunma sırasında kütle kaybının türevi (dw/dt) zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği yöntemdir. Termogravimetri analizinin en temel uygulamalarından biri malzemenin ısısız kararlılığının saptanmasıdır. Bir maddenin ısısız kararlılığı, belirli bir ısıtma hızında örneğin özelliklerini hemen hemen hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak tanımlanır ve maddenin zorlandığı çevre koşullarına bağlı göreceli olan bir kavramdır [71].

Termogravimetrik ölçümleri birçok faktör etkileyebilir. Bu faktörler; metot parametreleri; ısıtma hızı, atmosfer ortamıdır. Numune hazırlama, örnek boyutu, homojenlik, numune şekli, kaba taneli ya da ince taneli olma durumu, pota seçimi aletin etkileri, batmama ve gaz akışı durumu, fiziksel özelliklerin değişimi

numunenin şişmesi ve ya hareket etmesi, bu olayların en aza indirebilmesi için numune öğütülebilir ya da platinyum Ag ile kaplanabilir [70].

Dehidratasyon ve dekompozisyon çalışmalarında; bilindiği gibi, iki metot kullanılmaktadır. Bu metotlar dinamik ve statik metot olarak sınıflandırılmaktadır. Statik metotta ise numune, belli bir sıcaklıkta, sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır. Bu zaman zarfında o sıcaklıkta vuku bulacak termik dehidratasyon ve dekompozisyonların tamamı meydana gelmektedir. Numune soğutulup tartıldıktan ve böylece ağırlık değişimleri tespit edildikten sonra bir üst sıcaklıkta ısıtılmaya devam edilir. Bu statik çalışma tarzı için, normal bir fırın kâfi gelmektedir. Ancak bu fırının istenilen sıcaklıklarda istenildiği kadar sabit kalabilmesi için hassas bir şekilde ayarlanabilmesi şarttır [72].

Statik metot ile çalışmalar 60 numaralı elekten geçecek şekilde toz edilmiş Şebinkarahisar (Gedehor) ve Şaphane numunelerini 50 °C den başlayarak 1200 °C'ye kadar tespit edilen sıcaklık kademelerinde ısıtılır. Her kademedeki ısıtma müddeti 15 saat olarak tespit edilmiştir. Zamanın bu kadar uzun seçilmesinden maksat, numunelerin ısıtıldıkları sıcaklıklarda tamamen sabit bir hale gelebilmeleri ve bize % ağırlık kayıpları hakkında kesin neticeler verebilmeleridir [72].

b) Dinamik yöntem

Dinamik metotta numune, termik bozunmaya uğradığı süre boyunca sabit zaman aralıklarıyla tartılmaktadır. Bu metot ile çalışırken bilhassa «Guichard» terazisi veya onun geliştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Nitekim yapılan bu maksat için, ısıtma esnasındaki ağırlık artma veya eksilmelerini otomatik olarak rekorder ile grafik halinde veren bir termogravimetrik terazi kullanılmaktadır [72].

Dinamik metot ile çalışmalar statik metodu takiben aynı tecrübeleri dinamik metotla da yapmamızdan asıl gaye, bulunan neticelerin tahkik ve mukayesesi idi. Bu arada kayda değer bazı önemli hususların da ortaya çıktığını ve şüpheli kalan bazı noktaların iyice açıklanmış olduğunu da belirtmek lazımdır [72].

3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA, incelenecek maddeyi sabit bir hızda ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir. DTA ile analizde esas, deney maddesi ile standart inert bir maddenin (Al_2O_3) ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farklarının doğurduğu termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve ΔT arasında çizilen grafiğe dayanır [63]. Minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel dinamik bir metot olan DTA' in sonuçları, daha çok deneysel şartlara bağlıdır [73, 74]. DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA'in en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir [74]. Fakat bir reaksiyonun başlangıcı olan ilk sıcaklık da gerçekten önemlidir. Çünkü termodinamik olarak bu daha doğru bir noktadır. Halbuki bu sıcaklık çok doğru olarak ölçülemeyebilir [75]. Pik sıcaklığı, numune kabının yapısı, termokupl bölgesi, ısıtma hızı, paketlenme yoğunluğu ve maddenin miktarı gibi numuneler ve aparatlarla ilgili birçok faktöre bağlıdır [74].

DTA yönteminde çalışma sıcaklık aralığı oldukça geniştir. Hücreler, sıvı azot sıcaklığından ($-190\text{ }^{\circ}C$) $1600\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığa, örnek miktarları 0,1-100 mg arasında değişmekte, daha az miktarlar ise örnek içindeki termal yükselmeleri düşüreceği için tavsiye edilmemektedir. Yaklaşık $0,002\text{ }^{\circ}C$ ye kadar termal duyarlılık söz konusudur [69]. DTA yöntemi ile genelde katı ve sıvı bir numunenin ısıtılması ve yahut soğutulması esnasında enerjideki bir değişmeyi içeren prosesler ile tüm reaksiyonlar incelenebilir. DTA ve DSC ile entalpideki değişimlerin belirlenebilmesi yönünde çalışmalar da gerçekleştirilmektedir [75]. Çeşitli mineral ve kayalar hakkında DTA yöntemi kullanılarak aşağıdaki prosesler incelenebilmektedir [76,73,74].

1) Isıtma süresince endotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler

- a- Dehidrasyon.
- b- Dehidroksilasyon.
- c- Dekompozisyon.
- d- Transformasyon.
- e- Manyetik değişim.

- f- Sinterleme ve ergime.
- g- Minerallerin buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması.

2) Ekzotermik reaksiyonların olduğu prosesler

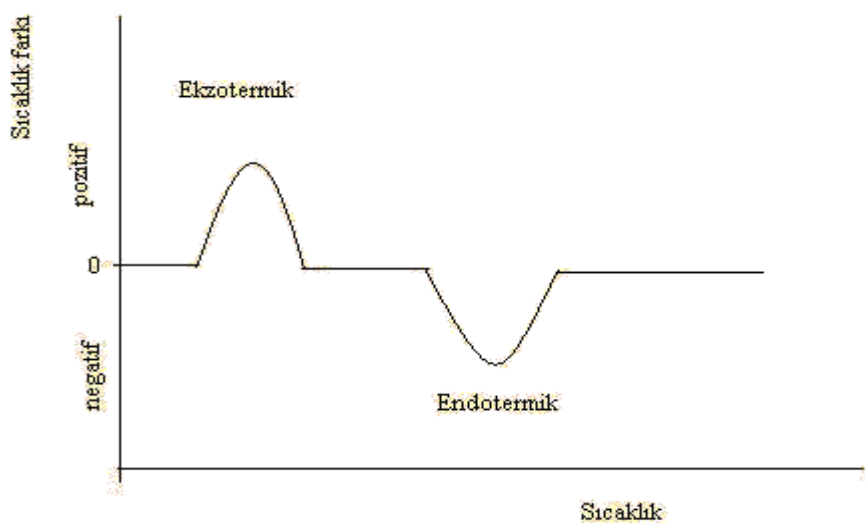
- a- Oksidasyon.
- b- Amorf halden kristal yapı oluşumu.
- c- Yanma.
- d- Kristalin halde dönüşümler.

Tabiatta mevcut olan binlerce mineralin % 80'den fazlası en azından bu termal etkilerin birine sahiptir. Bu ise DTA'nın bu mineralleri belirlemek için kullanılabileceği manasına gelmektedir [66,77,78]. Diğer taraftan, çeşitli termoanalitik metotların kullanıldığı katı yakıtların termal dekompozisyonunun incelenmesinde de en çok kullanılan TG ve DTA olmaktadır [79]. DTA diyagramlarında sıcaklık, sıcaklık farkı (ΔT) ve pik alanları ölçülebilmektedir. Eğriler, fırın atmosferi, numune krozesinin ve termokupulların düzeni ve çeşidi, numunenin paketlenme yoğunluğu ve tane büyüklüğü, inert malzemenin çeşidi, ısıtma hızı, numunenin miktarı vb. faktörlerden etkilenebilecektir [73,77,78]. Minerallerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi amacı için iki çok önemli özellik olan pik sıcaklığı ve pik yüksekliği (ΔT) oldukça yüksek standardize edilmiş analiz şartlarında elde edilmesi gerekmektedir [80]. DTA analizinde birinci adım, pik sıcaklığı bilinen çeşitli minerallerin belirgin özelliklerini gösteren kimlik diyagramları ile bilinmeyen bir mineralin datasını karşılaştırmaktır. Bu diyagramlardaki her iki parametre de 100 mg ağırlığındaki mineralden elde edilmişlerdir. Eğer çalışılan numune herhangi bir mineralin (örneğin minerallerin bir karışımında) 100 mg'dan daha azını içerir ise, aynı mineralin pik sıcaklıkları standart diyagramlarda verilen ΔT ve pik sıcaklıkları değerlerinden farklı olacaktır. Diğer zorluk yapısal hatalar nedeniyledir. Düşük sıcaklıklarda oluşmuş çeşitli kristal ya da fiziksel hatalar içeren mineraller, anahtar (kimlik) diyagramlarda bir noktadan bir çizgiye kadar değişiklik göstermektedir [73].

Doğrusal yükselen sıcaklıklarda, numunenin uğradığı bütün dehidratasyon ve dekompozisyonların, bir ısı alışverişi ile el ele gittiği bilinmektedir.

Termogravimetrik analiz cihazı ile yapılan dinamik metot çalışmaları, diferansiyel termik analiz çalışmaları ile de takip edilmiştir. Burada kullanılan cihaz, silindir şeklinde yatay bir fırın, Pt/Pt-Rh termokupplerinden ibaret bir pirometre ve mikroamper hassasiyetinde bir galvanometreden (veya onun yerini tutan bir recorderden) ibarettir. İncelenecek numune, standart bir inert madde ile birlikte fırına yerleştirilir. Temperatur yükselmesi 10 °C/dakika olarak seçilmiştir. Tunelit numunesinin bu şekilde ısıtılması ile uğramış olduğu termik dehidratasyon ve dekompozisyonların endotermik ve ekzotermik pikleri, otomatik olarak bir recorder ile elde edilmiştir [81].

Bu yöntemde, numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılırken sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir. Termal analizde ortaya çıkan endotermik ve ekzotermik olaylar Şekil 3.1’de grafik olarak gösterilmiştir [62].



Şekil 3.1. Sıcaklık değişimine bağlı olarak termal bozunma grafiği

3.4. Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG)

Termoanalitik metotlarla (TG ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir [82]. TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'nin beraber uygulanmaları halinde daha iyi sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metotla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişmelerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden, termoanalitik çalışmalarda yeni ölçme prensiplerinin ortaya konulması ve yeni metotların geliştirilmesi gerekmiştir. Bu maksatla da derivatografik termal analiz (DTG) metodu geliştirilmiştir [83,84]. Derivatografi tek kâğıt üzerine numunenin DTA, TG, DTG ve sıcaklık grafiklerini kaydedebilen termal analiz sistemidir. Bu sistem analitik terazi, fırın, sıcaklık programlayıcısı, numune ve referans madde krozeleri, voltaj regülatörü, galvanometrik ışık kirişi, fotografik kaydediciden ibarettir. Çalışılan miktar 0,01–10 g arasındadır. Fırın atmosferik basınçta olduğunda yalnızca N₂, O₂, CO₂, Ar gazı kullanılabilir [64]. Bir mıknatıs ve indüksiyon bobini içeren çok basit bir aletten oluşmaktadır. Mıknatıs bir çubuk bir terazinin koluna asılıdır ve bunun her iki kutbu da çok geniş bir dönme miktarına sahip iki bobin ile çevrelenmiştir. Terazi hareket etmediği sürece voltaj bobinlerde elektrik akımı meydana getirmez. Bir ağırlık değişimi vuku bulduğu zaman magnet hareket eder ve ağırlık değişimi ile orantılı olarak voltaj bobinde bir elektrik akımı meydana getirir. Böylece hareketlilikle onun oranı arasında derivativ bir ilgi olur. Bobinin sonuna birleştirilmiş galvanometre ağırlık değişim oranını (DTG) kaydederken, terazinin ağırlık değişimini ölçüp kaydettiğini görmek kolaylaşır. Aynı zamanda derivatograf bir DTA aleti olarak da işler. Örnek ve referans maddesi özel şekilli platin potaya konur ve termokupllarla birleştirilmiş sayıcı, potanın altındaki girişe yerleştirilir. Termokupl devresindeki bir galvanometre, referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkını (ΔT) ölçerken, örneğe birleştirilmiş başka termokupl ise örneğin sıcaklığını gösterir. Kantitatif tayin TG, kalitatif değerlendirme ise DTG eğrisi üzerinden yapılır. Fakat DTG eğrisi yardımıyla daha yüksek bir doğruluğa ulaşılabilir. DTG, ağırlık değişimi sırasında meydana gelen dönüşümleri ve onların karakteristik sıcaklıklarını, özellikle dönüşümlerin başlangıç ve bitişini DTA eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir [85].

3.5. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki fark; birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirine benzerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC tekniğinde kontrollü ısıtılan veya soğutulan bir ortamda belirli bir sıcaklık rejimine tabi tutulan referans malzeme ile numune arasındaki sifıra yakın sıcaklık farkını sağlayacak enerji ölçülür. İki tip DSC tekniği bulunmaktadır.

a- Güç kompanzasyonlu DSC

b- Isı akışlı DSC

Isı akışlı DSC’de referans ile numune aynı blokta bulunur ve iyi bir termal kontak halindedirler. Isı akışlı DSC, DTA’nın modifiye edilmiş halidir. DSC’de enerji farkı (ΔH) sıcaklık veya zamana bağlı olarak çizilir ve DSC eğrileri elde edilir. Isı akışlı DSC’de ise çizim şekli DTA’daki gibidir [86].

BÖLÜM 4. YAPI İNCELEME ÇALIŞMALARI

4.1. FTIR Çalışmaları

“Fourier Transform Infrared” (FTIR) spektroskopi tekniğinde, hücrenel bileşenlere zarar vermediği bilinen IR ışının soğurulması, moleküle özgü titreşime ve bunun sonucu olarak da belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyallerin (bantların) oluşmasına neden olmaktadır. Bu sinyallerin şiddetinde, bant genişliğinin de ve frekans değerinde meydana gelen değişiklikler, incelenen sistem hakkında moleküler düzeyde önemli bilgiler vermektedir. FTIR mikrospektroskopi, FTIR spektroskopiye mikroskop eklenmesi ile elde edilen, yüksek yerel ve spektral çözünürlüğe sahip bir tekniktir. Astronomiden organik kimyaya kadar birçok farklı alanda yıllarca kullanılmış olan FTIR spektroskopinin kullanım alanı, mikrospektroskopideki hızlı teknolojik gelişmeler ile paralel olarak son yıllarda oldukça genişlemiştir. Bu tekniğin tıpta kullanımındaki gelişmeler; özellikle patoloji, klinik biyokimya ve IR görüntüleme alanlarında olmuştur. Mikrometre kalınlığındaki ince bir doku diliminin istenilen bir bölgesinin nokta-nokta biyokimyasal haritasının çıkarılmasına olanak sağlayan bu teknik ile birçok hastalığın neden olduğu biyokimyasal değişiklikler hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Ayrıca teşhis amaçlı da kullanılabilen bu mikrospektroskopik teknik ile herhangi bir boyama, ekstraksiyon ya da saflaştırma işlemine gerek olmadığı için incelenen sistemin moleküler yapı bütünlüğü bozulmamaktadır. Bu derlemede elektromanyetik dalgaların genel özellikleri ve IR mikrospektroskopi tekniğinin temel prensipleri, bu tekniğin deneysel hazırlık yöntemleri özetlenmiş; medikal alandaki başlıca uygulamaları derlenmiştir [87].

4.2. X-Ray Çalışmaları

X-ışınları ya da Röntgen ışınları 0,125 ile 125 keV enerji aralığında veya buna karşılık, dalgaboyu 10 ile 0,01 nm aralığında olan elektromanyetik dalgalar veya

foton demetidir. 30 ile 30.000 pHz (10^{15} hertz) aralığındaki titreşim sayısı aralığına eşdeğerdir. X ışınları özellikle tıpta tanınal amaçlarla kullanılmaktadırlar. Yükünleştirici ışınım sınıfına dahil olduklarından zararlı olabilirler. 1895’de Wilhelm Röntgen tarafından bulunduğu sıklıkla Röntgen ışınlarından söz edilir. Wilhem Röntgen X ışınlarını tesadüfen bir deney yaparken bulmuştur.

Röntgen ışınları ışığa benzeyen fakat gözle görülmeyen, oldukça delici özellikli bir salınımdır. Röntgen ışınlarına X ışını da denir. X ışını tabirini ilk olarak bu ışınları keşfeden fakat özelliklerini tam bulamayan Wilhelm Conrad Röntgen, “bilinmeyen” anlamında kullanmıştır. Röntgen ışınlarının elektromanyetik radyasyon spektrumunun bir kısmı olduğu, bugün artık bilinmektedir. Bu ışınların dalga boyu 10^{-9} ile 10^{-11} cm arasındadır. Dalga boyu gözle görülen ışığıkinden kısadır [88].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Numunelerin Temini ve Özellikleri

Bu çalışmada; molekül ağırlığı 61,83 g/mol ve kimyasal formülü H_3BO_3 olan analitik kalite (merck) borik asit ve piyasadan temin edilen düşük sülfatlı teknik borik asitin (teknik kristal) dehidratasyonu mukayeseli olarak incelenmiştir. Deneyleerde kullanılan bu borik asitlerin bazı özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneyleerde kullanılan borik asidin özellikleri

Özellikleri	Borik asit	
	Teknik	Analitik saflıkta
H_3BO_3 miktarı, % Min	99,9	99,9
B_2O_3	% 56,25 (min)	% 56,54
Rutubet miktarı, % Max	-	0,5
Demir miktarı, (Fe olarak) % Max	0,01	0,0005
Ağır metaller, (Pb olarak) % Max	-	0,0002
Klorür miktarı, (Cl^- olarak)	0,1	0,0002
Sülfat miktarı, (SO_4^{-2})	0,1	0,0002
Arsenik, (As_2O_3 olarak) % Max	-	0,00005
Suda çözünmeyen madde, % Max	-	0,001

5.2. Termal Analiz Çalışmaları

Termal analizin esası, sıcaklık değişimlerine karşı bir katı maddenin fiziksel ya da kimyasal olaylar sonucu özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Sıcaklığa bağlı değişkenin (enerji, ağırlık, boyut vb.) ne olduğuna bakılmaksızın ölçüm yapılmaktadır. Bütün termal analiz yöntemlerinde, ölçümleri etkileyen iki değişken atmosfer ve termal değişimdir. Yapılacak işleme bağlı olarak bütün termal analiz çalışmaları inert veya reaktif atmosfer, alçak veya yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir.

Günümüzde, numunelerdeki fiziksel ve kimyasal değişimleri elektiriksel çıktı şeklinde veren ve bu verileri uygun elektronik değerlere yükselterek bir okuma aygıtına (rekorder, bilgisayar vb) aktaran cihazlar kullanılmaktadır [89].

Kalsinasyon ya da termal analiz çalışmaları statik ve dinamik olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilmiştir. Statik metodla yapılan çalışmalarda belirli miktarlarda alınan numuneler tespit edilmiş sıcaklıklarda belirli sürelerde tutularak sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır. Soğutulan numunenin tartımı alınarak numunelerin belirli sıcaklıklarda uğradığı dehidratasyon veya dekompozisyondan ileri gelen ağırlık değişimleri saptanmaktadır [89, 90, 91, 92]. Bu ağırlık değişimleri izotermal işlem nedeni ile zamana bağlı olarak da verilmektedir [93].

Dinamik metod ise, düzgün yükselen sıcaklıklarda belirli miktardaki maddede sıcaklık etkisiyle meydana gelen ve bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması yahut bağlanması ile yani ağırlık kaybı veya artışları ile kendini gösteren reaksiyonların ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımıyla incelenmesi esasına dayanmaktadır [94, 95].

Fiziksel parametrenin sıcaklığın dinamik bir fonksiyonu olarak kaydedildiği termal metodlardan sadece birinin kullanımı örnek hakkında yeterli bilgiyi sağlamaya genellikle yetmemektedir. Çoğu analitik metodlar gibi yardımcı ve tamamlayıcı bilgileri verecek diğer termal analiz metodları gerekebilir. Genellikle termogravimetri (TG) çalışmaları diferansiyel termal analiz (DTA) veya DSC (differential scanning calorimetry) ile birlikte yapılmaktadır [89]. Eğer çıkan ürünler gaz halinde ise, bunları analiz eden EGA (evolved gas analysis) metodu problemin çözümünde çok iyi kalitatif ve kantitatif sonuçlar vermesi nedeni ile çok etkili bir metod olarak belirtilmektedir [96].

5.2.1. Statik metod ile yapılan çalışmalar

Deneysel çalışma için; 3 adet özellikle borik asitle tepkimeye girmeyen nikel kroze seçilmiştir. Önce sabit tartımı alınan nikel krozelerin borik asit eklendikten sonra tekrar tartımları alınmıştır. Her seferinde yaklaşık 4 g civarında borik asit alınarak hassas terazide tartımları belirlenmiş ve sırasıyla; 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C'lerde 1, 2 ve 3 saat süre ile fırında bekletilmiştir. Fırından alınan krozeler desikatörde soğuması için 15 dakika bekletilmiş ve desikatörden alınan krozeler tekrar tartılarak aradaki ağırlık değişimi tesbit edilmiştir. Elde edilen değerler yardımıyla dehidratasyon veya dekompozisyondan ileri gelen ağırlık kayıpları % ağırlık azalması şeklinde hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışma sonuçları grafiğe geçirilerek sıcaklığa ve süreye bağlı olarak borik asidin dehidratasyonu incelenmiştir.

5.2.2. Dinamik metod ile yapılan çalışmalar

Borik asidin (saf ve teknik borik asit) dehidratasyonunu incelemek amacıyla diferansiyel termik analizi (TG) yapılmıştır. Çalışmalar SDT marka Q600 model simultane termal analiz cihazı kullanılarak 20 °C/dak ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yaklaşık 50 mg'lık numuneler kullanılmış olup, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar dinamik bir işlem uygulanmıştır. Bu sırada örneklerde meydana gelen değişimler otomatik olarak bilgisayara kaydedilmiştir.

5.3. FTIR Çalışmaları

Statik yöntemle yapılan kalsinasyon çalışmaları sırasında farklı sıcaklıklarda elde edilen kalsinasyon ürünlerinin yapısal suyunu kontrol amacıyla FT-IR ölçümleri Shimadzu Prestige 21ATR-FTIR marka fourier transform infrared cihazı ile yapılmıştır.

5.4. X-Işını Kırınım Çalışmaları

X-ışını kırınım çalışmaları için Rigaku marka ve D/max/2200/PC model cihaz kullanılmıştır. $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyonunun kullanıldığı çalışmalarda tarama açısı 10-85 dereceler arasında ve tarama hızı da 2 derece/dakika olarak seçilmiştir. Çalışmaların yapıldığı cihaz bilgisayar bağlantılı Philips 1710 marka bir toz spektrometresi olup, pikler SIE 1710 XRD adlı bilgisayar programı ile analiz edilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

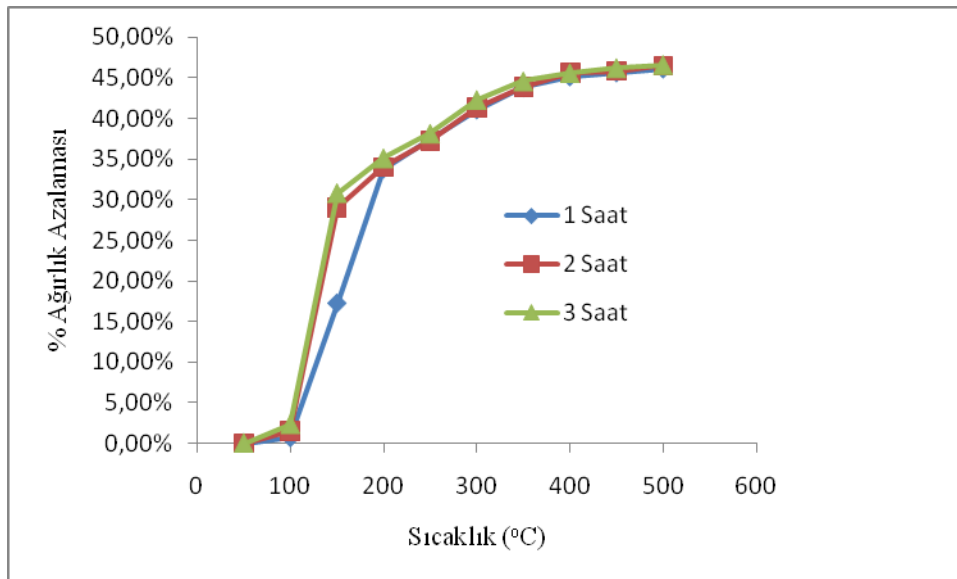
6.1. Dehidratasyon Çalışmaları

6.1.1. Statik metodla yapılan deneysel çalışmalar

Çalışma yöntemi kısım 5.2’de anlatıldığı şekilde statik yöntemle yapılan saf borik asidin dehidratasyon çalışmaları sonunda sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilen ağırlık kayıpları üzerinden % ağırlık azalmaları hesaplanmış ve bulunan değerler Tablo 6.1’de verilmiştir. Saf borik asidin dehidratasyon prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için Tablo 6.1’deki değerler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 6.1’de her bir süre için ayrı ayrı verilmiştir.

Tablo 6.1. Saf borik asidin sıcaklığa bağlı % ağırlık azalması

Sıcaklık (°C)	% Ağırlık Kaybı		
	1 Saat	2 Saat	3 Saat
50	0,0141	0,0252	0,0821
100	0,679	1,485	2,332
150	17,23	28,98	30,81
200	33,79	34,01	35,1
250	37,34	37,23	38,13
300	41,09	41,29	42,29
350	43,83	43,86	44,58
400	45,17	45,56	45,60
450	45,66	45,82	46,23
500	46,13	46,47	46,62



Şekil 6.1. Saf borik asidin sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık azalması

Şekil 6.1 incelendiğinde, saf borik asidin 50 °C'den itibaren bir ağırlık azalması gösterdiği anlaşılmaktadır. 100 °C'ye kadar olan ağırlık azalması fiziksel anlamdaki suyun çıkışına karşılık gelebilir. Ancak kullanılan saf borik asidin nem değeri % 0,5 olarak belirtilmiştir. Kalsinasyon çalışmaları sırasında ortaya çıkan toplam ağırlık kaybı % 46,62 olmuştur. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalar borik asidin % 43,54 hidrat suyu içerebileceğini göstermektedir. Aradaki % 3,08 lik fark muhtemelen kristal borik asidin standart nem tanımının dışında adsorbe etmiş olduğu sudan kaynaklanmaktadır. Çünkü 100 °C'de 3 saatlik çalışma sonunda bile ortaya çıkan ağırlık azalması % 2,33 civarında olmaktadır. 100-150 °C arasında hızlı bir ağırlık azalması meydana gelirken, bu durum 200 °C'de yavaşlamış ve kısmi bir kararlılık ortaya çıkmıştır. Borik asidin 250 °C ye kadar çok daha yavaş bir hızla dehidrate olduğu Şekil 6.1'de açıkça görülmektedir.

150 °C'de 3 saat ısıtma sonunda meydana gelen ağırlık azalması (% 30,8) üzerinden yapılan stokiometri hesaplamalar yapının 1,1 B₂O₃.H₂O veya yaklaşık HBO₂ şeklinde olduğunu ortaya koymaktadır. Bu da borik asitin dehidratasyonu sırasında 150 °C nin altında bir mol H₃BO₃ 1 mol su kaybederek metaborat asidine (HBO₂) dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Aynı şekilde 200 °C'de 3 saat ısıtma sonunda meydana gelen ağırlık azalması (% 35,10) üzerinden yapılan stokiometrik hesaplamalar yapının 1,72 B₂O₃.H₂O şeklinde olduğunu ortaya koymaktadır. 250

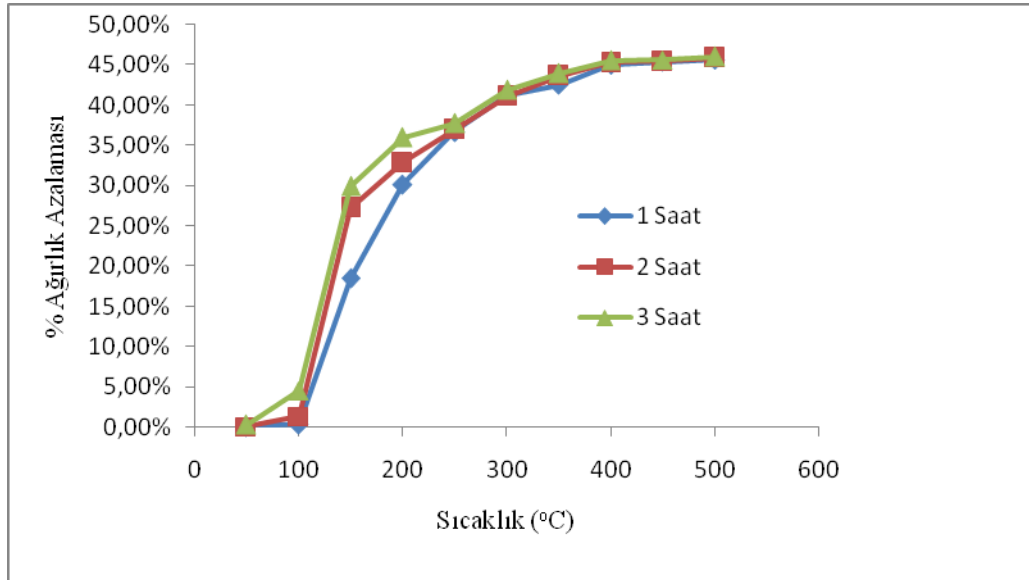
300 °C'ler arasında dehidratasyon hızında hissedilir bir artış ortaya çıkarken, 300 °C'den itibaren ağırlık azalmasında bir yavaşlama görülmüş ve 450 °C civarında dehidratasyondan ileri gelen ağırlık kaybı hemen hemen tamamlanmış gibidir. Şekil 6.1 bir bütün olarak incelendiğinde, borik asidin dehidratasyon sürecinde karalı bir metaborat ve tetraborat asidinin tam olarak ortaya çıkmadığı görülmektedir. $H_2B_4O_7$ formu üzerinde yapılan stokiyometrik hesaplama yapıda % 11,45 suyun olduğunu ortaya koymaktadır. Saf borik asit üzerinden bu noktaya gelinmesi için % 42,55'lik bir ağırlık kaybının olması gerekir. Bu durum ise (% 42,29) Şekil 6.1'de yaklaşık 300 °C sıcaklığına karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, yapılan kalsinasyon çalışmaları sonunda (%46,62-43,54) % 3,08'lik fazladan ortaya çıkan bir ağırlık kaybı söz konusuydu. Bu fiziksel su olarak yorumlanacak olursa, bu durumda tetraborat formuna ulaşılması için % 45,63'lük bir ağırlık kaybı gerçekleştirilmelidir. Bu sonuca (% 45,60) ise şekilden de görüldüğü gibi 400 °C'de oluşmaktadır. Sonuç olarak tetraborat formuna 300-400 °C'ler arasında ulaşıldığını söylemek mümkündür.

Çalışma yöntemi kısım 5.2'de anlatıldığı şekilde statik yöntemle yapılan teknik borik asidin dehidratasyon çalışmaları sonunda sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilen ağırlık kayıpları üzerinden % ağırlık azalmaları hesaplanmış ve bulunan değerler Tablo 6.2'de verilmiştir. Teknik borik asidin dehidratasyon prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için Tablo 6.2'deki değerler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 6.2'de her bir süre için ayrı ayrı verilmiştir.

Şekil 6.2 incelendiğinde, teknik borik asidin 50 °C'den itibaren bir ağırlık azalması gösterdiği anlaşılmaktadır. Kalsinasyon çalışmaları sırasında ortaya çıkan toplam ağırlık kaybı % 45,98 olmuştur. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalar borik asidin % 43,54 hidrat suyu içerebileceğini göstermektedir. Aradaki fark % 2,44 olmaktadır. Bu muhtemelen adsorbe olan fiziksel suya karşılık gelmektedir. 100 °C'de 3 saat süre sonunda ortaya çıkan ağırlık kaybı % 4,56 olduğuna göre, bu durum uzun sürede bile 100 °C'de teknik borik asidin dehidrate olabileceğini göstermektedir. 100-150 °C sıcaklıkta 1 saat sonunda % ağırlık azalmasında ciddi bir artış olurken, 2 ve 3 saat sürelerde yapılan ısıtma sonunda çok daha hızlı bir artışın olduğu Şekil 6.2'de açıkça görülmektedir.

Tablo 6.2. Teknik borik asidin sıcaklığa bağlı % ağırlık azalması

Sıcaklık (°C)	% Ağırlık Kaybı		
	1 Saat	2 Saat	3 Saat
50	0,0319	0,0631	0,284
100	0,36	1,38	4,56
150	18,46	27,21	29,93
200	30,126	32,828	35,97
250	36,65	36,93	37,76
300	41,24	41,041	41,89
350	42,49	43,62	43,96
400	44,98	45,25	45,57
450	45,34	45,41	45,59
500	45,63	45,83	45,98



Şekil 6.2. Teknik borik asidin sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık azalması

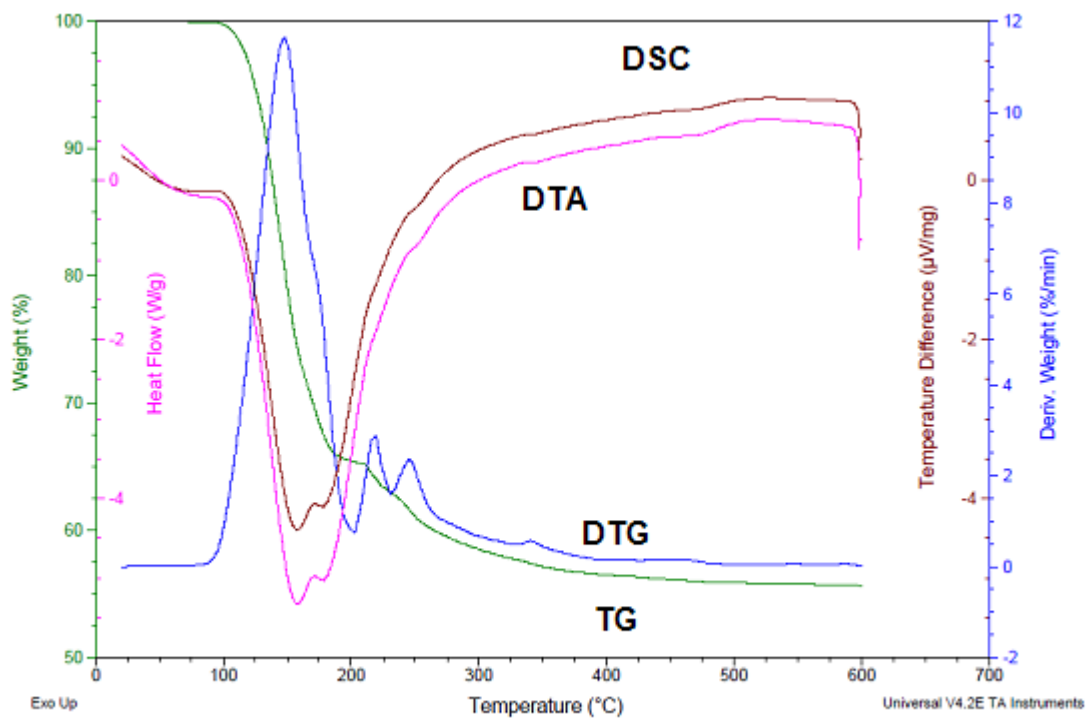
150 °C’de 3 saat ısıtma sonunda meydana gelen ağırlık azalması (% 29,93) üzerinden yapılan stokiometri hesaplamalar yapının 1,06 B₂O₃.H₂O veya yaklaşık HBO₂ şeklinde olduğunu ortaya koymaktadır. Bu da borik asidin dehidratasyonu sırasında

150 °C nin altında bir mol H_3BO_3 1 mol su kaybederek metaborat asidine (HBO_2) dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Aynı zamanda teknik borik asidin suyunu daha çabuk kaybettiğini göstermektedir. 200 °C sıcaklıkta 1,2 ve 3 saat sürelerde yapılan ısıtma sonucunda yüzde olarak birbirine yakın değerlerde bir artışın olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde 200 °C'de 3 saat ısıtma sonunda meydana gelen ağırlık azalması (% 35,97) üzerinden yapılan stokiometrik hesaplamalar ise yapının 1.92 $B_2O_3.H_2O$ şeklinde olduğunu ortaya koymaktadır. 250-300 °C'ler arasında dehidratasyon hızında hissedilir bir artış ortaya çıkarken, 300 °C'den itibaren ağırlık azalmasında bir yavaşlama görülmüş ve 450 °C civarında dehidratasyondan ileri gelen ağırlık kaybı hemen hemen tamamlanmış gibidir.

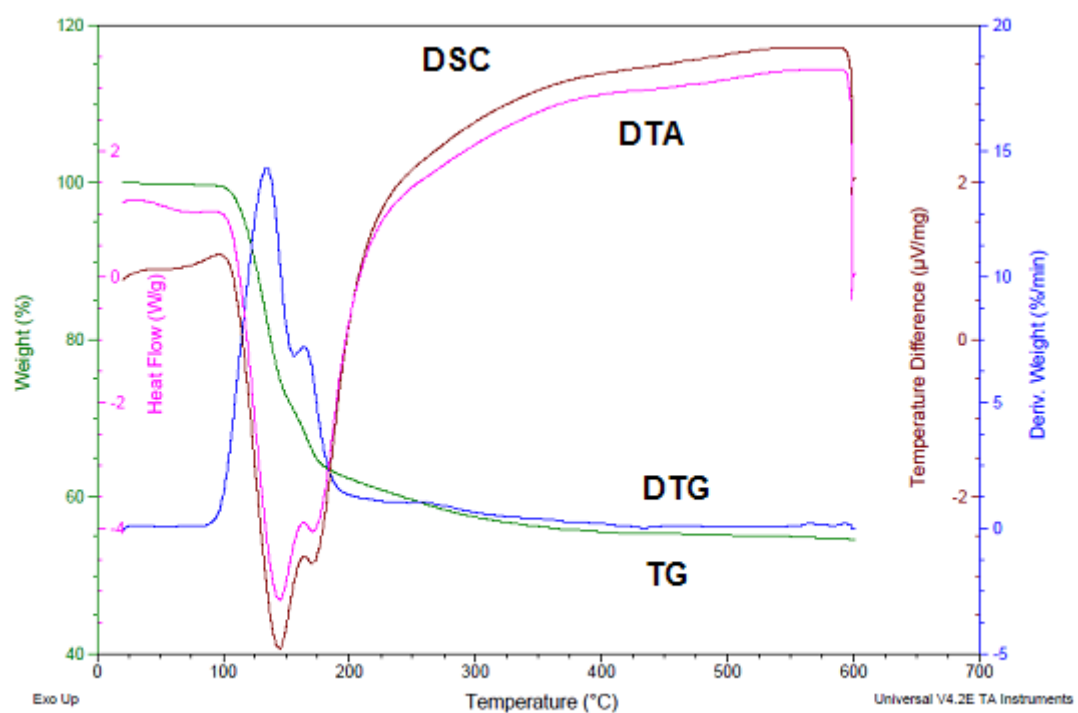
Şekil 6.2 bir bütün olarak incelendiğinde, borik asidin dehidratasyon sürecinde kararlı bir metaborat ve tetraborat asidinin tam olarak ortaya çıkmadığı görülmektedir. $H_2B_4O_7$ formu üzerinde yapılan stokiometrik hesaplama yapıda % 11,45 suyun olduğunu ortaya koymaktadır. Teknik borik asit üzerinden bu noktaya gelinmesi için % 42,55'lik bir ağırlık kaybının olması gerekir. Bu durum ise (% 42,49) Şekil 6.2'de yaklaşık 350 °C sıcaklığına karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, yapılan kalsinasyon çalışmaları sonunda (45,98-43,54) % 2,44'lük fazladan ortaya çıkan bir ağırlık kaybı söz konusuydu. Bu fiziksel su olarak yorumlanacak olursa, bu durumda tetraborat formuna ulaşılması için (42,55+2,44) % 44,99'lük bir ağırlık kaybı gerçekleştirilmelidir. Bu sonuca (% 44,98) ise şekilden de görüldüğü gibi 400 °C'de oluşmaktadır. Sonuç olarak tetraborat formuna 300-400 °C'ler arasında ulaşıldığını söylemek mümkündür.

6.1.2. Dinamik metod ile yapılan deneysel çalışmalar

Saf borik asidin dinamik yöntemle dehidratasyonunu incelemek amacıyla, diferansiyel termik analiz (TG, DTG, DTA ve DSC) çalışmaları SDT marka Q600 model simultane termal analiz cihazı kullanılarak 20 °C/dak ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'de grafik halinde verilmiştir.



Şekil 6.3. Saf borik asidin diferansiyel termal analizi



Şekil 6.4. Teknik borik asidin diferansiyel termal analizi

Tablo 6.3. Sıcaklığa bağlı olarak saf ve teknik borik asidin % ağırlık kayıpları

Sıcaklık (°C)	% Ağırlık Kaybı	
	Saf Borik Asit	Teknik Borik Asit
50	11,25	16,66
100	13,33	36,20
150	20,83	37,5
200	37,92	39,16
250	41,45	41,25
300	41,25	41,66
350	42,91	41,875
400	43,33	42,08
450	43,75	42,5
500	44,16	42,91

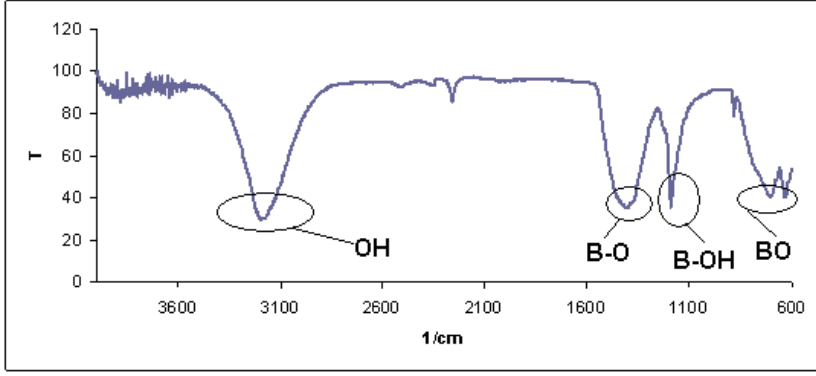
Borik asidin dehidratasyonunu incelemek amacıyla; saf ve teknik borik asit numunelerinin dinamik metodla yapılan termal analiz eğrileri Şekil 6.3 ve Şekil 6.4' de verilmiştir. Saf ve teknik borik asidin sıcaklığa bağlı % ağırlık kayıpları ise Tablo 6.4'de belirtildiği gibidir. Saf borik asidin diferansiyel termal analizine ait TG eğrisinde de görüldüğü gibi 500 °C'de ağırlık azalması % 44,16 olduğu tespit edilmiştir. Saf borik asidin TG eğrisi incelendiğinde % 11,25 ağırlık azalmasından başlayıp % 44,16 ağırlık azalmasında eğri sabit bir hal almıştır. Bu durum ise 50 °C-500 °C sıcaklıklar arasını doğrulamaktadır. Bu ağırlık azalmasının yaklaşık % 8-9 civarı DTG eğrisinde görüldüğü gibi, 400-500 °C arasında gerçekleşmekte olup, toplam ağırlık azalmasının % 84'lük bir kısmına karşılık gelmektedir. Teknik borik asidin TG eğrisi incelendiğinde, 150 °C sıcaklıkta ağırlık azalmasının % 25 ile % 37 arasında değiştiği bu azalmanın ise 1, 2 ve 3 saat sürelerde meydana geldiği de Tablo 6.4'de görülmektedir. Bu ağırlık azalmasının yaklaşık % 9-10 civarı DTG eğrisinde görüldüğü gibi, 350-500 °C sıcaklıklar arasında gerçekleşmekte olup, toplam ağırlık azalmasının % 85 lik bir kısmına karşılık gelmektedir. Saf borik asidin % ağırlık azalması 500 °C'de % 44,16 iken teknik borik asidin ise ağırlık azalmasının % 42,91 olduğu gözlenmektedir.

6.2. FTIR İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

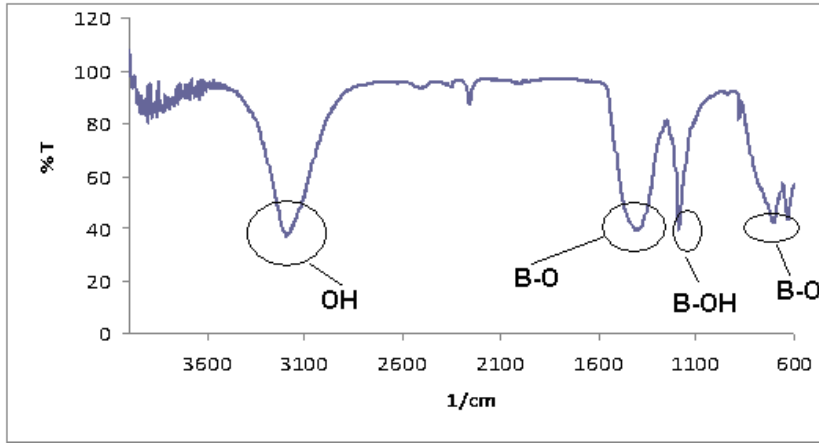
Statik yöntemle yapılan kalsinasyon çalışmaları sırasında farklı sıcaklıklarda elde edilen kalsinasyon ürünlerinin yapısal suyunu kontrol amacıyla FT-IR ölçümleri Shimadzu Prestige 21ATR-FTIR marka fourier transform infrared cihazı ile yapılmıştır.

6.2.1. Saf borik asidin FTIR sınıçları

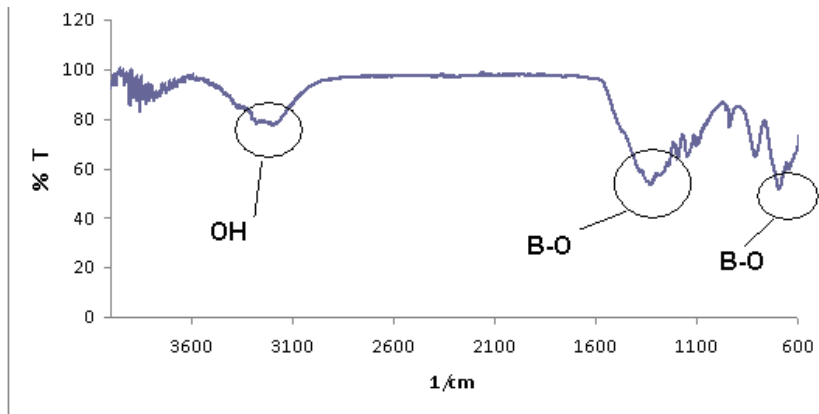
Saf ve teknik borik asidin 3 saat ısıtılması sonucunda elde edilen kalsinasyon ürünlerinin yapısal suyunu kontrol amacıyla FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler grafiğe geçirilerek hangi sıcaklıklarda hangi piklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Molekül titreşimi iki türdedir. Bu titreşimler; gerilme titreşimi ve eğilme titreşimidir. Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandlarının görüldüğü $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. $1500-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki soğurma bandları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmeleri) aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. Parmak izi bölgesi ise; bu gruplar hangi molekülde olursa olsun, kırmızı ötesi spektrumunda bu bandlar görülür, tabii bandların yerini saptarken soğurma frekanslarını etkileyen etkenleri, örneğin hidrojen bağı, alifatik veya aromatik bileşikler, v.b. daima göz önüne alınmalıdır. O-H gerilmesi $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında meydana gelmektedir [97]. B-OH bandı; trigonal B-O gerilmesi ve tetrahedral B-O gerilmesi $700-1000\text{ cm}^{-1}$ de meydana gelmektedir. O-B-O band gerilmesi $400-700\text{ cm}^{-1}$, B-O-H' in düzlem dışı eğilmesi $700-900\text{ cm}^{-1}$, simetrik tetrahedral gerilmesi $700-800\text{ cm}^{-1}$, simetrik trigonal gerilmesi $900-1000\text{ cm}^{-1}$, asimetrik tetrahedral gerilim $800-1050\text{ cm}^{-1}$, B-OH düzlem gerilmesi $1000-1300\text{ cm}^{-1}$, asimetrik trigonal gerilme $1300-1500\text{ cm}^{-1}$, H-O-H gerilmesi $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelmektedir [98].



Şekil 6.5. Saf borik asidin 50 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği

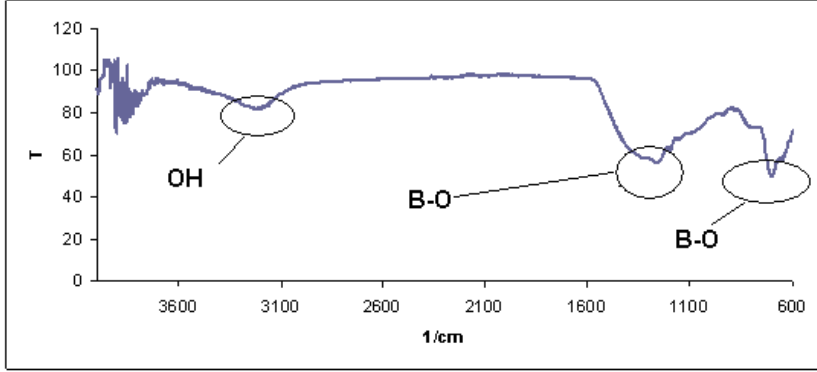


Şekil 6.6. Saf borik asidin 100 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği

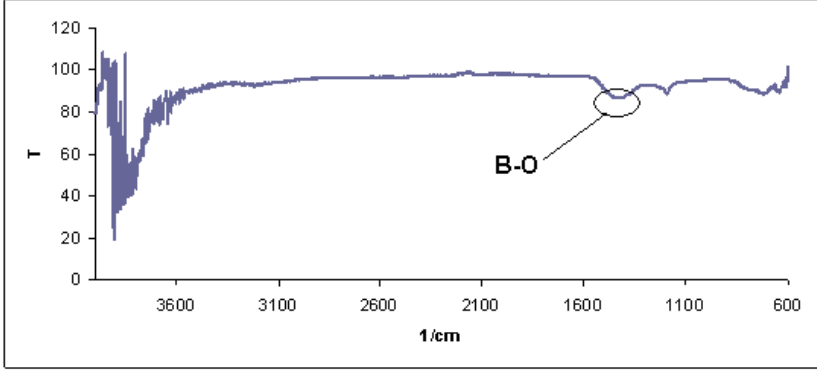


Şekil 6.7. Saf borik asidin 150 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği

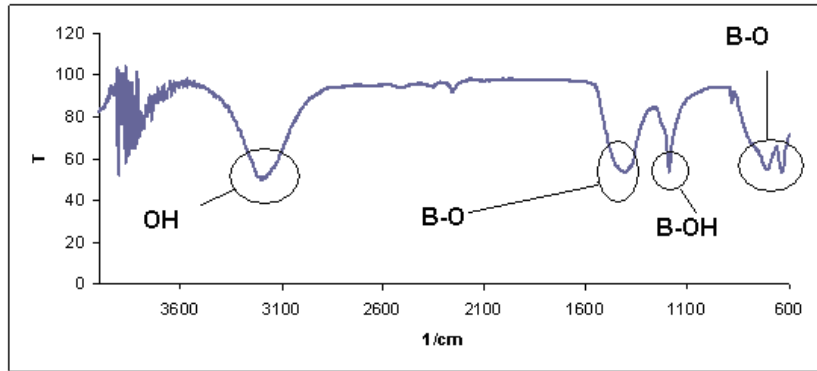
Şekil 6.8. Saf borik asidin 200 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



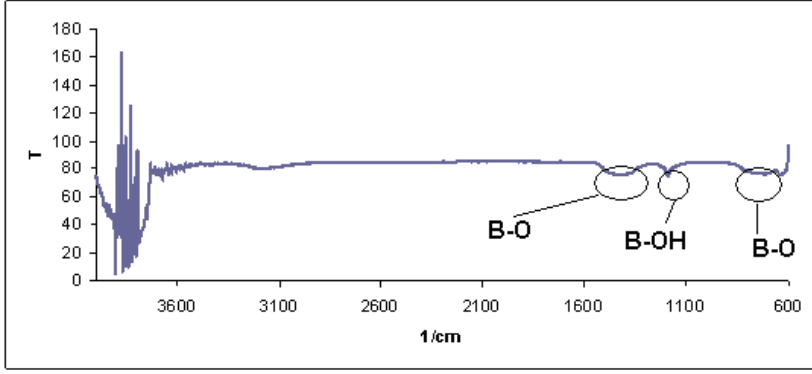
Şekil 6.9. Saf borik asidin 250 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



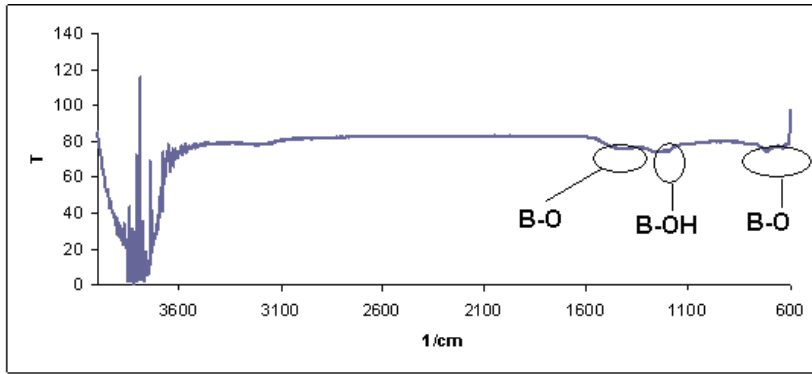
Şekil 6.10. Saf borik asidin 300 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



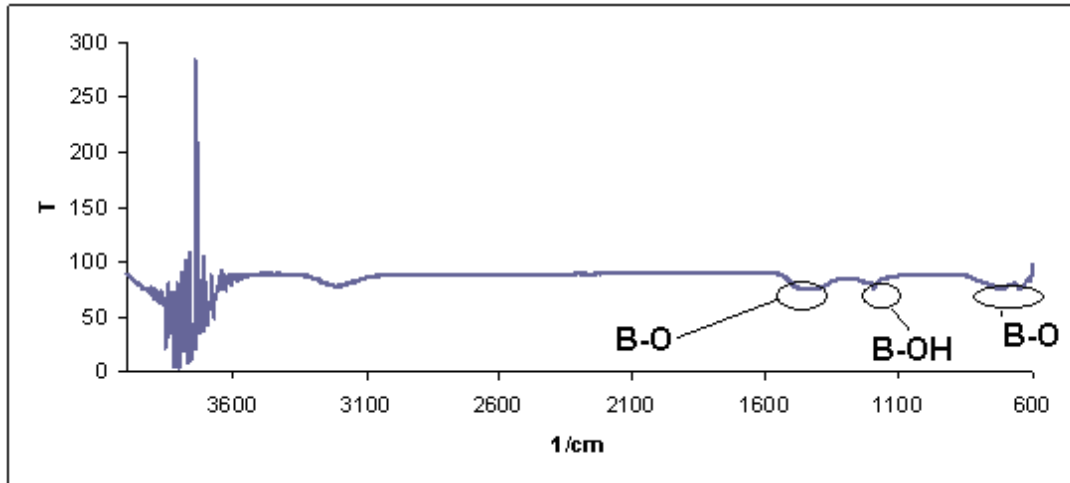
Şekil 6.11. Saf borik asidin 350 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



Şekil 6.12. Saf borik asidin 400 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



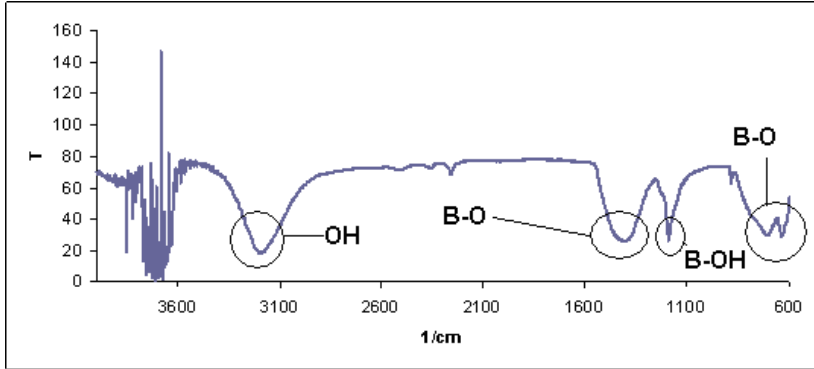
Şekil 6.13. Saf borik asidin 450 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



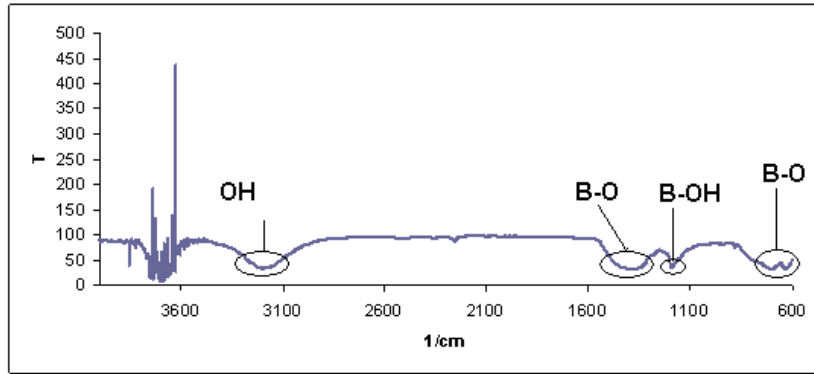
Şekil 6.14. Saf borik asidin 500 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği

Borik asit ısıtıldığında, kademeli olarak suyunu kaybederek, önce 169 °C’ de 4 mol H₂O kaybederek metaborik asit (HBO₂), sonra 200-250 °C’ de 1 mol H₂O kaybederek piroborik asit (H₂B₄O₇) ve sonunda da 300-500 °C arasında 1 mol daha H₂O kaybederek bor trioksit (B₂O₃) haline dönüşür. Şekil 6.5 incelendiğinde saf borik asidin 50 °C’de 3 saat ısıtılması sonucunda bazı piklerin oluştuğu gözlenmiştir. 50 °C’de molekül su kaybetmeye yeni başladığı için molekül hala H₃BO₃ yapısındadır. Dolayısı ile 3700-3000 cm⁻¹ arasında -OH bandı belirgin şekilde görülmektedir. 1400 cm⁻¹ arasında simetrik B-O bandı, 1150 cm⁻¹ arasında ise B-OH eğilme bandı ve 500-700 cm⁻¹ arasında da -BO bandı gözlenmektedir. Şekil 6.6 incelendiğinde saf borik asidin 100 °C’de 3 saat ısıtılması sonucunda bazı piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi; molekül hala H₃BO₃ yapısındadır. 3700-3000 cm⁻¹ arasında -OH bandı, 1400 cm⁻¹ arasında simetrik B-O bandı, 1150 cm⁻¹ arasında B-OH eğilme bandı ve 500-700 cm⁻¹ arasında ise -BO bandı gözlenmektedir. Şekil 6.7’de saf borik asidin 100 °C’de 3 saat ısıtılması sonucunda borik asit suyunu kaybedip HBO₂ formuna dönüştüğünden -OH bandında küçülme gözlenmekte, 1400 cm⁻¹ arasında simetrik B-O bandı gözlenmekte ve 400-700 cm⁻¹ arasında da B-O bandı gözlenmektedir. Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da 200-250 °C sıcaklıklarda 1 mol daha su kaybedildiğinden ve piroborik aside dönüştüğünden -OH bandları yavaş yavaş kaybolmaya başlamış, 1400 cm⁻¹ arasında belirgin olarak simetrik B-O bandı gözlenmekte ve 400-700 cm⁻¹ arasında da B-O bandı gözlenmektedir. Şekil 6.10’da 300 °C’de ise sadece 1400 cm⁻¹ arasında belirgin olarak simetrik B-O bandı gözlenmektedir. Şekil 6.11, Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’e bakıldığında 350-500 °C sıcaklıklarda 1 mol daha su kaybedildiğinden -OH bandı yok olmaya başlamış, 1400 cm⁻¹ arasında simetrik B-O bandı gözlenmekte 1150 cm⁻¹ arasında B-OH eğilme bandı ve 400-700 cm⁻¹ arasında da B-O bandı gözlenmektedir.

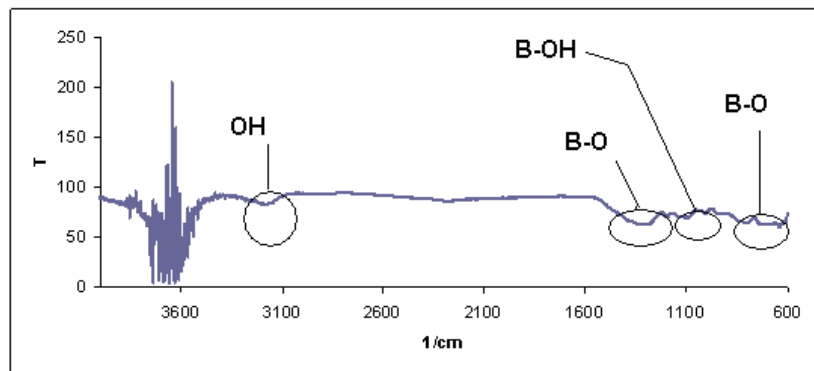
6.2.2. Teknik borik asidin FTIR sonuçları



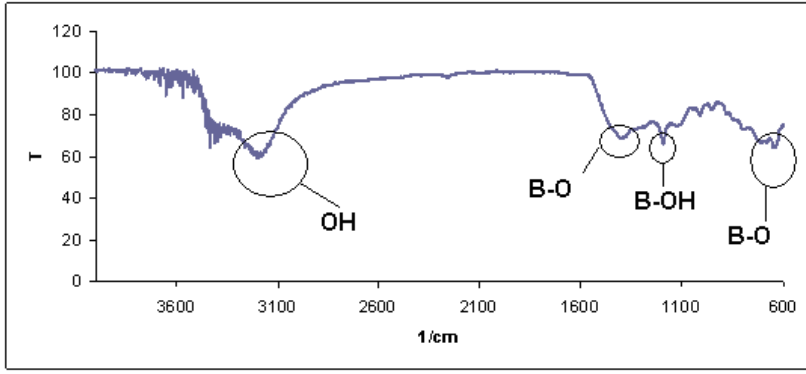
Şekil 6.15. Teknik borik asidin 50 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



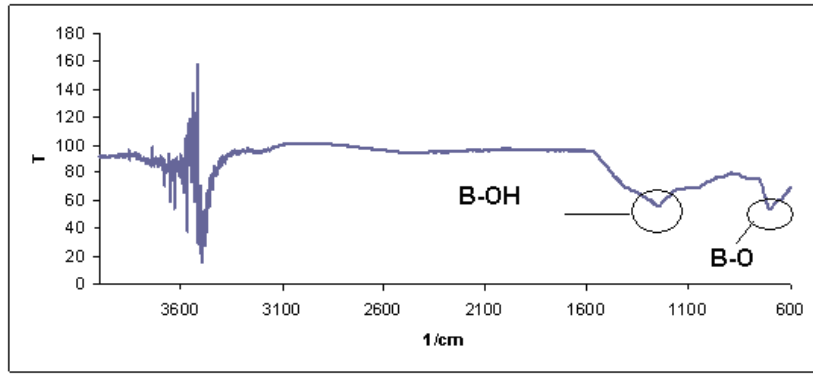
Şekil 6.16. Teknik borik asidin 100 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



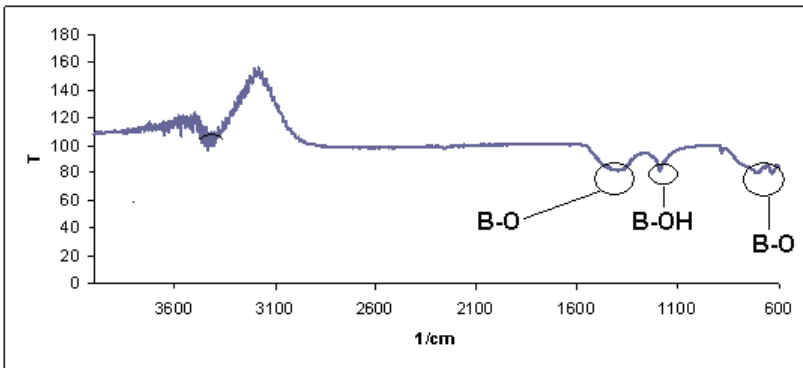
Şekil 6.17. Teknik borik asidin 150 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



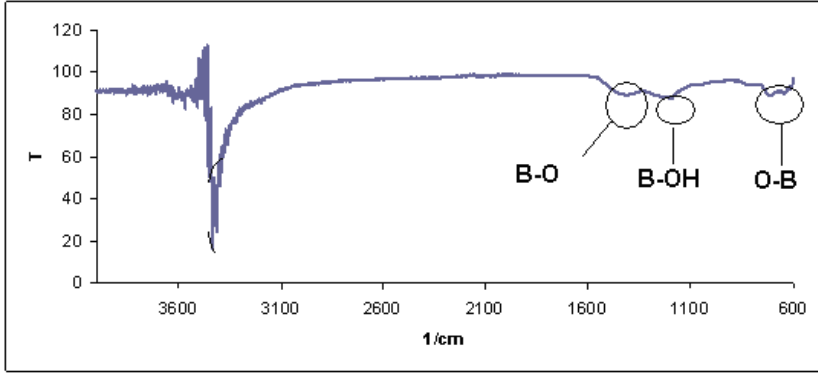
Şekil 6.18. Teknik borik asidin 200 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



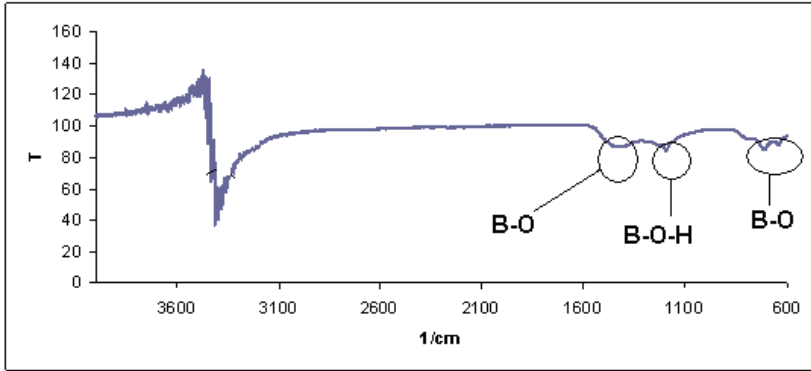
Şekil 6.19. Teknik borik asidin 250 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



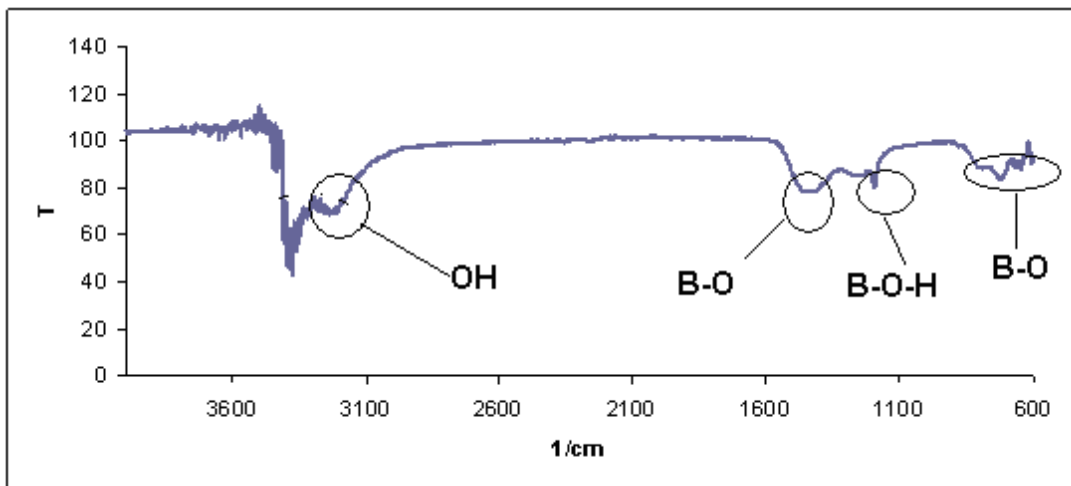
Şekil 6.20. Teknik borik asidin 300 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



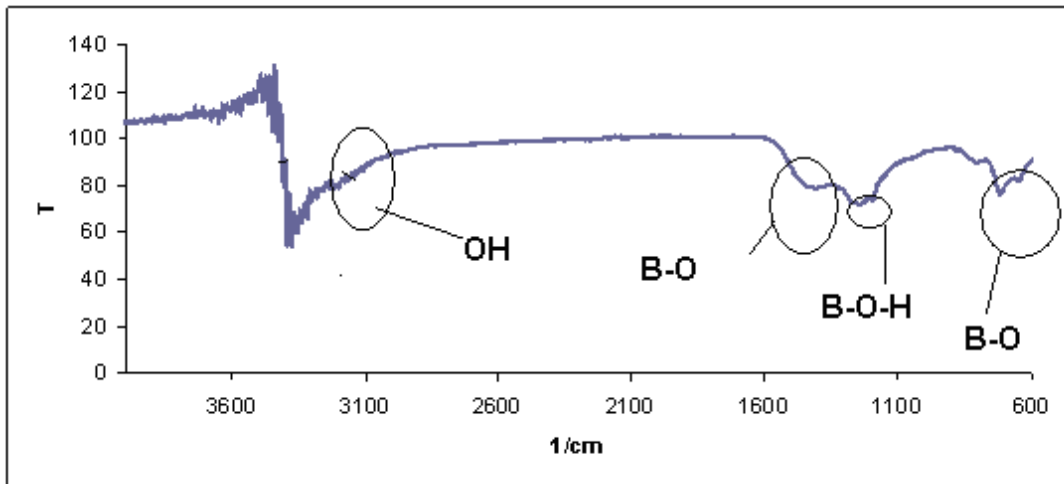
Şekil 6.21. Teknik borik asidin 350 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



Şekil 6.22. Teknik borik asidin 400 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



Şekil 6.23. Teknik borik asidin 450 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği



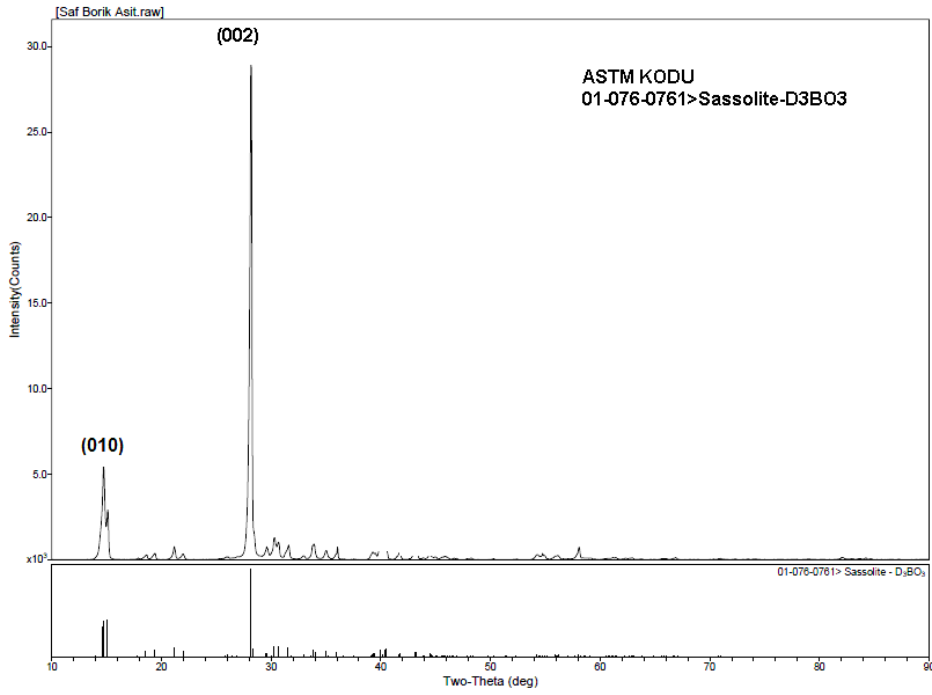
Şekil 6.24. Teknik borik asidin 500 °C'de 3 saatlik FTIR grafiği

Teknik borik asidin 3 saat ısıtılması sonucunda elde edilen kalsinasyon ürünlerinin yapısal suyunu kontrol amacıyla FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler grafiğe geçirilerek hangi sıcaklıklarda hangi piklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 6.15 incelendiğinde teknik borik asidin 50 °C'de 3 saat ısıtılması sonunda molekül H_3BO_3 formunda olduğundan, 3100-3700 cm^{-1} arasında $-OH$ bandı gözlenmiştir. 1400 cm^{-1} arasında simetrik B-O bandı gözlenmekte, 1150 cm^{-1} arasında B-OH eğilme bandı ve 400-700 cm^{-1} arasında ise O-B bandı gözlenmiştir. Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de 100 °C ve 150 °C'de molekül hala H_3BO_3 formunda olduğundan, 3100-3700 cm^{-1} arasında $-OH$ bandı gözlenmiştir. 1400 cm^{-1} arasında simetrik B-O bandı gözlenmekte, 1150 cm^{-1} arasında B-OH eğilme bandı ve 400-700 cm^{-1} arasında ise B-O-B bandı gözlenmeye devam etmiştir. Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da 200-250°C sıcaklıklarda metaborik asitten (HBO_2), sonra 1 mol H_2O kaybederek piroborik asit ($H_2B_4O_7$) oluşmaktadır. 200°C'de $-OH$ bandı gözlenmezken, 1400 cm^{-1} arasında simetrik B-O bandı gözlenmekte, 1150 cm^{-1} arasında B-OH eğilme bandı ve 400-700 cm^{-1} arasında ise B-O-B bandı gözlenmeye devam etmiştir. 250°C'de 1400 cm^{-1} arasında simetrik B-O bandı ve 400-700 cm^{-1} arasında ise O-B bandı gözlenmiştir. Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21 incelendiğinde ise; 300-500 °C arasında 1 mol daha H_2O kaybederek bor trioksit (B_2O_3) haline dönüşür. 3100-3700 cm^{-1} arasında $-OH$ bandı gözlenmiştir. 1400 cm^{-1} arasında simetrik B-O bandı gözlenmekte, 1150 cm^{-1} arasında B-OH eğilme bandı ve 400-700 cm^{-1} arasında ise O-B bandı gözlenmiştir. Fakat 500°C'ye doğru O-B bandı daha belirgin bir şekilde gözlenmiştir.

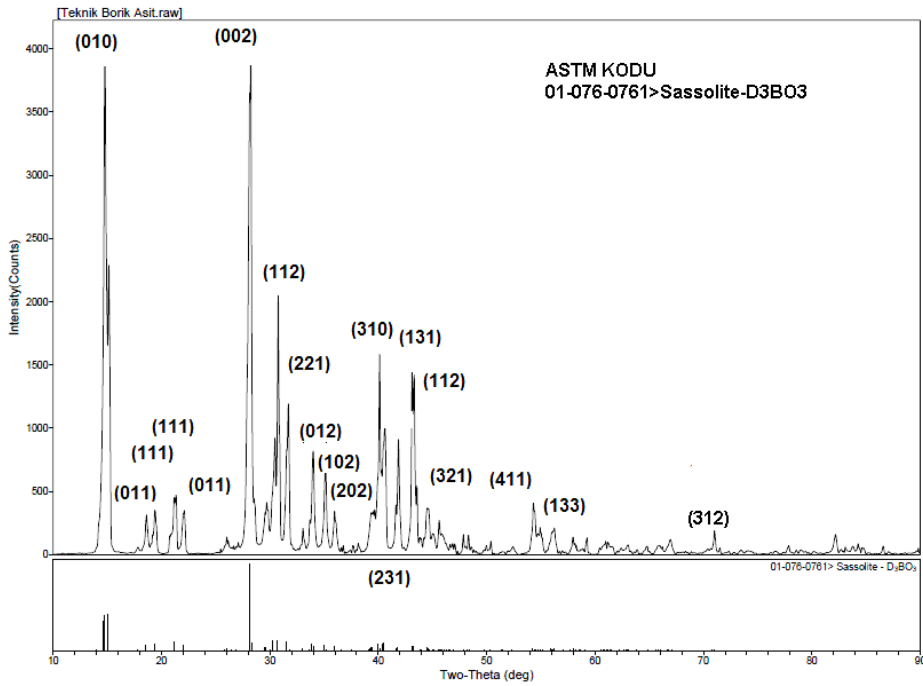
6.3. X-Işını Kırınımı İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

X-ışını kırınım çalışmaları için Rigaku marka ve D/max/2200/PC model cihaz kullanılmıştır. $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyonunun kullanıldığı çalışmalarda saf borik asit için elde edilen sonuçlar Şekil 6.5’de ve teknik borik asit için Şekil 6.6’da verilmiştir. Her iki x-ışın grafiklerinde alınan numunelerin borik asit dışında safsızlık içermediği anlaşılmıştır. Saf borik asidin $2\theta=28^\circ$ de yer alan karakteristik piki her iki şekilde de açıkça görülmektedir.

Saf borik asit ve teknik borik asit ile yapılan X-ışını kırınım çalışmalarında; Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 incelendiğinde, teknik borik asitle yapılan X-ışını kırınım çalışması sonucunda saf borik asit ile yapılan X-ışını kırınım çalışmasına oranla daha fazla pik oluşturduğu gözlenmiştir. Teknik borik asitle 10-90 °C’lerde X-ışını kırınım çalışmasında düzlemde daha fazla X-ışını kırınımı meydana geldiğinden saf borik aside oranla daha fazla oranda pik gözlenmiştir. Saf borik asit ile yapılan X-ışını kırınım çalışmasında ise düzlemde daha az kırınım olduğundan çok daha az sayıda pik gözlemiştir. Diğer taraftan saf ve teknik borik asidin kimyasal özellikleri Bölüm 2 ve Tablo 2.4 incelendiğinde birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla kimyasal yapıları birbirinden farklı olduğundan X-ışını kırınım çalışmalarında pik oluşturma oranları da birbirinden farklı olacaktır.



Şekil 6.5. Saf Borik Asidin X-Ray Kırınım Çalışmaları Grafiği



Şekil 6.26. Teknik Borik Asidin X-Ray Kırınım Çalışmaları Grafiği

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kimyasal formülü H_3BO_3 olan analitik kalite (merck) borik asit ve piyasadan temin edilen düşük sülfatlı teknik borik asidin (teknik kristal) dehidratasyonu mukayeseli olarak incelenmiştir. Kalsinasyon ya da termal analiz çalışmaları statik ve dinamik olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar çerçevesinde; borik asidin dehidratasyonu sonunda sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilen ağırlık kayıpları üzerinden % ağırlık azalmaları hesaplanmış ve bulunan değerler yardımıyla borik asidin dehidratasyon süreci ortaya konulmuştur.

Saf borik asidin kalsinasyon çalışmaları sırasında ortaya çıkan toplam ağırlık kaybı % 46,62 olmuştur. Stokiyometrik olarak yapılan hesaplamalar borik asidin % 43,54 hidrat suyu içerdiğini göstermektedir. Aradaki % 3,08 lik fark muhtemelen kristal borik asidin standart nem tanımının dışında adsorbe etmiş olduğu sudan kaynaklanmaktadır. Bu fiziksel su olarak yorumlanacak olursa, bu durumda tetraborat formuna ulaşılması için % 45,63'lük bir ağırlık kaybı gerçekleştirilmelidir. Bu sonuca (% 45,60'lık ağırlık kaybı) ise 400 °C'de ulaşılmaktadır ve tetraborat formuna 300-400 °C'ler arasında ulaşıldığını söylemek mümkündür.

Teknik borik asidin 50 °C'den itibaren bir ağırlık azalması gösterdiği anlaşılmaktadır. Kalsinasyon çalışmaları sırasında ortaya çıkan toplam ağırlık kaybı % 45,98 olmuştur. Stokiyometrik değere göre ortaya çıkan aradaki fark % 2,44 olmaktadır. Bu muhtemelen adsorbe olan fiziksel suya karşılık gelmektedir. Bu fiziksel su olarak yorumlanacak olursa, bu durumda tetraborat formuna ulaşılması için % 44,99'lük bir ağırlık kaybı gerçekleştirilmelidir. Bu sonuca (% 44,98) ise deneysel sonuçlardan da görüldüğü gibi 400 °C'de ulaşılmaktadır. Sonuç olarak, teknik borik asit için tetraborat formuna 300-400 °C'ler arasında ulaşıldığını söylemek mümkündür.

Saf borik asidin diferansiyel termal analizine ait TG eğrisinde de görüldüğü gibi 500 °C'de ağırlık azalması % 44,16 olduğu tespit edilmiştir. Saf borik asidin TG eğrisi incelendiğinde % 11,25 ağırlık azalmasından başlayıp % 44,16 ağırlık azalmasında eğri sabit bir hal almıştır. Bu durum ise 50-500 °C sıcaklıklar arasını doğrulamaktadır. Bu ağırlık azalmasının yaklaşık % 8-9 civarı DTG eğrisinde görüldüğü gibi, 400-500 °C arasında gerçekleşmekte olup, toplam ağırlık azalmasının % 84'lük bir kısmına karşılık gelmektedir. Teknik borik asidin TG eğrisi incelendiğinde, 150 °C sıcaklıkta ağırlık azalmasının % 25 ile % 37 arasında değiştiği, bu azalmanın ise 1, 2 ve 3 saat sürelerde meydana geldiği de Tablo 6.4'de görülmektedir. Bu ağırlık azalmasının yaklaşık % 9-10 civarı DTG eğrisinde görüldüğü gibi, 350-500 °C sıcaklıklar arasında gerçekleşmekte olup, toplam ağırlık azalmasının % 85 lik bir kısmına karşılık gelmektedir. Saf borik asidin % ağırlık azalması 500 °C'de % 44,16 iken teknik borik asidin ise ağırlık azalmasının % 42,91 olduğu gözlenmektedir.

Saf ve teknik borik asidin 3 saat ısıtılması sonucunda elde edilen kalsinasyon ürünlerinin yapısal suyunu kontrol amacıyla FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler grafiğe geçirilerek hangi sıcaklıklarda hangi piklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Borik asit ısıtıldığında, kademeli olarak suyunu kaybederek, önce 169 °C'de 4 mol H₂O kaybederek metaborik asit (HBO₂), sonra 200-250 °C'de 1 mol H₂O kaybederek piroborik asit (H₂B₄O₇) ve sonunda da 300-500 °C arasında 1 mol daha H₂O kaybederek bor trioksit (B₂O₃) haline dönüşür. Yapılan FT-IR çalışmalarında ise; şekillerden de görüldüğü gibi O-H gerilmesi 3700-3000 cm⁻¹ arasında meydana gelmektedir. B-OH bandı; trigonal B-O gerilmesi ve tetrahedral B-O gerilmesi 700-1000 cm⁻¹'de meydana gelmektedir. O-B-O band gerilmesi 400-700 cm⁻¹, B-O-H'ın düzlem dışı eğilmesi 700-900 cm⁻¹, simetrik tetrahedral gerilmesi 700-800 cm⁻¹, simetrik trigonal gerilmesi 900-1000 cm⁻¹, asimetric tetrahedral gerilim 800-1050 cm⁻¹, B-OH düzlem gerilmesi 1000-1300 cm⁻¹, asimetric trigonal gerilme 1300-1500 cm⁻¹, H-O-H gerilmesi 1600-1700 cm⁻¹ 'de meydana geldiği gözlenmiştir.

X-ışını kırınım çalışmaları için Rigaku marka ve D/max/2200/PC model cihaz kullanılmıştır. CuKα₁ radyasyonunun kullanıldığı çalışmalarda saf borik asit için elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. Saf borik asit ve teknik borik asit ile yapılan X-ışını kırınım çalışmalarında; şekiller tek tek incelendiğinde, teknik borik asit ile

yapılan X-ışını kırınım çalışması sonucunda saf borik asit ile yapılan X-ışını kırınım çalışmasına oranla daha fazla pik oluşturduğu gözlenmiştir. Teknik borik asit ile 10-90 °C'lerde X-ışını kırınım çalışmasında düzlemde daha fazla X-ışını kırınımı meydana geldiğinden saf borik aside oranla daha fazla oranda pik gözlenmiştir. Saf borik asit ile yapılan X-ışını kırınım çalışmasında ise düzlemde daha az kırınım olduğundan çok daha az sayıda pik gözlemiştir. Diğer taraftan saf ve teknik borik asidin kimyasal özellikleri Tablo 2.4 incelendiğinde birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla kimyasal yapıları birbirinden farklı olduğundan X-ışını kırınım çalışmalarında pik oluşturma oranları da birbirinden farklı olacaktır.

Sonuç olarak, saf ve teknik borik asidin 50°C-500°C sıcaklıklar arasında, dehidratasyonu mukayeseli olarak incelenmiş olup, saf borik asidin teknik borik aside göre daha fazla ağırlık azalmasına uğradığı elde edilen sonuçlardan gözlenmektedir. Ağırlık azalmaları birbirine göre farklı olduğundan FT-IR sonuçları ve elde edilen pik aralıkları da birbirinden farklı olmuştur.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde, bundan sonra yapılması gereken çalışmalar bağlamında, borik asidin dehidratasyon çalışmaları sırasında ortaya çıkan ara ürünlerin yapılarının aydınlatılması amacıyla SEM analizleri yapılarak olayın stokiyometrisi daha ayrıntılı bir biçimde ortaya konulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ana Britannica Genel Kültür Ansiklopedisi Cilt 4, s 479, 494.
- [2] SARI, Z., NUHOĞLU, K., Endüstriyel Ham Madde Kaynakları ve Madenciligi, Anadolu Üniversitesi Yayını, Eskişehir, 1992.
- [3] KALAFATOĞLU, İ.E., ÖRS, S.N., 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları, TÜBİTAK-MAM, 2001.
- [4] KOCAKUŞAK, S., YALAZ, N., KALAFATOĞLU, İ.E., Bor Mineralleri ve İnorganik Bor Bileşikleri, TÜBİTAK-MAM, Şubat, 1986.
- [5] <http://bormadeni.blogcu.com/kullanım-alanları> (01.12.2010)
- [6] SANIGÖK,Ü., Anorganik Endüstriyel Kimya, İ.Ü. Yayını, s. 471-485, İstanbul, 1987.
- [7] AKICIOĞLU, A., Arsenikli Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü., 1997.
- [8] AKICIOĞLU, A., Arsenikli Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü., 1997
- [9] KARAGÖLGE, Z., CEYHUN, İ., ALKAN, M., Yüzyılın Petrolü Bor, TSE Araştırma İnceleme, 2002.
- [10] UĞUR, A.L., Borik Asit ve Elde Yöntemleri, Bitirme Tezi, SAÜ. , 1998.
- [11] ÇELEBİOĞLU, F.N. , BEKTUR, Z., AYDIN, Ş.N., MTA Tabiat Tarihi Müzesinde Sergilenen Mineraller, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayını, Ankara, 1998.
- [12] <http://www.scribd.com/doc/6705697/Bork-Ast-Uretim>, (01.11.2010)
- [13] TOLUN, R., Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi, MAE Kimya Ünitesi, No:35, 1981.
- [14] KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 3, pp 612-617, 1980.
- [15] TOLUN, R., CİVELEKOĞLU,H., BULUTÇU, N., İnorganik Teknolojiler

- I, İ.T.Ü. Vakfı Yayını, s. 260-271, İstanbul, 1987.
- [16] DEMİRHAN, N., Boraks ve Metanolden Borik Asit Eldesinde Karbondioksit İle Verimin Artırılması ve Optimum Şartların Tayini, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 1993.
- [17] [www.turkishminerals.org/yonetim/habergirisi\(10.09.2010\)](http://www.turkishminerals.org/yonetim/habergirisi(10.09.2010))
- [18] Türk Standartları Enstitüsü, Borik Asit, TS.2481, Ankara, 1976.
- [19] [www.metalurji.org.tr\(15.11.2010\)](http://www.metalurji.org.tr(15.11.2010))
- [20] PAKDEMİR, I., 1989, İşletmelerde Kalite Yönetimi, Beta Basım A.Ş., İstanbul.
- [21] Türk Standartları Enstitüsü, Borik Asit, TS.2481, Ankara, 1976.
- [22] ÇELEBİOĞLU, F.N. , BEKTUR, Z. , AYDIN, Ş.N. , MTA Tabiat Tarihi Müzesinde Sergilenen Mineraller, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayını, Ankara, 1998.
- [23] Maden Sektörü Sürekli Bilimsel Teknik Kurulu Bor Çalışma Grubu, Bor, TMMOB Jeofizik Mühendisleri Odası, Aralık, 2005.
- [24] <http://www.mhilmieren.com/anorganikIII.doc> (12.08.2010)
- [25] GEDİKBEY, T., GÜLESOY, H., CİVELEKOĞLU, H., Türkiye'deki Çeşitli Bor Cevheri Rezervleri ile Bunlardan Özellikle Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi, Kimya ve Sanayi Dergisi, Sayı 113-114, 1978.
- [26] SANIGÖK, Ü. , Anorganik Endüstriyel Kimya, İ.Ü. Yayınları, s. 471-485, İstanbul, 1987.
- [27] ARISTRIAN, L.F., C.S. HURLBUT, Teruggite $4CaO.MgO.6B_2O_3.As_2O_5.18H_2O$, A New Mineral from Jujuy, Argentina, American Mineralogist, Vol.53, 1968.
- [28] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [29] GEDİKBEY, T., GÜLENSOY, H., CİVELEKOĞLU, H., Türkiye'deki Çeşitli Bor Cevheri Rezervleri İle Bunlardan Özellikle Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi, Kimya ve Sanayi Dergisi, Sayı 113-114, 1978.
- [30] TOLUN, R., Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi MAE Kimya Ünitesi No.35, Temmuz, 1981.

- [31] GÜRSEL, A.H., GÜRLER, N., Kolemanitten Borik Asit Eldesi, Bitirme Tezi, İ.T.Ü., Eylül, 1992.
- [32] TOLUN, R., BALKAN, A., Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Jips Oluşumundaki Etkenler, MAE Kimya Ünitesi, Tübitak, Aralık, 1979.
- [33] ÖÇGÜDER, S., Kolemanitin Borik Asit Çözeltisindeki Çözünmesinin İncelenmesi, Bitirme Tezi, İ.T.Ü., Haziran, 1997.
- [34] TOLUN, R., CİVELEKOĞLU, H., BULUTÇU, N., İnorganik Teknolojiler I, İ.T.Ü. Vakfı Yayını, s.260-271, İstanbul, 1987.
- [35] BALKAN, A., EMİR, B.D., Kristalizör Tasarımı Genel Prensipler ve Borik Asit Kristalizörü, Tübitak.
- [36] DEMİRHAN, N., Boraks ve Metanolden Borik Asit Eldesinde Karbondioksit ile Verimin Artırılması ve Optimum Şartların Tayini, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Mayıs, 1993.
- [37] Türk Standartları Enstitüsü, Kolemanit-Sanayide Kullanılan TS. 9165, Ankara, Nisan, 1991.
- [38] KOCAKUŞAK S., YALAZ N., KALFATOĞLU E. Bor Mineralleri ve İnorganik Bor Bileşikleri, Tübitak.
- [39] TOLUN, R., KONURAY, M. , AKOĞLU, K., Üleksit Mineralinden Hidroklorik Asit Kullanılarak :Borik Asit Üretimi, Tübitak Proje No.307 7503.
- [40] TOLUN, R., EMİR, B. D., Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi Tübitak, Haziran, 1974.
- [41] TOLUN. R., KALAFATOĞLU, İ. E, EMİR, B. D., AKOĞLU, K., UÇAR, İ., AKIN, İ., TANERİ, A., Boraks Çözeltisinden Borik Asit ve sodyum Sülfat Üretimi Pilot Tesisi Çalışma Düzeni, Tübitak, Kocaeli.
- [42] TOLUN, R., KALAFATOĞLU, İ.E., KOCAKUŞAK, S., Tinkal Mineralinden Hidrojen Klorür Kullanarak Borik Asit ve Sud Kostik Üretimi, Tübitak, Eylül, 1979.
- [43] TOLUN, R., KARAKALE, B., BÜLBÜLKAYISI, N., KALAFATOĞLU, E., SAYIN, I., BALKAN, A., Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretim Prosesi Ön Raporu, Tübitak, Haziran, 1979.
- [44] [http://www.tirebor.com/download/bormadenimakaleler/\(13.10.2010\)](http://www.tirebor.com/download/bormadenimakaleler/(13.10.2010))
- [45] ÇAKALOZ, T., BAYKARA, H., METİN, L., BAÇ, N., Kalsine Kolemanitten Karbonasyon Yolu İle Borik Asit Üretimi, MAG-Proje No.234, Tübitak, Ankara, 1973.

- [46] GEDİKBEY, T., GÜLENSOY, H., CİVELEKOĞLU, H., Türkiye deki Çeşitli Bor Rezervleri ile Bunlardan Özellikle Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi, Kimya ve Sanayi Dergisi, Sayı 113-114, s.13-20,1978.
- [47] TOLUN, R., KARAKALE, B., BÜLBÜLKAYISI, N., KALAFATOĞLU, E., SAYIN, I., BALKAN, A., Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretim Prosesi Ön Raporu, Tübitak, Haziran, 1979.
- [48] ULLMANS, Vol. A4, pp.266-270
- [49] BOLAT, I., PIRLAK, L., and KARAYIANNIS, I., Effect of some chemical substances on pollen germination and tube growth in apricot. Acta-Hort., 488: 341-344. 1999.
- [50] [http://www.tirebor.com/download/bormadenimakaleler/103.pdf\(12.09.10\)](http://www.tirebor.com/download/bormadenimakaleler/103.pdf(12.09.10))
- [51] [http://mimoza.marmara.edu.tr/~ekalafatoglu/pdf/Ulusal%20bildiri/Tinkal20Konsantresinden.pdf\(15.09.2010\)](http://mimoza.marmara.edu.tr/~ekalafatoglu/pdf/Ulusal%20bildiri/Tinkal20Konsantresinden.pdf(15.09.2010))
- [52] BÜYÜKGÜZEL. K, BÜYÜKGÜZEL. E. II Bor Çalıştayı, İnsan Çevre ve Tarımsal Açından Borik Asidin Zararlı Böceklerin ve Diğer Artropodların Mücadeledeki Önemi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 2004.
- [53] DOĞAN. G., SABAH. E., ERKAL. T., Borun Çevresel Etkileri Üzerine Türkiye'de Yapılan Bilimsel Araştırmalar, Kuka Yöresi Bor Kirliliği Araştırması Raporu Enerji ve Tabii Kaynaklar Bak , DSİ İçme Suyu ve Kanalizasyon Daire Başk. Ankara, 1983.
- [54] BERKEL, A., BUDAKÇI, M., UYSAL, B., ESEN, R., Ağaç Malzeme Teknolojisi, İstanbul Üniversitesi ,Orman Fakültesi, İstanbul, Karabük, Türkiye Düzce Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi. 319-320 1970. 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), 13-15 Mayıs 2009.
- [55] BOZKURT, Y. ve ERDİN, N., Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, İstanbul, Karabük, Türkiye BUDAKÇI, M., a*, UYSAL, B., ESEN, R., Düzce Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi. 1-6, 225-232, 334-344, 1997. 13-15 Mayıs 2009.
- [56] GÖRHAN, G., DEMİR, İ., BAŞPINAR, S., KAHRAMAN, E., 4. Ulusal Çatı & Cephe Kaplamalarında Çağdaş Malzeme ve Teknolojiler Sempozyumu, ODTÜ Mimarlık Fakültesi Taşkışla – İstanbul 13-14 Ekim 2008.
- [57] Okur, ÇELİK, E., ÖNAL, M.S., G., Borik Asit Üretiminde Öğütme-Filtrasyon Koşullarının Optimizasyonu, 4. Uluslararası Cevher Hazırlama

Sempozyumu Kitabı, Cilt 1, s.812-821. 1992.

- [58] TOPTAŞ, A., Kireç Giderme İşleminde Borik Asit Kullanımının İncelenmesi ve Deri Kalitesine Etkilerinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İ.Ü., Ocak, 1996.
- [59] [www.motorsilturkey.com\(14.09.2010\)](http://www.motorsilturkey.com(14.09.2010))
- [60] OKUR SEVİM, H., DEMİR, F., DAVİES, T.W., ÇOLAK, S. ve HOOPER, R.M., Termogravimetrik Verilerden Borik Asidin Dehidratasyon Kinetiği Dehydration Kinetics Of Boric Acid Using Thermogravimetric Data Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, 25240, Erzurum. A. Mergen & M. Bilen Eti Holding A.Ş., Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, İstanbul Yolu Üzeri, 9 km, Güvercinlik, Ankara TURKEY. Bone Acid Producing by the calcination and Licing of Powdered Colemanite, Powder Techonlogy, 65,433-440. 1991.
- [61] AYDIN, A.O., GÜLENSOY, H., Terügit Mineralinden Borik Asit ve Boraks Üretim Çalışmaları', Doğa Bilim Dergisi, Cilt 8, Sayı 1, 1984.
- [62] [http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/\(06.11.2010\)](http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/(06.11.2010))
- [63] POPESCU, C., SEGAL, E., Diasporatik Boksitlerden Alumina Üretiminde Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması, On The Differences Beetween Linear and Non-Linear Temperature Programmes, J. of Thermal Analy., 24, pp.309-310, 1982.
- [64] CEBECİ, A., Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, YLS Tezi, Ağustos 2007.
- [65] WALTON, H. F. , Principles and Methods of Chemical Analysis, Vol. 17, 196-201, 1979.
- [66] EWING, G. W., Instrumental Methods of Analysis, Editors : Elving.P.O. Kolt Hoff I. M., John Wiley and Sons, USA, 1974.
- [67] TEREM, H. F. , Termogravimetri ve Türkiyedeki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Müh. Araştırma Grubu Tebliğleri, İstanbul,1-25, 1975.
- [68] MACKENZIE, R. C., Differantial Thermal Analysis, Vol.1, Academic Press, New York 1970.
- [69] LEVY, P.F. .Thermal Analysis an Owerview, International Laboratory 61- 71, Jan / Feb. 1971.
- [70] [www.authorstream.com. Termal Analiz Yöntemleri., dta-dsc-tga-education-ppt-powerpoint\(15.08.2010\)](http://www.authorstream.com. Termal Analiz Yöntemleri., dta-dsc-tga-education-ppt-powerpoint(15.08.2010))

- [71] YİĞİT, F., Alkoksivinilsilon-alkik meta krilat homo ve kopolimerlerin hazırlanması ve Kapodokya yöresi taşlarına uygulanması, Doktora Tezi, H.Ü. Fen Bilimleri , Ankara, 31-70. 1991.
- [72] GÜLENSOY, H., Türk Alünitlerinin Termogravimetrik ve Mikroklorimetrik Metotlarla Etüdü ve Piroliz Ürünlerinin Suda ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tespiti, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Fakültesi.
- [73] SYMKATZ-KLOSS, W., Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, New York, 1974.
- [74] WHITTEHEAD, W. L., Breger, LA, Differential Thermal Analysis, 111, 272-281, 1950.
- [75] GORBACHEV, V. M., A Method Determining The Starting Temperature Of The Thermal Effect, J. of Thermal Analysis, 19, pp.377–380, 1980.
- [76] WALTON, H. F. , Principles and Methods of Chemical Analysis, Vol. 17, 196–201, 1979.
- [77] SHISKIN, Y. U. ,The Role of The Reference Material in Differential Thermal Analysis, J. Of Ther. Anal., 27, pp.113-124, 1983.
- [78] OSVALD, H. R. ,Wiedemann,H.G., Factors Influencing Thermoanalytical Curves, Journal of Thermal Anal., 12, pp.147-168, 1977.
- [79] IWANCIW, E., Zayac, J. Kustowski L., Zeszyt Naukave Akademi Gorniczo - Hutniczes Im. Stanslavva Staszica, 308, 1972.
- [79] REDFEM, J.P., Application of Thermal Analysis, J.of Ther. Analysis, 27, 427-438, 1983.
- [80] http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/79_5.pdf(03.09.2010)
- [81] TEBERDAR, T., GÜLENSOY, H.,Tünelit(stronsiyum borat) minerali üzerinde çalışmalar, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi.
- [82] KIRK – Oethmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2.nd Edition, Editorial Board H. F. Mark, Vol. 20, John Wiley and Sons, 1967.
- [83] WALTON, H. F. , Principles and Methods of Chemical Analysis, Vol. 17, 196–201, 1979.
- [84] MACKENZIE, R. C.,Numen Clature in Thermal Analysis, 21, 173 175,1981.
- [85] ALP, A., YILDIZ, K, AYDIN, A.O, Termal Analiz Yöntemleri ve

- Uygulamaları, Metalurji Dergisi, 108, s.11-17, Haziran 1997.
- [86] WENDLAND W.M., Thermal Methods of Analysis, Editors : Elving, P.J. Kulthoff, USA, 1974.
- [87] TOYRAN, N., Fourier Transform İnfrared Mikrospektroskopi Tekniği, Fizyoloji AD, Bařkent Üniversitesi Tıp Fakóltesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Ankara.
- [88] [http://tr.wikipedia.org/wiki/X-ray\(06.07.2010\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/X-ray(06.07.2010))
- [89] WENDLANDT, W.M., Thermal Methods of Analysis, Editors:Elving, P.J., Kolthoff, I.M., Jhon Wiley and Sons, USA(Toronto), 1974.
- [90] Kirk-Oethmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Editorial Board H.F.Mark, Vol.20, Jhon Wiley and Sons, 1967.
- [91] EWING, G.W., Instrumental Methods of Chemical Analysis, Fourth Edition, Mc-Graw Hill Book Company, USA(Toronto), 1975.
- [92] ALP, A., AYDIN, A.O., şENGİL, İ.A., Zonguldak-Kokaksu Bölgesi Boksitlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Gazi Üniv. Tek. Eğt. Dergisi, 2,2, 115, 1989.
- [93] EWING, G.W., Instrumental Methods of Chemical Analysis, Fourth Edition, Mc-Graw Hill Book Company, USA(Toronto), 1975.
- [94] TEREM, H.N., Termogravimetri ve Türkiye'deki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Mühendislik Araştırma Grubu Tebliğleri, Kimya Seksiyonu, İstanbul, 1-15, 1975.
- [95] PAULIK, P., PAULIK, J., Simultaneous Techniques in Thermal Analysis, The Analyst, V.103, No:1226, 417-437, May-1978.
- [96] EMMERICH, W.D., KAISERSBERGER, E., Simultaneous TG-DTA Mass Spectrometry to 1550°, Journal of Thermal Analysis, Vol.17, 196-201,1979.
- [97] ERDİK, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, s. 82-181. 1993.
- [98] GEORGE, W., LUTHER, III., DONALD, L., ATR-FTIR spetroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Selma KILCI, 10.07.1985 yılında Gebze’de doğdu. 1990-2002 yılları arasında İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini tamamladı. İlkokulu Yahya Kemal Beyatlı’ da, orta öğrenimini Atatürk İlköğretim okulunda ve lise eğitimini Yahya Kaptan Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. Lisans dönemi esnasında; 2004 yılında (Cognis Kimya) Türk Henkel’de üretim departmanı kalite kontrol laboratuvarında 4 ay çalışıp ve staj yaptı. 2005 yılında Ülker’de 1 ay mikrobiyoloji, gıda ve fizik laboratuvarında staj yaptı. 2007 yılında Gebze Ticaret Oda’sında işletme stajını tamamladı. 2007 yılında Kimya bölümünden bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Mezun olduktan sonra 2008-2009 yılları Otomotiv sektöründe üretim müdürü, kalite sistem ve çevre yöneticisi olarak görev yaptı. Aynı yıllarda Sakarya Üniversitesi’nde Yüksek Lisansa başladı. 2009 yılında Yahya Kaptan Anadolu Lise’sinde biyoloji öğretmeni ve rehber öğretmeni olarak görev yaptı. 2009-2010 yılında ve halen çalışmakta olduğu Yıldırım Soğutma Dalgakıran Kompresör firmasında satış departmanında ithalat ve ihracat sorumlusu olarak görevine devam etmektedir.