

T.C.

I.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Anorganik Kimya Anabilim Dalı

ETİBANK BORAKS FABRİKASI ATIKLARINDAN, HAM BORAKS,
SAF BORAKS, BORİK ASİD, PERBORAT
ÜRETİM ŞARTLARININ
ARAŞTIRILMASI

Kimya Yük.Müh. Diploma Çalışması

Çalışmayı Yöneten: Prof.Dr. EYÜP ÖZCAN

Çalışmayı Yapan : Kim.Müh. AYŞE ZEKİ

İSTANBUL-1985

Ö N S Ö Z

Çalışmalarımnda benden her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen, araştırmalarımaya yön veren, değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Eyüp ÖZCAN ve Sayın Doç.Dr.Cuma BAYAT'a teşekkür ve şükranlarımı arzederim.

Anorganik Kimya Anabilim Dalı görevlilerine ve tezin yazılmasında büyük emeği geçen Sayın Şirin GÜLGÜN'e burada teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

1985- İSTANBUL

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa No</u>
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. Borun Tarihçesi	2
2.2. Dünyadaki Bellibaşlı Bor Mineralleri	2
2.3. Dünyanın Bor Cevheri Kaynakları	3
2.4. Türkiye'nin Bor Cevheri Kaynakları	9
2.4.1. Kırka Borat Yatakları	10
2.4.2. Emet Borat Yatakları	11
2.4.3. Bigadiç Borat Yatakları	12
2.4.4. Mustafakemalpaşa Borat Yatakları	13
2.5. Elementel Bor	14
2.6. Boraks	15
2.6.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15
2.6.2. Eldesi	18
2.6.3. Türkiye'de Boraks Üretimi	20
2.6.4. Kullanım Alanları	22
2.7. Bor trioksit	24
2.8. Borik Asit	25
2.8.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
2.8.2. Eldesi	30
2.8.3. Türkiye'de Borik Asit Üretimi	32
2.8.4. Kullanım Alanları	35
2.9. Sodyum Perborat	38
2.9.1. Özellikleri	38
2.9.2. Eldesi	42
2.9.3. Türkiye'de Perborat Üretimi	43
2.9.4. Kullanım Alanları	46
2.10. Dünya Borat Kullanım Alanlarındaki Gelişmeler	47
2.11. Çevre Kirlenmesinde Bor	48

2.12. Dünya'da ve Türkiye'de Bor Ticareti	49
3. DENEL BÖLÜM	52-77
4. SONUÇ	78
Kaynaklar	79



1. GİRİŞ

Muhtelif Endüstri dallarında tüketilmekte olan bor ürünleri çağımızın modern teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda yapılan araştırmalara göre Türkiye, bor hammadde potansiyeli bakımından çok zengin bir ülke olup toplam dünya rezervlerinin % 70 ine sahiptir.⁵

Etibank Boraks Üretim Tesislerinde tınkalden boraks üretilmektedir. Üretim atıklarında ortalama % 10 - 15 oranında boraks bulunmaktadır.

Bu atıklar dinlenme barajlarında bekletildikten sonra boraks kille birlikte dibe çökmekte, üstteki su tekrar devreye verilmektedir. Dinlendirme barajlarındaki bu çökelti-ler yaklaşık % 20 - 35 oranında kristallenmiş halde boraks ihtiva etmektedir. Milyonlarca ton olan bu atığın değerlendirilmemesi sonucu yaklaşık yılda 18.5 milyarlık bir hammadde kaybı olmaktadır. Aynı zamanda bu atık çevre kirlenmesine de sebebiyet vermektedir.

Sözü edilen bu atıkların değerlendirilmesi için kristalize boraks ihtiva eden killi çökelti alınarak çalışmalar yapıldı.

Bu çalışmalar sonucunda çamurdan ham boraks, saf boraks, borik asid, perborat, gibi bor bileşikleri ekonomik metotlarla elde edildi.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. Borun Tarihçesi^{1,2}

Bor içeren tuzlar, boratlar, Orta Asya'daki göllerden Orta Çağın başlarında Araplar tarafından elde edilerek, Avrupa'ya getirilmiştir. Bunların ilâç ve lehim yapımında kullanıldığını Marco-Polo seyahatnamesinde yazmaktadır. Avrupa'ya ilk olarak Marco-Polo tarafından getirildiği bilinmektedir.

Altın, gümüş gibi borun ençok kullanılan türü olan boraks da binlerce yıldan beri bilinmektedir. 4000 yıl kadar önce Babilliler ziynetlerini boraks kullanarak kaynak yapmışlardır. Eski Mısırlıların ölülerini mumyalamakta boraks kullandıkları iddia edilmektedir. Çin'de M.Ö. 300 yıl kadar evvel glâzürlerin yapılmasında boraks kullanılmıştır. Persler ve Araplarda boraksı 2000 yıl önce kullanmışlardır. "Boraks" ın esası Arapça'da beyaz anlamına gelen kelimeye dayanmaktadır^{1,2}.

2.2. Dünyadaki Belli Başlı Bor Mineralleri¹

Bor, yerkabuğunun bileşimine giren elemanlar içinde, yaygın olmayanlar arasında yer alır. Yer kabuğu yaklaşık % 0.0003 oranında bor içerir. Hemen hemen her yerde, at-

mosferde, litosferde (magmatik, tortul ve metamorfik taşlar), hidrosferde (deniz, göl, ırmak ve maden suları), biosferde (insanlar, hayvanlar ve bitkiler) bulunur.

Bor, doğada bitkilerin kalsiyum gereksiniminin düzenleyicisi olduğu için önemli bir elementtir.

Bor, doğada asla serbest halde bulunmaz. Yüzü aşkın bor içeren mineral vardır.

Bunlardan ticari değeri yüksek olan ve endüstride çok kullanılanları Tablo I de gösterilmiştir.

2.3. Dünyanın Bor Cevheri Kaynakları

Dünyanın bor cevheri kaynakları, çok büyük bir bölümü Türkiye'de olmak üzere A.B.D, S.S.C.B, Çin Halk Cumhuriyeti'nde toplanmıştır. Arjantin ve Şili'de de daha az önemde yataklar vardır.

Türkiye'den sonra dünyanın bilinen en önemli borat yatakları Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Buradaki borat rezervlerinin çoğu Kaliforniya eyaletindedir. En önemli rezervler Kramer bölgesinde Boron'daki % 75 Tinkal ve % 25 Kernit içeren yataklardır. Bu yataklardaki rezerv 45-54 milyon ton olarak tahmin edilmektedir.

Kramer yatakları kernit tabakası üzerinde kristal tin-

kal cevheri olarak bulunur.

A.B.D.' deki Pleistosen çağında oluşan Searles Gölü yatak rezervleri USBM tarafından 50 milyon ton B_2O_3 olarak belirtilmiştir.

Bunlardan başka A.B.D.'de borat yatakları Kaliforniya'nın Inyo vilâyetinin Furnace Creek bölgesinde ve Utah ile Nevada eyaletindedir.

Utah'taki rezervler kolemanit cevherinden oluşmaktadır. Bunların B_2O_3 tenörü % 20 dolayındadır. Rezervin 40 milyon ton dolayında olduğu tahmin edilmektedir.

Sovyetler Birliği'ndeki Inder tortul borat yatakları-
nın, ortalama bor oksit tenörü % 20 dolayındadır.

Sovyetler Birliği'nin bor cevheri rezervleri A.B.D. ninkine yakındır. Inder gölü bölgesindeki rezervlere ek olarak Kafkasya'da ve Baykal gölü yakınlarında en büyük rezervler bulunmuştur.

Çin'de Tsighai ve Kuzey Tibet'te bor rezervleri vardır.

Ayrıca Kuzey -Batı Arjantin'de ve Şili'de bulunur¹. Dünya bor cevheri rezervleri ve üretimi Tablo II ve III 'de gösterilmiştir.³

3

BOR MİNERAL ÇEŞİTLERİ

Mineralin Adı	Kristal sistemi	Sertliği	Yoğunluğu	Bileşim Formülü	%B ₂ O ₃ içeriği	Suda çözünürlüğü	Bulunduğu ülkeler
Kolemanit	Monoklinal	4.5	2.43	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.8	-	Türkiye U.S.A SSCB
İnyoid	"	2	1.87	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.6	-	
Meyerhoferit	Triklinal		2.12	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.7	-	
Üleksit	"	2	1.96	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43.0	Çöz.	Arjantin U.S.A, Türkiye SSCB
Kernit(Rasorit)	Monoklinal	2	1.91	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0	Çöz.	Arjantin U.S.A
Patnedmit(Priceite)	Triklinal	3	2.42	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	49.8	-	SSCB
Tinkal(Tabii boksit)	Monoklinal	2	1.71	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	Çöz.	Türkiye U.S.A, Arjantin
Sassolite(Tabii asitborik)				B ₂ O ₃ .3H ₂ O	56.4	Çöz.	İtalya

BOR MİNERALİ ÇEŞİTLERİNİN DEVAMI							
Mineralin Adı	Kristal sistemi	Sertliği	Yoğunluğu	Bileşim Formülü	%B ₂ O ₃ içeriği	Suda çözünürlüğü	Bulunduğu ülkeler
Hidroborasit	Monoklinal	2	2.17	MgO.CuO.2B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50.5	-	
Borasit	Kübik	1.5	2.95	2Mg ₃ B ₈ O ₁₅ .MgCl ₂	62.15	-	Almanya
Kurnokovit	Triklinal	3	1.86	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.3	-	
Tertschite	Monoklinal			4CaO.5B ₂ O ₃ .20H ₂ O	38.0	-	
Hawlite				2SiO ₂ .4CaO.5B ₂ O ₃ .5H ₂ O	44.5	-	
Tinkalkonit	Hexagonal	2	1.88	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8	Göz.	
Propertit	Monoklinal	3.5	2.14	Na ₂ O.CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	49.5	-	

Tablo-I

Tablo II: Dünya Bor Cevheri Rezervi

(B₂O₃ olarak)-1980

<u>Ülkeler</u>	<u>Toplam Rezerv (Milyon ton)</u>
Türkiye	666
A.B.D.	320
S.S.C.B.	136
Arjantin	40
Çin	36
Şili	28
Peru	28
T O P L A M 1.254	

Tablo III: Dünya Bor Cevheri Üretimi

(B₂O₃ olarak)- 1978

<u>Ülkeler</u>	<u>Toplam Üretim (ton)</u>
A.B.D.	1.410.369
Türkiye	1.319.913
S.S.C.B.	230.054
Anjantin	95.778
Çin	26.918
Şili	26.292
Peru	19.718
T O P L A M 3.129.042	

2.4. Türkiye'nin Bor Cevheri Kaynakları^{1,3}

Türkiye'deki bor minerallerinin tarihçesi çok eski zamanlara, Romalılara kadar uzanır. Türkiye'nin ilk borat yatağı olan Bandırma'nın güneyindeki Sultançayır Pandermiit yatakları tahminlere göre 13.- 14.yüzyıllardan beri işle-tilmektedir.

Dünyada en büyük olarak bilinen Türkiye borat yatak-ları Zonguldak- Mersin çözgisinin batısında kalmaktadır. Bu çizgi Türkiye'nin Neojen-paleocoğrafyasında genellikle, karasal ve denizsel alanları da ayırdetmektedir. Batı Anado-lu'daki borat yataklarının tümü karasal neojen tortulları ile sınırlandırılmıştır. Borat yatakları miosen-pliosen, yaşlı marn, kireçtaşı, tuf, marn serisi içindedir.

Kuzeyde Uşak-Kütahya ile, güneyde Denizli- Burdur ara-sında kalan sahada bugüne kadar bulunmamış bor yatakları bulunabileceği, jeotermal kaynaklarının içerdikleri bor oranlarının karşılaştırılmasından anlaşılmıştır.

Türkiye'nin bilinen önemli borat yatakları Kırka, Emet, Bigadiç ve Mustafa Kemal Paşa'dadır.

2.4.1. Kırka Borat Yatakları

Eskişehir hudutları dahilindeki Kırka Sarıkaya Sodumlu Bor tuzu maden yatakları, 1968 yılında M.T.A.'nın ve 1969 yılında da Etibank'ın yaptığı sondaj aramaları neticesinde ortaya çıkarılmış ve yapılan rezerv hesapları sonucunda bölgede 480.000.000 tonun üzerinde bir rezerv olabileceği anlaşılmıştır. Böylece Kırka Sarıkaya boroks yatakları dünyanın sayılı bor yataklarının başına geçmiştir. Söz konusu yataklar bugün Etibank tarafından işletilmektedir.

Yatakların esasını teşkil eden boraks ve diğer bor mineralleri, göl sularında primer olarak çökelmiş ve Ekso-latif - sedimanter kökenli Sarıkaya borat yatakları oluşmuştur. Göl tabanının derin kesimlerinde boraks çökelirken, sıg kesimlerinde üleksit primer olarak çökelmiştir. Kurnakovit ve inderit ise daha çok yatağın oluşum evresinde teşekkül etmiştir. İnçit ve Kernit çok ender oluşumlar halinde bulunur³.

REZERV DURUMU³

	Çıkarılmaya Hazır	Çıkarılmaya hazır olmayan	Muhtemel	Mümkün	Toplam Ton olarak
1.1.1981	1.093.800	37.654.244	13.250.410	461.541.278	513.539.732

2.4.2. Emet Borat Yatakları

Dünyanın en büyük kolemanit yataklarını içeren en önemli işletmeler Kütahya'nın Emet ilçesi civarında bulunan Hisarcık, Espey ve Hamamköy işletmesidir. Bugün Etibank tarafından işletilmektedir⁵.

Kolemanit, çoğunlukla gri, yeşil renkli kil, ~~marn~~, tuf bandları içinde, tabakalı yapısıyla muntazam bir şekildedir. Kolemanit, killeri içersinde merceksel ve küresel bir görünüştedir.³

REZERV DURUMU³

a) Hisarcık Açık İşletme					
	Tenör	Çıkarılmaya Hazır	Çıkarılmaya hazır olmayan	Muhtemel Toplam (Ton)	
1.1.1981	27	675.892	23.666.209	-	24.342.101
1.1.1981	16	2.288.076		-	2.288.076
b) Espey Kapalı İşletme					
	Tenör	Çıkarılmaya Hazır	Çıkarılmaya hazır olmayan	Muhtemel Toplam (Ton)	
1.1.1981	40	-	52.050.913	31.274.000	83.324.913
c) Yeni Espey Kapalı İşletme					
1.1.1981	-	12.207	-	440.000	452.207

2.4.3. Bigadiç Borat Yatakları

Bu bölgedeki borat yatakları Balıkesir ilinin 38 km güneyinde yer alan Bigadiç ilçesi civarında bulunmaktadır. İlk olarak 1950' de yeni bir borat mostrası bulunmuş ve Kim. Yük.Müh. Dr. Hüsamettin Yakal tarafından bunun kolemanit olduğu tesbit edilmiş ve işletmeye açılmıştır. Bigadiç havzasında rastlanan başlıca mineraller kolemanit ve uleksittir. Etibank tarafından işletilmektedir. Bazı ocaklarda inyoit, pandemit, havlit, hidroborasit mineralleri de vardır. Sondaj ve arama çalışmaları halen devam etmektedir.

REZERV DURUMU

Arama çalışmaları devam ettiğinden Bigadiç civarındaki rezerv tam olarak bilinmemektedir.

a) Kolemanit rezerv durumu				
	Çıkarılmaya hazır	Çıkarılmaya hazır	Muhtemel	Toplam
		olmayan		ton
1981'e devir	211635	22369806	17410546	39.991.987
b) Üleksit rezerv durumu				
1981'e devir	109.525	2.424.286	1.680.780	4.224.591

2.4.4. Mustafakemalpaşa Borat Yatakları

Bursa, Mustafakemalpaşa ilçesi Kestelek Köyünün Güney-doğusunda ilçeye 25 km uzaklıktadır. Halen çalışmakta olan yatak iki bölümden oluşmakta ve Etibank tarafından işletilmektedir.

REZERV DURUMU

a) Açık İşletme					
	Görünür		Muhtemel	Mümkün	Toplam(Ton)
	Hazır	Hazır ol- mayan			
1981'e devir	5000	405000	70000	61000	541100
b) Kapalı İşletme					
1981'e devir	105000	867000	200000	1.000.000	2.172.000

Türkiye'de bor madenciliği 1979 yılından itibaren Etibank tarafından yapılmaktadır.

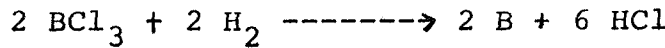
2.5. Elementel Bor

Borun element olarak keşfi, 1808' de çok tanınmış üç kimyacı tarafından yapılmıştır. Bunlar Fransız Gaylussac, Louis Jaques Thenard ve İngiliz Sir Humpray Darvey'dir. 18. yüzyılda Sasolito veya borik asit İtalya'nın Toskana kentinde sıcak sulardan elde edilmiştir.

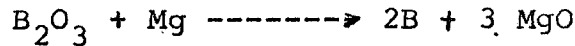
Bor, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunmaktadır. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.82 dir.

Bor, doğada asla serbest halde bulunmaz. Yalnız bağlı olarak H_3BO_3 (Borik asit) veya genel formülleri $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ olan borik asitlerin tuzları şeklinde bulunur.

Saf, billuri bor, klorürünün wolfram elektrotları arasındaki yüksek gerilimli elektrik arkında hidrojenle indirgenmesiyle elde edilir.



Amorf bor, trioksidin elementel sodyum veya magnezyum ile indirgenmesinde esmer bir toz şeklinde istihsal olunur.



Derişik nitrat asidi ve kral suyu boru oksitleyerek borik aside dönüştürür.

2.6. Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)

Boraks 4000 yıldan beri bilinmektedir. Çok eski zamanlarda Kaşmir ve Tibet'teki tuz göllerinden elde edilmiştir.

Boraks veya tinkal çamurlu ve tuzlu göllerin buharlaşması sonucu oluşan yataklarda, halit (NaCl), Uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), jips (CaSO_4), Kalsit (CaCO_3) gibi minerallerle birlikte bulunur. Boraks ayrıca susuz bölgelerde toprakta veya sıcak su kaynaklarında bulunur.

Dünyanın bilinen en büyük boraks yatağı Türkiye'de Eskişehir ili Seyitgazi ilçesi Kırka bucağı sınırları içindedir.

2.6.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Boraks endüstride çok kullanılan bir bor ürünüdür. Doğada büyük rezervler halinde bulunan tinkal, tabii boraks olup rafine edilerek kristalize hale getirilir. Kristal sistemi monoklindir. Klivaj açıları 120°C ye yakındır.

Formülü:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ dur.

Özgül ağırlığı: 1.73 g/cm^3 tür. % 36.52 B_2O_3 , % 16.25 Na_2O ,

% 47.23 H_2O içerir. 741 °C de erir. Suda çözünür ve hidroliz olarak hafif kalevi bir çözelti verir. Bunsen alevinde eriyerek camsı bir kütle oluşturur. (Boraks camı).

Boraksın sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla artar⁶.

100 g suda çözünmüş madde miktarı gram olarak aşağıda verilmiştir.

<u>D°</u>	<u>20°</u>	<u>40°</u>	<u>60°</u>	<u>80°</u>	<u>100°</u>
2.29	5.14	12.84	46.10	79.60	191.10

Boraksın muhtelif sulu çözeltilerinin 20 °C deki pH'ları⁶

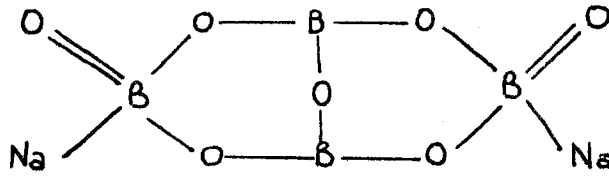
<u>%</u>	<u>0.1</u>	<u>0.5</u>	<u>1.0</u>	<u>4.0</u>	<u>5.0</u>	<u>10.0</u>
pH	9.2	9.2	9.2	9.3	-	-

Boraksın çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü Tablo IV. de gösterilmektedir.² 100 g çözeltideki çözünmüş madde miktarı gram olarak aşağıda verilmiştir.

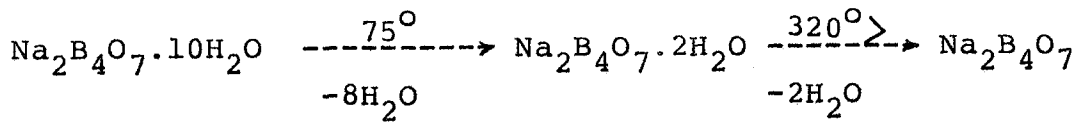
Tablo IV: Boraksın Çeşitli Çözücilerdeki çözünürlüğü

Çözücü	Temp °C	Boraks (% de ağırlık)
Gliserin		
% 98.5	20	52.6
% 86.5	20	47.1
Etilen glikol	25	41.6
Di etilen glikol	25	18.6
Metanol	25	19.9
Etil alkol		
% 46.5	15.5	2.48
% 95	36	0.24
Aseton	25	0.64
Etilasetat	25	0.14

Boraksın açık formülü şöyle gösterilebilir.²



Boraks deka hidrat 400 °C de suyunu kaybederek susuz boraks haline geçer.²



Boraksın kalitatif tayininde, BF_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ gibi ucu-
cu bor bileşiklerine dönüştürülerek bunların bunsen alevini
karakteristik bir yeşil renge boyamasından yararlanılır.

2.6.2. Eldesi^{2,3}

Boraks dekahidrat, tinkalden, kernitten, kolemanitten,
Uleksitten, pandermitten veya boraks içeren göl sularından
elde edilir.

Kolemanit, uleksit soda veya sodyum bikarbonat ile
işlenir. Bu arada, oluşan kalsiyum karbonat ve diğer gang
mineralleri çöktürür. Çözelti filtrelerden süzülür ve kris-
talizatörlerde soğutularak boraks kristalleri elde edilir.
Reaksiyon hızını artırmak için cevher önce öğütülür ve kav-
rulur. Soda işlemi düşük basınçta 80°C - 100°C de veya 2 atm.
basınç altında 120°C - 140°C de yapılır.

Tinkal ve Kernit suda çözülür; çözünmeyen gang mine-
ralleri önce çöktürülür. Çözelti, filtrelerden süzülür ve
kristalizatörlerde soğutularak boraks kristalleri elde
edilir.

Göl sularından buharlaşma ve karbonizasyon yöntemle-
riyle de boraks elde edilmektedir.

Kaliforniya'daki Searles Gölü'nün % 1-2 oranında bo-
raks ihtiva eden tuzlu suyundan potasyum klorür üretiminde

yan ürün olarakta boraks elde edilmektedir. Gölün tuz yatağı çok karmaşık kompozisyondadır. Potasyum, sodyum klorür karbonat, borat ve fosfat iyonları ihtiva eden doymuş tuzlu su gölün tabanında tuz kristalleri arasındaki boşlukları doldurmuştur.

Tuzlu su, kabuklaşmış tuz tabakalarının yüzeyinden 60 -70 ft aşağısındaki kuyulardan pompalanır. Tuzlu su prosesin ana çözeltisi ile karıştırılır ve üç kat etkili evaporatörlerde derişik hale getirilir. Süzmeden sonra, boraks ve potasyum klorürün doymuş çözeltisi elde edilir. Çözeltinin hızla soğutulmasıyla potasyum klorür kristalleri ayrılır, geride doymuş boraks çözeltisi kalır. Ham boraks, sonra kristallendirilir ve sürekli dönen filtrelerde ayrılır ve ana çözelti gelen tuzlu suyla karıştırılarak devretilir.

Ham boraksı saflaştırmak için, sıcak boraks ana çözeltide çözülür, filtre edilir ve tekrar vakum kristalizatörlerinde kristallendirilir. Madde santrifüjlenir ve kurutulduğunda rafine veya saf boraks elde edilir.¹⁶

2.6.3. Türkiye'de Boraks Üretimi⁴

Türkiye'de rafine boraks üretimi Bandırma'daki Etibank Boraks Fabrikasında yapılmaktadır.

Tesis 1964-1968 yıllarında 20.000 ton/yıl boraks dekahidrat, kuruluş kapasitesiyle kurulmuştur. Hammadde olarak tinkal konsantresi kullanılmaktadır.

Ürünün özelliklerini şöyle verilebilir:

Formül yapısı: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, bileşimi: % 16.25 Na_2O , % 36.25 B_2O_3 , % 47.23 H_2O , molékül ağırlığı: 381.83, Özgül ağırlığı: 1.73 g/cm^3 , dökme ağırlığı: 812 kg/m^3 , E.N: 741°C B.N.: 1545°C .

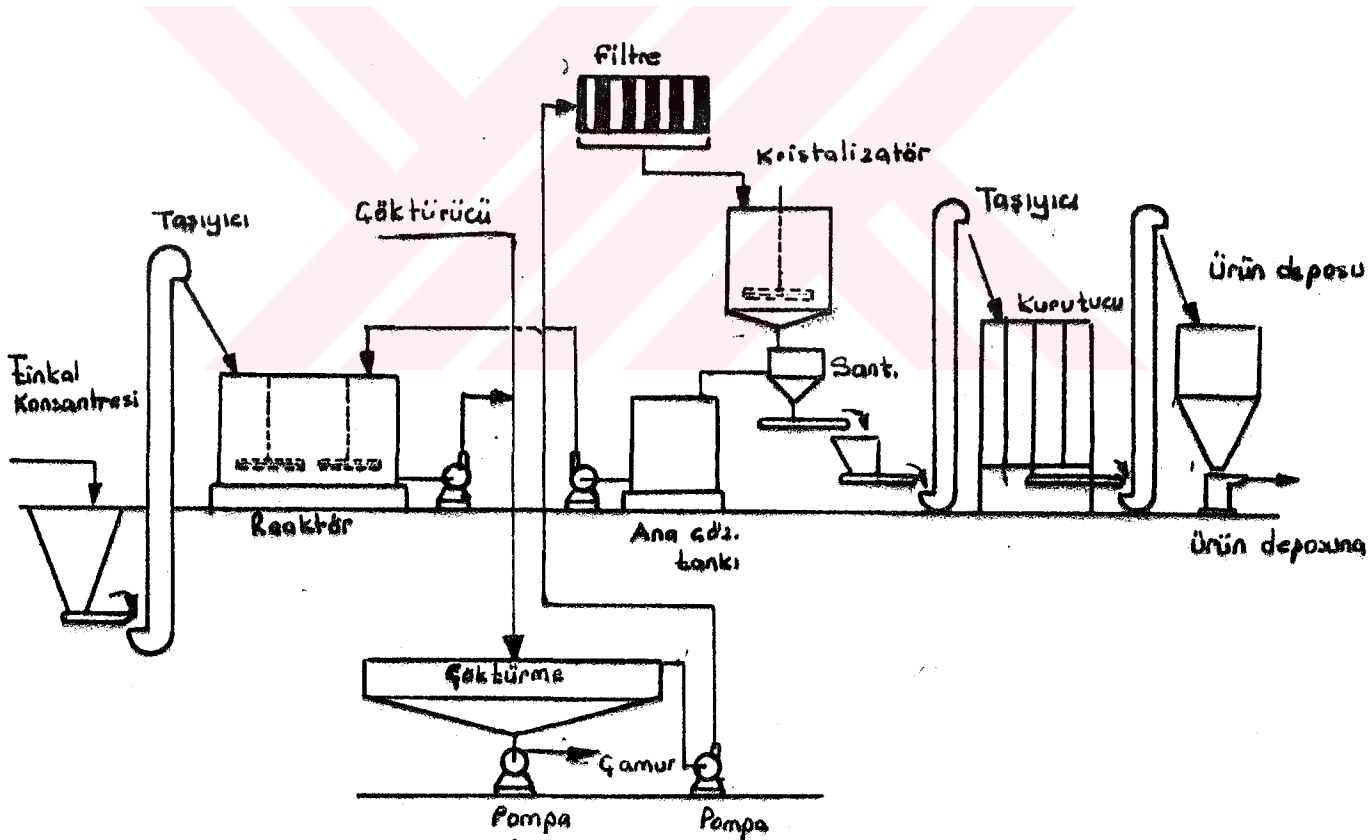
Suda çözünür ve hidroliz olarak kalevi bir çözelti verir. % 3 lük boraks çözeltisinin 20°C depH'ı 9.25 tir. Sudaki çözünürlüğü temperaturle orantılı olarak artar.

Temp. $^\circ\text{C}$	0	10	20	50	58.5	60.8	80	100
100 g								
suda								
çözünen								
boraks	2.29	3.45	7.87	22.10	37.97	46.09	79.6	191.1

Tesisin Üretim Yöntemi şöyle özetlenebilir:

Reaktörde bulunan ana çözelti içerisinde paletli besleyici ve taşıyıcı vasıtasıyla tinkal konsantresi gönderilir ve

sıcakta çözünme işlemi tamamlanır. Çözeltinin ihtiva ettiği kil, floküle edici bir madde ile çöktürülür. Berrak kısım tekrar filtreden geçirilerek kristallenmek üzere kristalizatöre gönderilir. Kristal boraks ana çözeltisinden santrifüjle ayrılır. Nemli kristaller kurutucuya gönderilir. Ana çözelti ise tetra devrettirilmek üzere depolanır. Sistemin teknolojik akış şeması Şekil 1 de gösterilmiştir.



Şekil 1: Boraks Fabrikası Teknolojik Akış Şeması.

2.6.4. Kullanım Alanları^{1,2,3,7,8}

Boraksın, bor kimyasında çok önemli bir yeri vardır. Elementel borun ve, borik asid, perborat gibi bor bileşiklerinin çıkış maddesidir.

Erimiş halde birçok metal oksitlefini çözerek karakteristik renkte boratlar teşkil eder. Bundan analitik kimyada metallerin ispatında istifade olunur. (Boraks incisi).

Boraksın lehimlemede kullanılması da Boraks incisi teşekkülüne dayanır. Bu taktirde boraks, lehimlenerek metallerin oksit tabakasını bertaraf ederek temiz bir yüzey meydana getirir(Demircilikte, kalay ve kaynakçılıkta).

Deterjan sanayiinde boraks dekahidrat veya pentahidrat şeklinde kullanılır. Diğer alkali maddeler gibi düşük pH'larda iyi bir tampon etkisi gösterir. Suyu yumuşatma amacıyla kullanılır. Düşük pH' da cilde etkisi azdır. Bu nedenle boraks ve sodyum tri polifosfat birleşerek bir takım avantajları haiz iyi bir deterjan verir.

Cam, seramik, emaye ve ısıya dayanıklı cam sanayiinde yardımcı madde olarak kullanılır.

Borasilikat camlardaki bor oksit oranı camda aranan özelliklere göre % 0.5 ten % 40'a kadar değişmektedir. Bor, camın genleşme katsayısını azaltarak ısıya dayanıklılı-

ğını artırmaktadır. Ayrıca, camın renk ve parlaklığını geliştirmekte, çizilme, aside dayanma direncini artırmakta ve erimesini kolaylaştırmaktadır.

Boraks, borik asid gibi ısıya dayanıklı olduğundan ısıya dayanıklı malzeme yapımında kullanılmaktadır.

Kağıt, boya ve tekstil boyar maddelerinde dolgu maddesi olarak kullanılır.

Birçok temizleme maddelerinde, yapay gübrelerde bir konstituent olarak, antfriz bileşiklerde korrozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır.

Boraks uzun zamandan beri mikrop öldürücü ve suyu islâh edici özellikleriyle bilinmekte olup, halen suyu yumuşak hale getirmek için büyük ölçüde kullanılmaktadır. Herhangi bir çözeltiyi kalevilendirmede ve antiseptik amaçlarla dezenfektan ürünlerde kullanılabilir.

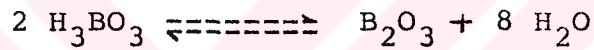
Boraks suda çok çözündüğünden çamaşır yıkamada da faydalanılır. Bu maddenin çabuk ısıtma işlemiyle "patlamış mısır" (popcorn) etkisi denilen olay sonucunda yüzey alanı onbeş kat kadar artmakta ve böylece suda daha kolay çözünebilen bir ürün teşkil etmektedir. Ayrıca bakterist fungusit, insektisit özellikleriyle geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Direkt olarak yukarıdaki kullanım alanları olan boraks

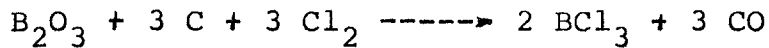
indirekt olarakta çok geniş kullanım alanlarına sahip, Türkiye ekonomisinde önemi olan bir maddedir.⁸

2.7. Bor Trioksit³

B_2O_3 , Borik asid anhidriti olarak Borik asidin kızıl derecede ısıtılmasıyla renksiz, camımsı, kıızılderecede yu-
muşayan bir kütle olarak elde edilir.



Bu madde çok higroskopiktir. Kolayca su olarak tekrar borik aside dönüşür. Çok dayanıklı bir bileşik olup kömür tarafından akkorda bile indirgenemez. Kömür ancak klor veya azot gibi oksijenin yerine geçebilen maddelerin eşliğinde etki eder.



$B_2O_3 + 6 HF \longrightarrow 2 BF_3 + 3 H_2$ Bortrioksit fluorlu hidrojenle bor fluorür verir.

2.8. Borik Asid

Endüstride bol miktarda kullanılan bir bor bileşiğidir.

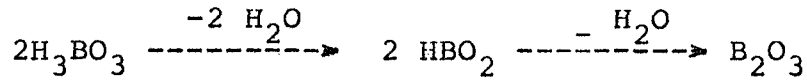
H_3BO_3 , serbest halde, yeraltı subuharı kaynaklarında çözülmüş halde ve Sassolit adındaki minerali şeklinde de bulunur.

2.8.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri^{1,2,3}

Saf borik asid, beyaz, parlak, saydam, altıgen levhacıklar halinde billurlaşır.

Özgül ağırlığı 1.435 olup, soğuk suda zor çözünür. 0 °C de 1 litre suda 19.5 g, 20 °C de 40 g çözünür. Bu çözelti hafif antiseptik olarak kullanılır.

Borik asid (orto borik asid = H_3BO_3) açıkta ısıtıldığı zaman 108 °C de su kaybederek önce üç değişik kristal biçiminde bulunabilen metaborik aside (HBO_2) sonra camımsı bor trioksida dönüşür (225° - 250 °C de).



Borik asid % 56.3 B_2O_3 ve % 43.7 H_2O içerir.

Molekül ağırlığı 61.84, erime noktası 170.9 °C dır.

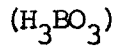
Borik asid çok zayıf bir asiddir. Asidin disosiyasyon sabitleri oda temp' de $K_1 = 6.10^{-10}$, $K_2: 2.10^{-13}$, $K_3: 2.10^{-14}$ tür. Buna uygun olarak borik asidin primer tuzları dahi hidroli-
tik olarak ayrılır, sekonder ve tersiyer tuzları ise sulu
çözeltilerinden hiç elde edilemezler.

Borik asidin sudaki çözünürlüğü temperaturle artar. .
Tablo (VII). Çözeltinin sıcaklığı biraz da konsantrasyona
bağlıdır. 0.03 - 0.9 (M) molariteler arasındaki çözeltiler
için çözeltinin molar sıcaklığı şu genel ilişkiye uyar.

$$H = (22062 - 22 M + 979 e^{-1230 M}) \quad i/\text{mol}$$

Anorganik tuzların varlığı borik asidin sudaki çözünür-
lüğünü azaltabilir yada arttırabilir. Çözünürlük potasyum
sülfat, sodyum sülfat ve potasyum klorürle artarken, lit-
yum ve sodyum klorürle azalır.

Tablo V: Kristalize borik asidin termodinamik özellikleri

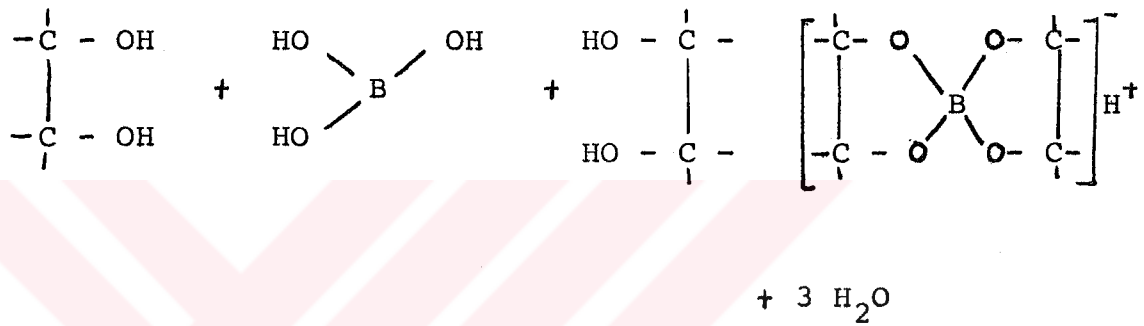


Sıcaklık °K	C_p^O J/Kg.K	S^O , J/K	$H^O, 298$ J/mol
0	0	0	-13393
100	35.92	28.98	-11636
200	58.74	61.13	- 6866
298	81.34	88.74	0
400	100.21	115.39	9284

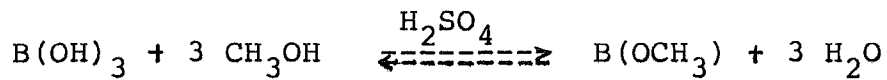
Tablo-VII Borik asidin su ve çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğü

ÇÖZÜCÜ	SICAKLIK °C	%H ₃ BO ₃ ağırlıkça	SH ₃ BO ₃ /L
Su	0	2,52	
"	20	4,72	
	40	8,08	
	60	12,97	
	80	19,10	
	100	27,53	
% 96,5 luk Gliserol	20	19,9	
% 86,5 " Gliserol	20	12,1	
Etilen glikol	25	18,5	
diethilen glikol	25	13,6	
Etil asetat	25	1,5	
Aseton	35	0,6	
% 10 lük asetikasit	30	6,3	
Metanol	25		173,9
Etanol	25		94,4
n-propanol	25		59,4
2metil-butanol	25		35,3
diokson	25		Ca 14,6
Piridin	25		Ca 70
Anilin	20	0,15	

Borik asid organik çözücülerde kolayca çözünür. Bu çözücülerin bazılarının (örn: piridin, dioksin, didler) borik asidle kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Mannit ve glicerinin gibi poliollerin ilavesiyle borik asid daha kuvvetli asid olan kompleks asidlere dönüştürülebilir.



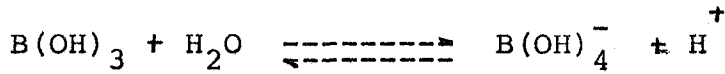
Bu özellikten borik asidin alkalimetrik titrasyonunda faydalanılır. Borik asid titrasyonu bozan maddelerden bor asidleri metil esterini, B(OCH₃)₃ şeklinde damıtılmak suretiyle kolayca ayrılabilir. Bu maksatla borik asid içeren madde su çekme vasıtası olan derişik H₂SO₄ ve metil alkolle ısıtılır.



Bu esterinin alkol alevine verdiği yeşil renk borun kalitatif olarak ispatına yarar.

Bor asidi trimetil esteri 68.7 °C de kaynar. Metil alkolle ağırlıkça % 75.5; ester olan azeotrop 54.6 °C de kaynar. Ester ya saf olarak yada metil alkol azeotropu şeklinde kullanılır. Saf esterin hazırlanması için sürekli fraksiyonel destilasyon, sülfirik asid ayırımı kalsiyum yada lityum klorürle muamele metil alkol-ester azeotropunu ayırma işleminde kullanılan metotlardır. Ticari alanda kullanılan yöntem lityum klorür içeren yöntemdir. Bu yolun en önemli dezavantajı ise lityum klorürün aşındırıcı etkiye sahip olmasıdır. Az miktarda üretim yapılacaksa sülfat asidi metodu tercih edilir.²

Derişik borik asid çözeltileri çoğunlukla, monomerlerine ayrılmamış $B(OH)_3$ molekülü içerir. Borik asidin asidik özellikleri onun bir proton alıcısı olmaktan çok, bir baz alıcısı olduğunu gösterir.



Reaksiyonu için denge sabiti $5.8 \cdot 10^{-10}$ olarak saptanmıştır. Borik asid konsantrasyonu arttırıldıkça, bu sabite bağlı olan pH değerleri de aşağıda gösterildiği gibi sapmaya uğramaktadır.

Tablo VI: pH Karşılaştırma Tablosu

Konsantrasyon, M	pH gözlenen	pH hesaplanan
0.0603	5.23	5.23
0.0904	5.14	5.14
0.1205	5.01	5.08
0.211	4.71	4.96
0.422	4.22	4.80
0.512	4.06	4.76
0.753	3.69	4.54

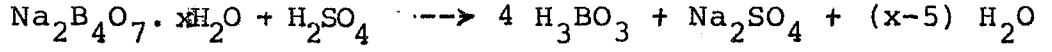
2.8.2. Eldesi 1,2,16

Borik asid, tinkal, kernit veya kolemanitten, uleksitten ve boraks içeren göl sularından elde edilir.¹

Borik asidin büyük bölümü anorganik boratların sulu ortamda sülfat asidi ile tepkimesinden hazırlanır.

A.B.D ' de ana hammadde sodyum borattır. Avrupa'da ise kısmen rafine edilmiş kalsiyum borat kullanılır (Türkiye'den elde edilen Kolemanit).

Granüle haldeki boraks yada boraks çözeltisi sülfat asidi ile tepkimeye sokulursa:



reaksiyonu gerçekleşir.

Çözeltiyi uygun bir şekilde soğutmak suretiyle borik asid elde edilir. Ana çözeltinin ileri derecede soğutulmasıyla yan ürün olan sodyum sulfat dekahidrat halinde ele geçer.

Kolemanitten eldesinde ortalama % 43 B_2O_3 içeren kolemanit cevheri yaş olarak veya kalsine edildikten sonra kuru olarak 0.8 mm nin altında öğütülür. Öğütülen cevher reaktörlerde % 96'lık H_2SO_4 ile 100 °C de reaksiyona girer. Yan ürün olan kalsiyum sulfat çökeltme ve filtrasyonla uzaklaştırılır. Daha sonra süzüntü soğutularak borik asid kristallendirilir.¹

Likit- Likit ekstraksiyonu prosesiyle. Kaliforniya'da Searles gölünden 1962'den beri borik asid elde edilmektedir. Zayıf tuzlu sulardan borik asid eldesinde sodyum borat içeren zayıf tuzlu su kerosende çözünmüş çelât yapıcı ile ekstrakte edilir. (Çelât yapıcı olarak suda çözünmeyip kerosende çözünen polialkoller, örneğin 2-etil-1,3-heksandiol kullanılabilir). Çelâtboratlarını ihtiva eden organik faz bir karıştırıcıya gönderilir. Burada seyreltik sulfat asidi boratı çelâttan ayırır. Meydana gelen iki faz yer-

çekimi etkisiyle birbirinden ayrılır.

Organik faz (kerosen- çelat yapıcı) tekrar ekstraktöre devrettirilir.

Borik asid, sodyum ve potasyum sulfatlar içeren sulu faz artık kalan organik maddelerden çözeltinin aktif karbon- dan geçirilmesiyle temizlenir. Sonra da sırayla iki adet evaporatör ve kristallendiriciye gönderilir. Borik asid birinci ünite de kristallenir, santrifüj edilir ve kurutulur. % 99.9 saflıkta ürün elde edilir. Sulfat karışımları ikinci ünite de kristallendirilirler^{2,16}.

2.8.3. Türkiye'de Borik Asid Üretimi⁴

Türkiye'de borik asid üretimi kolemanitten gidilerek Etibank Asidborik Fabrikasında yapılmaktadır.

Tesis 1964 - 1968 yıllarında 6000 ton/yıl Borik asid kapasiteyle kurulmuştur.

Ürünün; Formül yapısı: H_3BO_3 , bileşimi: % 56.30 $1/2 B_2O_3$
% 43.70 $3/2 H_2O$, Molekül ağırlığı: 61.84, Özgül ağırlığı:
 $1.435 g/cm^3$, dökme ağırlığı: $780-815 kg/m^3$, E.N: $171^{\circ}C$

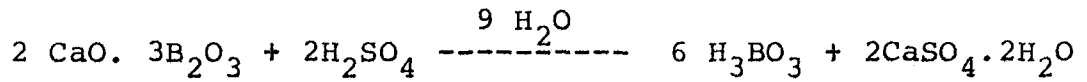
Sudaki çözünürlüğü temperaturle artmaktadır.

Temp. °C	0	10	20	30	40	50	80	100
100 g suda çözünen H ₃ BO ₃ (g olarak)	2.78	3.65	4.88	6.77	8.90	11.41	23.55	37.99

Tesisin üretim yöntemi şöyle özetlenebilir.

Kalsinasyon fırınına verilmeden önce kolemanit çeneli ve çekiçli kırıcılarda kırılarak ufalanmakta ve sonra kalsinasyon fırınında kristal suyunun bir kısmı uzaklaştırılmaktadır.

Bu kolemanit daha sonra reaktörde ana çözelti ve sulfat asidiyle aşağıdaki denkleme göre reaksiyona sokulmaktadır.



Meydana gelen borik asit jips çamurundan (CaSO₄ · 2H₂O) ayrılmak üzere filtre edilmekte berrak çözelti kristallizatöre sevk edilerek borik asit kristallenmektedir. Borik asit kristalleri çözeltiden santrifüj edilerek ayrılmakta, süzüntü tekrar devrettirilmek üzere depolanmaktadır. Borik asit kristalleride kurutulmak üzere kurutucuya gönderilmektedir.

2.8.4. Kullanım Alanları

H_3BO_3 zayıf antiseptiktir, az tahriş edicidir. Solusyon pomad ve borikli gaz halinde kullanılır. Nispeten toksiktir. Bunun için büyük yaralarda ve yanıklarda kullanılmamalıdır. Dahilen 0.25 - 1 g/24 saat doz üriner dezenfektan olarak kullanılır.³

Borik asidin hem endüstriyel hem de tüketim alanında şaşırtıcı derecede çeşitli kullanım alanı vardır. Tekstil fiberglas, optik camlar, sıcağa dayanıklı borsilikat camı, seramik şeffaf sırları ve porselen emayesini kapsayan pek çok erimiş üründe B_2O_3 kaynağıdır. Kaynak yapma ve lehimleme de erimiş bileşik olarak görev alır.

Birçok kimyasal madde direkt olarak borik asidden elde edilir. Bunlar sentetikler, anorganik borat tuzları, boron fosfat, fluoroborat, borat esterleri, ferroboran gibi metal alaşımlarını kapsar.²

Borik asid, alkanların (sikloheksan, siklododekan, n-parafinlerin) oksidasyonunu katalizler.¹

Borik asidin bakteriostatik ve fungisital özellikleri kereste, lastik, lateks emülsiyonları, deri ve nişasta ürünleri gibi doğal ürünlerin korunmasında kullanılmasına yolaçmıştır. Ayrıca meyvaların yıkanmasında (küften arındır-

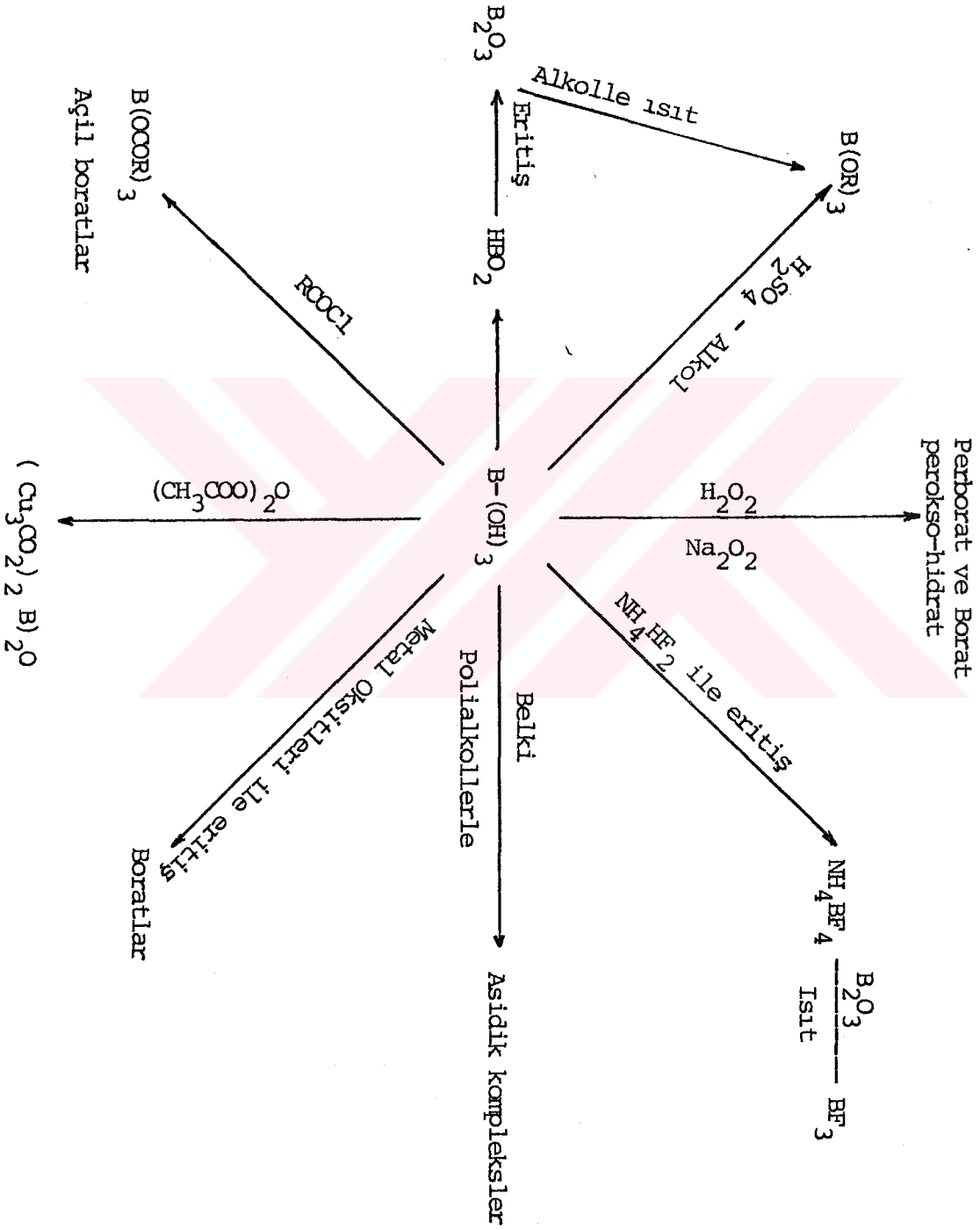
mak için) ve küfe dayanıklı lateks boyalarda da kullanılır.

Rafine borik asid diş macunlarında, saş durulayıcılar-
da, göz temizleyicilerde, koruyucu merhemlerde(dezenfekte
edici) kullanılır. Bu merhem cildi tahriş edici olmadığı
halde hařereler için oldukça zehirlidir. Hamam böceklerini
kontrol altına almak ve hařerenin tahtaya zarar vermesini
önlemek için kullanılır.

Anorganik bor bileşikleri genelde iyi yangın söndürücü-
lerdir. Borik asid tek başına yada sodyum boratlarıyla ka-
rışım halindeyken sellülozik maddelerin yanıcılığını azal-
tır.

Yüksek basınçlı su reaktörlerinde soğutma suyuna saf-
lık derecesi yüksek borik asid katılmaktadır.³

Ufaltılmış gazetelere % 20 oranında borik asid eklen-
mek suretiyle selülozik yalıtım maddeleri üretilmektedir.¹



2.9. Sodyum Perborat

Sodyum Perborat, 1898 yılında O.Tanatar tarafından boraks ve NaOH içeren çözeltinin elektrolizi ve hidrojen peroksit ilavesiyle metaborat çözeltisi olarak elde edilmiştir.¹⁵

Aynı yıllarda P. Mellikoff ve L. Pisargewski sodyum perboratı, boraksa ekivalent miktarda NaOH ve H_2O_2 ilavesiyle elde etmişlerdir.¹²

1921 yılında elektrokimyasal yolla perborat eldesi yoluna giden K. Arndt elektrolit olarak boraks ve Na_2CO_3 kullanıldığında, karbonat iyonlarının plâtin anodda yükseltgenmesiyle sodyum perborat meydana geldiğini bulmuştur.¹⁴ Yöntem Degussa ve Arndt'ın ortaklaşa çalışmaları sonucunda teknik ölçülerde geliştirilmiş ve Degussa'nın Rheinfelden tesislerinde işletmeye konulmuştur. Rheinfelden bugün dünyada elektroliz yoluyla perborat elde eden en büyük işletme durumundadır.

2.9.1. Özellikleri

Fiziksel Özellikleri:

Sodyum perborat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) beyaz renkte, iyi kristallenebilen bir tuzdur. Mol ağırlığı 153.88 dir.

Ticari nitelikte olanlar teorik olarak % 10.4, pratik olarak % 10.1 - 10.2 aktif oksijen içerirler. Bu, teorik olarak % 22.15, pratik olarak % 21.7 H_2O_2 'e karşılıktır.

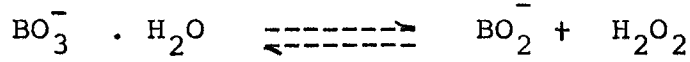
Sodyum perborat nemden korunursa dayanıklıdır. Suda hidrojen peroksit ve oksijen vererek çözünür. Sulu çözeltisi turnusola karşı kalevi reaksiyon gösterir. Antiseptik özelliğe sahiptir.

Tablo VII: Sodyum perboratın ve hidrojen peroksidin özellikleri

	Birim	H_2O_2	$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
Molekül ağırlığı	-	34.016	153.88
Erime noktası	$^{\circ}C$	-0.43	62-63
Kaynama noktası	"	150.20	Bozunur
Yoğunluk	g/ml		
Erime noktasında		1.71 (solid)	
25 $^{\circ}C$ da		1.44 likit	0.690-0.865
Viskozite			
0 $^{\circ}C$ de		1.819	-
20 $^{\circ}C$ de		1.289	-
Yüzey gerilim(20 $^{\circ}C$)	dyn/cm	80.40	-
Kırılma indisi(")		1.4084	-
Aktif oksijen (%)		47.06	10.38
Partikül büyüklüğü			20 mesh(% 100)
Görünüşü		Renksiz likit	Beyaz kristalize toz
Kritik temp.	$^{\circ}C$	457	-
Kritik basınç	Atm	214	-
Spesifik ısı(25 $^{\circ}C$)	Cal/g $^{\circ}C$	0.628	0.363
Buhar basıncı	mm Hg	-	$\log_{10} = 12.19 \frac{3286}{T}$
Füzyon ısısı	cal/g	27.8	-
Buharlaştırma ısısı(25 $^{\circ}C$)	"	362.7	-
Çözünme ısısı(161 $^{\circ}C$)	Kcal/mol	-	- 11.54
Oluşum ısısı	"	- 45.69	- 504.80

Kimyasal Özellikler

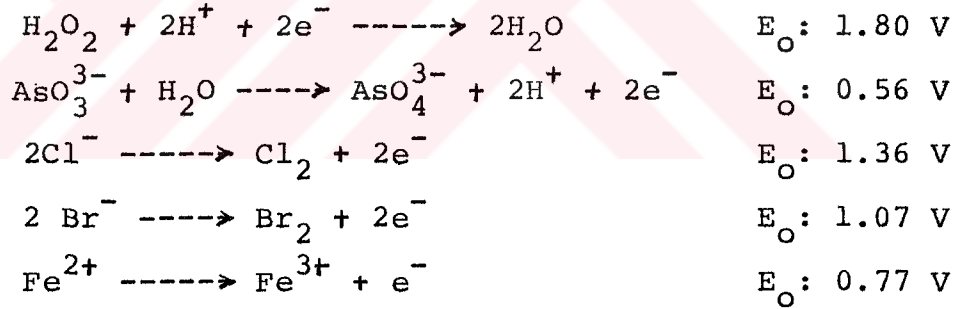
Sodyum perboratın sulu çözeltisi hidrolize uğrayarak



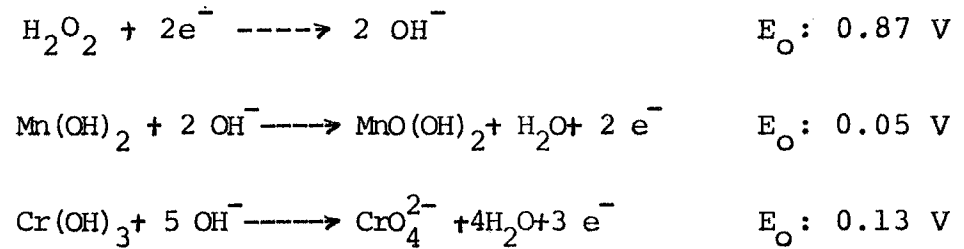
reaksiyonuna göre alkali hidrojen peroksit çözeltisi gibi reaksiyon verir. H_2O_2 'in indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları¹²

a) Yükseltgen özelliği

1. pH: 0 da 25 °C ve 1 Atm

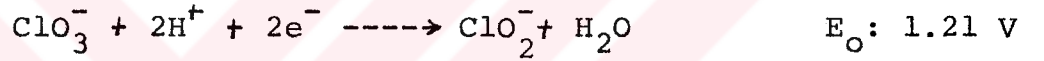
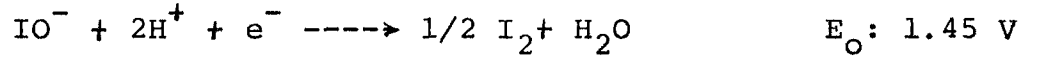
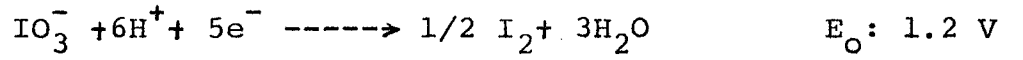
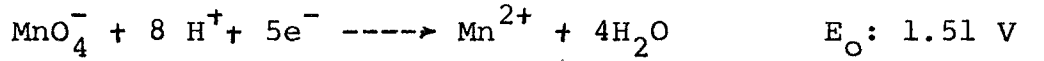


2. pH: 14 25 °C ve 1 atm

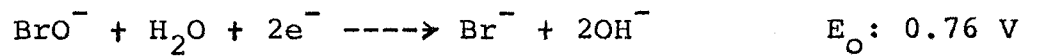
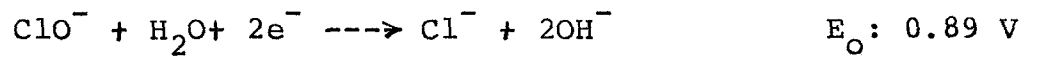
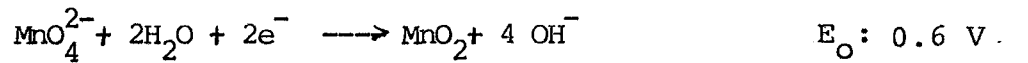
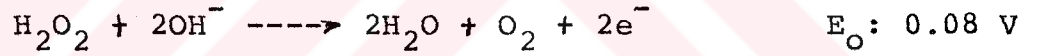


b) H_2O_2 ' in indirgen özelliği

1. pH: 0 25 °C ve 1 Atm



2. pH: 14 25 °C ve 1 Atm



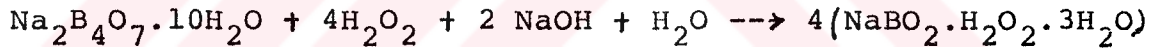
Sodyum perborat sıcakta oksijen oluşumu ile hızlı bir şekilde bozunur. Kuvvetli asidlerin etkisi ile destille-
nebilecek miktarda H_2O_2 açığa çıkar. Derişik H_2SO_4 'in etki-
si ile ozon meydana gelir. Hemen hemen bütün ağır metal

tuzları ve ince dağılmış kömür perborat çözeltisinin az veya çok bozunmasına yol açar. Kuru halde sodyum perborat dayanıklıdır. Kuru kapalı kaplarda % 0.1 - 0.5 aktif oksijen kaybı olur.

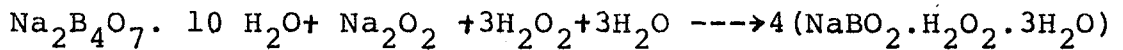
İyi bir perborat ürünü % 4 lük çözeltisinde 2 saat içinde ve 60 °C de başlangıçtaki aktif oksijen miktarının % 10 - 12 sinden fazla kaybetmemelidir. Gliserinli ve alkollü çözeltide şiddetli reaksiyon vererek çözünür.

2.9.2. Eldesi^{10,11,12,13}

Boraksa 10 °C ta H₂O₂ ve NaOH katılmasıyla aşağıdaki reaksiyona göre elde edilir.

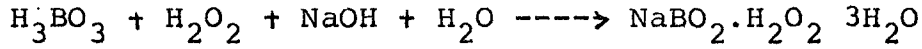
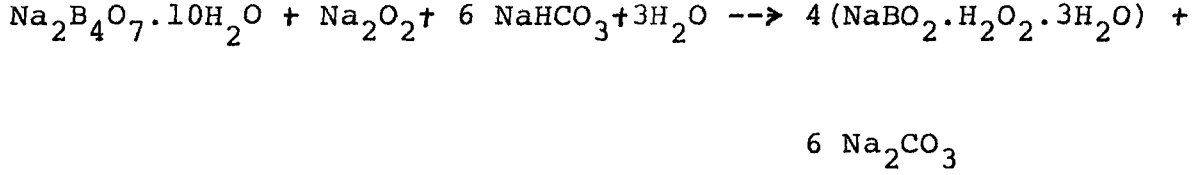


Çözelti O₂ ayrışmasına yol açan katalizörler içermemelidir. Stabilizör olarak sucamı veya magnezyum silikat kullanılmaktadır. Perborat ayrıca boraks çözeltisine peroksit çözeltisinin katılmasıyla da elde edilmektedir.



Soda içeren boraks çözeltisinin elektroliziyle de elde edilir.

Diğer elde reaksiyonları şunlardır.

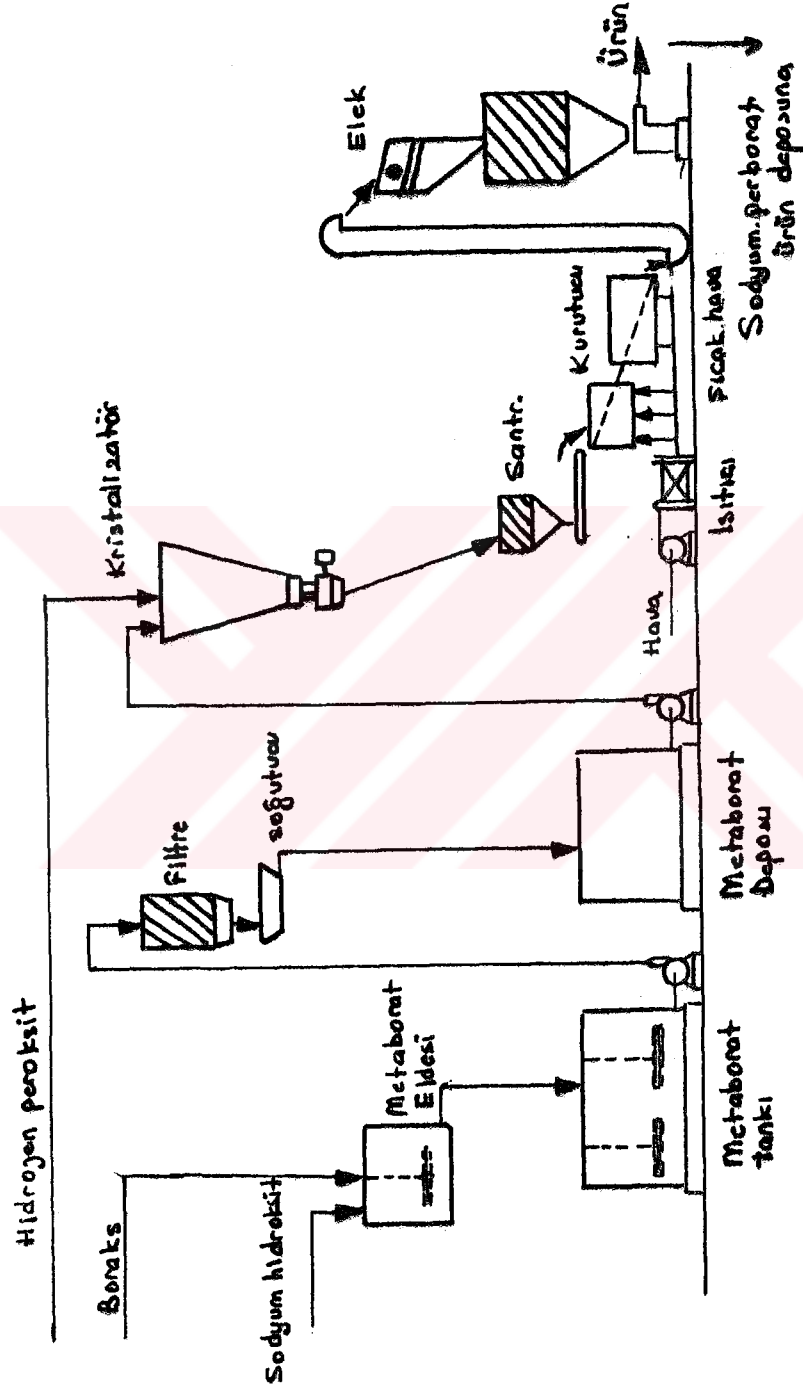


Perborat çöktürülmesinde % 10-40 oranında fazla kullanılan peroksit dışında diğer reaktanlar stokiometrik olarak kullanılır.¹⁰ Aktif oksijen içeriği temel alınır, verim % 90 - 95 tir. Verimin yüksek olması için maksimum 15 °C olmak üzere düşük sıcaklıklar gereklidir. Ürünün yıkanması soğuk suyla yapılmalıdır. Kurutma sıcak hava gönderilerek yapılır. Kuru ürün % 10.1 - 10.4 aktif oksijen içerir.¹³ Bozucu katalitik etki gösteren ağır metal ve bileşiklerinden sakınmalıdır.

2.9.3. Türkiye'de Sodyum Perborat Üretimi⁴

Türkiye'de borakstan sodyumperborat üretimi Etibank sodyumperborat fabrikasında yapılmaktadır.

Tesis 1972 - 1975 tarihlerinde 20.000 ton/yıl kapasiteyle kurulmuştur. Hammadde olarak Tinkal konsantresi, hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit kullanılmaktadır.



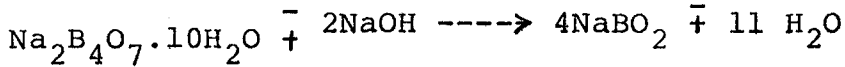
Şekil 3: Perborat Fabrikası Teknolojik Akış Şeması

Ürünün; Formül yapısı: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
 Molekül ağırlığı:153.86, dökme ağırlığı $650-700 \text{ kg/m}^3$,
 E.N: 63°C tır. Açıkta ısıtıldığında, $130^\circ-150^\circ$ da kristal
 suyunu kaybederek monohidrata dönüşmektedir. 40°C den
 itibaren kekleşmeye başlar. Sulu çözeltinin pH:10.0-10.3 tür.
 Sudaki çözünürlüğü azdır. Temp'le artar.

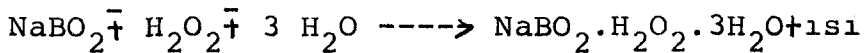
Temp $^\circ\text{C}$	20	24	28	30
100 kısım suda çöz.				
perborat(g)	2.9	3.4	3.9	4.1

Na- perborattaki aktif oksijen: %10.38, $1/2\text{B}_2\text{O}_3$:%22.63 tür.
 Üretim yönteminde ise önce metaborat ve daha sonra perborat
 eldesi uygulanmaktadır.

Boraks ve NaOH reaksiyona sokulur



Elde edilen metaborat basınçlı filtrelerden süzülüp
 soğutulduktan sonra kristalizatörde H_2O_2 ile muamele edil-
 mektedir.



Reaksiyon sonucu oluşan sodyumperborat santrifüjlenerek

Çözeltiden ayrıldıktan sonra kurutulmakta ve 50 kg lık neme dayanıklı torbalarda ambalajlanarak piyasaya arz edilmektedir.

2.9.4. Kullanım Alanları^{1,3}

Sodyumperborat içerdiği aktif oksijen nedeniyle ağırtıcı özellik gösterip sabun, temizleme tozları ve deterjan yapımında mum, reçine, sünger, fildişi ve tutkal sanayiinde kullanılmaktadır.

İyi parlaklık sağladığından tekstil endüstrisinde, kâdife, ipek ve pelüjün beyazlatılmasında kullanılmaktadır. Tıpta kullanıldığı kozmetik maddelerin yapımında organik peroksitlerin üretiminde de kullanılmaktadır.

Elektrokaplama işlemlerinde oksijen banyolarının yapımında kullanılmaktadır. Oksijen ayrışması için 20 dakikalık banyo süresinde mangan, bakır, vanadyum molibden tuzları katalizör olarak ilave edilir.

Stiren, butadien, etilen gibi monomerlerin polimerizasyon reaktifi olarakta kullanılmaktadır.

2.10. Dünya Borat Kullanım Alanlarındaki Gelişmeler

Son yıllarda selüloz yalıtım malzemelerindeki kullanımın artması sonucu borat kullanımında da artışlar olmuştur. Boraks ve borik asid, selüloz hammaddesi olan eski gazete kağıtlarının ateşe dayanıklılık özelliklerini artırmak için kullanılmaktadır.

Cam yünü üretiminde de borik asid ve borat kullanımı oldukça büyük artışlar göstermiştir. Cam elyafın kullanım alanlarının genişlemesiyle birlikte borat tüketimi de artmıştır. 1975 deki dünya enerji krizi sonucu, yalıtımda kullanılan cam yünü sanayiindeki borat kullanımında, büyük artış olmuştur.

Plastik, endüstriyel ürünler ve kağıtta kullanılan tekstil cam yününe olan istemdeki büyüme de devam edecektir.

Borosilikat camlarının kullanımı da ekonomik büyüme ve endüstriyel gelişmelerle orantılı olarak artmaktadır.¹

Isı yalıtma siperi, düşük hızla ısı yitiren battaniye ve kaynak siperi, v.b gibi işlerde kullanılmak üzere 540 °C sıcaklığa dayanıklı cam elyaf kumaşlar geliştirilmiştir. Bu kumaşlar toksik olmayıp amyant kumaştan 6 kat daha dayanıklıdır.

Uzay Mekiği Kolombiya'nın gövdesi (borosilikat ile sırlanmış tuğlalar ile korunarak) atmosfere giriş ve çıkış sırasında ısı yalıtım gerçekleştirilmiştir.

Borik asidin aleve-dayanıklı, dumansız-yanmayı geciktirici cam-elyaf olarak kullanılması için araştırmalar sürmektedir. Borik asid, klasik dumansız-yanmayı geciktirici katkı maddesidir.⁴

Bor tüketiminin birçok tüketim dallarına ve dünyanın her ülkesine kadar yayılmış olması, boru önemli stratejik bir madde yapmıştır.

Bor Türkiye için ekonomik yönden çok önemli bir hammadde olma yolundadır.¹

Gelecekte Türkiye bu pazarda en fazla söz sahibi ülke konumunu alacaktır.

2.11. Çevre Kirlenmesinde Bor

Bor elementi mutlak gerekli bir besin elementi olmakla beraber 0.7 mg/l nin üzerinde bor ihtiva eden sulama suları bitki gelişimini olumsuz yönde etkilemekte ve ürün verimini düşürmektedir. Ayrıca, yapılan sulamalar sonucu toprakta biriken bor, zamanla artarak tarım alanını tekrar

islâhı kolaylıkla mümkün olmayacak şekilde kirletmektedir.

D.S.İ. tarafından 1975 ten itibaren yapılan çalışmalarında, Simov Çayının Bigadiç Maden bölgesinden sonraki kısmında 3.3 -7 mg/l arasında değişen bor konsantrasyonu bulunmuş olup çalışmalar devam etmektedir.

Limon, biber, yeşil salata, domates gibi bitkilerin sulanmasında kullanılan sularda 5.9-6 ppm arasındaki miktarın bulunması fitotoksik etkiye neden olur.⁹

Ayrıca deniz ürünleri üzerine de etkilidir.

Pamuk, buğday gibi tarım ürünlerini korumak için bor konsantrasyonu 5 mg/l den daha aşağıda tutulmalıdır. Eğer konsantrasyon 5 mg/l altına indirilmek isteniyor ise iyon değiştirme işlemi ile bor elementi seçilerek alınabilir.⁴

2.12.Dünyada ve Türkiye'de Bor Ticareti⁴

Dünya Bor rezervlerinin büyük kısmını ve dünya bor üretiminin yaklaşık % 85 ini elinde tutan A.B.D ve Türkiye, dünya bor ticaretinin de odak noktasını oluşturmaktadır.

Ham bor mineralleri ticaretinde olduğu gibi, diğer ürünlerde de dünya ticaretinin akışı A.B.D ve Türkiye'den Batı Avrupa Pazarında Türkiye önemli bir yere sahiptir.

Türkiye'nin çok sınırlı olan bor ürünleri dış alımlarının değeri hariç tutulursa, 1977 ve 1978 yıllarında Türkiye'nin bor ürünleri ve hammaddelerinden sağladığı döviz geliri şöyledir.

Ürünler	1977	1978
Boraks	1.465.030	2.914.800
Borik asid	2.796.888	6.666.150
Bor cevherleri	49.087.674	73.377.082
Toplam	53.349.592 (S)	82.958.032 (S)

Bu ürünlerin, aynı yıllarda Türkiye'nin toplam madencilik döviz gelirlerindeki payı da sırası ile % 39.47 ve % 49.8 oranlarına ulaşarak ferrokrom ve bromu iyice aşmıştır.

Türkiye'nin dış satımındaki bor, ham cevherden ürünlere dönüştükçe döviz geliri dünyadaki bor ürünleri ortalama değerine yaklaşacaktır.

Etibank bor ürünlerinin Mayıs 1985 tarihi itibarı ile iç piyasadaki satış fiatları şöyledir.³

Kristal boraks	: 164.367 TL/ton
Toz boraks	: 179.989 TL/ton
Sodyum perborat	: 330.672 TL/ton
Kristal borik asid	: 335.072 TL/ton
Toz borik asid	: 349.477 TL/ton

Bor ürünlerinin dış satımda da önemli bir gelir kaynağı olacağı görülmektedir.



3. DENEL BÖLÜM

3.1. Etibank Boraks Fabrikası atık çamurundan

3.1.1. Ham boraks eldesi

3.1.2. Saf boraks eldesi

3.2. Elde edilen saf borakstan

3.2.1. Ham fosfat asidi ile borik asid, ve yan ürün olarak tripoli fosfat eldesi.

3.2.2. Sülfat asidi ve metil alkol ile elde edilen bor asidi tri metil esteri-metil alkol azeotropundan sodyum perborat üretimi

DENEMELERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Etibank boraks fabrikası atık çamuru...

H_3PO_4	Teknik (% 54)
NaOH	Merck
NaOH	Teknik
Gliserin	Merck
Fenolftalein	İndikatör çözeltisi
Metil kırmızısı	İndikatör çözeltisi
Metil oranj	İndikatör çözeltisi
HCl	Teknik % 35 (d:1.17 g/cm ³)
HCl	Merck (0.1 N)
Mannit	Merck
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	Merck
NH_4Cl	Merck
NH_3	Teknik
HNO_3	Merck % 60 (d:1.40 g/cm ³)
H_2SO_4	Teknik % 98 (d:1.84 g/cm ³)
H_2O_2	(% 30)
$KMnO_4$	(0.1 N) Merck
NH_4NO_3	Merck
CH_3OH	Teknik (% 99)
CaO	Teknik

DENEMELERDE KULLANILAN CİHAZLAR

1 l 'lik iki boyunlu cam balon	(Teknik cam)
1 ve 2 l 'lik beherler	"
İzolâsyon ceketi (cam elyafından)	
Elektrikli ısıtıcı	
Elek	
250 ml ve 100 ml lik balo joje	
Mikrobüret	
pH metre	Mettler
Desikatör	
Porselen kroze	
Fırın Heraeus (0° - 1200°C)	
Rektifikasyon kolonu(dolgu maddeli)	
Liebig soğutucusu	
Mantolu ısıtıcı	

3. DENEL BÖLÜM

3.1. Etibank Boraks Fabrikası Atık Çamurundan Ham Boraks Eldesi

Bu çalışmada ana çıkış maddesi olarak Etibank Boraks Fabrikası atık çamuru kullanıldı.

Atık çamur; gri-siyah renkli, % 25-35 oranında boraks, % 30 oranında nem ve çeşitli oranlarda kil v.s. diğer saf-sızlıkları içermektedir.

Çalışmalarda 55-60 kg çamurun çeşitli bölümlerinden alınan örneklerden faydalanıldı.

Tartılı miktarda çamur alınıp % 75 i kadar su ile muamele edilerek ısıtıldı, süzüldü, soğutuldu, süzüldü ve ham boraks kristalleri elde edildi.

Atıktan ham boraks eldesinde birçok çalışmalar sonucu denemenin yapılışında belirtilen şartlarda en yüksek verim sağlandı. Belirlenen deneme şartlarında çamurun değişik kısımlarından alınan örneklerden elde edilen ham boraks miktarları saptandı. Kullanılan Analiz Yöntemleri bölümünde anlatıldığı gibi boraks miktarları kantitatif olarak tayin edildi.

1 kg çamur 2 l' lik beherde 750 ml suyla süspande edildi. 2 saatte 80 °C ' a gelecek şekilde devamlı karıştırmak suretiyle elektrikli ısıtıcıda ısıtıldı. Sıcak sıcak elekten süzüldü. Üstte kalan taş, çakıl, kum vs. atıldı. Alta geçen kısmın sıcaklığı 80 °C de yarım saat sabit tutulduktan sonra, kabın dışı, cam pamuğu sarılı bir ceketle izole edilerek bir gece kendi halinde soğumaya bırakıldı. (Soğuma hızının yavaş olması boraks kristallerinin büyümesi yönünden olumlu olmaktadır). Beherde kristallenen ham boraks 15 - 16°C 50 mesh'lik elekten süzülerek diğer safsızlıklardan kurtarıldı. Elek üzerinde bir çok kereler yıkama yapılarak kil, v.s. lerden arındırılan ham boraks kristalleri oda temperaturünde havada kurutuldu. Tartıldı. Tartım: 318.7 g ham boraks.

Ham boraks'ta yapılan boraks tayini sonucu % 81.57 boraks bulundu. Bunun B₂O₃ eş değeri ise % 29.7 dir. Yapılan diğer çalışmalarda deneme şartları değiştirilmediğinden elde edilen ham boraks miktarları ve boraks analizleri (Tablo I) de gösterilmiştir.

Çamur değişik oranlarda boraks ihtiva ettiğinden doğru bir sonuç elde etmek amacıyla deneme sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

Çamurda ortalama % 26 oranında boraks tesbit edildi.

Deneme No	Kullanılan çamur miktarı (g)	Elde edilen Ham boraks miktarı (g)	% Verim	% Boraks	% Toplam verim
Deneme I	1000	318.7	31.87	81.5	25.33
Deneme II	"	347	34.7	79.5	27.53
Deneme III	"	362	36.2	91.5	33.12
Deneme IV	"	335			
Deneme V	"	305	30.5	80.5	24.55
Deneme VI	"	262	26.2	79.0	20.69
Deneme VII	"	285	28.5	80.1	22.80
Or t a l a m a	"	317.2	31.72	83.08	26.36

Bu oran % B_2O_3 olarak 9.49 dur.

Elde edilen ham boraks ikinci aşamada saflaştırma işlemine tabi tutularak saf boraks elde edildi.

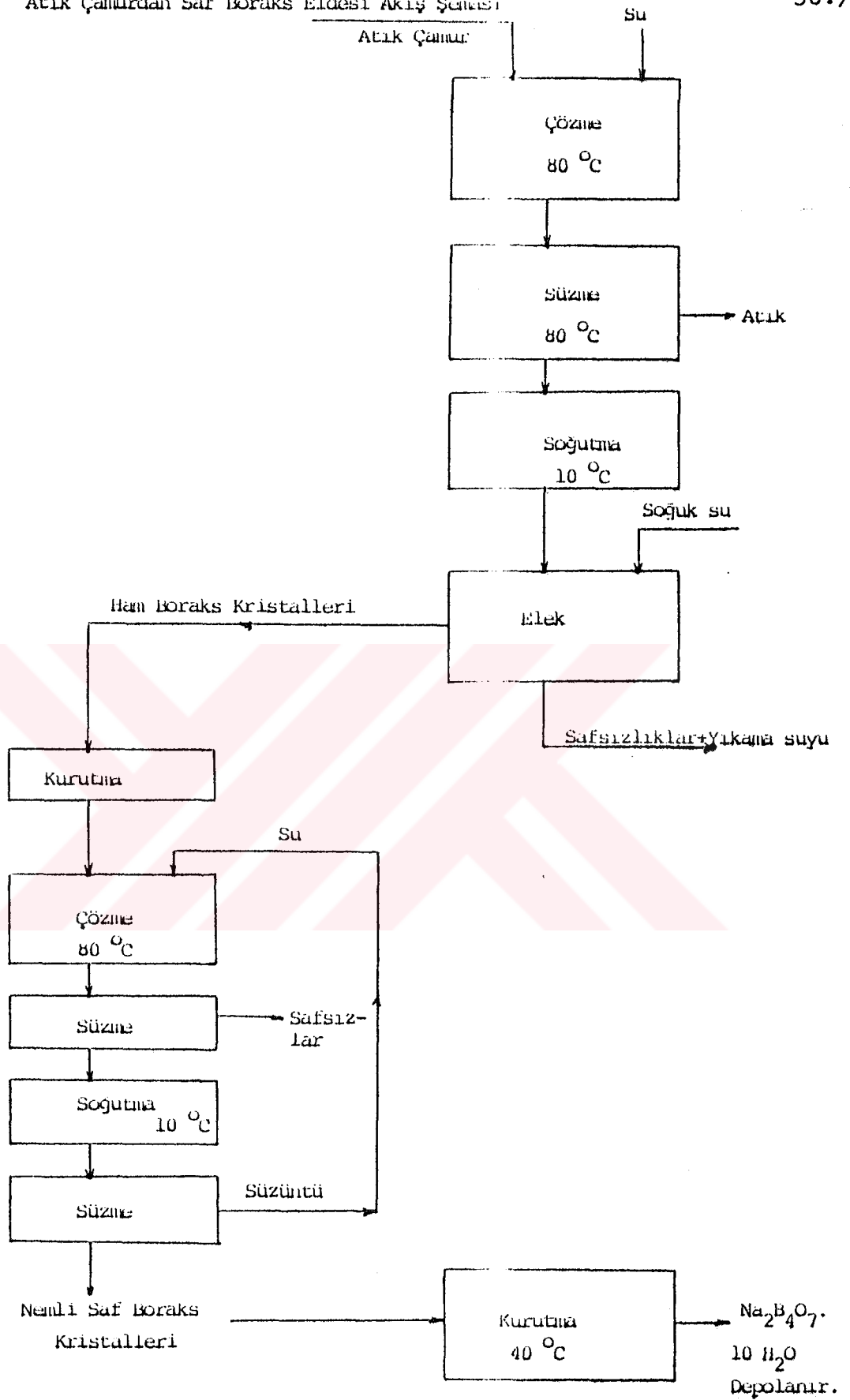
3.2. Ham Boraksın Saflaştırılması

Bu bölümdeki çalışmalarda atık çamurdan elde edilen ham boraks kristalleri sudan tekrar kristallendirmek suretiyle saflaştırıldı.

Saflaştırma işleminde ham boraks uygun miktar su ile ısıtılarak çözüldü. Tüm boraks kristalleri çözüldükten sonra sıcakta süzüldü. Süzüntünün soğumasıyla elde edilen saf boraks kristalleri filtre edilerek alındı. Etüvde $\sim 40^{\circ}\text{C}$ de kurutuldu.

Çeşitli çalışmalardan elde edilen ham boraks kristalleri karışımından alınan 500 g lık tartıma ~ 1 l saf su ilave edildi. Bu karışım 2 l lik bir behere alınarak elektrikli ısıtıcı üzerinde ısıtıldı. Yavaş yavaş karıştırılarak 80°C 'a gelmesi sağlandı (Bu sıcaklıkta boraks tamamen çözülmüş olmaktadır). $80 - 85^{\circ}\text{C}$ ' ta etüvde süzüldü. Süzme süresince sıcaklık sabit tutuldu. Süzüntü dıştan soğuk su banyosuyla $\sim 10^{\circ}\text{C}$ civarına soğutuldu ve kristallenen saf boraks soğukta trompta süzüldü. Etüvde $40 - 45^{\circ}\text{C}$ ta kurutuldu. Kuru tartım: 412 g Elde edilen son süzüntü % 10 oranında boraks içermektedir. Bu suda diğer çalışmalarda ham boraks kristallerini çözmek amacıyla devrettirildi.

% 98 verimle saflaştırılan boraks daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı bir cam kapta biriktirildi.

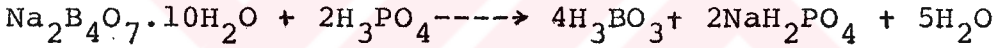


3.1.1. Borakstan Ham Fosfat Asidiyle Borik Asid Eldesi

Bu bölümde atık çamurdan saflaştırılmış boraksın ham fosfat asidi ile reaksiyonundan borik asid elde edilmesinde optimum şartlar araştırıldı.

İşlem sırasında, % 53-54 H_3PO_4 bulunan ve bomesi 1542 olan kirli-siyah fosfat asidi kullanıldı. Bu fosfat asidi içerisinde demir, magnezyum, alüminyum iyonları bulunmaktadır.

Ham fosfat asidine sulu çözeltide ekivalent miktarda boraks ilavesiyle:



reaksiyon denklemine göre borik asid ve yan ürün olarakta NaH_2PO_4 elde edilmektedir. Sodyum dihidrojen fosfat çözeltide 2 mol kristal suyu almaktadır. Çözünürlük farklarından faydalanılarak ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 20 °C de 100 g suda 85.2 g H_3BO_3 ise 4.9 g çözünmektedir). Ardarda kristallendirme ile borik asid yanında elde edilmektedir. Daha sonra sekonder fosfat ve polifosfat şekline dönüştürülmektedir.

Çalışmalarda en yüksek verimle borik asid eldesi şartları araştırıldı. Elde edilen borik asidde bor ve fosfat tayinleri yapıldı.

Deneme 1: 50 g boraks, 100 ml su, 51 g H_3PO_4 (% 53-54) 1 l' lik beherde karıştırıldı. Karışımın pH'ı 4.7 - 5. Elektrikli ısıtıcı üzerinde 70 - 80 °C ye kadar ısıtıldı. Boraks tamamen çözüldükten sonra ısıtma durdurulup kendi halinde soğumaya bırakıldı. Oluşan borik asid kristalleri vakumda süzöldü. 50 ml suyla yıkandı. 50 °C etüvde kurutuldu. Kuru tartım 20 g Verim: % 61, H_3BO_3 : % 90, Toplam verim: % 54

Deneme 2: 50 g boraks 25 ml suda ısıtılarak çözüldü. Çözünmeyen bir miktar boraks kaldı. Bu karışıma 51 g H_3PO_4 (% 53-54) ilave edildi. Doymuş çözeltide sıcakta ve hemen H_3PO_3 çöküşü gözlemlendi (pH:2). Oda temperaturüne soğutulan karışım süzöldü, yıkanmadı. Çözelti borik asid ve sodyum dihidrojen fosfat içermektedir. Çok derişik çözeltide çalışıldığı için istenilen verim elde edilemedi.

Deneme 3: 100 g boraks 100 ml suda ısıtılarak çözüldü 79 g fosfat asidi (% 54) sıcakta yavaş yavaş ilave edildi. pH değışimi gözlenerek fosfat asidi ilavesi bittikten sonra pH:3.5-4 olarak tesbit edildi. Soğumayla birlikte borik asid oluşumu gözlemlendi. Çökelti vakumda süzölerek çözeltiden ayrıldı. 30 ml suyla yıkandı. Etüvde 60 °C ta kurutuldu. Tartım 48 g verim % 74.

Deneme 4: 100 g boraks 70 ml suda 100 °C ta tamamen çözüldü. Daha sonra pH 3 olana kadar 58 ml fosfat asidi ilave edildi. Yavaş yavaş soğutuldu, süzüldü. Çökelti 85 ml suyla yıkandı. Çöken kısım etüvde 50 °C de kurutuldu. Tartıldı. Kuru tartım: 63 g, Verim: % 98, H_3BO_3 : % 77, Toplam verim: % 75.

Deneme 5: 100 g boraks 60 ml suda 100 °C tamamen çözüldü üzerine kısım kısım fosfat asidi pH: 3 olana kadar ilave edildi. Sıcakta çökme başladı. Soğutuldu, süzüldü. Yıkandı. 60 °C ta etüvde kurutuldu.

Verim: % 110, H_3BO_3 : % 89.7 Toplam verim: % 98.67

Borik asid yanında istenmeyen oranda fosfat bulunmaktadır.

Deneme 6: 500 g boraksa 400 ml suda ilave edildi. pH: 10,5. Karışım 2 l lik beherde elektrikli ısıtıcı üzerinde karıştırılarak 60 °C 'a kadar ısıtıldıktan sonra bir miktar boraks çözünmeden kaldı. 450 g fosfat asidinin yarısının ilavesiyle 50 - 60 °C ta çözünmeden kalan boraks ta çözüldü. 50 °C ta fosfat asidinin diğer yarısının ilavesiyle çökme başladı (pH:3-3.5). Kabın dışı izole edilerek soğumanın ve dolayısıyla çökmenin yavaş olması sağlandı. Çöken kısım tromptan süzülerek çözeltiden ayrıldı. Etüvde 60 °C ta kurutuldu. Havanda öğütüldü. kuru tartım 338 g Verim:% 104.3 H_3BO_3 :% 91, Toplam verim: % 94.5

Deneme 7: 1000 g boraks'a 800 ml su ilave edildi. Elektrikli ısıtıcı üzerinde devamlı karıştırılarak boraksın çözünmesine çalışıldı. 55 - 60 °C da bir miktar çözünmeyen boraks kaldı.

Fosfat asidinin bir bölümünün katılmasıyla ortamın seyreltilmesi sonucu çözünmeden kalan boraksta çözündü. Bundan sonraki fosfat asidi, karışım yavaş yavaş soğutularak katıldı. 50° in altında fosfat asidi ilavesiyle çözeltide borik asid çökmeye başladı. Soğumayla birlikte çöken borik asid miktarı çoğaldı. Soğumanın ve dolayısıyla çökmenin yavaş olması için kabın dışı çam pamuğu ile izole edildi. Oda temperaturüne soğutulan karışım vakumda süzüldü. Çökeltili etüvde 50 °C'de kurutuldu. Havanda öğütüldü. Kuru tartım 670 g Verim: % 103.1

Ürünün analizinde: % 93 borik asid

% 6.9 Sodyum di hidrojen fosfat bulundu

Toplam borik asid elde verimi: $0.93 \times 1.03 = \% 95.7$

Ham fosfat asidiyle (% 53-54) borakstan % 95.7 verimle % 93 saflıkta borik asid elde edildi. Elde edilen borik asid teknik kalitede olup tekrar kristallendirmek suretiyle saflaştırılabilir.

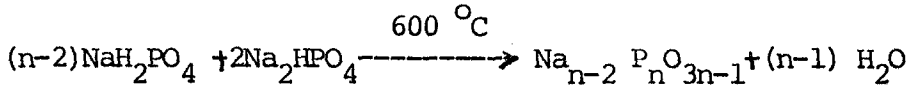
Yan ürün olarak tripolifosfat eldesi:

Borik asidi ayrılan süzüntü miktarı 1698 g = 1270.95 ml. Yapılan bir çok deneme sonucunda PO_4^{3-} iyonunun borik asid analizine zarar verdiği anlaşıldı. Fosfat iyonları magnez-ya karışımı ile magnezyum amonyum fosfat şeklinde çöktürölüp uzaklaştırıldıktan sonra süzüntü de borik asid tayini "kullanılan analiz yöntemleri" bölümünde anlatıldığı gibi yapıldı.

H_3BO_3 : % 4.1

Süzüntü iki katı su ile seyreltildi. Seyrelme ile birlikte bulanıklık oldu. pH:3 olarak ölçüldü. Çözeltiye pH: 7.8 olana kadar % 40 lık NaOH çözeltisi ilave edildi. (NaOH çözeltisi ile pH'ı 7.8 e getirmemizin bir nedeni safsızlıkları hidroksitleri şeklinde çöktürmek, diğer bir nedeni de pH:4.5 ton sonra primer sodyum fosfat yanında sekonder sodyum fosfatın oluşumunu sağlamaktır.) Karışımın sıcaklığı 30^o olarak ölçüldü. NaOH ilavesiyle birlikte, demir, alüminyum, magnezyum vb. iyonlar hidroksitleri şeklinde çöktü. Çöken kısım, mavi bant süzgeç kağıdından vakumda süzülerek çözeltiden ayrıldı. Çökelti ham

fosfat asidinin (Başta kullanılan) safsızlıklarını içermektedir. Süzüntüde bir süre sonra fosfat kristalleri ayrılmaya başladı. Biraz ısıtmayla çözelti haline getirilerek evaporatörde suyunun büyük bir kısmı buharlaştırıldı. Geri kalan kıvamlı kütle bir kristalizuara alınarak vakum desikotöründe kurutuldu. Daha sonra etüvde 150 °C de ve fırında 600 °C de 2-3 saat tutuldu. Bu şartlar altında



Polifosfat

Reaksiyon denklemine göre polifosfatlar oluşur.

Elde edilen polifosfat % 3.36 oranında boraks ihtiva etmektedir. (Süzüntüde kalan borik asid, süzüntüye uygulanan yukarıdaki işlemler neticesinde boraks şekline dönüşmektedir) .

Elde edilen polifosfat gübre sanayiinde kullanılmak üzere değerlendirilebilir.

Ayrıca deterjan sanayiinde dışardan bir miktar boraks daha ilave ederek kullanmak mümkün olacaktır.

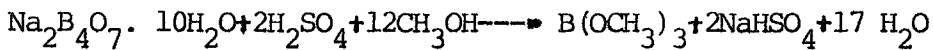
3.2. Borakstan Sulfat Asidi ve Metil Alkol ile Elde Edilen Bor Asidi Trimetil Esteri Üzerinden Sodyum Perborat Eldesi

Atık çamurdan (sayfa ..55.. da anlatıldığı gibi) elde edilen saf borakstan, sülfat asidi (% 98 . d: 1.84) ve metil alkol (% 99) ile bor asidi trimetil esterini elde etmek için optimum şartlar araştırıldı.

Yöntemin esası, boraksın sülfat asidiyle borik asit vermesi ve oluşan borik asidin ortamdaki metil alkol ile uçucu bor asidi trimetil esterine dönüşmesidir. Yan ürün olarak da, kullanılan sülfat asidi miktarına göre Na_2SO_4 veya NaHSO_4 elde edilmektedir. Bunlar da cam ve deterjan sanayiinde kullanım alanı bulmaktadır.

Sülfat asidinin, boraksın kristal suyu ve alkolle seyrelmesi sonucu açığa çıkan ısı reaksiyonun başlaması için yeterli olmaktadır.

Bu çalışmada sülfat asidi, NaHSO_4 oluşacak şekilde 1 mol boraksa 2 mol olarak kullanıldı.



Reaksiyon kabına, yukarıdaki reaksiyon denklemine göre

NaHSO_4 oluşacak şekilde sülfat asidi ve teorik miktarlarda boraksla metil alkol yüklenmektedir. Reaksiyonun yürümesi için gerekli olan alkol fazlası (8 veya 16 mol CH_3OH) şarj boyunca reaksiyon kabına devrettirilmektedir. Reaksiyon bir esterleşme reaksiyonudur. Oluşan bor asidi trimetil esteri metil alkolle azeotrop verir. Metil alkolün K.N.: 64°C , esterin K.N.: 68°C , Azeotropun K.N: 54.6°C tır. Azeotrop ağırlıkça % 75 ester % 25 metil alkol içermektedir. Oluşan azeotropu alkol ve sudan ayırmak için rektifikasyon kolonu kullanılır. Rektifikasyon kolonundan destillenen azeotrop karışımı ağzı kapalı bir erlende biriktirilir.

Esterleşme reaksiyonları çift yönlüdür, belli bir dengeye kadar oluşur. Dengenin ester oluşumu yönüne kayması için esterleşme sonucu oluşan ester ve su ortamdan alınmalıdır. Bu nedenle kesikli şekilde çalışıldı. Destilasyona ara verilerek esterleşme reaksiyonunda oluşan su, reaksiyon kabına vakum tatbik edilmek suretiyle alındı. Reaksiyon süresi 10 - 15 saattir.

Reaksiyon sonunda elde edilen azeotrop ya direk olarak yada saf metil borat haline getirilerek kullanılabilir.

Bu çalışmada direk azeotrop çözeltisinden sodyum perborat elde edildi. Bu amaçla azeotrop çözeltisi üzerine NaOH ve H_2O_2 çözeltileri yavaş yavaş ilave edildi. Karışım soğukta bir müddet kendi halinde bırakıldıktan sonra ayrılan

sodyum perborat trompta süzöldü. Süzüntü metil alkol içermektedir. Esterleşme reaksiyonunda kullanılan alkol fazlası CaO üzerinden destillenerek tekrar devrettirilmek üzere devreye verilir veya depolanır. Alkol % 8-10 bir kayıpla geri kazanılmaktadır.

Yapılan pekçok deneme sonucunda aşağıdaki çalışma şartlarında en yüksek verime ulaşıldı.

50 g boraksa 1 l'lik iki boyunlu bir cam balonda (NaHSO₄ oluşacak şekilde) 14 ml sulfat asidi (% 98, d:1.84) yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra bu karışımı içeren balonun düz boynuna 75 cm uzunluğunda dolgu maddeli bir rektifikasyon kolonu bağlandı. Kolonun ucuna da bir liebig soğutucusu takıldı. Balonun diğer boynuna (1 mol boraksa 30 mol CH₃OH olacak şekilde) 170 ml metil alkol bulunan damlatma hunisi bağlandı. Önce 70 ml alkol ilave edildi. Ve balon alttan bir mantolu ısıtıcı vasıtasıyla ısıtıldı. 52 °C civarında destilasyon başladı. Reaksiyon süresince temperaturün 50- 60 °C 'lar arasında sabit kalması sağlandı. Azeotropun K.N. sı 54.6 °C tır. 4 Saat boyunca sıcaklığın en çok 62 °C'a çıkmasına izin verildi. Bu süre içerisinde azeotrop (ester- alkol) çözeltisi destillenerek alındı. Reaksiyon kabında alkol kalmayınca kalıntının suyu vakumda alındı. Suyu vakumda çekilen kalıntıdan (NaHSO₄) alınan

Örnekte boraks tayini yapıldı. % 16 dolayında reaksiyona girmeden kalmış boraks bulundu.

Reaksiyon kabına ayırma hunisindeki alkolün 50 ml si daha yavaş ilave edilerek tekrar destilasyona 55 - 58 °C' lar arasında devam edildi. Kalıntının suyu yine vakumda alındı ve kalan 50 ml metil alkol de ilave edilerek rektifikasyon kolonu üzerinden azeotrop destile edildi. Destilatlar birleştirildi. Destilat pH: 5 olarak ölçüldü. Reaksiyon süresi toplam 11 saattir. Elde edilen (ağırlıkça % 75 ester, % 25 metil alkol karışımı).

Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon kabında kalan kalıntıda yapılan boraks tayininde, reaksiyona girmeden kalan boraks miktarı % 3.2 olarak bulundu. Bu sonuca göre oluşan sodyum hidrojen sulfat % 4.42 boraks içermektedir. Bu miktarın B_2O_3 eşdeğeri % 1.6 dır. $NaHSO_4$, çeşitli yöntemlerle Na_2SO_4 şekline dönüştürülerek cam ve deterjan sanayiinde kullanım alanı bulacağı gibi direk olarakta kullanılabilir.

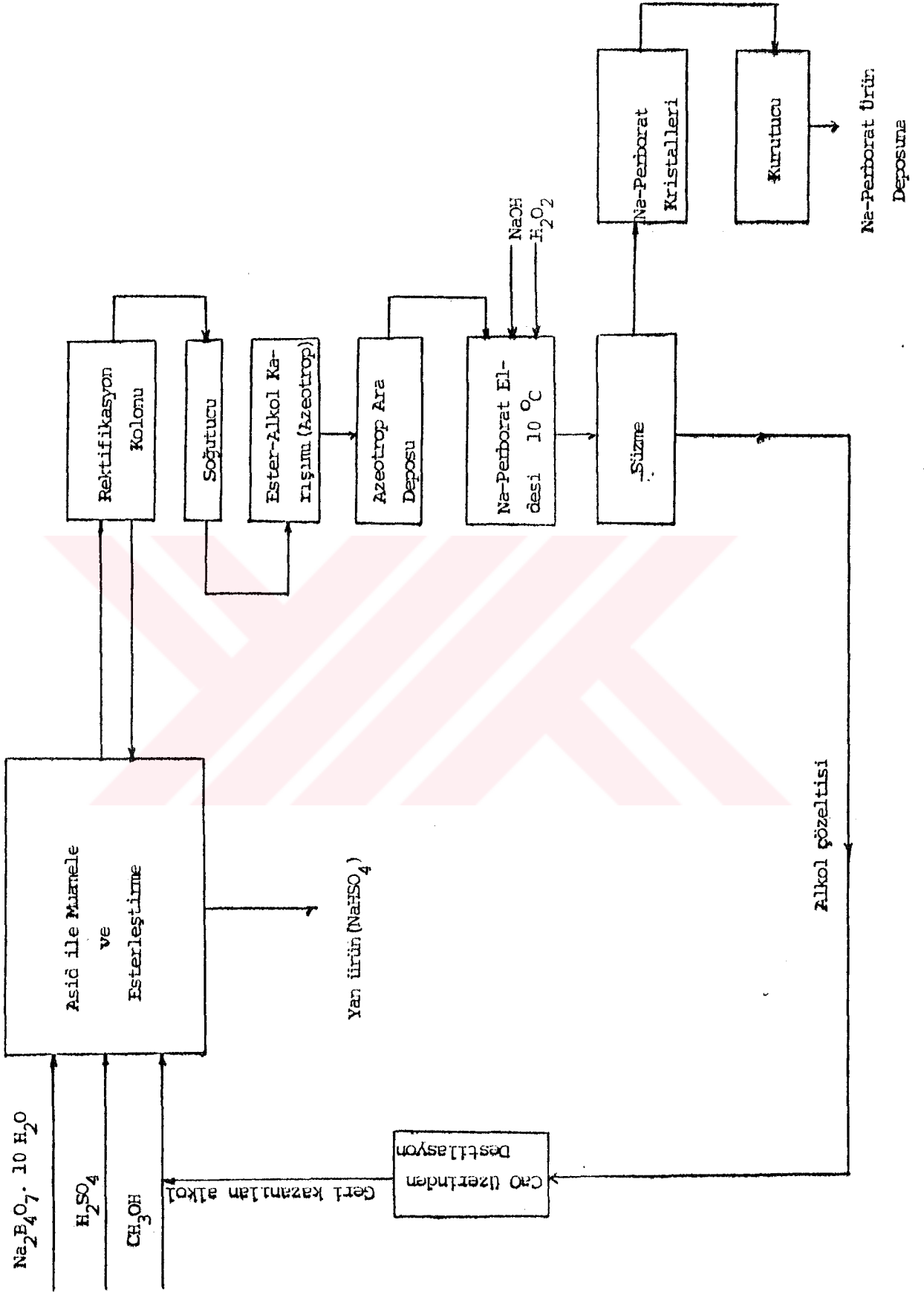
Bu çalışmada çevre kirlenmesine sebebiyet verecek herhangi bir atık söz konusu olmamaktadır.

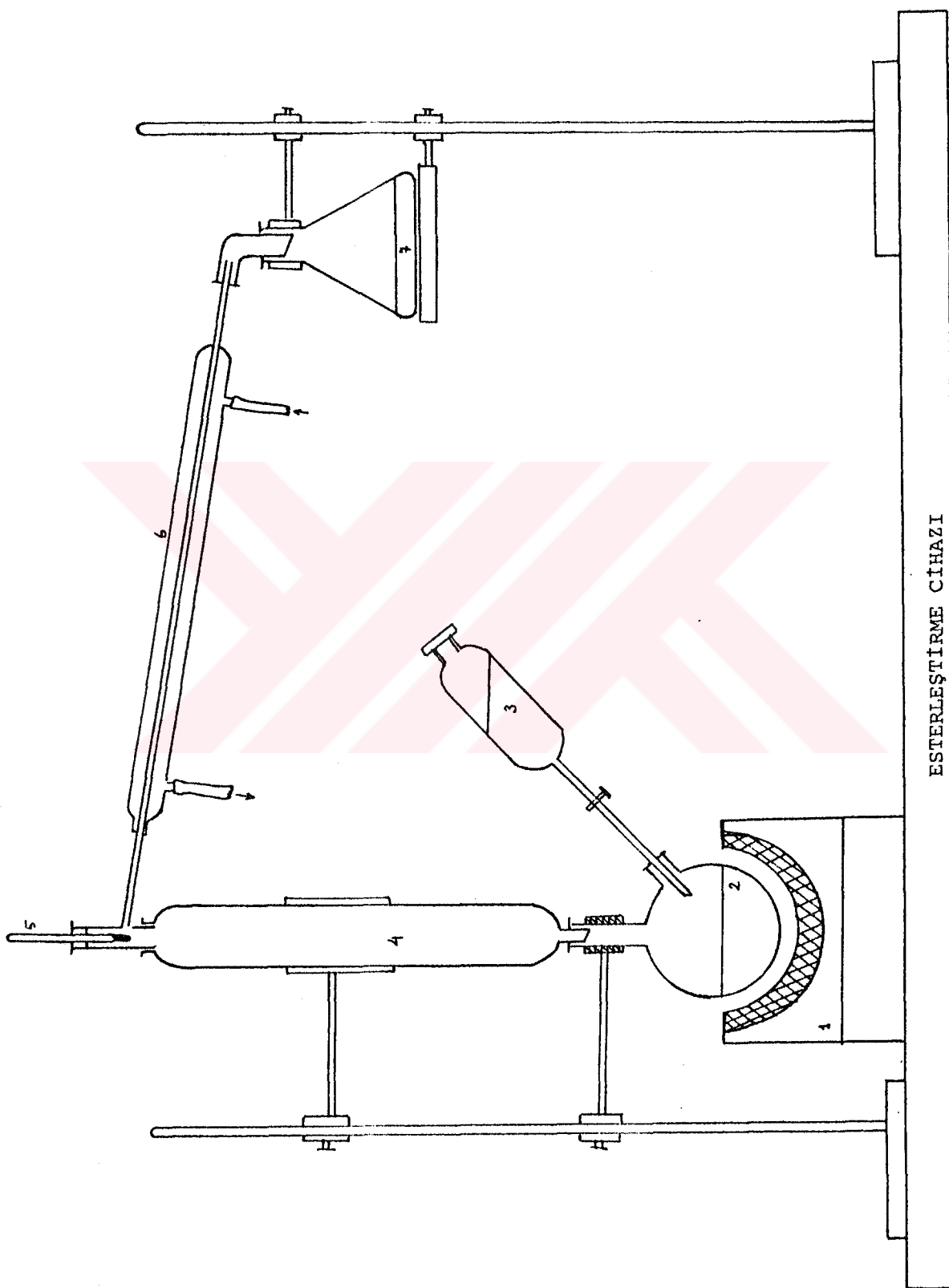
Sonuçta boraks % 96.8 verimle ester şeklinde alındı. Oluşan ester metil alkolle azeotrop şeklinde bulunmaktadır. Elde edilen Azeotrop karışım 34.46 g ester içermektedir.

Elde edilen azeotrop çözeltisinden direk olarak sodyum perborat elde edildi.

Bu amaçla azeotropik karışım(140 ml) 1 l'lik beherde 20.3 g NaOH 'in 50 ml sudaki çözeltisi ve 63.25 g, % 30 luk H_2O_2 çözeltisi ile yavaş yavaş ve soğukta ($10^{\circ}C$) muamele edildi. H_2O_2 teorik miktardan % 10 oranında fazla kullanıldı). Karışım soğukta bir müddet kendi haline bırakıldıktan sonra ayrılan sodyum perborat vakumda süzülerek alındı. Etüvde $50^{\circ}C$ de kurutuldu. Ürün ağzı kapalı bir cam kaba alınarak hava ile teması kesildi. Verim: % 89, Aktif oksijen: % 9.2, perboratı ayrılan süzüntü, kalsiyum oksit üzerinden destillenerek yaklaşık % 10 bir kayıpla geri kazanıldı. Metil alkol tekrar esterleşme reaksiyonunda kullanılmak üzere devrettirildi.

Bor asidi trimetil esteri - metil alkol azeotropu ve bundan sodyum perborat eldesi akış şeması





1. Mantolu ısıtıcı
2. Boraks, sulfat asidi
3. Metil alkol
4. Dolgu maddeli rekt.kolonu
5. Termometre
6. Soğutucu
7. Ester - Alkol azeotropu

KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

Kantitatif Boraks Tayini

4 g boraks bir miktar suda çözülür, 250 ml'lik bir balon jojede saf su ile 250 ml'ye tamamlanır. Bundan alınan 25 ml'lik bir kısım 0.1 N HCl çözeltisi ile metiloranj indikatörlüğünde ekivalense (sarıdan soğan kabuğuna) kadar titre edilir. 0.1 N HCl sarfiyatı tesbit edilir. Alınan diğer bir 25 ml' lik kısma tesbit edilen asid miktarı kadar 0.1 N HCl konur. Ağzı saat camı ile kapatılarak yavaş bir şekilde 10 dakika kadar kaynatılır.

Çözelti oda sıcaklığına soğutulur. 2 g Mannit ilave edilir, çalkalanarak çözünmesi sağlanır. İndikatör olarak 2 - 3 damla fenol ftalein konularak 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Titrasyona renksizden kırmızıya dönene kadar devam edilir. İlk renk meydana çıkınca 0.5 g mannit daha ilave edilir. Renk gitmiyorsa titrasyona son verilir. Çözelti renksizleşirse titrasyona devam edilir. 0.1 N NaOH sarfiyatı tesbit edilir.

0.05033 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ekivalenttir. 1 ml NaOH (F:1)
 1 ml 0.1 N NaOH $\equiv$ 0.05033 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Veya:

$$\% \text{ Boraks: } \frac{10 \times E (\text{Boraksın ekv. tartısı}) \times N (\text{NaOH}) \times F (\text{NaOH}) \times 5 (\text{NaOH})}{1000 A_{(g)} \text{ örnek}} \times 100$$

Kantitatif Borik Asid Tayini

a) Borik asidde; borik asid tayini:

1 g borik asid alınır, bir miktar su ile çözündürülür. Eğer çözünme tam olmazsa biraz ısıtılır ve 250 ml'lik balon jojede saf suyla 250 ml'ye seyreltilir. Bu çözeltiden 10 ml alınıp 0.1 N NaOH çözeltisi ile metil kırmızısı indikatörlüğünde kırmızıdan sarıya dönene kadar titre edilir. Sarı renk görülünce titrasyona son verilir ve çözeltiye

2 g gliserin, indikatör olarakta 5-6 damla fenolftalein konur. 0.1 N NaOH çözeltisi ile titrasyona devam edilir. 0.1 N NaOH sarfiyatı renk hafif bir dönüm noktası gösterdikten sonra alınır ve renk tekrar kırmızı olana kadar titrasyona devam edilir. Son harcanan 0.1 N NaOH sarfiyatı tesbit edilir.

b) Fosfat çözeltisinde borik asid tayini:

Fosfat iyonunun borik asid tayinine zarar verdiği tesbit edildiğinden fosfatlı çözeltilerde fosfat iyonunun ortamdan uzaklaştırılması gerektiği sonucuna varıldı. Bu nedenle fosfat iyonu magnezya karışımı ile çöktürülerek (Sayfa 75) anlatıldığı gibi fosfat tayini yapıldı. Süzün-
tüde ise borik asid tayini yapıldı.

Borik asid tayinleri gerek standart numunelerde gerekse üretilen numunelerde yapılan araştırmalar sonucunda geliştirilerek kullanılmıştır.

Fosfat iyonu uzaklaştırılmış süzüntü turnusola karşı⁵ asid reaksiyonu gösterinceye kadar asidlendirilir. (HCl kullanılır) ve tayin bu kısmın (a) bölümünde anlatıldığı gibi gerçekleştirilir.

$$\% \text{ Borik asid} : \frac{25 \times E(\text{Borik asid ekv.tart}) \times N(\text{NaOH}) \times F(\text{NaOH}) \times 5(\text{NaOH})}{1000 A_{(g)}} \times 100 \quad (\text{örnek})$$

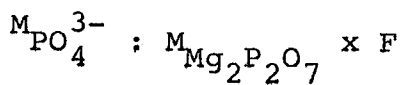
Kantitatif Fosfat Tayini

Magnezya karışımı hazırlanışı: 25 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 50 g NH_4Cl , 250 ml saf suda çözülür. Bu çözelti üzerine 15 ml NH_3 çözeltisi ilave edilir. Ve seyreltilmiş HCl ile metiloranj indikatörlüğünde asidlendirilir.

1 g örnek hassas tartılır ve HNO_3 çözülüp kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı bir miktar suyla alınır. Çözünmeyen kısım varsa süzülüp ayrılır. Süzüntü 250 ml'ye tamamlanır.

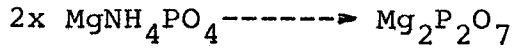
Bu çözeltiden 50 ml alınır. 10 ml doymuş NH_4Cl çözeltisi 90 ml magnezya karışımı ilâve edilir. Kaynatılır, üzerine 200 ml % 2.5 luk NH_3 çözeltisi ilave edilir. Turnusola karşı bazik reaksiyon verene kadar NH_3 ilavesine devam edilir. Bekletilir, soğuduktan sonra kantitatif süzgeç kağıdından süzülür. Yıkama çözeltisi: % 2 - 3 NH_4NO_3 içeren 1 N NH_3 çözeltisi ile yıkanır.

Yıkanan madde sabit tartıma getirilen porselen krozeyle alınıp bek üzerinde yakılır. Daha sonra 800-1000 °C de fırında bir saat bırakılır . Soğutulup tartılır. Tartım magnezyum pirofosfat şeklindedir. Buradan fosfata geçilir



$M_{Mg_2P_2O_7}$: Tartılan $Mg_2P_2O_7$ miktarı (g)

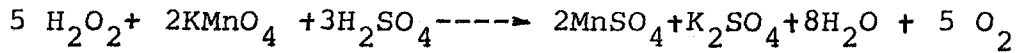
$M_{PO_4^{3-}}$: Aranılan PO_4^{3-} miktarı (g)



$$F: \frac{2xPO_4^{3-}}{Mg_2P_2O_7} : \frac{189.94}{222.56} : 0.8534$$

Kantitatif Perborat Tayini:

Perborat iyonları konsantrasyonu volumetrik yöntemle 0.1 N $KMnO_4$ ile titre edilerek perboratların sulu ortamda hidroliz olmasına dayanan



reaksiyonuna göre hesaplanmıştır.

250 mg sodyum perborat 0.1 mg hatayla tartılır.

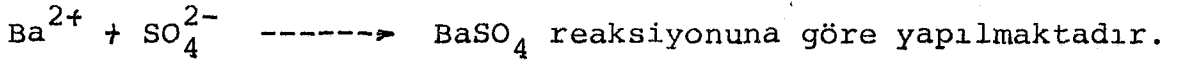
50 ml su ve 10 ml % 10 luk H_2SO_4 çözeltisinde çözündürülür.

0.1 N $KMnO_4$ çözeltisiyle titre edilir. 1 ml 0.1 N $KMnO_4$

0.800 mg oksijene ekivalenttir.

Kantitatif Sodyum Sulfat Tayini

Sulfat iyonları konsantrasyonu gravimetrik yöntemle



0.5 g örnek alınır. 50 ml suda çözülür. Bir balon
jojede 100 ml ye tamamlanır. Bir erlene alınır, 1 ml deri-
şik HCl ve 1 g BaCl₂' ün sudaki çözeltisi ilave edilir. 2
saat su banyosunda bekletilir. Süzülür, su ile iyice yıka-
nır. Sabit tartımdaki bir krozede kızdırılır, soğutulur
ve tartılır. Tartım M Örnek tartımı A olmak üzere hesap-
lama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$\% \text{Na}_2\text{SO}_4: \frac{\text{M.0.0086}}{\text{A}} \times 100$$

S O N U Ç L A R

1. Etibank ve bazı özel fabrikaların kristalizasyon atıkları alınarak kademeli kristalizasyonla saflaştırıldı.
% 98 boraks bulunan ham boraks elde edildi. (Sayfa 55-57 a)
2. Elde edilen % 98 lik ham boraks kullanılarak % 99.9 luk saf boraks % 98 verimle elde edildi. (Sayfa 57 a-58)
3. Bu saf boraks kullanılarak % 54 lük H_3PO_4 ihtiva eden kirli fosfat asidi vasıtasıyla teknik kalite borik asid ve NaH_2PO_4 elde edildi. (Sayfa 59-64)
4. Saf boraks H_2SO_4 ve metil alkol kullanılarak esterleştirildi. Bu ester azeotropik destilasyonla alınarak ağırlıkça % 75 ester, % 25 alkol içeren azeotrop karışımı elde edildi. Bu azeotrop çözeltisine sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit, ilavesiyle perborat elde edildi. (Sayfa 65-71).

KAYNAKLAR

1. Türkiye, Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya Sektör Araştırmaları-Bor ve bor bileşikleri-Şubat-1980
2. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol: 2,3 th edition and 2nd edition.
3. Etibank Envanter Raporları
4. Etibank Bülteni Ocak-1984
5. Hacettepe Fen ve Mühendislik bilimleri dergisi. 1976 (cilt 6/207-226)
6. Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie Vol.8
7. Considine, Chemical and Process Technology Encyclopedia s. 177
8. Detergents. A. Dovidsohndipl chem. and B.M. Milwidsky B.S.C (S.A) Leonard Hill London (1972)
9. TUBİTAK Çevre Araştırmaları Grubu 1963-1983
10. Machu. Das Wasser stoffperoxid und die pervebindungen, Viena, springer 1951
11. Schumb, W.C, and other, Hydrogen Peroxide, Newyork, Reinhold-1955
12. Ulmanns. Encyclopadic der Tehnischen Chemie 1962 Vol.13
13. Winnacker K.Küchler, L., Wengatuer, E, Chemische Techhologre, Volumel, s.513-594, Carl Hanser Verlag, München, 1969
14. Arndt, k. and Hantge, E; Patent, 1921.CA. 16.3445
15. Tanatar; 2. Anorg. Chem. 26.5.345. 1901
16. Faith Keyes Clark Industrial Chemicals Third Edition