



**BARYUM SÜLFAT VE FARKLI BOR ÜRÜNLERİNİN TEK BASAMAKLI
REAKSİYONU İLE BARYUM BORAT ELDESİ VE
ÜRETİM PROSESİNİN EKONOMİK ANALİZİ**

Ebru KARAÇAY

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Ebru KARAÇAY tarafından hazırlanan "BARYUM SÜLFAT VE FARKLI BOR ÜRÜNLERİNİN TEK BASAMAKLI REAKSİYONU İLE BARYUM BORAT ELDESİ VE ÜRETİM PROSESİNİN EKONOMİK ANALİZİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Ö. Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye: Dr. Öğretim Üyesi Gülsüm TOPATEŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 02/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Ebru KARAÇAY

02/07/2019

BARYUM SÜLFAT VE FARKLI BOR ÜRÜNLERİNİN TEK BASAMAKLI REAKSİYONU İLE BARYUM BORAT ELDESİ VE ÜRETİM PROSESİNİN

EKONOMİK ANALİZİ

(Doktora Tezi)

Ebru KARAÇAY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bor cevherleri ve bileşikleri günümüz modern sanayilerinin önemli bir girdisi olup baryum borat, farklı baryum ve farklı rafine bor ürünleri kullanılarak üretimi yapılabilen bir, özel bor ürünüdür. Baryum boratın anti-korozif özelliği ile boyalarda, seramiklerin sırlanmasında, optik özellikleri nedeniyle optik camlarda ve tek kristal olarak üretildiğinde lazer uygulamalarında geniş kullanım alanları vardır. Yapılan çalışma ile Dünya rezervlerinin % 73'üne sahip olduğumuz bor cevherleri ve yine ülkemizde rezerv açısından yüksek miktarlarda bulunan barit cevherinin ana bileşiği olan baryum sülfat kullanılarak, daha yüksek katma değerli bir ürün olan baryum borat üretilmesi hedeflenmiştir. Baryum sülfat önce çeşitli oranlarda borik asit, susuz boraks, boraks pentahidrat karışımlarında ergitilerek tek kademede baryum borat üretme çalışmaları yapılmıştır. İkinci kısım çalışmalarda ergime karışımlarına sodyum karbonat eklenmiştir. İkinci aşamadan sonraki tüm çalışmalarda baryum kaynağı olarak baryum sülfat ve karbon kaynağı olarak kok kömürü kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak ise, ilk önce disodyum oktaborat tetrahidrat kullanılarak indirgenme işlemi yapılmış ve bu çalışmanın sonunda elde edilen numunelerden yapılan XRD analizlerinde baryum sülfür ve baryum borat görülmüştür. Bu aşamadan sonra tek kademede baryum borat üretmek üzere baryum sülfat, kok kömürü ve bor oksit farklı oranlarda kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapıldığında tek kademe baryum borat elde edildiği görülmüş ayrıca oluşan reaksiyonları irdelemek amacıyla TGA analizleri yapılmıştır. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışım mol oranı için 1:10:0,8; sıcaklık için 900 °C ve süre için 11 dakika olarak belirlenerek baryum borat sentezlenmiştir. Belirlenen parametreler doğrultusunda bir tesis akım şeması hazırlanmış ve mali analizi yapılmıştır. Yapılan mali değerlendirmeler sonucunda fizibilite kapsamında 1.000 ton/yıl kapasiteye sahip baryum borat üretim tesisinin teknik ve ekonomik yapılabilirliği değerlendirilmiştir.

Bilim Kodu : 91211
Anahtar Kelimeler : Baryum borat, barit, kok, indirgenme, korozyon önleyici
Sayfa Adedi : 156
Danışman : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

BARIUM BORATE PRODUCTION WITH SINGLE STEP REACTION OF BARIUM
SULPHATE AND DIFFERENT BORON PRODUCTS AND ECONOMIC ANALYSIS
OF ITS PRODUCTION PROCESS

(Ph. D. Thesis)

Ebru KARAÇAY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

Boron ores and their compounds are important raw materials of today's modern industries and barium borate is a special boron product which can be produced by using different barium and different refined boron products. Due to the anti-corrosive properties of barium borate, it is used in paints, glazing of ceramics, due to its optical properties it is widely used in optical glass and laser applications when it is produced as single crystal. With this study, it is aimed to produce barium borate, which is a high value-added product, by using boron ores, which are 73% of the world reserves in our country and barium sulphate, which is the main compound of the barite ore found again in high amounts in our country. Barium sulphate was firstly melted in various proportions of boric acid, anhydrous borax, borax pentahydrate to produce barium borate with single step. In the second part, before melting, sodium carbonate was added to these mixtures. After the second stage, barium sulfate was used as the source of barium and coke was used as the carbon source at all studies. Firstly, disodium octaborate tetrahydrate was used as the source of boron and after the end of this study barium sulphide and barium borate were observed in the samples with the XRD analyzes. After this stage, barium sulfate, coke and boron oxide were used in different ratios to produce barium borate with single step. When the XRD analyzes of the obtained products were made, it was seen that with single step barium borate was obtained and also TGA analyzes were performed to investigate the reactions. 1: 10: 0.8 for the molar ratio of barium sulfate: carbon: boron oxide mixture; barium borate was synthesized by determining 900 °C for temperature and 11 minutes for time. A plant flow chart was prepared in accordance with the determined parameters and financial analysis was performed. As a result of the financial evaluations, the technical and economic feasibility of the barium borate production facility with a capacity of 1 000 tons / year was evaluated.

Science Code : 91211

Key Words : Barium borate, barite, coke, reduction, corrosion inhibitors

Page Number : 156

Supervisor : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Tüm eğitim hayatım boyunca çalışmalarında beni her zaman yönlendiren, değerli yardım ve katkılarını esirgemeyen kıymetli tecrübelerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum Sayın Hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a, doktora tezimin hazırlanmasında her zaman yol gösteren, çok büyük katkılar sağlayan, hiçbir zaman emeğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. İrfan AR'a, ikinci bir üniversite gibi birçok mühendisi yetiştiren, çalışanlarına her konuda destek veren, gelişimlerini sağlayan ve imkanlarını sunan, mensubu olduğum Kurumum, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne, ayrıca verdikleri manevi desteklerden dolayı tüm amirlerime ve çalışma arkadaşlarıma, laboratuvar çalışmalarında laboratuvar imkanlarından faydalandığım Gazi Üniversitesi'ne, göstermiş oldukları sonsuz sevgi, maddi, manevi destek ve sabır için başta sevgili eşim Habib KARAÇAY'a, tüm eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen ve güvenen anneme ve babama, ayrıca tez çalışmalarım süresince hiç aklımdan çıkmayan canım kızım Elif Neva KARAÇAY'a ve canım oğlum Yusuf Ali KARAÇAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Bor ve Bor Bileşikleri	5
2.1.1. Bor yatakları.....	5
2.1.2. Bor elementi	6
2.1.3. Bor bileşikleri.....	7
2.2. Barit.....	7
2.2.1. Baryum sülfat indirgeme yöntemleri	9
2.3. Baryum Borat	15
2.3.1. Baryum borat üretim yöntemleri	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Malzemeler ve Kimyasallar	21
3.1.1. Öğütücü	21
3.1.2. Kül fırını.....	22
3.1.3. Baryum sülfat.....	23
3.1.4. Bor ürünleri	23

	Sayfa
3.1.5. Kok kömürü	23
3.2. Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Analiz Cihazları	24
3.2.1. X-Işını kırınım analizi	24
3.2.2. Termal gravimetrik analiz cihazları (TG-DTA).....	24
3.2.3. Elementel karbon – kükürt cihazı	24
3.2.4. Lazerli tane boyut analiz cihazı.....	24
3.3. Baryum Borat Sentezlemek Amacı ile Yapılan Deneysel Çalışmalar	25
3.3.1. Baryum sülfatın, farklı bor ürünleri ile reaksiyonu.....	25
3.3.2. Baryum sülfatın, farklı bor ürünleri ve sodyum karbonat ile reaksiyonu .	28
3.3.3. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyonundan baryum borat üretimi	30
3.3.4. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek bor oksit (B_2O_3) ile reaksiyonundan baryum borat üretimi	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. X- Işını Kırınım Analizleri (XRD).....	37
4.1.1. Baryum sülfatın, bor ürünleri ile reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri	38
4.1.2. Baryum sülfatın, farklı bor ürünleri ve sodyum karbonat ile reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri.....	42
4.1.3. Baryum sülfatın, Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve kok kömürü ile reaksiyonları sonucu, tek kademede üretilen baryum boratın XRD analizleri	45
4.1.4. Baryum sülfatın, bor oksit (B_2O_3) ve kok kömürü ile reaksiyonları sonucu, tek kademede üretilen baryum boratın XRD analizleri.....	46
4.2. TG-DT Analizleri.....	59
4.2.1. Hammaddelerin TG-DT analizleri	60
4.2.2. Baryum sülfat – karbon karışımlarının TG-DT analizleri.....	64
4.2.3. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımlarının TG-DT analizleri	70
4.3. Mali Analiz.....	88

	Sayfa
5. SONUÇLAR.....	99
KAYNAKLAR	103
EKLER.....	107
EK-1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların genel çalışma prensipleri	108
EK-2. Lazerli tane boyut analizleri (tane boyut dağılım grafik ve tabloları) ekran görüntüsü	110
EK-3. XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)	114
EK-4. Orijinal TG-DTA termogramları.....	142
EK-5. Mali değerlendirmede yapılan Excell fonksiyonları ile yapılan hesaplamaların ekran görüntüleri	153
ÖZGEÇMİŞ	155

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünya bor rezervleri	6
Çizelge 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri	7
Çizelge 3.1. Öğütmede kullanılan bilyelerin çap, sayı ve kütle bilgileri	21
Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan bor ürünleri	23
Çizelge 3.3. Kardemir kok kömürünün analizi	23
Çizelge 3.4. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonunda kütle kayıpları ($1100\text{ }^{\circ}C$, 30 dakika, 1,5 g $BaSO_4$: 3 g H_3BO_3)	26
Çizelge 3.5. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonunda kütle kayıpları ($1100\text{ }^{\circ}C$, 30 dakika, 1,5 g $BaSO_4$: 4 g H_3BO_3).....	26
Çizelge 3.6. Baryum sülfatın, susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) ile reaksiyonunda kütle kayıpları ($900 - 1000 - 1100\text{ }^{\circ}C$, 30 dakika, $BaSO_4$: $Na_2B_4O_7$ karışım mol oranı 2 : 1)	27
Çizelge 3.7. 1:1 mol oranında öğütülmüş Baryum sülfat ile boraks pentahidrat reaksiyonunda kütle kayıpları ($1000 - 1100\text{ }^{\circ}C$, 30 dakika, $BaSO_4$: $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ karışım mol oranı 1 : 1)	28
Çizelge 3.8. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ve sodyum karbonat ile reaksiyonunda kütle kayıpları ($1100\text{ }^{\circ}C$, 30 dakika)	29
Çizelge 3.9. Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) ve sodyum karbonat ile reaksiyonunda kütle kayıpları ($1000-1100\text{ }^{\circ}C$, 30 dakika).....	30
Çizelge 3.10. 1:8:0,05 mol oranında öğütülen $BaSO_4$: C : $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ karışım reaksiyonunda kütle kayıpları ($1000\text{ }^{\circ}C$, 11 dakika).....	31
Çizelge 3.11. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek bor oksit (B_2O_3) ile tek kademede baryum borat üretimi deney parametreleri	32
Çizelge 3.12. 1:8:0,6 mol oranında öğütülen baryum sülfat : karbon : bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları ($1000\text{ }^{\circ}C$, 2-11-20 dakika).....	33
Çizelge 3.13. 1:8:0,8 mol oranında öğütülen baryum sülfat: karbon: bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları ($900-1000-1100\text{ }^{\circ}C$, 11-20 dakika)	34
Çizelge 3.14. 1:8:1 mol oranında öğütülen baryum sülfat: karbon: bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları ($800-900-1000-1100\text{ }^{\circ}C$, 20 dakika)	35
Çizelge 3.15. 1:10:0,8 mol oranında öğütülen baryum sülfat: karbon: bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları ($900-1000-1100\text{ }^{\circ}C$, 11-20 dakika)	36

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Öğütülmüş hammaddelerin tane boyut analizi	37
Çizelge 4.2. BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃ karışım oranları, TG-DT analiz koşulları, kütle kayıpları.....	59
Çizelge 4.3. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı, 1. ve 2. ekzotermik TGA piki toplam reaksiyon stokiyometrisi (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı).....	81
Çizelge 4.4. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı, 3. ekzotermik TGA piki toplam reaksiyon stokiyometrisi (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı)	82
Çizelge 4.5. Ana fabrika ekipman ve donanım.....	88
Çizelge 4.6. Gelir tablosu.....	90
Çizelge 4.7. Sabit yatırım tutarı	90
Çizelge 4.8. Hammadde giderleri	91
Çizelge 4.9. Elektrik giderleri.....	91
Çizelge 4.10. İşçilik giderleri.....	91
Çizelge 4.11. Üretim maliyeti.....	92
Çizelge 4.12. Faaliyet giderleri.....	92
Çizelge 4.13. Oranlar ve amortisman süresi	93
Çizelge 4.14. Yatırımın gelir tablosu	94
Çizelge 4.15. Yatırımın net nakit tutarının hesaplanması.....	95
Çizelge 4.16. Proje değerlendirme	96
Çizelge 4.17. İskonto oranına göre duyarlılık analizi	96
Çizelge 4.18. Satış fiyatına göre duyarlılık analizi	97
Çizelge 5.1. Farklı mol oranlarında karıştırılan BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃ karışımlarının farklı sıcaklık ve sürelerde XRD analiz sonuçları.....	100

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. BaSO ₄ 'tan baryum bileşikleri eldesi.....	9
Şekil 4.1. Baryum sülfatın, borik asit (H ₃ BO ₃) ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika, 1,5 g BaSO ₄ : 3 g H ₃ BO ₃)	39
Şekil 4.2. Baryum sülfatın, borik asit (H ₃ BO ₃) ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika, 1,5 g BaSO ₄ : 4 g H ₃ BO ₃)	39
Şekil 4.3. Baryum sülfatın, susuz boraks (Na ₂ B ₄ O ₇) ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (900 – 1000 - 1100 °C, 30 dakika, BaSO ₄ : Na ₂ B ₄ O ₇ karışım mol oranı 2 : 1)	40
Şekil 4.4. 1:1 mol oranında öğütülmüş Baryum sülfat ile boraks pentahidratın reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1000 - 1100 °C, 30 dakika, BaSO ₄ : Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O karışım mol oranı 1 : 1).....	41
Şekil 4.5. Baryum sülfatın, borik asit (H ₃ BO ₃) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika).....	43
Şekil 4.6. Baryum sülfatın, boraks pentahidrat (Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika)	44
Şekil 4.7. Baryum sülfatın, boraks pentahidrat (Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1000-1100 °C, 30 dakika).....	44
Şekil 4.8. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek Etidot-67 (Na ₂ B ₈ O ₁₃ . 4H ₂ O) ile tek kademede baryum borat üretimi XRD analizi	46
Şekil 4.9. Baryum sülfat: Karbon: B ₂ O ₃ (1:8:0,6 mol oranında) karışımı ile 1000 °C'de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi.....	48
Şekil 4.10. Baryum sülfat : Karbon : B ₂ O ₃ (1:8:0,6 mol oranında) karışımı ile 1000 °C'de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi...	48
Şekil 4.11. Baryum sülfat : Karbon : B ₂ O ₃ (1:8:0,6 mol oranında) karışımı ile 1000 °C'de 11 ve 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	49
Şekil 4.12. Baryum sülfat : Karbon : B ₂ O ₃ (1:8:0,8 mol oranında) karışımı ile 900-1000-1100 °C'de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	50
Şekil 4.13. Baryum sülfat : Karbon : B ₂ O ₃ (1:8:0,8 mol oranında) karışımı ile 900-1000-1100 °C'de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 800 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	52
Şekil 4.15. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 900 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	53
Şekil 4.16. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	53
Şekil 4.17. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 1100 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	54
Şekil 4.18. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 800-900-1000 -1100 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	55
Şekil 4.19. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 900 °C’de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	56
Şekil 4.20. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 900 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	56
Şekil 4.21. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	57
Şekil 4.22. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	57
Şekil 4.23. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 1100 °C’de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi	58
Şekil 4.24. Saf Baryum sülfatın TG-DSC eğrisi [16]	60
Şekil 4.25. Deneysel çalışmalarda kullanılan Merck marka, %97.5-100.5 saflıktaki $BaSO_4$ ’ın TG-DTA termogramı (kuru hava- 10°C/dakika ısıtma hızı)	62
Şekil 4.26. Deneysel çalışmalarda kullanılan Kardemir kok kömürünün TG-DTA termogramı (kuru hava- 10°C/dakika ısıtma hızı)	63
Şekil 4.27. Bor oksitin TG/DTA termogramı	64
Şekil 4.28. Saf $BaSO_4$ ’ün ve Baryum sülfat : karbon oranı 1 : 2 olan ve 1 : 4 olan numunelerin TG- DSC termogramı [16]	65
Şekil 4.29. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 8 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı)	67
Şekil 4.30. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 10 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı)	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.31. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 20 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı).....	69
Şekil 4.32. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, N ₂ gazı ortamında, 10°C/dakika ısıtma hızı).....	72
Şekil 4.33. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı).....	73
Şekil 4.34. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava (mavi) - N ₂ gazı ortamı (kırmızı) karşılaştırma, 10 °C/dakika ısıtma hızı)	74
Şekil 4.35. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 5 °C/dakika ısıtma hızı).....	76
Şekil 4.36. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı).....	79
Şekil 4.37. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı - yeşil) 1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 5 °C/dakika ısıtma hızı - mavi 1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı - kırmızı).....	83
Şekil 4.38. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 10 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı).....	85
Şekil 4.39. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 20 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı).....	87
Şekil 4.40. 1 000 ton/yıl kapasiteli baryum borat üretim tesisi akım şeması.....	89

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Öğütme potası ve bilyeler	22
Resim 3.2. Bilyeli öğütücü.....	22



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A	Arrhenius sabiti
C	Derişim
E_a	Aktivasyon enerjisi
k	Reaksiyon hız sabiti
n	Reaksiyon mertebesi
x	Baritin dönüşüm oranı
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
τ	Zaman

Kısaltmalar

Açıklamalar

BBO	Baryum borat
FTIR	Fourier Transform Infrared Speksroskopi
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IRR	İç Karlılık (verim) Oranı
JCPDS	Joint Committe on Powder Diffraction Standards
PDF	Powder diffraction data
TG/DTA	Thermal Gravimetrik/Differantial Thermal Analysis
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Medeniyetlerin ortaya çıkışından bu yana kullanıldığı bilinen bor cevherleri ve bileşikleri günümüz modern sanayilerinin önemli bir girdisidir. Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri üç grupta incelenebilir. Birincisi madenden çıkan cevherlerin konsantre hale getirildikten sonraki hali olan ham bor cevherleri; ikincisi konsantre cevherlerden rafinasyon ya da tepkime sonucu birincil olarak yüksek kapasitelerde üretilen, yaygın şekilde birbirine ikame olabilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip ticari boratlar olan rafine bor ürünleri, üçüncüsü ise özel tüketim alanları olan ve rafine bor ürünlerine göre nispeten düşük üretim kapasiteleri olan genellikle rafine bor ürünleri kullanılarak ve özel üretim teknolojileri ile üretilen özel bor ürünleridir [1].

Baryum borat, farklı baryum ve farklı rafine bor ürünleri kullanılarak üretimi yapılabilen bir özel bor ürünüdür. Baryum boratın anti-korozif özelliği ile boyalarda, seramiklerin sırlanmasında, optik özellikleri nedeniyle optik camlarda ve tek kristal olarak üretildiğinde lazer uygulamalarında geniş kullanım alanları vardır. Zengin maden kaynaklarımızın kimya sanayinde sadece birer tuz olarak kullanılmaması, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülerek üretilmesi, ülkemiz sanayinin önemli bir görevi olmalıdır. Özellikle Dünya rezerv sıralamasında açık ara lider konumda olduğumuz bor ürünleri ile ilgili gerek Dünya'daki mevcut üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekse yeni üretim yöntemlerinin bulunması ülkemiz araştırmacıların ve sanayinin üzerinde en çok çalışması gereken konulardan biridir.

Sanayide birçok uygulaması bulunan baryum bileşiklerinin üretiminde kullanılan ana kaynak, kimyasal adı baryum sülfat olan barit cevheridir [2]. Ülkemizin sahip olduğu bu önemli rezerv genellikle sondaj çukuru açma işlemlerinde kullanılmakta, yüksek katma değere sahip ürünlere dönüştürülmeden ihraç edilmektedir. Sahip olduğumuz bu önemli cevher önemli bir baryum kaynağı olmasına rağmen düşük ton fiyatları ile yurtdışına gönderilmektedir [3]. Baryum sülfat; su, asit, kral suyu gibi çözücülerde çözünmediğinden baryum bileşiklerinin (baryum klorür, baryum nitrat vb) bileşiklerin hazırlanmasında ilk basamak, çözünürlüğü yüksek olan baryum sülfür elde etmektir. Baryum sülfat ve karbonun (kömür, aktif karbon, karbon monoksit,...vb) yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu ile baryum sülfür elde edilebilir. Suda çözünebilir BaS üretildikten sonra baryum karbonat, baryum klorür, baryum nitrat, baryum oksit, baryum hidroksit gibi diğer baryum bileşikleri

kolaylıkla üretilmektedir [2]. Baryum kaynağı olarak hangi bileşik kullanılırsa kullanılsın ana kaynağın baryum sülfat olmasından hareketle baryum sülfatın baryum sülfüre yüksek sıcaklıkta indirgenmesi aşaması literatürde özellikle incelenmiş ve baryum sülfatın kok, meşe kömürü, metan, karbon monoksit gibi farklı karbon kaynakları ile reaksiyona girdiği görülmüştür. Geleneksel olarak baryum sülfat, baryum sülfüre indirgendikten sonra çözünürlüğü arttığından daha kolay çözeltiye alınmakta ve boraks çözeltisi ile tepkimeye sokularak baryum borat oluşmaktadır.

Baryum borat üretiminde baryum sülfürden farklı baryum kaynaklarının kullanıldığı çalışmalarda baryum sülfatın türevleri olan baryum klorür, baryum nitrat, baryum hidroksit gibi diğer baryum kaynaklarının kullanıldığı görülmüştür. Bor kaynağı olarak da borik asit, bor oksit, boraks dekahidrat, sodyum metaborat gibi rafine bor ürünleri kullanılmıştır.

Baryum boratın ve çeşitli hidratlı bileşiklerinin üretiminde hammaddelerin değiştirilmesi dışında üretim yöntemleri de değişebilmektedir. Çözeltilerinden kristalizasyon ile çöktürme; ultrason ile çözme ve mikrodalga ile kurutma; yüksek sıcaklıklarda ergitme; alkoksitlerin hidrolizi; ince film kaplama; nano boyutta üretim gibi farklı proseslerde de çalışmalar yapılmıştır.

Baryum boratın üretiminde genel olarak kullanılan yöntem; baryum sülfatın herhangi bir karbon kaynağı ile baryum sülfüre indirgenmesi ve baryumun çözeltiye alınması ile daha sonra bor bileşiklerinden herhangi birinin çözeltisi ile karıştırılmasıdır. Bu yöntem iki basamaklıdır. Bu çalışmada amaç tek basamakta baryum borat elde edilmesidir. Bu sebeple, baryum sülfat ilk önce borik asit, susuz boraks, boraks pentahidrat, susuz boraks-boraks pentahidrat karışımı ile farklı miktarlarda karıştırılarak farklı sıcaklıklarda tek kademede baryum borat oluşturmak üzere reaksiyona sokulmuştur. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda baryum sülfat hala varlığını koruduğu ve yapısının bozulmadığı görülmüştür. İkinci kısım çalışmalarda baryum sülfat ve bor bileşikleri karışımlarına sodyum karbonat eklenerek deneyler tekrarlanmıştır. Ürünlerin analizleri yapıldığında baryum sülfatın bozunduğu fakat ürünün yapısında baryum sodyum borat ve sodyum metaborat olduğu görülmüştür. Yapılan bu çalışmalardan sonra sodyum karbonat kullanımından vazgeçilerek indirgenme için gerekli karbon kaynağı olarak kok kömürü seçilmiştir. Bu aşamadan sonraki çalışmalarda baryum kaynağı olarak baryum sülfat, karbon kaynağı olarak kok kömürü ve bor kaynağı olarak disodyum oktaborat tetrahidrat

ve bor oksit kullanılmıştır. İlk önce bor kaynağı olarak disodyum oktaborat tetrahidrat kullanılarak indirgenme işlemi yapılmış ve bu çalışmanın sonunda çekilen XRD analizlerinde baryum sülfür ve baryum borat görülmüştür. Bu aşamadan sonra tek kademede baryum borat üretmek üzere baryum sülfat, kok kömürü ve bor oksit farklı oranlarda kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, bor oksit, karbon oranının ve sıcaklık ile reaksiyon süresinin baryum borat üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD analizleri ile yapılmıştır. Ayrıca TGA analizleri yapılarak oluşan reaksiyonlar basamaklar halinde irdelenmiştir.



2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Baryum boratın anti-korozif özelliği ile boyalarda, seramiklerin sırlanmasında, lazer uygulamalarında doğrusal olmayan optik kristal olarak geniş kullanım alanları vardır. Ancak ülkemizde sürekli bir üretimi bulunmamakla birlikte 2016 yılında geliştirilen beta baryum borat tek kristal cihazı ile son yıllarda siparişe dayalı olarak tek kristal üretimleri başlamıştır.

Baryum borat üretiminde çeşitli bor kaynakları kullanılabilmektedir. Ülkemizin bor rezervleri açısından zengin olması, çeşitli borat bileşiklerinin üretiminde hammadde tercihinde kolaylık sağlamaktadır.

Ayrıca ülkemizde rezerv açısından yüksek miktarda bulunan barit cevheri doğal baryum sülfat bileşimine sahiptir. Her iki kaynağın kullanılması ile özel ve değerli baryum borat üretimi ülkemiz için önemli bir ürünün dışa bağımlılığını ortadan kaldıracak ve bu konuda ihracat yapılabilmesini sağlayacaktır. Bu bölümde bor bileşikleri, barit ve baryum borat hakkında bilgi verilerek literatürde yapılan çalışmalar özetlenecektir.

2.1. Bor ve Bor Bileşikleri

Boratlar yerkabuğunun çok az bir yüzdesini oluştururlar. Buharlaşma ortamlarında, sıcak su kaynaklarında ve volkanların fümerol depolarında bulunurlar. Renkleri genel olarak beyazdır. Zayıf olan kırılma indisleri bu minerallere camsı bir parlaklık verir.

2.1.1. Bor yatakları

Bor elementinin, yerkabuğunda ender bulunan ve düzensiz bir şekilde dağılmış olan elementlerden biri olmasına karşın, bazı sınırlı bölgelerde ekonomik ölçüde olabilen birikimleri mevcuttur [4]. Doğada tek başına bulunmayan bor oksijenle bağ kurmaya yatkın olduğundan pek çok değişik oksijen bileşiği olarak bulunmaktadır. Basitten karmaşığa, sonsuz sayıda değişik molekül yapılarına sahip olabilen bu bor-oksijen bileşiklerine “borat” denir. Borun bu özelliğinden dolayı doğada, yaklaşık olarak 230 değişik bor minerali bulunmaktadır [5]. Borat mineralleri, çeşitli ortamlarda ve farklı koşullarda oluşmaktadır [4]. Türkiye, ABD, Güney Amerika ve diğer birçok ekonomik

borat yataklarının tümü volkanik aktivite ile birlikte bulunan denizel olmayan evaporitlerdir [4]. Türkiye, dünyada ekonomik olarak en çok kullanılan tinkal (sodyum-borat), üleksit (sodyum-kalsiyum borat) ve kolemanit (kalsiyum-borat) yataklarına sahiptir [4]. Türkiye’de bilinen bor yatakları; Eskişehir – Kırka, Kütahya- Emet, Balıkesir Bigadiç, Bursa-Kestelek’te bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri Tinkal ve Kolemanit’tir. Türkiye’de Tinkal yatakları Eskişehir – Kırka’da, kolemanit yatakları ise Kütahya – Emet, Balıkesir – Bigadiç ve Bursa – Kestelek’te bulunmaktadır. Ayrıca, Balıkesir – Bigadiç’te üleksit rezervi mevcut olup Bursa – Kestelek’te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir [6].

Dünya bor rezervlerinin % 73’üne sahip olan ülkemiz dışında Dünya’da bulunan bor rezervlerinin miktarı ve hangi ülkede bulunduğu Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Dünya bor rezervleri [7]

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım %
Türkiye	948 712	73,4
Rusya	100 000	7,7
A.B.D.	80 000	6,2
Peru	22 000	1,7
Arjantin	9 000	0,7
Çin	36 000	2,8
Bolivya	19 000	1,5
Şili	41 000	3,2
Kazakistan	15 000	1,2
Sırbistan	21 000	1,6
TOPLAM	1 291 712	100

2.1.2. Bor elementi

Periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen Bor elementinin atom numarası 5, atom kütlesi 10,81 g, yoğunluğu 2,84 gr/cm³, ergime noktası 2200°C ve kaynama noktası 2250°C’dir. Siyah renkte, bir ametaldir, yarı iletken özelliklere sahiptir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor, yerkabuğunda ve sulara ortalama olarak 3-20 ppm değerinde bulunur [5]. Üç değerli bor (B³⁺) yüksek iyonik potansiyelinden (i=13.0) dolayı doğada serbest olarak bulunmaz [4]. Ancak diğer elementlerle yaptığı bileşikler halinde rastlanmaktadır [8].

2.1.3. Bor bileşikleri

T.C 10/6/1983 tarih ve 2840 sayılı “Bor Tuzları, Trona Ve Asfaltit Madenleri ile Nükleer Enerji Hammaddelerinin İşletilmesini, Linyit ve Demir Sahalarının Bazılarının İadesini Düzenleyen Kanun” ile birlikte Türkiye’de bor ve bor ürünlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetleri devlet eli ile yapılmakta ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmektedir.

Eti Maden bünyesinde bulunan 4 İşletme Müdürlüğündeki tesislerde ağırlıklı olarak Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik Asit, Etidot-67, Bor Oksit, Çinko Borat, Kalsine Tinkal, Susuz Boraks, Öğütülmüş Kolemanit ve Öğütülmüş Üleksit üretilerek yurt içi ve yurt dışı pazarlara sunulmaktadır. Eti Maden’in 2017 yılında toplam rafine bor üretim kapasitesi yaklaşık 2,7 milyon tondur [6].

Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri [1]

Mineral/bileşik adı	Kimyasal formül	B ₂ O ₃ içeriği, %
Mineraller		
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O	48.8
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51.0
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50.8
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43.0
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49.6
Bileşikler		
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36.5
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O	48.8
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.12
Borik asit	H ₃ BO ₃	56.4
Sodyum perborat tetrahidrat	NaBO ₃ . 4H ₂ O	23.45
Sodyum perborat monohidrat	NaBO ₃ . H ₂ O	34.88
Bor oksit	B ₂ O ₃	100.00

2.2. Barit

Doğal bir baryum sülfat bileşimine sahip olan barit minerali uzun zamanlardan bu yana özgül ağırlığının yüksek olması nedeni ile insanlığın dikkatini çekmiş ve ağır spat adı ile

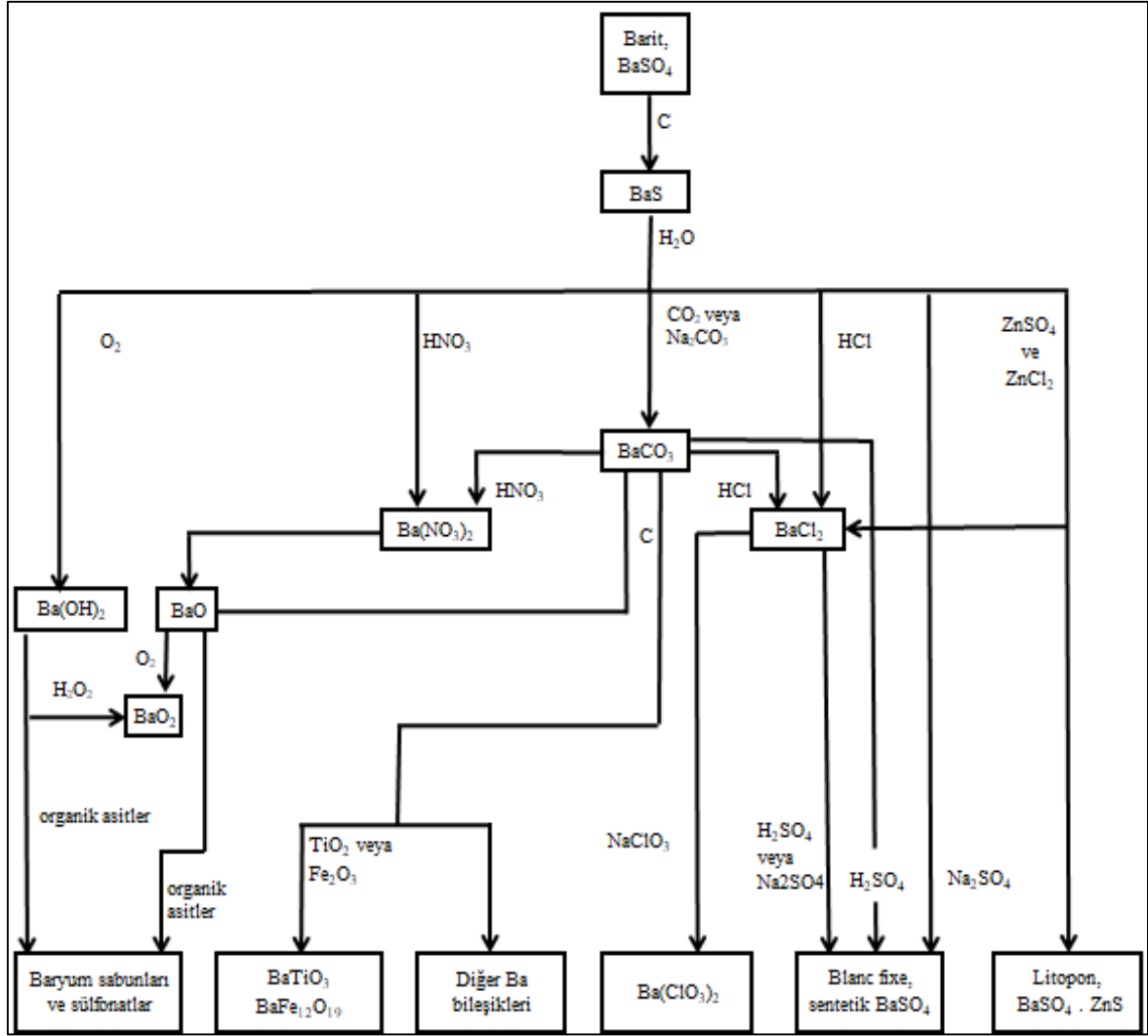
anılmıştır [9]. Barit sanayisi, 19. yüzyılda Amerika Birleşik Devletleri'nde başlamış olup, 1845 yılında boya sanayiinde kullanılmak üzere ilk barit üretimi yapılmıştır. 1908 yılında sondaj çamurunda kullanılmasıyla üretim ve tüketimde önemli artışlar başlamıştır [10].

Ülkemizde barit madenciliği 1964 yılından sonra gelişme göstermiştir. Baritin kullanım alanları, sondajlık, dolguluk ve kimyasal olarak üç grupta toplanmaktadır. Türkiye'nin sondaj bariti dışında bazı özel boyalar için, litofor, baryum karbonat, baryum nitrat, baryum borat gibi türevlerini de üretmesi gerekmektedir [10]. Baritin sertliği 2,5-3,5 olup özgül ağırlığı 4,3-4,6 arasında değişir, erime noktası 1580 °C'dir. Kimyasal bileşimi $BaSO_4$ şeklinde olup, % 65,70 BaO, % 34,30 SO_3 içerir. Baryum oranı ise % 58,8 dir. Baryum doğada oldukça bol bulunan bir elementtir. Yerkabuğundaki ortalama tenörü % 0,45'dir [9].

Dünya barit rezervi 480 milyon ton olup, bunun 150 milyon tonu Çin'de, 60 milyon tonu A.B.D.'de ve 20 milyonu Türkiye'dedir. Ülkemizde Siirt, Isparta, Gümüşhane-Bayburt, Konya-Karaman, Kocaeli, Muş, Giresun, Antalya çevrelerinde bulunmaktadır [10].

Dünyada ve ülkemizde barit üretimi yeraltı işletmesi olarak yapıldığı gibi yerüstü işletmesi olarak da yapılmaktadır. Barit öğütme tesislerinde mikronize barit üretimi, genellikle sarkaç toplu veya döner tablalı değirmenlerde öğütülüp, çeşitli seperatörlerden ve filtrelerden geçirildikten sonra boyut tasnifi yapılarak üretilmektedir. Dünyada barit öğütme tesislerinde genellikle aynı teknoloji kullanılmaktadır [10].

$BaCO_3$, $BaCl_2$ ve $Ba(NO_3)_2$ gibi Baryum bileşikleri doğal baritten üretilen önemli kimyasal malzemelerdir. Baryumun bu bileşenleri seramik ve cam sanayilerinde, sondaj çamuru bileşimi ve nano yapı malzemelerinde kullanılır [11]. Baryum sülfat su, asit, kral suyu gibi çözücülerde çözünmediğinden bu bileşiklerin ($BaCO_3$, $BaCl_2$ ve $Ba(NO_3)_2$) hazırlanmasında ilk basamak baryum sülfat üretmek üzere baryum sülfat ve karbonun reaksiyonudur. Suda çözünebilen BaS üretildikten sonra diğer baryum bileşikleri kolaylıkla üretilmektedir. Baryum sülfat, sanayide birçok uygulaması bulunan baryum bileşiklerinin üretimde kullanılan ana kaynak olup Şekil 2.1'de gösterilmektedir [2].



Şekil 2.1. BaSO₄'tan baryum bileşikleri eldesi [2].

2.2.1. Baryum sülfat indirgeme yöntemleri

Baritin karbon ile indirgenmesi, baryum kimyasallarının baritten geri kazanılması için önemli bir adımdır. Bu “kara kül” denilen baritin indirgenmesi işlemi [11], döner fırında ya da akışkan yataklı bir fırında 1100-1200 ° C sıcaklıkta karbon varlığında gerçekleştirilir. Kömürün reaktivitesi genel olarak CO oluşturmak için CO₂ ile girdiği reaksiyon ile ilişkilidir. Yüksek oranda reaktif kömür / kok kullanarak, indirgeme sıcaklığını düşürmek mümkündür ve bu da daha fazla enerji tasarrufu sağlar. Yüksek oranda kömür kullanıldığında CO₂'nin kömürle tepkimesi önemli ölçüde artırılır ve bu sayede yüksek miktarda CO oluşur. Literatürde baritin karbon ile ilk indirgenmesinin, hem barit hem de karbonun temas halinde olduğu Eş. 2.1’de verilen reaksiyona göre gerçekleştiği fikrine tüm literatür çalışmalarındaki araştırmacılar hemfikirdir.



Üretilen CO Eş. 2.2’de verilen reaksiyona göre karbonla temas etmeyen barite difüze olur ve reaksiyona girer.



Oluşan CO₂, Boudouard reaksiyonuna göre daha fazla CO üretmek için karbona geri difüze olur:



Dolayısıyla, katı hal barit indirgemesinde, CO gaz halinde bir ara maddedir. Eş. 2.2’de verilen indirgenme reaksiyonunun hızı, Eş. 2.3’de verilen Boudouard reaksiyonundan oldukça yüksektir. Dolayısıyla, toplam hız, en yavaş olan Eş. 2.3’deki Boudouard reaksiyonunun ilerlemesi ile kontrol edilir. Baritin baryum sülfüre dönüşüm reaksiyonlarında, baritin toplam indirgenmesinin düşük sıcaklık aralığında (900-1020 °C) 54,1 kcal / mol aktivasyon enerjisi ile kinetik kontrollü olduğu öne sürülmüştür. Levenspiel’in büzülen çekirdek modeline dayanarak elde edilen bu reaksiyon için kinetik kontrol modeli Eş. 2.4’de verilmektedir [12]. Burada k, hız sabiti; τ, zamandır ve x de baritin dönüşüm oranıdır.

$$k\tau = 1 - (1-x)^{1/3} \quad (2.4)$$

Benzer şekilde, yüksek sıcaklık aralığında (1140-1200° C), baritin kokla indirgenmesi deneysel verileri ise, büzülen çekirdek modeline göre difüzyon kontrollüdür [13]. Bu durumda etkin difüzyon hızı, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yüzey alanına bağlıdır. Yapılan çalışmada Eş. 2.5 kullanılarak aktivasyon enerjisi 17 kcal / mol olarak hesaplanmıştır.

$$k_2\tau = [1 - (1 - x)^{1/3}]^2 \quad (2.5)$$

Baritin indirgenmesi ile ilgili daha önce yapılan araştırmalardan, indirgenmenin, Eş. 2.2’de ve Eş. 2.3’de gösterilen iki aşamalı bir işlem olduğu ve ikinci basamağın ise Eş. 2.3’de gösterilen ve hız kontrol basamağı olan Boudouard reaksiyonu olduğu açıktır. Bu

reaksiyon gaz halinde bir ara maddeden (burada CO) geçen bir katı-katı reaksiyonun ($\text{BaSO}_4\text{-C}$) tipik bir örneğidir. Bu nedenle, baritin karbon tarafından indirgenme hızını arttırmak için karbonun reaktivitesini yani Boudouard reaksiyonunun hızını arttırmak gereklidir. Ana indirgeme ajanı CO olduğu için barit indirgemesinin ilerleyişi, karbon tüketim oranı ya da reaksiyon ürünü olan baryum sülfürün çeşitli zaman aralıklarında analizi ile takip edilebilir. Baritin indirgenmesi baryum sülfattan oksijenin ayrılmasını içerdiğinden, çeşitli zaman aralıklarında oluşan BaS 'yi analiz ederek genel kinetiği takip etmek daha kolaydır.

Jagtap, Pande ve Gokarn yaptıkları çalışmada katalizörlerin baritin karbon ile indirgenme kinetiğinin üzerine etkisini incelemişlerdir. Difüzyon sınırlamasını aşmak ve reaksiyonun sadece kinetik kontrollü bölgede yapılmasını sağlamak için ince barit tozu (parçacık büyüklüğü 0,044 mm) kullanılmıştır [14]. Ayrıca $\text{BaSO}_4\text{:C}$ oranı 1:4 kullanılmıştır. Reaksiyonun hızını arttırmak için Na_2CO_3 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ katalizörler kullanılmıştır. Katalizörlerin ilavesi gaz fazdaki Boudouard reaksiyonunun hızını arttırmış bu da baritin indirgesini arttırmıştır. Katalizörlerin Boudouard reaksiyonu için aktif alanların sayısını arttırdığı ve buna bağlı olarak barit indirgenme hızının artmasını sağladığı bulunmuştur [14].

Bafghi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, baryum sülfatı baryum sülfüre indirmek için grafit, kok ve kömür kullanmışlardır. Yaklaşık % 95 BaSO_4 içeren barit cevheri tabletleri, farklı sıcaklık, zaman, tane boyutu ve karbon kaynakları kullanılarak indirgenmiştir. İndirgeme deneyleri 925-1150 ° C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, deneysel verilerin indirgenmiş (boyutsuz) zaman yöntemiyle kinetik analizi yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, karbon kaynağı veya barit cevherinin tane büyüklüğünün reaksiyon hızı üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığını göstermektedir. Deneysel verinin kinetik analizi, reaksiyon hızının karbon gazlaşma kimyasal reaksiyonu (Boudouard reaksiyonu) tarafından güçlü bir şekilde kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Tepkime hızı, karbon kaynağının tipiyle oldukça ilişkilidir çünkü aktivasyon enerjisi, kömür için 15,6 kcal.mol⁻¹ grafit için 26,3 kcal.mol⁻¹ ve kok için 20,8 kcal.mol⁻¹ arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu davranış, önerilen karbon gazlaştırması reaksiyon mekanizmasını desteklemektedir [15].

Balintova ve arkadaşları baryum sülfür üretmek üzere baryum sülfatın termal indirgenmesini incelemiştir. Özellikle madencilik ve mineral işleme sanayi atık suları,

yüksek konsantrasyonlarda sülfat içerebilir. Ters ozmos, iyon değişimi, kireçle çökeltme, çimento ve baryum tuzları ve biyolojik olarak arıtım süreci gibi çeşitli sülfat giderme yöntemleri vardır. Baryumun çözünür tuzları en yaygın olarak sülfatın giderilmesi için suda asidik çözeltilerde çözünmeyen baryum sülfata çökeltilmesinde kullanılır. Baryum bileşiklerinin toksisitesi ve yüksek ekonomik maliyetleri nedeniyle BaSO_4 'ün baryum sülfite geri dönüşümü çok önemlidir. Bu amaçla termal analiz ve kızılötesi spektrometri ile aktif karbon kullanarak baryum sülfatın baryum sülfüre indirgenmesi incelenmiştir. DCS analizi, BaSO_4 'ün BaS 'ye dönüştürülmesinin 800-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Termal analiz ve FT-IR analizleri ile baryum sülfat bileşimindeki değişiklik doğrulanmış, ancak karbon oranı artırılarak indirgenme işlemi yapılırsa da numunede hala BaSO_4 'ün tamamı indirgenmediği gözlenmiştir. BaS varlığı kolorimetrik yöntemle de doğrulanmıştır [16].

Gokarn ve arkadaşları, Bayer'in alümina işleminden elde edilen ve atık olan sodyum vanadatı, petrol koku ve baryum sülfat karışımında katalizör olarak kullanarak baryum sülfatın indirgenmesine etkisini incelemişlerdir. 920 °C'de % 2 katalizör varlığında indirgenme oranının 960 °C'de olduğundan daha yüksek olduğu açıkça görülmüştür. Ayrıca, 960 °C'de, katalitik reaksiyon hızının, katalitik olmayan durumdan çok daha az olduğu gözlenmiştir. Bu, katalizörün 960 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bir rolü olmadığını göstermektedir [17].

Hlabela ve arkadaşları karbon monoksit ile baryum sülfatın termal indirgenmesini incelemişlerdir. Azot gazı içinde % 2,4; 4,8 ve 9,6 karbon monoksit ilave edilerek ve 850-1000 °C sıcaklık aralığında baryum sülfatın baryum sülfite indirgenmesinin kinetik parametreleri, izotermal bir termogravimetrik metot kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar reaksiyonun sıcaklık ve karbon monoksit konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın değişmesiyle, sabit CO oranlarında, 149 (± 10) kJ / mol'lük bir ortalama aktivasyon enerjisi gözlenmiştir. CO oranının sabit sıcaklıkta değiştirilmesiyle, indirgeme reaksiyonunun CO'de birinci mertebe olması önerilmiştir [18].

Jamshidi ve Ebrahim sanayide kullanılan hammaddelerden biri olan baryum karbonatı üretmek üzere temiz bir proses olan baritin, metan ile indirgenmesini incelemişlerdir. Geleneksel BaCO_3 hazırlama yöntemi, büyük miktarda CO_2 (sera gazı) üreten baritin kömür ile indirgenmesi yöntemidir. Bu araştırma, CO_2 salınımını önemli ölçüde azaltan

(% 75'e kadar) indirgeyici madde olarak metan kullanarak ile BaCO_3 üretimi için temiz bir yöntem sunmaktadır. Bu çalışmada, CH_4 ile BaSO_4 indirgenme kinetiği, termogravimetrik analiz ile 850 ile 950 °C sıcaklıklar arasında çalışılmıştır. Bilinmeyen reaksiyonların kinetiği çalışılacağı için BaSO_4 , gözeneksiz tabletler haline getirilmiştir. Gözeneksiz reaksiyonların modellenmesi için, kinetik parametrelerin tahmininde uygun olan zamana bağlı dönüşümü veren X-t ifadelerini elde etmişlerdir. Bu nedenle BaSO_4 yüksek basınçlı (2500 bar) hidrolik pres ile silindirik tablet haline getirilmiştir. Tablet çapı (10 mm), kalınlığından (yaklaşık 1 mm) çok daha büyük olan, bu nedenle davranışı bir slab tabletine benzer tabletler elde edilmiştir. Bu tabletlerin gözenekliliği, yaklaşık % 27'dir. Bu nedenle, tabletlerin, gözenekliliği azaltmak için 1000 °C'de 6 saat sinterlenmiştir. Sinterlenmiş tabletlerin gözenekliliği, % 4'ün altında olup bu, kinetik deneyler için yaklaşık gözeneksiz kabul edilmiştir. Reaksiyon sonucu çıkan gaz halindeki ürünler ayrıca bir on-line kütle spektrometresi ile tespit edilmiş ve matematiksel bir model uygulanarak kinetik parametreler belirlenmiştir. Yapılan çalışmada Eş. 2.6 kullanılmıştır.



Bu parametreler endüstriyel tesislerin tasarımı için önemlidir. Yapılan çalışmada kömür kullanılmadığı için kül gibi kirlilik içeren bir proses değildir. Ayrıca kömürlü sisteme göre daha düşük işletme sıcaklıklarında ve bekleme süresinde reaksiyon gerçekleşmiş olduğunu belirtmişlerdir [19].

Jamshidi ve Salem yaptıkları çalışmada, ekstrüzyon işleminin baritin karbotermal indirgenme kinetiğine etkisini araştırmışlardır. Gazlaşma hızını arttırmak için kok üzerine katalizör olarak potasyum karbonat eklenmiştir. Barit ve kok tozu karışımı bir laboratuvar ekstrüderiyle şekillendirilmiş ve indirgeme işlemi izotermal olarak 850-1000 °C arasında değişen dört sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon işleminin barit dönüşümü üzerindeki etkisi iyodometri yöntemi ile değerlendirilmiş ayrıca dönüşüm verilerini analiz etmek için bir kinetik model kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, ekstrüzyon işleminin hem katalitik hem de katalitik olmayan işlemlerde hız sabitini etkili bir şekilde belirlenebileceğini ortaya koymuştur. Reaksiyon hızının, potasyum karbonat varlığında aktif alan yoğunluğundan etkilendiği, kontrol edildiği ve ekstrüzyon işleminin aktivasyon enerjisini yaklaşık olarak 20 kJ / mol azalttığı kanıtlanmıştır. Son olarak, katalizörün

yokluğunda ve varlığında maksimum dönüşümü sağlamak için indirgenme süresi optimize edilmiştir [20].

Murthy ve Reddy yaptıkları çalışmada, baryum sülfat ve karbon arasındaki reaksiyon mekanizmasını çok çeşitli sıcaklıklar, reaksiyon süreleri ve reaktiflerin stokiometrik oranları kullanılarak araştırmıştır. Reaksiyonlar hava, azot ve vakumda gerçekleştirilmiştir. Sıkıştırma basıncının tepkime hızına etkisini belirlemek için reaktanlar tablet haline getirilerek de çalışılmıştır. Kinetik parametrelerin ve reaksiyonun mekanizmasının bulunması için bir model geliştirilmiştir. Tablet formunda reaktifleri ve döner bir yatak reaktörü kullanarak sürekli baryum sülfür üretiminin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak reaksiyon karışımının gözeneklerinde bulunan havanın $BaSO_4$ 'ün BaS 'ye indirgenme reaksiyonunu başlatmak için yeterli ve gerekli olduğu böylece reaksiyonun daha hızlı ilerleyerek havasız ortamda daha yüksek dönüşüm sağladığı görülmüştür. Optimum çalışma koşullarının, atmosferik hava koşulları altında, 1100 °C sıcaklık, 30 kg / cm^2 sıkıştırma basıncında tablet haline getirilmiş reaktantlar ile 7 dakikalık reaksiyon süresi olduğu bulunmuştur [21].

Salem ve Osgoei, baritin tane boyut dağılımının baritin indirgenmesi üzerindeki etkisini katalizör kullanıldığı ve katalizör kullanılmadığı durumda incelemiştir. Barit bileşiminde katalizör olarak kütlece % 5 sodyum karbonat ve demir (III) nitrat kullanılmıştır. Zamana göre dönüşüm verileri her izotermal durum için iyodometri yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Karbotermik indirgeme işlemini ifade etmek için modifiye edilmiş kinetik model kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerini elde etmek için her örnek ile tüm sıcaklıklarda aynı ifade seçilmiştir. Reaksiyon hızının, tane boyut dağılımı ve indirgenme üzerinde etkili olan koklaşma gazının reaksiyon reaksiyonu ile ilgili olduğu bulunmuştur. İzotermal şartlarda tane boyut dağılımı değiştirilirken zamana göre dönüşümler ölçülerek belirlenen aktivasyon enerjisinin sadece 9,0 kcal azaldığı görülmüştür. Minimum aktivasyon enerjisi, katalitik ve katalitik olmayan indirgenme reaksiyonları için barit tane boyutunun 230-400 mesh aralığında olduğu durumda elde edilmiştir. Ayrıca, 230 - 400 mesh aralığında tane boyutuna sahip barit kullanımında, sodyum karbonat varlığında aktif alanlardaki modifikasyonlara bağlı olarak kinetik parametrelerde de oluşan modifikasyonlar ile en iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Daha küçük olan 400 mesh tane boyutunda barit büyüklüğü baritin indirgenmesini iyileştirmemiştir. Demir(III) nitratın, barit ve kok karışımlarına eklenmesi, aktif kok alanlarının sayısını

artırabilir. Sonuç olarak, izotermal kinetik verilerin standart analizinden hesaplanan kinetik parametreler, hem katalizörün varlığında hem de yokluğunda barit tane boyutunun 400 mesh'den daha büyük olduğunda difüzyon basamağından daha çok reaksiyonun kontrol ettiğini göstermişlerdir [22].

Salem, Osgouei ve Jamshidi daha sonraki çalışmalarında baritin katalitik indirgenmesinde sodyum karbonatın katalizör olarak miktarının reaksiyon mekanizması üzerindeki etkisini incelemiştir. Kok üzerine kütlece % 2,5-10 arasında değişen farklı miktarlarda sodyum karbonat eklenmiş ve stokiometrik barit ve kok toz karışımları içeren test numuneleri hava atmosferinde izotermal olarak ısıtılmıştır. Sodyum karbonatın katalitik etkisi, farklı sıcaklıklarda ve indirgeme zamanlarında gerçekleştirilen izotermal deneylerle çalışılmıştır. Zamana karşı dönüşüm verileri, modifiye edilmiş bir kinetik model kullanılarak analiz edilmiş ve katalizör içeriğinin kinetik parametreler üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, kütlece % 7,5 sodyum karbonat ilavesinin aktivasyon enerjisini önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. Son olarak, indirgeme işlemi 1100 °C'ye yakın yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilirse, kokun gazlaştırılmasında katalizör miktarının ihmal edilebilir bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır [23].

2.3. Baryum Borat

Baryum boratlar sahip olduğu özellikler ve modern teknolojik uygulamalara konu olması sebebiyle birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Baryum boratlar, sulu cam emülsiyon boyalarında pigmentlerde katkı maddesi olarak kullanılmanın yanında seramik camları, lüminoforlar, oksit katotlarının üretiminde de kullanılmaktadır. BaO - B₂O₃ - SiO₂ sisteminin bir bileşeni olarak BaO - B₂O₃ sistemi, özel optik camların sentezlenmesinde temel teşkil eder. BaO - B₂O₃ sisteminde eriyiğin soğumasıyla cam oluşur. Baryum borat (BaB₂O₄) çalışmalarının tarihi, iki döneme ayrılabilir. BaB₂O₄ tek kristallerinin sentezi ile ilgili ilk çalışmalar 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Kristal boratlardaki anyonların yapısı, 1950'lerde X-ışını yapısal analizi ile belirlenmiştir. BaB₂O₄'ün yüksek sıcaklıklarda kristal yapısındaki α - BaB₂O₄'dan β -BaB₂O₄'a geçişi, güvenilirliği düşük olsa da 1960'larda belirlenmiştir. Levin ve McMurdie tarafından baryum boratın X-ışını difraksiyon analizi ile yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık olmak üzere iki formu belirlenmiştir [24].

Anyonlarda, borları çevreleyen oksijen atomları, iki yapıda bulunabilir. Bu yapılar; tetrahedral ve trigonal yapılar olabilirler. Bu yapılar sırasıyla B atomunun elektron yörüngelerinin sp^3 ve sp^2 hibritleşmesine karşılık gelmektedir. Hem trigonal yapıdaki BO_3 , hem de tetrahedral yapıdaki BO_4 , oksijen atomları arasında köprü kurarak eriyik yapılar oluştururlar ve böylece polianyonlar oluşur. BaB_2O_4 'ün ikinci çalışma dönemi 1980'lere dayanır ve düşük sıcaklık modifikasyonunun tek kristallerinde, yani beta baryum boratın (β - BaB_2O_4 (BBO)) doğrusal olmayan optik özelliklerin keşfi ile ilişkilidir. Kristallerin merkezi simetrik olmaması sebebi ile bileşiğin farklı özellikleri vardır. Tek kristal beta baryum borat formunun, potasyum dihidrofosfat kristallerininkinden neredeyse altı kat daha yüksek olan doğrusal olmayan optik özellikleri (ikinci harmonik üretim (SHG) katsayısının verimli olması, geniş çift kırınım bandı; geniş geçirgenlik bölgesi, yüksek lazer hasarı eşiği), iyi mekanik özellikleri ve çok düşük higroskopikliği nedeniyle lazerlerde, optik elektronik düzeneklerde kullanılmaktadır.

Literatürde, baryum boratın yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık modifikasyonları, kural olarak, sırasıyla α - BaB_2O_4 ve β - BaB_2O_4 olarak belirlenmiştir. Ancak, tam tersi gösterimler de bazen kullanılmaktadır. Ayrıca literatürde $BaO.B_2O_3$ bileşimine sahip bileşikler genellikle metaborik asitin (HBO_2) tuzu olarak nitelendirilir ve baryum metaborat olarak adlandırılır. Bazı çalışmalarda aynı bileşiğin baryum diborat olarak da adlandırıldığı görülmüştür. Bununla birlikte, baryum diborat $BaO.2B_2O_3$ gibi başka bir bileşime sahiptir. BBO'nin kristal yapısını göstermek için, bileşimini $Ba_3(B_3O_6)_2$ olarak göstermek daha doğrudur.

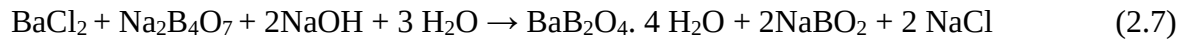
2.3.1. Baryum borat üretim yöntemleri

Baryum boratın üretilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Çözeltilerinden kristalizasyon ile çöktürme; ultrason ile çözme ve mikrodalga ile kurutma; yüksek sıcaklıklarda ergitme - tek kristal büyüme; alkoksitlerin hidrolizi; ince film kaplama; nano boyutta üretim gibi farklı proseslerde çalışmalar yapılmıştır.

Çözeltilerinden kristalizasyon ile çöktürme

Baryum boratın hidrat suyu (kristal suyu) ile birlikte çözeltilerden çöktürülmesine dayanan yöntemler uzun yıllardan beri bilinmektedir. Birçok metal borat bu yöntem ile

üretilebilmektedir. Bu işlem sırasında boratlar hidrat suları ile birlikte çökerler. Hidrat suyun içeriği, reaksiyon koşullarına bağlıdır. Metal boratlar amorf halde de çöktürülebilirler. Bu tür boratlar, birçok sentezin ara ürünleri olmakla birlikte oldukça reaktif olduklarından belirli koşullar altında kristal haline geçebilirler. Örneğin bu tür amorf baryum boratların KOH varlığında borik asit çözeltisi içinde öğütülmesi önerilmiş ancak verim düşük bulunmuştur. Boratlar, hem hidroksil iyon hem de katının içinde homojen olarak çözünmüş moleküller şeklinde su içerebilir. Borat anyonlarının birleşmesine bağlı olarak çözünmüş su molekülleri ve hidroksil gruplarının dehidrasyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Genellikle, suyun büyük bir kısmının uzaklaştırılması 100 ila 200 °C sıcaklık aralığında kademeli bir şekilde gerçekleşir. Kalan su yalnızca çok yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir. Dehidrasyon, kristal kafesin tamamen tahrip olmasına ve incelenen bileşiğin amorf duruma geçmesine neden olur; daha fazla ısıtma, termal gravimetrik analizler ile tespit edilebilen ekzotermik etki ile birlikte kristallerin yeniden oluşmasını sağlar. BaB₂O₄'ün sulu çözeltilerden çöktürülerek eldesi, kristalizasyon sırasında pH değerindeki değişikliklerin küçük olması koşuluyla, kuvvetli bir bazik ortamda (pH > 11) gerçekleştirilmelidir. Bu, bir borik asit çözeltisi ile bir Ba(OH)₂ veya BaCl₂ çözeltisi arasında bir reaksiyon gerçekleştirilerek yapılabilir. Bununla birlikte, baryum klorür ve bir sodyum tetraborat karışımı ve sodyum hidroksit ile Eş. 2.7'de verilen reaksiyona göre baryum borat çöktürülebilir.



Eş. 2.7'de verilen reaksiyon ile oluşan 4 mol hidrat suyu içeren baryum boratın dehidrasyonu 70 °C'de başlar ve 140 °C'de tamamlanır.

Literatürde baryum klorür dihidrat ile sodyum metaborat tetrahidrat kullanılarak 80 °C'de baryum borat sentezi incelenmiştir [25]. Baryum klorür ile genellikle yer değiştirme reaksiyonları gerçekleşir [24].

Bu başlangıç maddelerinin dışında baryum sülfatın indirgenmesiyle elde edilen baryum sülfürün boraks dekahidrat ile reaksiyonundan da baryum borat sentezi yapılabilmektedir [26, 27]. Bu yöntemde, baryum sülfat bir karbon kaynağı ile 1100 °C civarında baryum sülfüre indirgenir. Fırından çıkan toz haldeki baryum sülfür, 80-90 °C arasında çözülür ve üzerine boraks dekahidrat çözeltisi ilavesi ile baryum borat olarak kristal suyu ile birlikte

kristallenir. Elde edilen kristaller süzülür ve kurutulur. Daha sonra kullanım alanına göre 300 °C’de ya da 500 °C’de kurutulur.

Ultrason ile çözme ve mikrodalga ile kurutma

Akşener tarafından yapılan tez çalışmasında farklı bor kaynağı (borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat) ve baryum kaynağı olarak baryum klorür dihidrat kullanılmıştır. Çözelti pH değeri NaOH ile ayarlanmıştır. Çözeltiler farklı sürelerde ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılarak (optimum 5 dakika) reaksiyona tabi tutulmuş ve aşırı doymuş çözelti mikrodalga ile kurutulmuştur. Elde edilen kristal sulu baryum borat 620 °C’de kalsine edilerek kristal suyu uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışma ile yüksek verimlerde baryum borat üretilmiştir [28].

Alkoksitlerin hidrolizi

Organik bileşiklerden inorganik bileşiklerin sentezi yöntemiyle de baryum borat üretilmektedir. Bor trietoksit ve baryum izopropoksitin stokiyometrik karışımı yavaşça saf su ile hidrolize edildikten sonra vakumda kurutularak elde edilen BaB_2O_4 ’ün yeni bir baryum borat modifikasyonu bulunmuştur [29] .

İnce film kaplama

Tek kristal β -BBO, lazer sistemlerinde ultraviyole (UV) ışık kaynağı ve optik parametrik osilatör olarak yaygın kullanımı mevcuttur. Bununla birlikte, β -BBO’nin tek kristalinde kalınlıktan kaynaklanan grup hızı uyuşmazlığı, puls yayılması vb. sorunlar mevcuttur. Bu problemleri çözmek için β -BBO’nun ince filmlerinin hazırlanması yoğun bir araştırma konusudur. β -BBO ince filmlerinin üretimi, karmaşık yapısı, düşük buhar basıncı, optik özellikleri olmayan α -BBO’ya yaklaşık 925 °C’deki polimorfik geçiş olması ve en önemlisi kafes yapısı uyumlu substratın bulunmaması nedeniyle zordur [30].

Maia ve arkadaşları ince film halindeki β -BBO eldesinde, BaO, B_2O_3 ve TiO_2 kullanmışlardır. Bu amaçla, baryum karbonatı sitrik asit çözeltisinde baryum sitrata dönüştürdükten sonra titanyum izopropoksit eklenerek titanyum içerikli bileşikler elde edilir. Amonyum hidroksit ile pH ayarı yapılır. Daha sonra silikon malzemeler üzerine polimerik öncü maddeler yardımıyla spinleme yöntemi ile ince film kaplanmıştır [31].

Yönlendirilmiş β -BBO ince filmleri kimyasal çözelti biriktirme [32, 33], pulsed lazer biriktirme (PLD) [34], magnetron püskürtme [35] ve metalorganik kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle [36] LiTaO_3 , Al_2O_3 , Si, kaynaşmış silika, platin ve Pt / cam substratlar üzerinde kaplanmaktadır. Bu substratların her birinin avantajları ve dezavantajları vardır.

Nano boyutta üretim

Boyut ve morfolojiyi kontrol etmek için yüzey modifikasyonu ile karma organik-inorganik kompozitlerin sentezi, giderek artmıştır. Bununla birlikte, inorganik partiküllerin triboloji içinde uygulanması, zayıf yağ çözünürlükleri nedeniyle sınırlandırılmıştır. Çeşitli boratların yağlayıcı olarak kullanılmasından sonra BaB_2O_4 'ın da bu alanda kullanılmasına yönelik nanorod sentezlenmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Boraks dekahidrat ve baryum nitrat kullanılarak etanol ve oleik asit varlığında baryum borat nanorodlar sentezlenmiştir. Çözeltilerden eldesinde, BaB_2O_4 'ün morfolojisi, karıştırma hızı, tuzların konsantrasyonu, değiştirici, reaksiyon süresi, ısıtma vs. gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır. Koşulların her birinin değiştirilmesi, morfolojiyi etkileyerek tek tip baryum borat nanorotlar, başarılı bir şekilde üretilmiştir [37].

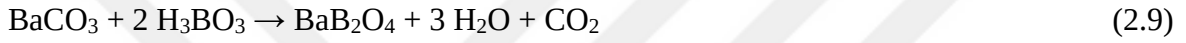
Optik ve optoelektronikteki potansiyel uygulamalarından ötürü, europium katkılı nanokristallerin (NC'ler) geliştirilmesi için boratlar, özellikle baryum boratlar, yapıdaki zengin çeşitliliği, yüksek şeffaflığı ve yüksek optik hasar eşiğinden dolayı ilgi görmüştür. Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışma ile europium (Eu^{3+}) katkılı baryum borat ($\text{Ba} - \text{B} - \text{O} : \text{Eu}^{3+}$) nanorodlarının, nanotellerin ve çiçek benzeri nano malzemelerin çözeltilerinden oleik asit varlığında sentezini yapmıştır. Boraks dekahidrat çözeltisine önce oleik asit eklenerek karıştırılmış ve üzerine baryum nitrat ve europium nitrat çözeltileri de eklendikten sonra $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat reaksiyona sokulmuş ve çözelti soğutularak elde edilen kristaller, alkol ile yıkanarak europium katkılı baryum borat nano kristaller elde edilmiştir [38].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tek kristal beta baryum borat nanorotlar, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada tavlama işleminden sonra setiltrimetil amonyum bromür destekli hidrotermal yöntem ile üretilmiştir [39].

Yüksek sıcaklıklarda ergitme - tek kristal büyüme

BaO ve B₂O₃'ü 1150 °C 'de 1 ila 2 saat eriterek doğrudan BaB₂O₄ bileşiği sentezlenebilir. Diferansiyel termal analiz (DTA) çalışmasının sonuçlarına göre reaksiyon, 1060 °C'de başlar.

Tek kristal baryum boratların sentezi için genellikle bir BaCO₃ ve B₂O₃ veya H₃BO₃ karışımları Eş. 2.8 ve Eş. 2.9'da verilen reaksiyona göre hazırlanır.



Stokiyometrik oranlarda alınan toz karışımları mekanik olarak karıştırılır ve daha sonra sinterlenir ve eriyene kadar ısıtılır. Bor oksit kullanıldığında tozlar 10 saat boyunca 800 °C'de sinterlenir, 10 dakika boyunca 1200 °C'de eritilir. Reaksiyon argon atmosferinde gerçekleştirilir. Borik asit kullanıldığı durumda reaksiyon karışımı 150 ve 700 °C'de bekletilerek kademeli sentez gerçekleştirilir. Genellikle, sentezler platin potalarda gerçekleştirilir; ancak, grafit potalar da inert argon atmosferi de kullanılabilir [24].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Dünya’da sanayide çok geniş kullanım alanlarına sahip olan baryum boratın, ülkemizde kullanımı çok sınırlıdır. Hem ülkemiz yer altı zenginliklerinin değerlendirilmesi hem de sanayiye yeni bir ürün kazandırmak amacı ile baryum borat sentezleme çalışmaları yapılmıştır.

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Malzemeler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalar platin krozelerde, hava atmosferinde gerçekleştirilmiş olup inert gaz kullanılmamıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan, bilyeli öğütücü, fırın gibi cihazlar ve kullanılan kimyasalların (bor ürünleri, baryum sülfat, kok kömürü) özellikleri aşağıda anlatılmıştır.

3.1.1. Öğütücü

Deneysel çalışmalarda homojen karışımı sağlamak ve tüm ürünlerin aynı tane boyutuna gelmesini sağlamak için tüm hammaddeler Fritsch marka bilyeli öğütücüde 1 saat süre ile 250 rpm devir ile öğütülmüş ve karıştırılmıştır. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda toz / bilye oranı 116,7 / 1008,22 alınarak aynı kullanılmıştır. Öğütme işleminde 3 farklı boyutta bilye kullanılmış olup boyutları, sayıları ve kütleleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Öğütmede kullanılan bilyelerin çap, sayı ve kütle bilgileri

	Bilye Çapı (mm)	Bilye Sayısı (adet)	Bilye Kütleleri (g)
Büyük	30	5	550,62
Orta	20	10	324,59
Küçük	15	10	133,01
Toplam Bilye Ağırlığı			1008,22

Öğütme işleminin gerçekleşmesi için kullanılan pota ve bilyeler Resim 3.1’de, bilyeli öğütücü Resim 3.2’de gösterilmektedir.



Resim 3.1. Öğütme potası ve bilyeler



Resim 3.2. Bilyeli öğütücü

3.1.2. Kül fırını

Deneysel çalışmalar Protherm marka kül fırınında gerçekleştirilmiş olup fırının maksimum çalışma sıcaklığı 1100 °C'dir.

3.1.3. Baryum sülfat

Merck marka % 97,5-100,5 saflıkta baryum sülfat kullanılmıştır. Baryum sülfat deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce ekstra bir işlem (saflaştırma) yapılmadan 100 °C’de 4 saat etüvde kurutulmuştur.

3.1.4. Bor ürünleri

Yapılan çalışmada Eti Maden tarafından üretilen % 99.99 saflıkta çeşitli bor ürünleri kullanılmıştır. Kullanılan bor ürünlerinin özellikleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan bor ürünleri

Ticari Adı	Kimyasal Formülü	% B ₂ O ₃
Bor oksit	B ₂ O ₃	100
Borik asit	H ₃ BO ₃	56
Susuz boraks (Etibor-68)	Na ₂ B ₄ O ₇	68
Boraks pentahidrat (Etibor-48)	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O	48
Etidot-67	Na ₂ B ₈ O ₁₃ . 4H ₂ O	67

3.1.5. Kok kömürü

Deneysel çalışmalarda baryum sülfatı indirgemek için karbon kaynağı olarak Kardemir kok kömürü kullanılmıştır. Kullanılan kok kömürünün analizi elementer karbon kükürt cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.3’te gösterilmektedir.

Çizelge 3.3. Kardemir kok kömürünün analizi

	Nem %	Kül %	Uçucu %	S.C. %	S %
Kok Analizi	8,92	11,07	0,73	88,20	0,61

Kok kömürü deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce 40 °C’de 24 saat süre ile etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür.

3.2. Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Analiz Cihazları

Reaksiyona giren numunelerin hazırlanmasında ve hedeflenen ürünlerin sentezinden sonra karakterizasyon çalışmaları için enstrümantal analiz cihazları kullanılmıştır. Tüm cihazların genel olarak çalışma prensipleri EK-1’de verilmiştir.

3.2.1. X-Işını kırınım analizi

X-ışını kırınım analizleri Rigaku marka X-Işını Difraktometresi (XRD) cihazı ile yapılmıştır. Yapılan analizler sonunda numunelerin kristal yapısı belirlenmiştir. Cu, K α ışınları kullanılarak, 0,05 derece/saniye hızla, $0 < 2\theta < 60$ aralığında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Termal gravimetrik analiz cihazları (TG-DTA)

Karışımların sıcaklık artışı ile zamana karşı kütle kayıplarını ve sıcaklık artışı ile gerçekleşen reaksiyonları incelemek amacı ile Netczh marka TG-DTA cihazında analizler yapılmıştır. Analizlerde kuru hava kullanılmış olup bazı analizler karşılaştırma amacıyla Azot gazı ile tekrar edilmiştir. Isıtma hızı 10 °C/dakika seçilmiş olup bazı analizlerde karşılaştırma amacıyla 5°C/dakika ısıtma hızında tekrar yapılmıştır. Koruyucu gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Tüm analizler, gerekli kalibrasyonlar geçerli kılındıktan sonra yapılmıştır.

3.2.3. Elementel karbon – kükürt cihazı

Kok kömüründe karbon ve kükürt miktarlarını tespit etmek amacıyla Leco marka elementel karbon-kükürt cihazı kullanılmıştır. Analiz esnasında numuneler indüksiyon ile yanmakta çıkan gazların analizi ile içerikleri tespit edilmektedir.

3.2.4. Lazerli tane boyut analiz cihazı

Öğütücüde homojen hale gelen ve öğütülen numune karışımlarının tane boyut analizleri, Malvern marka tane boyut analiz cihazı ile yapılmıştır. Analizler kuru sistemde 1,5-3 g aralığındaki kütlelerdeki numuneler ile yapılmıştır.

3.3. Baryum Borat Sentezlemek Amacı ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

Baryum elementi doğada büyük oranda barit cevherinde, baryum sülfat bileşiği olarak bulunduğu ve diğer baryum bileşikleri de genellikle baryum sülfattan elde edildiği [2, 11] için bütün deneysel çalışmalarda baryum kaynağı olarak baryum sülfat kullanılmıştır. Su, asit, kral suyu gibi çözücülerde baryum sülfatın çözünürlüğü yok denecek kadar az ($< \% 0,1$ suda) olduğu için literatürde önce bir karbon kaynağı ile yüksek sıcaklıklarda baryum sülfüre indirgenmektedir [11, 14-22]. Böylece baryum çözeltiye alınabilmektedir. Genel olarak baryum borat elde etmek üzere çözeltiye alınan baryum ile boraks dekahidrat çözeltisi karıştırılır ve baryum borat çözeltiden kristallenerek ayrılır [26, 27]. Literatürde baryum sülfatın kok ile baryum sülfüre indirgenmesi genel olarak 925-1200 °C aralığında çalışılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında önce baryum sülfat yapısındaki baryumu doğrudan borlu bileşikler ile reaksiyona sokmak amacıyla deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.3.1. Baryum sülfatın, farklı bor ürünleri ile reaksiyonu

Baryum sülfatın farklı bor ürünleri ile ergitilerek baryum borat eldesi amacı ile aşağıda verilen deneysel çalışmalar yapılmıştır.

- Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonu
- Baryum sülfatın, susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) ile reaksiyonu
- Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) ile reaksiyonu

Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonu

Deneysel çalışmalar 1100 °C'ye ısıtılmış fırında 30 dakika süre ile platin krozelerde atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Borik asit miktarı iki farklı oranda çalışılmıştır. Numuneler hazırlanırken baryum sülfat iki borik asit katmanının arasına yerleştirilmiştir. Deneylerde yaklaşık 1,5 g borik asit üzerine 1,5 g baryum sülfat ve tekrar o katmanın üzerine 1,5 g borik asit yerleştirilmiştir. Aynı çalışma borik asit miktarı altta ve üstte yaklaşık 2'şer g olmak üzere tekrarlanmıştır. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardaki kütle kayıpları Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te gösterilmektedir.

Baryum sülfatın borik asit ile ergimesi ve reaksiyonları ile baryum borat üretimi hedeflenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.4. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonunda kütle kayıpları (1100 °C, 30 dakika, 1,5 g $BaSO_4$: 3 g H_3BO_3)

Borik Asit (g)	Baryum Sülfat (g)	Borik Asit (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
1,52	1,51	1,45	1,53	34,22	1100	30
1,50	1,54	1,50	1,55	34,00	1100	30

Çizelge 3.5. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonunda kütle kayıpları (1100 °C, 30 dakika, 1,5 g $BaSO_4$: 4 g H_3BO_3)

Borik Asit (g)	Baryum Sülfat (g)	Borik Asit (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	1,49	2,00	2,00	36,36	1100	30
2,00	1,51	2,01	2,00	36,20	1100	30

Baryum sülfatın, susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) ile reaksiyonu

Deneyisel çalışmalar 900, 1000, 1100 °C'ye ısıtılmış fırında 30 dakika süre ile platin krozelde atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Baryum sülfat ile susuz boraks 2 : 1 mol oranında bilyeli öğütücüde karıştırılarak karışımdan yaklaşık 2 g krozelere tartılmış ve fırına yerleştirilmiştir. Baryum sülfat : susuz boraks mol oranı 2 : 1 olan karışımdan 2 g alındığında karışımda 1,4 g $BaSO_4$; 0,6 g $Na_2B_4O_7$ bulunmaktadır. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları belirlenmiştir (Çizelge 3.6). Baryum sülfatın boraks ile ergimesi ve reaksiyonları ile baryum borat üretimi hedeflenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda elde edilen ürünün XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.6. Baryum sülfatın, susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ile reaksiyonunda kütle kayıpları (900 – 1000 - 1100 °C, 30 dakika, BaSO_4 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ karışım mol oranı 2 : 1)

2:1 mol oranında Baryum sülfat : Susuz Boraks (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	0,02	1,09	900	30
2,00	0,02	1,02	900	30
2,00	0,02	1,04	900	30
2,00	0,02	0,95	900	30
2,00	0,01	0,50	1000	30
2,00	0,02	1,00	1000	30
2,00	0,03	1,50	1000	30
2,00	0,02	1,00	1000	30
2,00	0,05	2,29	1100	30
2,00	0,04	2,21	1100	30

Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyonu

Deneyisel çalışmalar 1000-1100 °C'ye ısıtılmış fırında 30 dakika süre ile platin krezelerde atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Baryum sülfat ile boraks pentahidrat 1 : 1 mol oranında bilyeli öğütücüde karıştırılarak karışımdan yaklaşık 2 g tartılmış ve baryum sülfatın boraks pentahidrat ile ergiyerek reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Baryum sülfat : boraks pentahidrat mol oranı 1 : 1 olan karışımdan 2 g alındığında karışımda 0,89 g BaSO_4 ; 1,11 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bulunmaktadır. Deneyler paralelli çalışılmış olup krezelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları hesaplanmış olup Çizelge 3.7'de gösterilmektedir. Daha sonra nihai ürünlerin XRD cihazında analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.7. 1:1 mol oranında öğütülmüş Baryum sülfat ile boraks pentahidrat reaksiyonunda kütle kayıpları (1000 - 1100 °C, 30 dakika, BaSO₄ : Na₂B₄O₇. 5H₂O karışım mol oranı 1 : 1)

1:1 mol oranında Baryum sülfat : Boraks pentahidrat (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	0,42	21,00	1000	30
2,01	0,47	23,32	1000	30
2,00	0,39	19,60	1000	30
2,00	0,44	22,12	1000	30
2,01	0,45	22,40	1100	30
2,00	0,44	22,08	1100	30
2,01	0,49	24,29	1100	30
2,00	0,52	25,90	1100	30

3.3.2. Baryum sülfatın, farklı bor ürünleri ve sodyum karbonat ile reaksiyonu

Baryum sülfatın farklı bor ürünleri ile reaksiyonlarından elde edilen birinci grup çalışmaların ürünlerinin XRD analiz sonuçlarına göre, söz konusu bütün çalışmalarda baryum sülfat pikinin şiddeti düşmesine rağmen kristal yapısını hala koruduğu görülmüştür. Bu sebeple ikinci grup çalışmalarda indirgenme reaksiyonu için gerekli olan karbon ihtiyacını sodyum karbonat ile gidermek yoluna gidilmiştir. Bu amaçla baryum sülfat iki farklı bor ürünü ve sodyum karbonat ile katmanlar halinde platin krozeeye yerleştirilerek çalışmalar yürütülmüştür. Baryum borat eldesi amacı ile aşağıda verilen deneysel çalışmalar yapılmıştır.

- Baryum sülfatın, borik asit (H₃BO₃) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu
- Baryum sülfatın, boraks pentahidrat (Na₂B₄O₇. 5H₂O) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu

Baryum sülfatın, borik asit (H₃BO₃) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu

Deneysel çalışmalar 1100 °C'ye ısıtılmış fırında 30 dakika süre ile platin krozelere atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Bütün hammaddeler sırayla katmanlar halinde krozeeye yerleştirilmiştir. En alt katman yaklaşık 1 g borik asit olmak üzere sırasıyla

üzerine 1 g sodyum karbonat, 1,5 g baryum sülfat, tekrar 1 g sodyum karbonat ve 1 g borik asit konulmuştur. Deneyler paralelli çalışılmış ve krozelere başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları hesaplanmıştır (Çizelge 3.8). Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.8. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ve sodyum karbonat ile reaksiyonunda kütle kayıpları (1100 °C, 30 dakika)

Borik Asit (g)	Sodyum Karbonat (g)	Baryum Sülfat (g)	Sodyum Karbonat (g)	Borik Asit (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
1,01	1,00	1,50	1,00	1,04	1,81	32,60	1100	30
1,01	1,05	1,51	1,13	1,04	1,88	32,80	1100	30

Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu

Bor kaynağı olarak bu çalışmada borik asit yerine boraks pentahidrat kullanılmış ve diğer çalışmada olduğu gibi 30 dakika süre ile 1000-1100 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Bu çalışmada daha önceki çalışmalarda kullanılan 1 : 1 mol oranında bilyeli öğütücüde karıştırılmış olan baryum sülfat ile boraks pentahidrat karışımından 2 g kullanılmıştır (Baryum sülfat : boraks pentahidrat mol oranı 1 : 1 olan karışımdan 2 g alındığında karışımda 0,89 g $BaSO_4$; 1,11 g $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ bulunmaktadır). Bu karışım ortaya gelecek şekilde hammaddeler platin krozelere yine katmanlar halinde yerleştirilmiştir. En alt katman yaklaşık 1 g boraks pentahidrat olmak üzere sırasıyla 1 g sodyum karbonat, 2 g 1:1 mol oranında karıştırılan baryum sülfat- boraks pentahidrat karışımı ve üzerine tekrar 1 g sodyum karbonat, 1 g boraks pentahidrat konulmuştur. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelere başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları hesaplanmış olup Çizelge 3.9’da verilmektedir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.9. Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum karbonat ile reaksiyonunda kütle kayıpları (1000-1100 °C, 30 dakika)

Boraks penta hidrat (g)	Sodyum Karbonat (g)	Baryum Sülfat- Boraks penta hidrat karışım (g)	Sodyum Karbonat (g)	Boraks penta hidrat (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
1,47	1,12	2,00	1,26	1,01	2,37	34,47	1100	30
1,15	1,15	2,00	1,03	1,03	2,24	35,29	1100	30
1,07	1,05	2,01	1,03	1,03	2,14	34,65	1100	30
1,07	1,10	2,02	1,00	1,12	2,17	34,39	1100	30
1,04	1,00	2,01	1,00	1,15	1,99	32,14	1000	30
1,08	1,02	2,00	1,03	1,01	2,02	32,90	1000	30
1,01	1,06	2,00	1,05	1,03	2,06	33,52	1000	30
1,02	1,01	2,00	1,11	1,02	2,03	32,98	1000	30

3.3.3. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyonundan baryum borat üretimi

Baryum sülfatın indirgenmesi için kullanılan sodyum karbonatın kullanıldığı ikinci grup çalışmaların XRD analizleri incelendiğinde baryum sülfat yapısının bozulduğu ancak baryum sodyum borat gibi istenmeyen bileşiklerin elde edildiği görülmüştür. Bu sebeple üçüncü grup çalışmalarda indirgeme işlemlerinde karbon kullanımına karar verilmiştir. Karbon kaynağı olarak kok kömürü seçilmiştir. Daha önceden literatürde yapılan çalışmalarda baryum sülfat : karbon oranı 1:8 olarak kullanıldığından deneysel çalışmada tek kademede baryum borat üretmek üzere aynı oran kullanılmış olup bu karışıma bor kaynağı olarak Etidot-67 ilave edilmiştir. Baryum sülfat : karbon : Etidot-67 mol oranı 1:8:0,05 olarak seçilmiştir. Üçlü karışım öğütülmek ve homojen hale getirilmek amacıyla bilyeli öğütücüde 1 saat 250 rpm devirde öğütülmüştür. Deneyler platin krozede, 1000 C'de, 11 dakika, 2 g karışım numunesi (2 g karışım numunesinde 1,33 g BaSO_4 , 0,55 g kok kömürü, 0,12 g $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bulunmaktadır) kullanılarak paralelli gerçekleştirilmiş olup kütle kayıpları Çizelge 3.10'da verilmektedir. Ayrıca elde edilen ürünlerin XRD analizleri çekilmiştir. XRD analizleri doğrultusunda baryum sülfat-karbon oranı sabit kalmak koşuluyla Etidot-67 miktarı artırılması düşünülmüş ancak Etidot-67'nin hidrat suyundan dolayı bilyeli öğütmeye uygun olmayışı, fiyat açısından diğer bor

ürünlerinden daha maliyetli olması ve sodyum içermesi dolayısıyla kullanımından vazgeçilmiştir.

Çizelge 3.10. 1:8:0,05 mol oranında öğütülen BaSO_4 : C : $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ karışım reaksiyonunda kütle kayıpları (1000 °C, 11 dakika)

Baryum sülfat + karbon + Etidot-67 (1:8:0,05) (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	0,68	33,77	1000	11
2,00	0,68	34,05	1000	11

3.3.4. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek bor oksit (B_2O_3) ile reaksiyonundan baryum borat üretimi

Herhangi bir karbon kaynağı kullanmadan baryum sülfat ve çeşitli bor ürünleri (borik asit, susuz boraks, boraks pentahidrat) ile yapılan çalışmalarda, baryum sülfatın kristal yapısının tamamen bozulmadığı görüldüğü için karbon kaynağı olarak sodyum karbonat kullanarak deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Sodyum karbonat ile yapılan çalışmalarda her ne kadar baryum sülfat yapısının bozulduğu gözlenirse bile baryum sodyum borat gibi istenmeyen bileşiklerin oluşması sebebiyle karbon kaynağının değiştirilmesine karar verilmiştir. Karbon kaynağı olarak kok kömürü seçilmiştir. Karbon kaynağı kok kömürü, baryum sülfat ve bor kaynağı olarak Etidot-67 kullanılarak yapılan çalışmalarda Etidot-67 oranı deneylerin yapılışında anlatılan sebeplerden dolayı düşük tutulmuştur. Elde edilen ürünün analizinde baryum sülfat yapısının bozulduğu ve baryum borat oluştuğu gözlenmiştir. Fakat oluşan baryum sülfürün baryum borat oluşturmaları için yeterli bor'un ortamda olmaması sebebi ile verimli ürün elde edilememiştir. Bu yüzden daha yüksek oranda bor kaynağı reaksiyon ortamına katılabilmesi için bor kaynağı olarak bor oksit kullanılmasına karar verilmiştir. Dördüncü grup çalışmalarda önce baryum sülfat ve karbon oranı sabit tutulup bor oksit oranları değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır, son olarak karbon oranı da değiştirilmiştir. Farklı hammadde oranlarında kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar farklı sıcaklıkta ve farklı zamanlarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların şartları Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Baryum sülfatın, karbon ile indirgenerek bor oksit (B_2O_3) ile tek kademede baryum borat üretimi deney parametreleri

BaSO ₄ :C: B ₂ O ₃ Mol oranı	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
1:8:0,6	1000	2
1:8:0,6	1000	11
1:8:0,6	1000	20
1:8:0,8	900	11
1:8:0,8	900	20
1:8:0,8	1000	11
1:8:0,8	1000	20
1:8:0,8	1100	11
1:8:0,8	1100	20
1:8:1	800	20
1:8:1	900	20
1:8:1	1000	20
1:8:1	1100	20
1:10:0,8	900	11
1:10:0,8	900	20
1:10:0,8	1000	11
1:10:0,8	1000	20
1:10:0,8	1100	11

Mol oranı 1:8:0,6 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) ile tek kademede baryum borat üretimi

Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı ilk önce 1:8:0,6 mol oranında hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım bilyeli öğütücüde 1 saat 250 rpm de öğütülmüş ve karıştırılmıştır. Deneyler 2 g karışım numunesinden platin krozede tartıldıktan sonra 1000 °C'deki fırında 2, 11, 20 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları Çizelge 3.12'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.12. 1:8:0,6 mol oranında öğütülen baryum sülfat : karbon : bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları (1000 °C, 2-11-20 dakika)

Baryum sülfat + karbon + bor oksit (1:8:0,6) (g)	Kütle Kaybı (g)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	0,54	26,84	1000	2
2,00	0,54	26,83	1000	2
2,01	0,63	31,56	1000	11
2,00	0,62	31,16	1000	11
2,00	0,62	31,03	1000	11
2,00	0,61	30,56	1000	11
2,00	0,71	35,46	1000	20
2,00	0,71	35,54	1000	20
2,00	0,70	35,15	1000	20
2,00	0,71	35,35	1000	20

Mol oranı 1:8:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) ile tek kademede baryum borat üretimi

Daha önceki deneysel çalışmalarda yapıldığı gibi 1:8:0,8 mol oranında hazırlanan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı bilyeli öğütücüde 1 saat 250 rpm de öğütülmüş ve karıştırılmıştır. Deneyler 2 g karışım numunesinden platin kroze de tartıldıktan sonra 900, 1000, 1100 °C'deki fırında 11 ve 20 dakika süreler ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak Çizelge 3.13'te gösterildiği gibi kütle kayıpları hesaplanmıştır ve elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.13. 1:8:0,8 mol oranında öğütülen baryum sülfat: karbon: bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları (900-1000-1100 °C, 11-20 dakika)

Baryum sülfat + karbon + bor oksit (1:8:0,8) (g)	Kütle kaybı (g)	Kütle kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	0,56	27,98	900	11
2,01	0,55	27,45	900	11
2,00	0,55	27,28	900	11
2,00	0,63	31,43	900	20
2,01	0,62	30,68	900	20
2,00	0,63	31,60	900	20
2,01	0,62	30,83	1000	11
2,00	0,61	30,59	1000	11
2,03	0,62	30,24	1000	11
2,01	0,65	32,34	1000	20
2,01	0,65	32,29	1000	20
2,00	0,65	32,30	1000	20
2,00	0,71	35,47	1100	11
2,01	0,71	35,46	1100	11
2,01	0,71	35,45	1100	11
2,00	0,76	37,94	1100	20
2,01	0,76	37,81	1100	20
2,01	0,76	37,78	1100	20

Mol oranı 1:8:1 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B₂O₃) ile tek kademedeki baryum borat üretimi

Baryum sülfat : karbon: bor oksit karışımı bu aşamada 1:8:1 mol oranında hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım bilyeli öğütücüde 1 saat 250 rpm de öğütülmüş ve karıştırılmıştır. Deneyler, 2 g karışım numunesinden platin kroze tartıldıktan sonra 800, 900, 1000, 1100 °C'deki fırında, 20 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları hesaplanmıştır. Kütle kayıpları Çizelge 3.14'te gösterilmektedir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.14. 1:8:1 mol oranında öğütülen baryum sülfat: karbon: bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları (800-900-1000-1100 °C, 20 dakika)

Baryum sülfat + karbon + bor oksit (1:8:1) (g)	Kütle kaybı (g)	Kütle kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,01	0,29	14,57	800	20
2,00	0,28	14,21	800	20
2,01	0,29	14,64	800	20
2,01	0,54	26,60	900	20
2,00	0,53	26,71	900	20
2,00	0,54	27,10	900	20
2,00	0,63	31,57	1000	20
2,00	0,64	31,76	1000	20
2,00	0,65	32,33	1000	20
2,01	0,70	34,77	1100	20
2,01	0,70	34,67	1100	20
2,01	0,69	34,24	1100	20

Mol oranı 1:10:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) ile tek kademede baryum borat üretimi

Karbon miktarı arttırıldığında olabilecek değişikliği gözlemlemek amacı ile, baryum sülfat : karbon: bor oksit karışımı bu aşamada 1:10:0,8 mol oranında hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım bilyeli öğütücüde 1 saat 250 rpm de öğütülmüş ve karıştırılmıştır. Deneyler 2 g karışım numunesinden platin krozede tartıldıktan sonra 900, 1000, 1100 °C'deki fırında 11 ve 20 dakika süreler ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler paralelli çalışılmış olup krozelerin başlangıçta ve fırından çıktıktan sonra tartılarak kütle kayıpları hesaplanmıştır. Kütle kayıpları Çizelge 3.15'te gösterilmektedir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.15. 1:10:0,8 mol oranında öğütülen baryum sülfat: karbon: bor oksit reaksiyonunda kütle kayıpları (900-1000-1100 °C, 11-20 dakika)

Baryum sülfat + karbon + bor oksit (1:10:0,8) (g)	Kütle kaybı (g)	Kütle kaybı (%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
2,07	0,56	27,17	900	11
2,01	0,07	3,47	900	11
2,01	0,61	30,47	900	20
2,16	0,65	29,95	900	20
1,90	0,57	30,15	1000	11
2,01	0,59	29,49	1000	11
2,02	0,68	33,66	1000	20
2,01	0,68	33,60	1000	20
2,02	0,67	33,02	1100	11
2,02	0,65	32,45	1100	11

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda reaksiyona başlamadan önce hammaddelerin homojen hale getirilmesi amacıyla bilyeli öğütücüde 250 rpm hızda 1 saat süre ile öğütülmüş ve tane boyut analizi yapılmıştır. Çizelge 4.1’de gösterilen tane boyutu analiz sonuçlarına göre ortalama olarak elde edilen karışımın %50’si 6,6 mikronun altında, %90’ı 24,8 mikronun altındadır. Çizelge 4.1’de özet olarak verilen tane boyut analizinin tablosu ve grafiğine ait ekran görüntüleri EK-2’de verilmektedir. Sadece belirli numunede analiz yapılmış olup öğütme işlemi bütün numunelerde aynı şekilde uygulandığından bir değişiklik olmaması sebebi ile bütün numunelerde tekrar edilmemiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen numuneler XRD ve TG-DTA analizleri ile incelenmiştir.

Çizelge 4.1. Öğütülmüş hammaddelerin tane boyut analizi

Numune	d(50) mikron	d(90) mikron
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃ mol oranı (1:8:1)	8,1	29,6
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃ mol oranı (1:8:0,8)	7,5	26,1
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃ mol oranı (1:10:0,8)	5,6	26,5
BaSO ₄ : C mol oranı (1:10)	5,2	16,9
Ortalama	6,6	24,8

4.1. X- Işını Kırınım Analizleri (XRD)

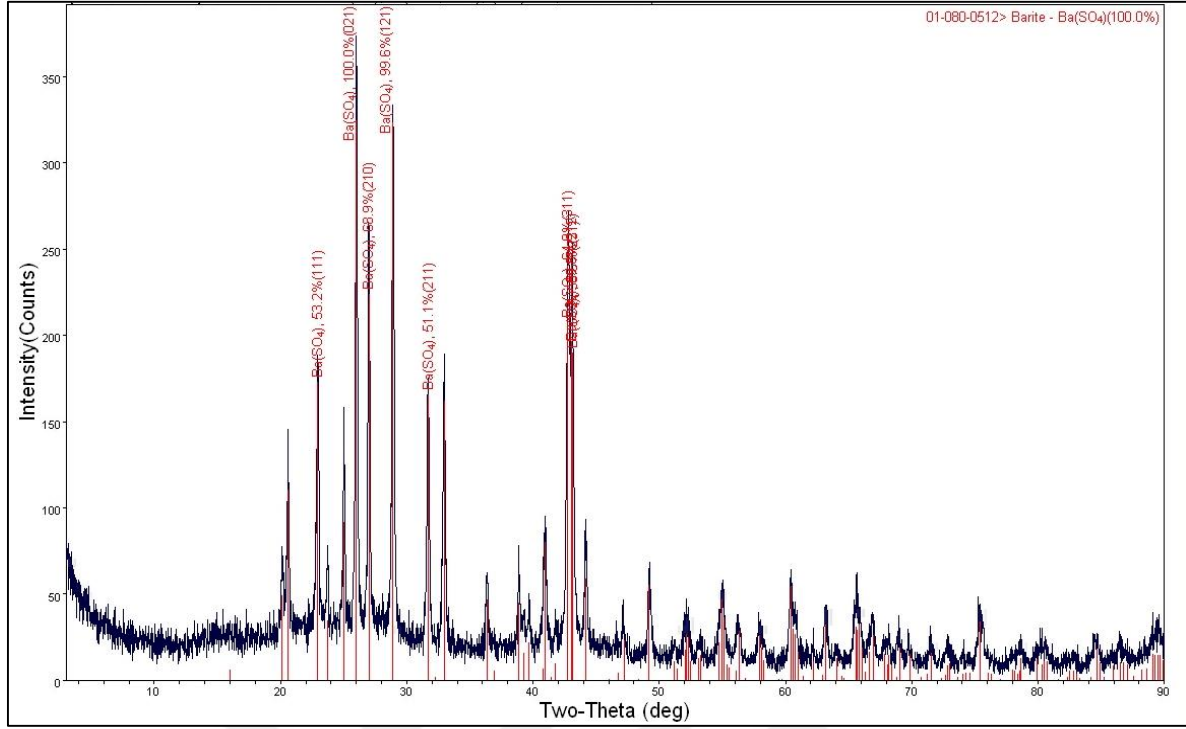
Kristal yapıdaki değişimleri görmek amacıyla bütün numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizi yapılacak numuneler öncelikle agat havanda öğütülerek hazırlanmıştır. XRD analizi yapıldıktan sonra cihazın “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) kütüphanesinde (yeni adı ile ICDD (International Centre for Diffraction Data)) bulunan PDF (powder diffraction data) kartlarına göre numunelerin kristal yapıları taranmakta ve kütüphanedeki veriler ile eşleştirilmektedir. Eşleşen kartların numaralarına göre numunelerin kütüphanede bulunan hangi PDF numarasına sahip kristal yapı ile eşleştiği taranarak bulunmaktadır. Eşleşen PDF kartlarında bulunan ayrıntılı bilgiler EK-3’te verilmektedir.

4.1.1. Baryum sülfatın, bor ürünleri ile reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri

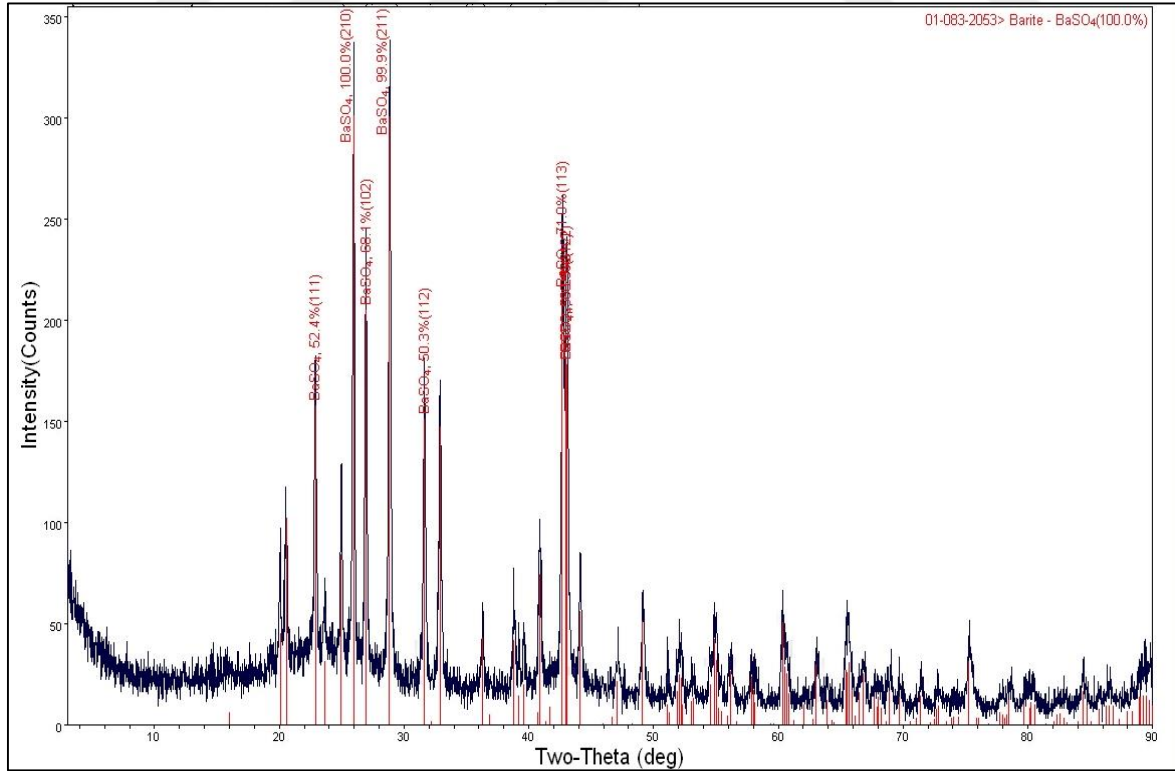
Baryum sülfatın bor ürünleri ile ergitilmesi ve reaksiyona girmesi amacı ile yapılan deneysel çalışmalarda fırından çıkan ürünlerin kristal yapılarındaki değişiklikleri görmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.

Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri

1100 °C’de 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen numunelerin Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilen XRD analizleri incelendiğinde numunenin sadece baryum sülfat içerdiği görülmektedir. Borik asit ile yapılan bu iki deneysel çalışmada baryum sülfat 1,5 g kullanılırken borik asitin miktarı Şekil 4.1’de 3 g ve Şekil 4.2’de 4 g olarak değiştirilmiştir. 3 g borik asit içeren numunenin XRD analizinde 01-080-0512 PDF numaralı baryum sülfatın % 100’lük pikinin şiddeti 380’dir ve 2θ açısı 26° ’de vermiştir (Şekil 4.1). 4 g borik asit içeren numunenin XRD analizinde 01-083-2053 PDF numaralı baryum sülfat piki görülmektedir. Baryum sülfatın % 100’lük pikinin şiddeti 330’dir ve 2θ açısı 26° ’de vermiştir (Şekil 4.2). Başlangıçta karışıma eklenen borik asitin ise yüksek sıcaklıkta ergiyerek kristal yapısı bozulmuş olup amorf yapıya geçmiştir. Bu sebeple analiz sonucunda borik asit görülmemektedir. Yapılan analiz ile borik asit miktarının 3 g ve 4 g kullanıldığı iki çalışmada da baryum sülfatın hala yapıda varlığını sürdürdüğü ve tamamen indirgenmediği anlaşılmıştır.



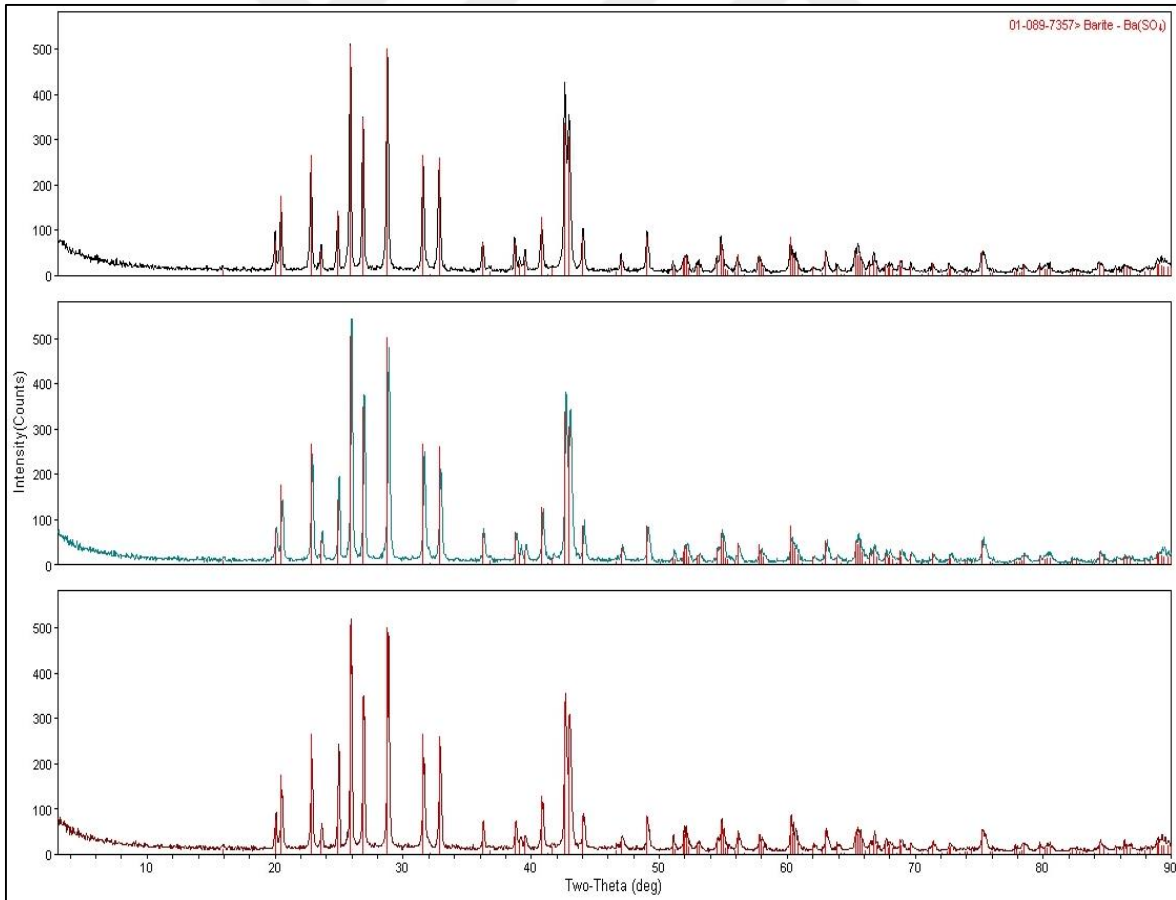
Şekil 4.1. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika, 1,5 g BaSO_4 : 3 g H_3BO_3)



Şekil 4.2. Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika, 1,5 g BaSO_4 : 4 g H_3BO_3)

Baryum sülfatın, susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri

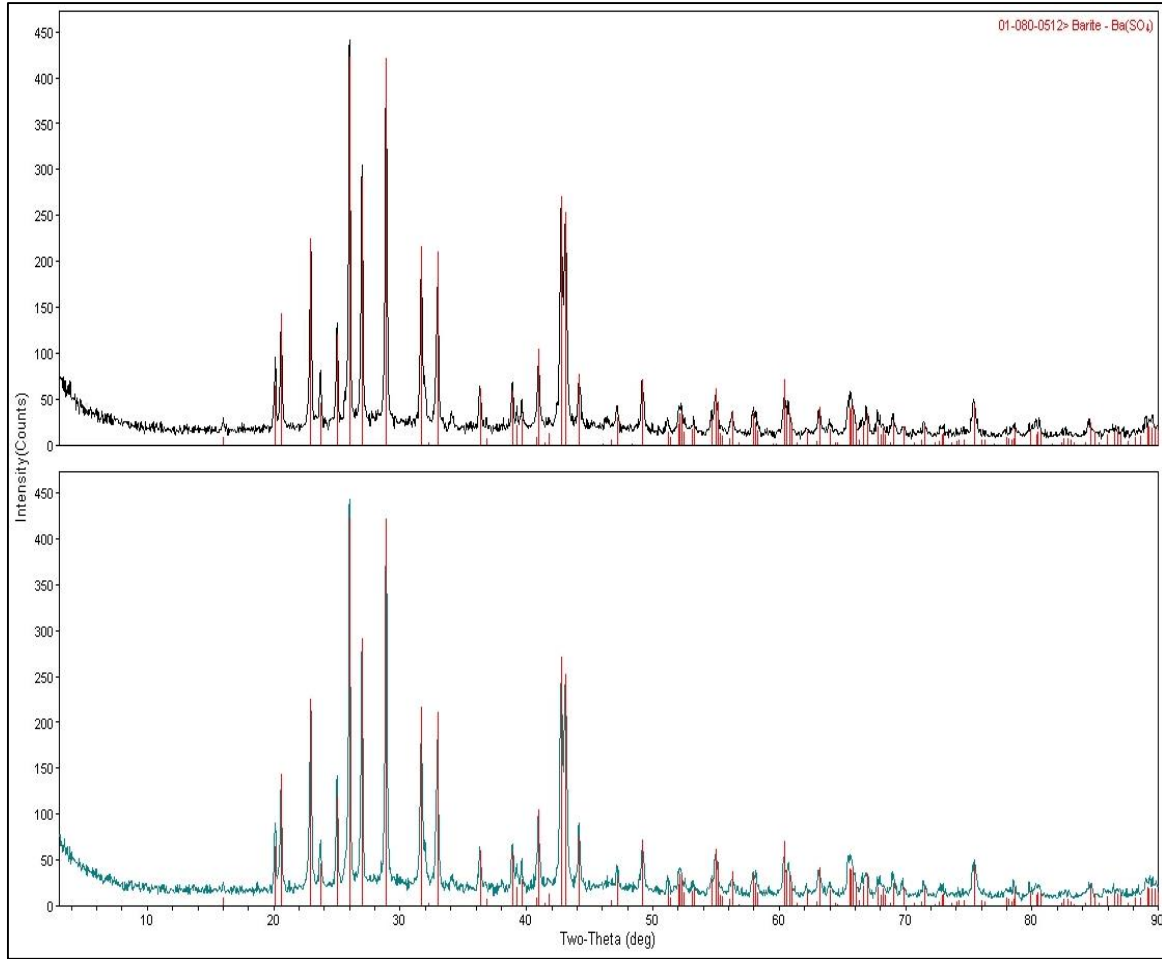
XRD analizleri sonucunda, borik asit kullanıldığında baryum sülfatın yapısının tamamen bozulmadığı görülmüştür. Bu sebeple susuz boraks ile ergitilerek reaksiyona girmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada susuz boraks ve baryum sülfat homojen olarak karıştırmıştır. Numuneler, 900, 1000, 1100 °C’lerde 30 dakika bekletilerek gerçekleşen çalışmaların sonunda elde edilen numunelerin XRD analizleri Şekil 4.3’te verilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde, 01-089-7357 PDF numarası ile verilen baryum sülfat bileşiğinin yapıda bozunmadan kaldığı görülmüştür. Baryum sülfatın % 100’lük pikinin şiddeti 520’dir ve 2θ açısı 26° ’de vermiştir. Ayrıca karşılaştırılmalı olarak verilen XRD analizleri sonuçlarından 900, 1000, 1100 °C’lerde ki sıcaklık değişiminin, reaksiyon üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3. Baryum sülfatın, susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (900 – 1000 - 1100 °C, 30 dakika, BaSO_4 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ karışım mol oranı 2 : 1)

Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Bu çalışmada da iki hammadde (baryum sülfat : boraks pentahidrat mol oranı 1:1) birbirine homojen karıştırıldıktan sonra 1000-1100 °C'ye ısıtılmış fırında 30 dakika ergitilerek reaksiyona girmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Şekil 4.4'de gösterilen XRD analizi incelendiğinde 01-080-0512 PDF numarası ile gösterilen baryum sülfatın hala yapıda bulunduğu görülmüş, sıcaklığın arttırılmasının yapının değişiminde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.



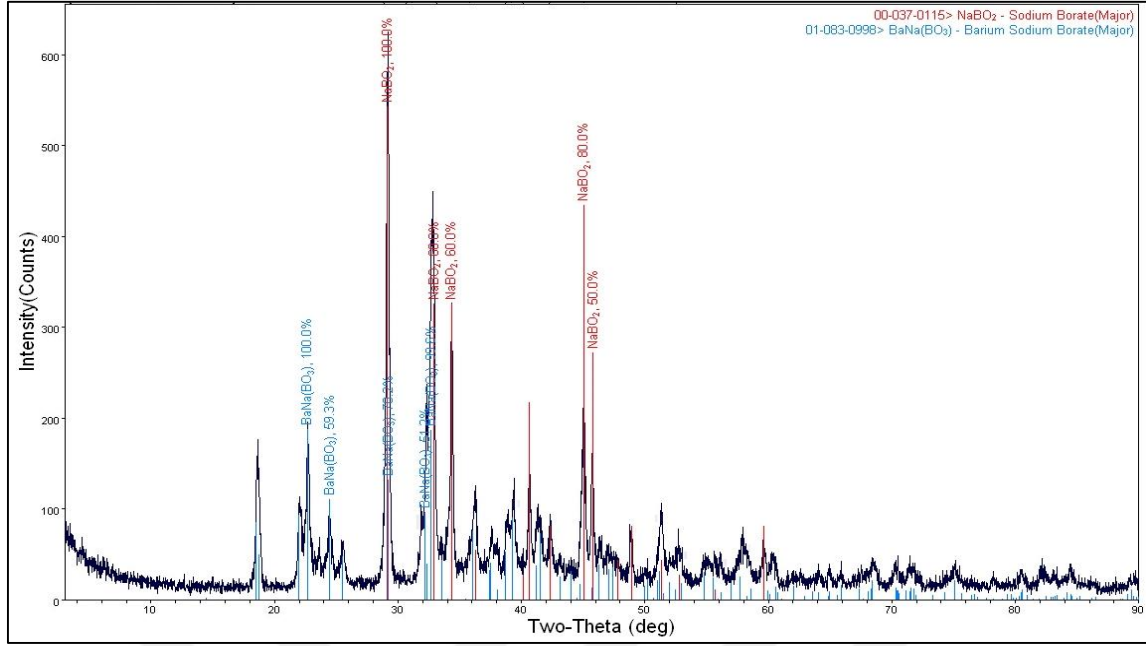
Şekil 4.4. 1:1 mol oranında öğütülmüş Baryum sülfat ile boraks pentahidratın reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1000 - 1100 °C, 30 dakika, BaSO_4 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışım mol oranı 1 : 1)

4.1.2. Baryum sülfatın, farklı bor ürünleri ve sodyum karbonat ile reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri

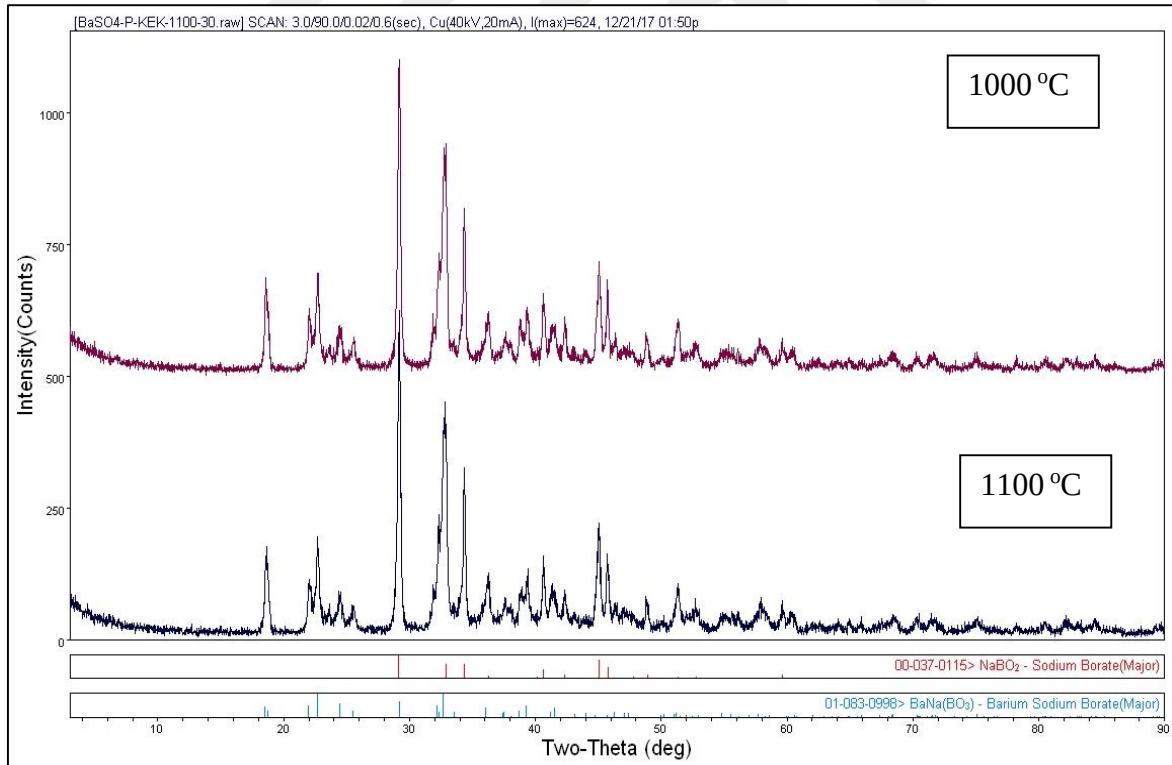
XRD analiz sonuçlarına göre baryum sülfatın bor ürünleri ile ergimeleri sonrasında, yapılarında hala baryum sülfatın kristal yapısının bozulmadan kaldığı belirlenmiştir. Bu sebeple indirgenme reaksiyonu için gerekli olan karbon ihtiyacını baryum ve bor kaynağına sodyum karbonat eklenerek deneyler tekrar edilmiştir.

Baryum sülfatın, borik asit (H_3BO_3) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Bütün hammaddeler sırayla platin krozeyle katmanlar halinde yerleştirilmiş ve 1100 °C'ye ısıtılarak fırında 30 dakika süre ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır. En alt katman yaklaşık 1 g borik asit olmak üzere sırasıyla üzerine 1 g sodyum karbonat; 1,5 g baryum sülfat, tekrar 1 g sodyum karbonat ve 1 g borik asit konulmuştur. Reaksiyona giren numunelerin Şekil 4.5'de gösterilen XRD analizinde 1-80-512 PDF numaralı baryum sülfatın ($BaSO_4$) varlığı görülmekle beraber kristal yapısının kısmen bozulduğu ve 37-115 PDF numaralı sodyum borat ($NaBO_2$), ve 1-83-0998 PDF numaralı baryum sodyum borat ($BaNa(BO_3)$) kristallerinin elde edildiği görülmüştür. $BaSO_4$ 'ün %100'lük pikine ait 2θ değeri 29° ve şiddeti 260'dır. $NaBO_2$ 'ın %100'lük pikine ait 2θ değeri 26° ve şiddeti 87; $BaNa(BO_3)$ 'ın %100'lük pikine ait 2θ değeri 23° ve şiddeti 120'dir. Pik şiddeti en yüksek bileşiğin $BaSO_4$ olması sebebi ile yapıda en yüksek miktarda bulunan bileşiğin $BaSO_4$ olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6. Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1100 °C, 30 dakika)



Şekil 4.7. Baryum sülfatın, boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonrası ürünlerin XRD analizi (1000-1100 °C, 30 dakika)

Sodyum karbonat ile yapılan reaksiyonlarda baryum sülfatın yapısının kısmen de olsa bozulduğu ancak XRD analizlerinden indirgenme olayının tam olarak sağlanmadığı görülmüştür. Bu sebeple indirgenmeyi sağlamak amacıyla karbon kaynağı olarak kok kömürü kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.3. Baryum sülfatın, Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve kok kömürü ile reaksiyonları sonucu, tek kademedede üretilen baryum boratın XRD analizleri

Baryum sülfattan baryum borat eldesi için çeşitli bor bileşikleri ile yapılan ergitme işlemleri başarısız olmuş, sodyum karbonat ve bor bileşikleri varlığında gerçekleştirilen eritişler de kısmen başarılı olmuştur. Ancak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterilen XRD analizlerine göre sodyum karbonatın, baryum sülfatın tamamını ergitmek için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu sebeple kok kömürü ile baryum sülfatın indirgenmesine karar verilmiştir. Literatürde baryum sülfat indirgenmesi için (baryum sülfüre dönüşümü için) çeşitli karbon kaynakları kullanılmıştır. Elde edilen baryum sülfür çözeltiye geçirilerek bu çözeltinin farklı bor bileşiklerinin çözeltileri ile karıştırılması ile baryum borat elde edilmiştir. Bu çalışmada baryum sülfatın indirgenmesi reaksiyonu ile beraber (aynı anda) bor bileşikleri eşliğinde baryum boratın elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, baryum sülfat : kok kömürü mol oranı daha önce literatürde bulunan değer ile uyumlu kullanılmış olup 1:8 alınmıştır [15].

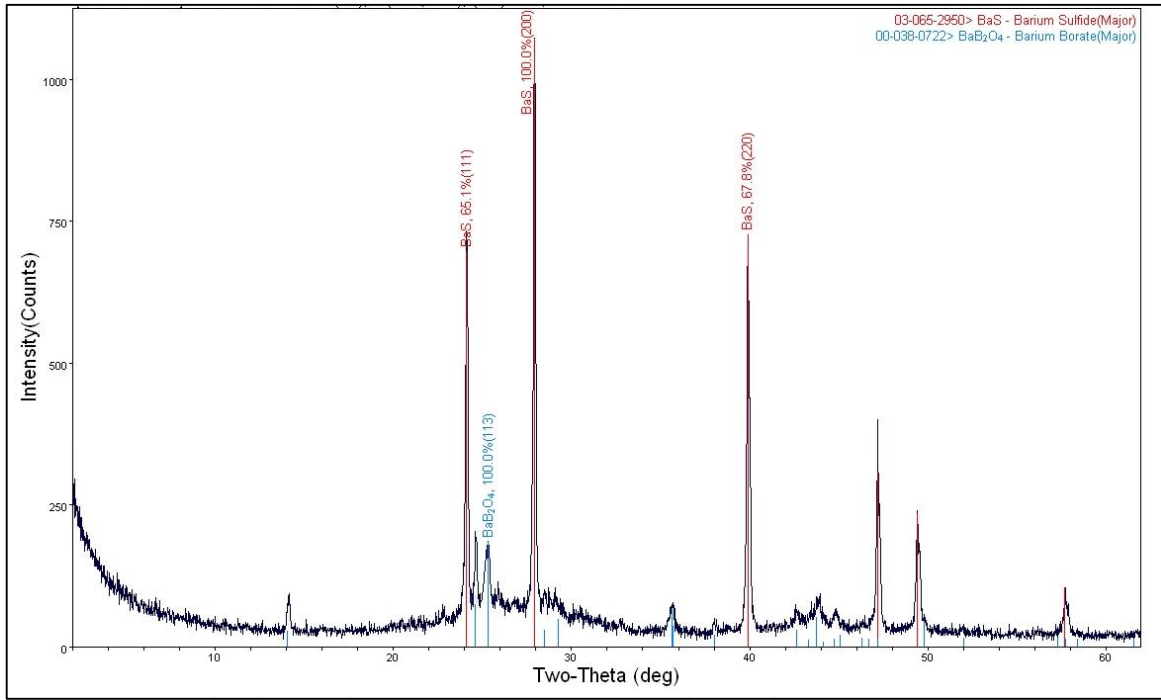
Bu karışım üzerine 0,05 mol Etidot-67 ürünü eklenerek 1000 °C’de 11 dakika reaksiyona tabi tutularak elde edilen numunelerin Şekil 4.8’de gösterilen XRD sonuçlarına göre, 01-75-0896 PDF numaralı baryum sülfür (BaS) ve 01-85-914 PDF numaralı baryum diborat-alfa (BaB_2O_4) elde edilmiştir. 2θ değeri 28° ’de BaS ’in %100’lük piki görülmekte ve pik şiddeti yaklaşık 640’tır. 2θ değeri $25,5^\circ$ yakınlarında ise baryum diborat-alfa (BaB_2O_4)’nın %100’lük piki görülmekte ve pik şiddeti 180’dir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda bor ürünü çok az kullanılmasına rağmen tek kademedede baryum borat kristalleri elde edildiği görülmüştür. Baryum diborat-alfa (BaB_2O_4)’nın pik şiddetinin baryum sülfürün pik şiddetine göre az olmasından dolayı baryum sülfat-karbon oranı sabit kalmak koşuluyla Etidot-67 miktarı arttırılması düşünülmüştür. Ancak Etidot-67 nin hidrat suyundan dolayı öğütmeye uygun olmayışı, fiyat açısından diğer bor ürünlerinden daha maliyetli olması ve Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)’nin yapısında bulunan sodyumun etkisi dolayısıyla kullanımından vazgeçilmiştir.

Mol oranı 1:8:0,6 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B₂O₃) reaksiyonları ile tek kademedede üretilen baryum boratın XRD analizi

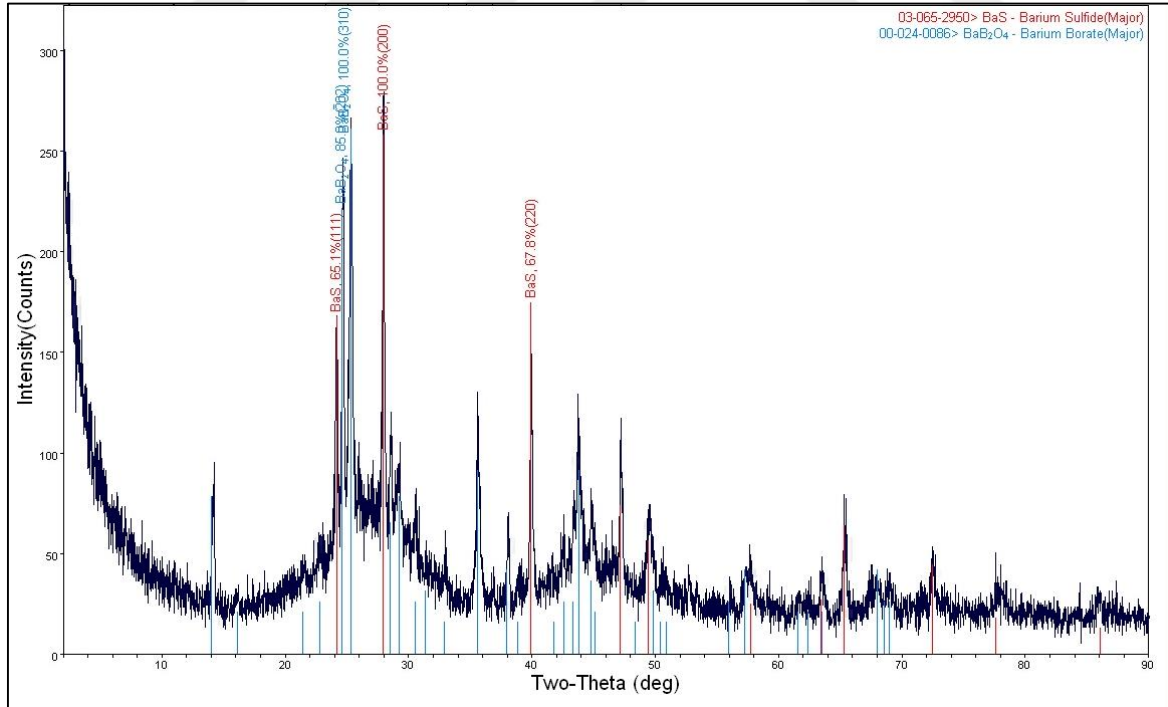
Mol oranı 1:8:0,6 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B₂O₃) ile tek kademedede baryum borat üretimi çalışmasında öncelikle 1000 °C’de iki farklı reaksiyon süresi denenmiştir. Şekil 4.9’da gösterilen bekleme süresinin 11 dakika olduğu reaksiyon ile elde edilen numunelerde 00-038-0722 PDF numaralı baryum borat ve 03-065-2950 PDF numaralı baryum sülfür elde edilmiştir. Şekil 4.10’da gösterilen bekleme süresinin 20 dakika olduğu reaksiyon ile 00-024-0086 PDF numaralı baryum borat ve 03-065-2950 PDF numaralı baryum sülfür elde edilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ile gösterilen XRD analizlerinde görüldüğü gibi baryum borat oluşumu gerçekleşmiş ancak yeteri kadar bor oksit ortamda bulunmadığından indirgenen baryum sülfürün büyük bir kısmı reaksiyona giremeden kalmıştır. Baryum borata ait % 100’lük pikin şiddeti bekleme süresi 11 dakika olan ürünlerde 210 ve 20 dakika olan ürünlerde 244 olup çok büyük bir fark görülmemiştir. Her iki üründe de pikler farklı PDF numaralı baryum borata ait olsa da her ikisinde de en yüksek piklere ait 2 θ değerleri 24,5° ve 25,5°’dir.

Her iki numunede de aynı PDF numaralı baryum sülfür görülmüş olup % 100’lük piki 28°’dedir. % 100’lük baryum sülfür pikinin şiddeti karşılaştırıldığında; bekleme süresi 11 dakika olan numunede pik şiddeti 990 iken, 20 dakika olan numunede 278’dir. Buradan bekleme süresi uzadıkça baryum sülfürün kristal yapısının bozulduğu anlaşılmaktadır. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda baryum borat pik şiddetlerinin de birbirine yakın olması, bu çalışma için 11 dakikanın yeterli olduğunu göstermiştir.

Her iki XRD analizi de 1000 °C’de çalışılmış numuneler üzerinde yapılmış olup bekleme süreleri farklıdır. Analiz sonuçlarından ortamda yeterli bor oksit olmadığı anlaşıldığından farklı sıcaklıklarda deneme çalışmaları yapılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuç bor oksit miktarının yetersizliği ve bekletme süresinin (reaksiyon süresi) artmasının baryum sülfür üzerinde olumsuz yönde etkili olduğudur.

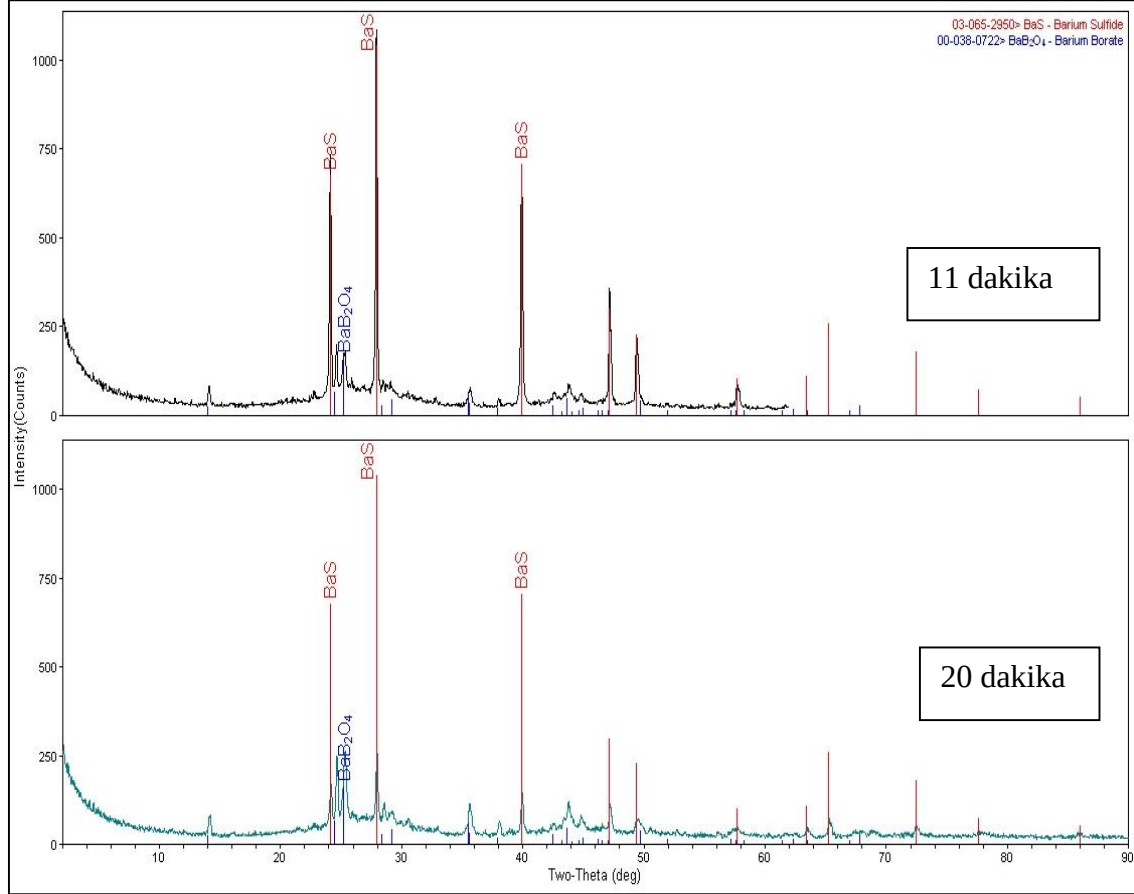


Şekil 4.9. Baryum sülfat: Karbon: B_2O_3 (1:8:0,6 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi



Şekil 4.10. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:0,6 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

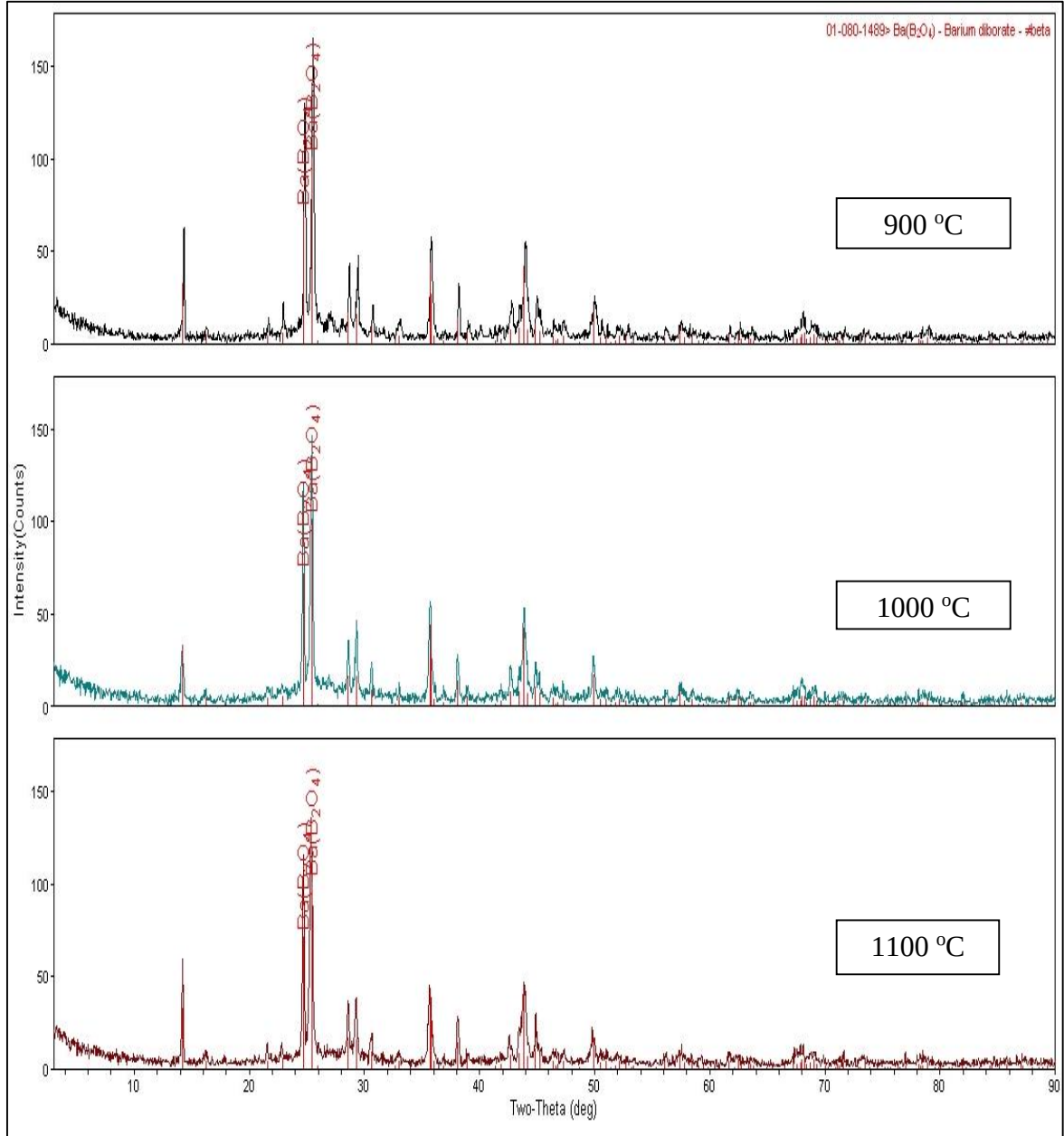
Aynı hassasiyet aralığında gösterilen XRD analiz sonuçları (Şekil 4.11) baryum borat pik şiddetinin 20 dakika sonucunda elde edilen üründe daha büyük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:0,6 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 11 ve 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

Mol oranı 1:8:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) reaksiyonları ile tek kademede üretilen baryum boratın XRD analizi

Karışımında bor oksit oranının artırılmasına karar verildiğinden baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) mol oranı 1:8:0,8 alınarak 900-1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda 11 dakika ve 20 dakika sürelerde reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.12 ile 11 dakika süre ile 900-1000 ve 1100 °C sıcaklıklardaki numunelerin XRD analiz sonucu karşılaştırmalı olarak verilmiş olup her üç deneyde de 01-080-1489 PDF numaralı baryum diborat-beta ($Ba(B_2O_4)$) elde edilmiştir. % 100’lük piki 2θ 27,5°’de vermiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin pik şiddetleri 900°C’de 165, 1000°C’de 127, 1100°C’de 130 olarak belirlenmiş olup aralarında farkın düşük olması sebebi ile yoruma açık, anlamlı sonuçlar elde edilememiştir.

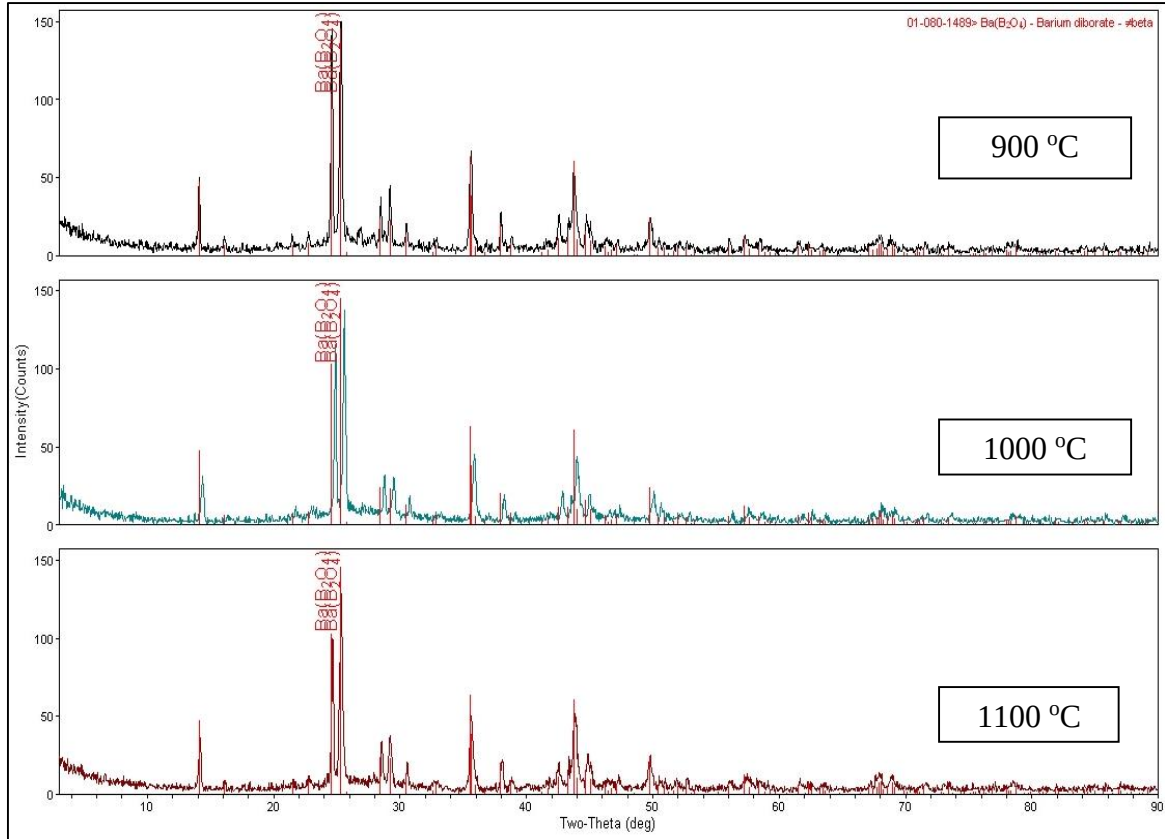


Şekil 4.12. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:0,8 mol oranında) karışımı ile 900-1000-1100 °C’de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

Şekil 4.13 ile de 20 dakika süre ile 900-1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda çalışılması sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonucu karşılaştırmalı olarak verilmiş olup her üç deneyde de bekleme süresi 11 dakika olan deneylerdeki gibi 01-080-1489 PDF numaralı baryum diborat-beta ($Ba(B_2O_4)$) elde edilmiştir. % 100’lük piki 2θ 27,5°’de vermiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin pik şiddetleri 900°C’de 150, 1000°C’de 127, 1100°C’de 120 olarak belirlenmiştir.

Bor oksit mol oranının 0,6 olduğu bir önceki çalışma ile karşılaştırma yapıldığında, bor oksit

mol oranının 0,8 olduğu bu çalışmada XRD analiz sonuçlarda baryum sülfür görülmemiştir. Bu aşamaya kadar yapılan deneyler bekleme süreleri, sıcaklıklar ve mol oranları açısından karşılaştırıldığında; optimum olarak 11 dakika bekleme süresinde, 900°C’de, mol oranı 1:8:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) reaksiyonları ile tek kademede baryum boratın üretilmesi sağlanmıştır.

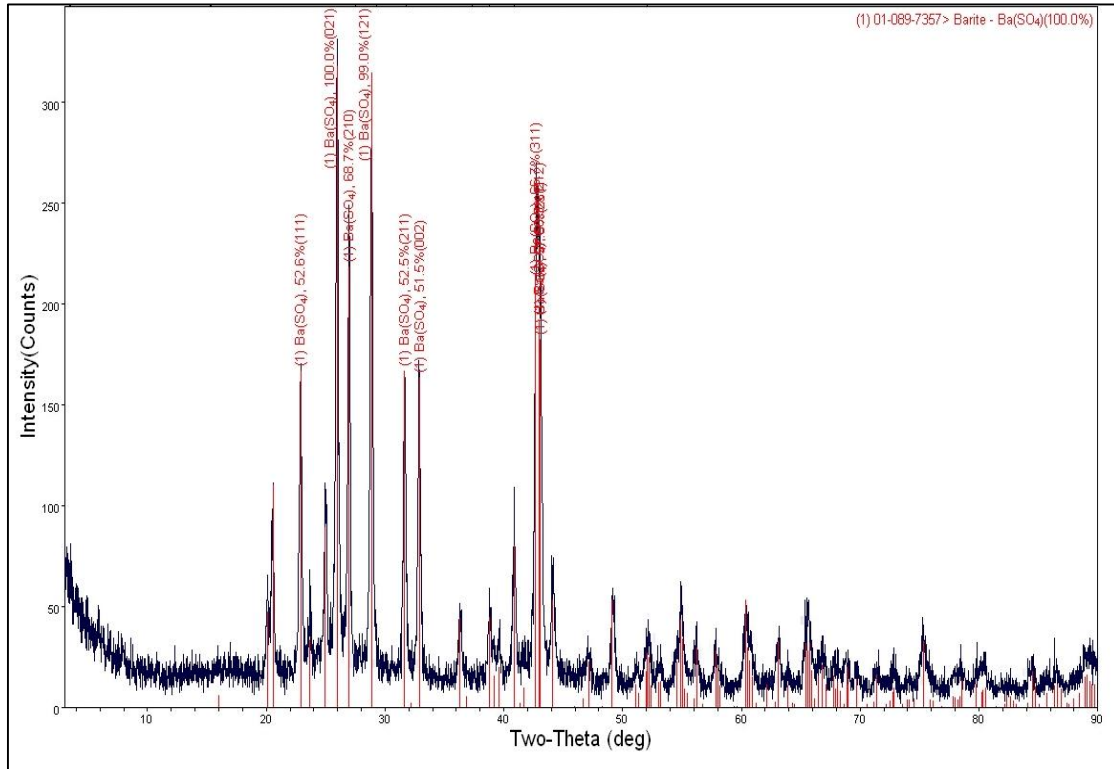


Şekil 4.13. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:0,8 mol oranında) karışımı ile 900-1000-1100 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

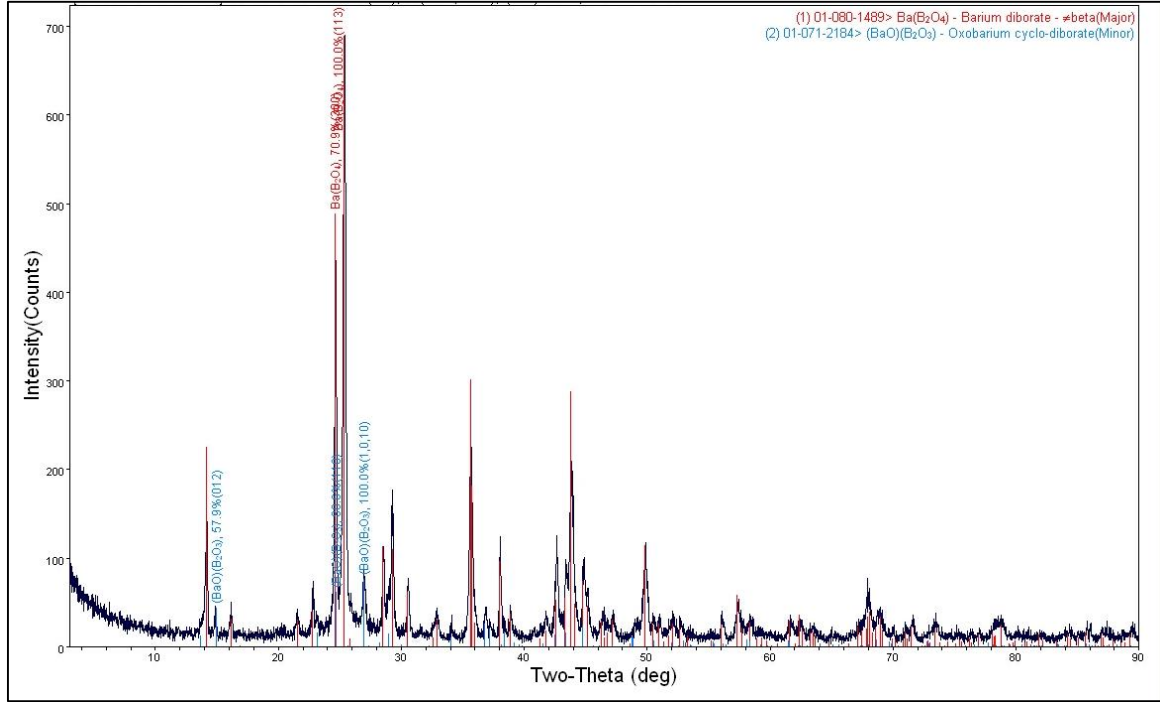
Mol oranı 1:8:1 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) reaksiyonları ile tek kademede üretilen baryum boratın XRD analizi

Baryum sülfat – karbon- bor oksit karışımı 1:8:0,6 mol oranında yapıldığında bor oksit miktarının eksik kaldığı görülmüş, 1:8:0,8 mol oranında yapıldığında oranlar yeterli görülmüş ancak kontrol için bor oksit mol oranı 1 alınarak artırılmıştır. Mol oranı 1:8:1 olan baryum sülfat - karbon – bor oksit (B_2O_3) ile tek kademede baryum borat üretimi çalışmaları 800-900-1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda 20 dakika süre ile yapılmıştır. İlk önce 800 °C’de gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.14’ten de görüldüğü gibi baryum sülfat bozunmaya uğramamıştır. 01-089-7357 PDF numaralı $Ba(SO_4)$, 333 şiddete sahip %100’lük 2θ açısı

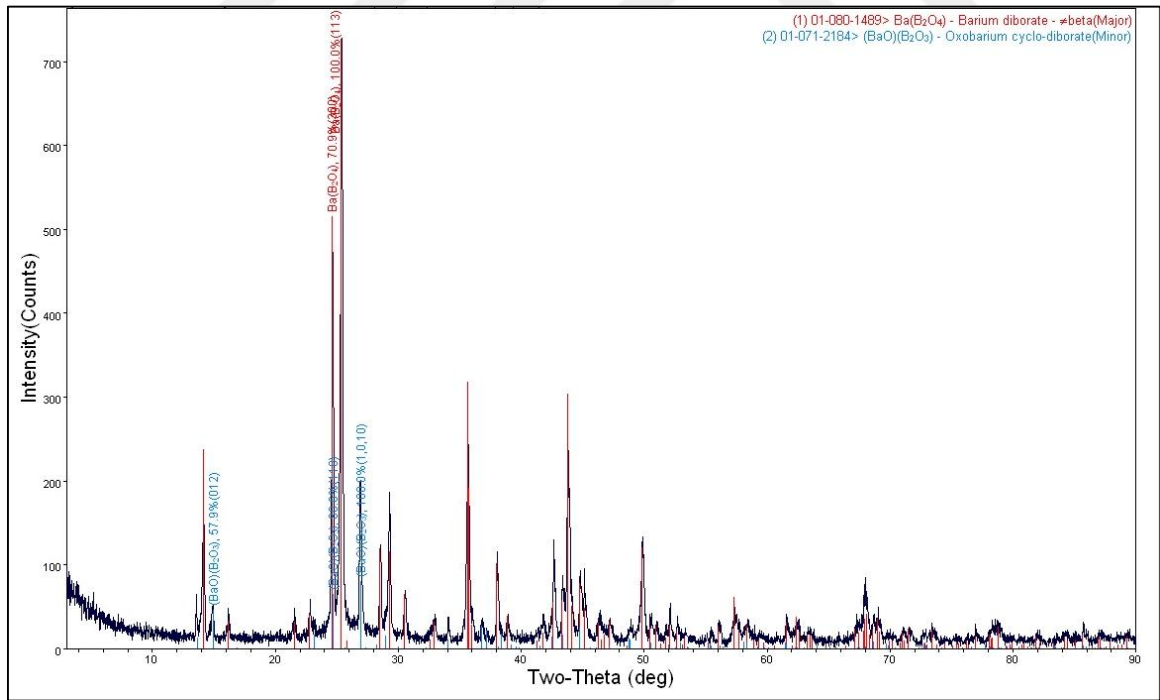
26° olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artırılması ile 900 °C’de çalışmasında Şekil 4.15 ile gösterilen XRD analizlerinden de görüldüğü gibi indirgenmiş olan baryum sülfürün tamamı reaksiyona girdiği için analiz sonuçlarında baryum sülfür varlığı görülmemiştir, tüm ürün baryum borata dönüşmüştür ancak 2 Θ açısının 25,5° ve 27° olduğu derecelerde görülen iki % 100’lük pik, farklı iki kristal yapıya sahip baryum borat oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.16-17’de sıcaklık 1000 °C ve 1100 °C’deki çalışmaların XRD analizleri verilmiştir.



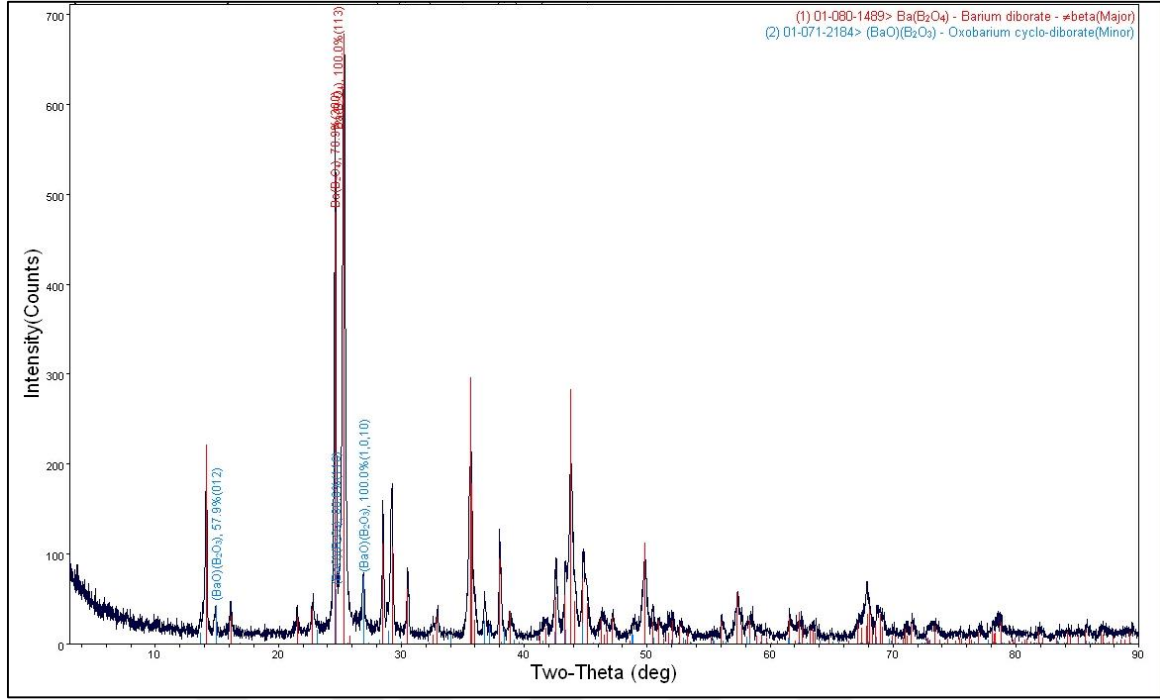
Şekil 4.14. Baryum sülfat : Karbon : B₂O₃ (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 800 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi



Şekil 4.15. Baryum sülfat : Karbon : B₂O₃ (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 900 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

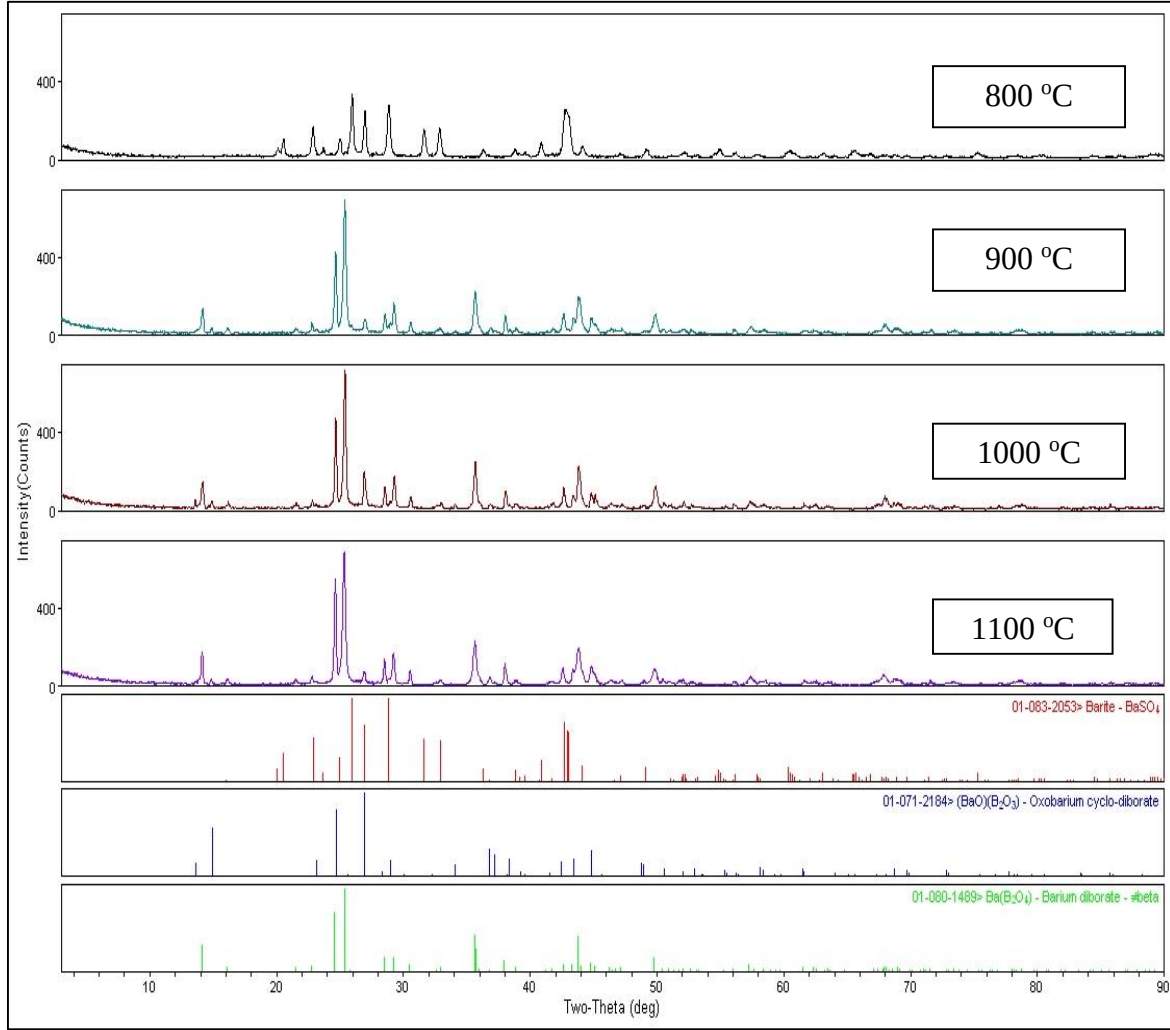


Şekil 4.16. Baryum sülfat : Karbon : B₂O₃ (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi



Şekil 4.17. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

Şekil 4.18'de ise karşılaştırılmalı olarak $800\text{-}900\text{-}1000\text{-}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklardaki çalışmaların XRD analizleri verilmiştir. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan deney sonuçları hariç hepsinde iki farklı kristal yapıda baryum borat bileşiği oluşmuştur. Bunlardan birincisi daha önce yapılan 0,8 mol bor oksit kullanılan çalışmada olduğu gibi 01-080-1489 PDF numaralı baryum diborat ($Ba(B_2O_4)$); diğeri 01-071-2184 PDF numaralı oxobaryum siklo diborat ($BaO(B_2O_3)$)'tır. Hepsinde pik şiddetleri birbirine yakın olup, 01-080-1489 PDF numaralı baryum diborat ($Ba(B_2O_4)$) kristaline ait pik şiddetleri, 01-071-2184 PDF numaralı oxobaryum siklo diborat ($BaO(B_2O_3)$) kristaline ait pik şiddetlerinden daha yüksek olduğu için yapı içinde daha yüksek oranda bulunmaktadır. 1. fazın 2θ açısı $25,5^{\circ}$ 'deki % 100'lük pikinin şiddeti 900°C 'de 689; 1000°C 'de 727; 1100°C 'de 660'dır. 2. fazın 2θ açısı 27° 'deki % 100'lük pikinin şiddeti 900°C 'de 83; 1000°C 'de 200; 1100°C 'de 80'dir. Bu çalışmadan sonra tek bir homojen faz elde etmek amacı ile, bor oksit mol oranı 0,8 olarak belirlenerek deneme çalışmaları yürütülmüştür.

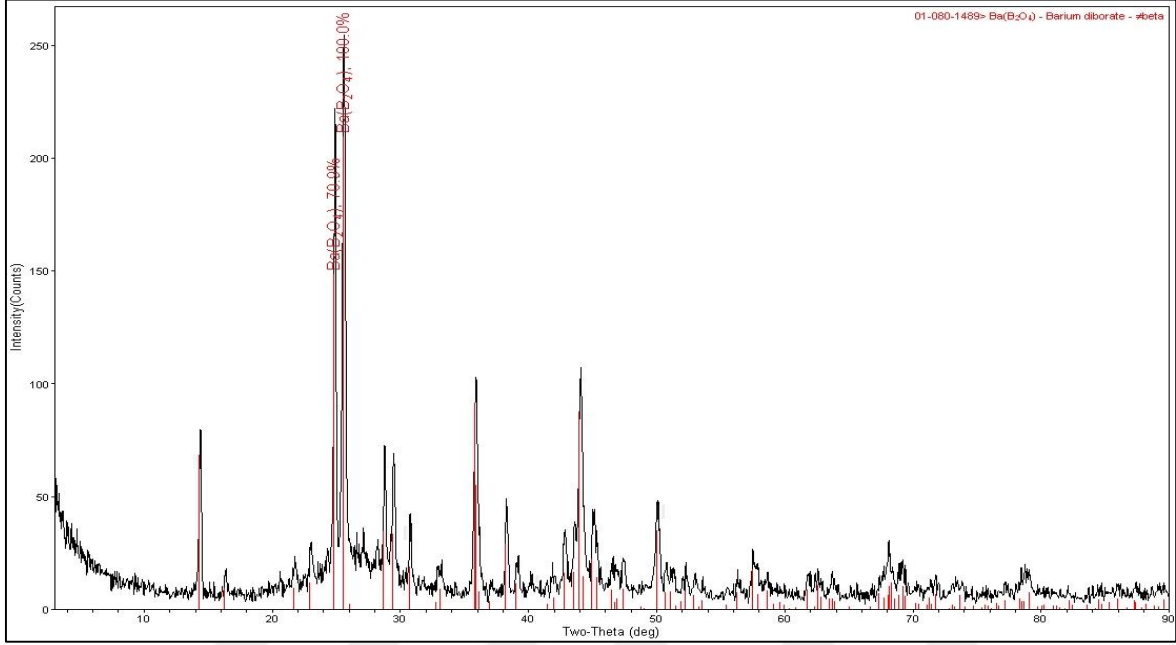


Şekil 4.18. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:8:1 mol oranında) karışımı ile 800-900-1000-1100 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

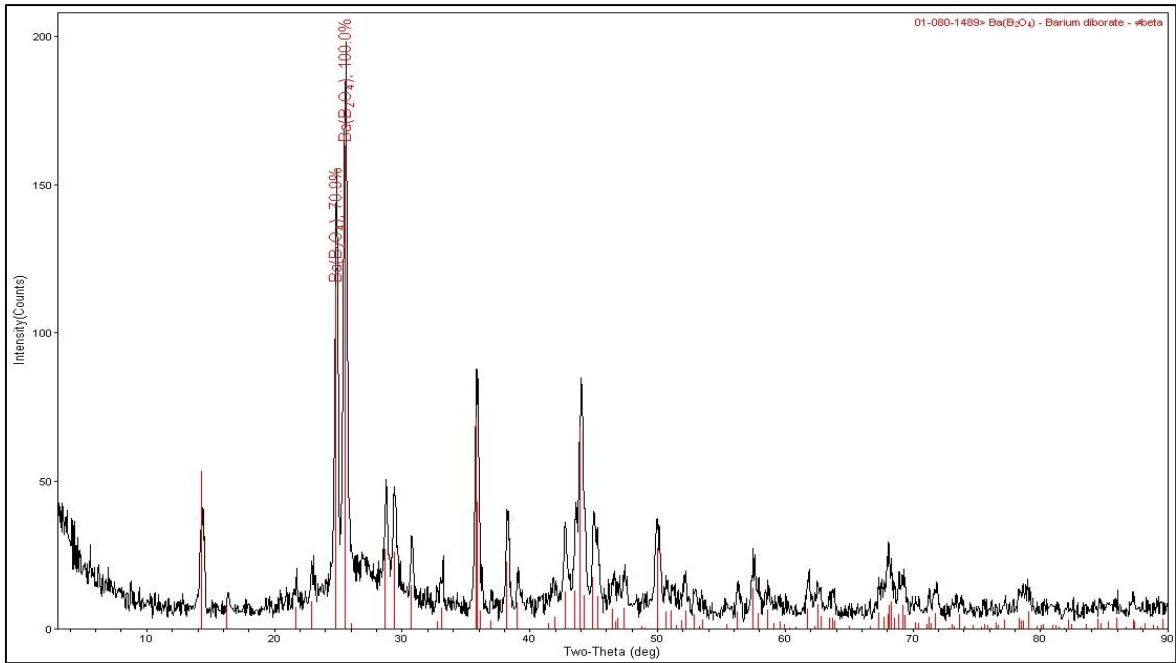
Mol oranı 1:10:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) reaksiyonları ile tek kademede üretilen baryum boratın XRD analizi

Daha önceki çalışmalarda kok kömürü mol oranı, literatürde kullanıldığı gibi 8 olarak alınmıştır. Yapılan bütün XRD analizlerinde görülen çeşitli baryum borat bileşikler içinde en yüksek pik şiddeti 727 olarak belirlenmiştir. Pik şiddeti ne kadar yüksekse ürün, o kadar yüksek oranda belirlenen kristal yapıda olmaktadır. Ayrıca XRD analizleri sonrasında yapılan TGA analizlerinde, daha sonra ayrıntılı olarak anlatılacak farklı bir bulguya ulaşılmıştır. TGA analizlerine göre karbon oranı 8 olarak alındığında yapıda çok az miktarda olsa da baryum sülfat bulunmaktadır. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) oranı 1 : 10 : 0,8 olan karışımının 900 °C’de sırasıyla 11 ve 20 dakika süreler ile reaksiyona girdikten sonra elde edilen ürünün XRD analizleri

görülmektedir. Analiz sonucuna göre daha önceki C oranının 8 mol kullanıldığı analizlerde olduğu gibi % 100'lük piki 2θ açısı $25,5^\circ$ 'de olan 01-080-1489 PDF numaralı BaB_2O_4 baryum diborat-beta görülmüştür.

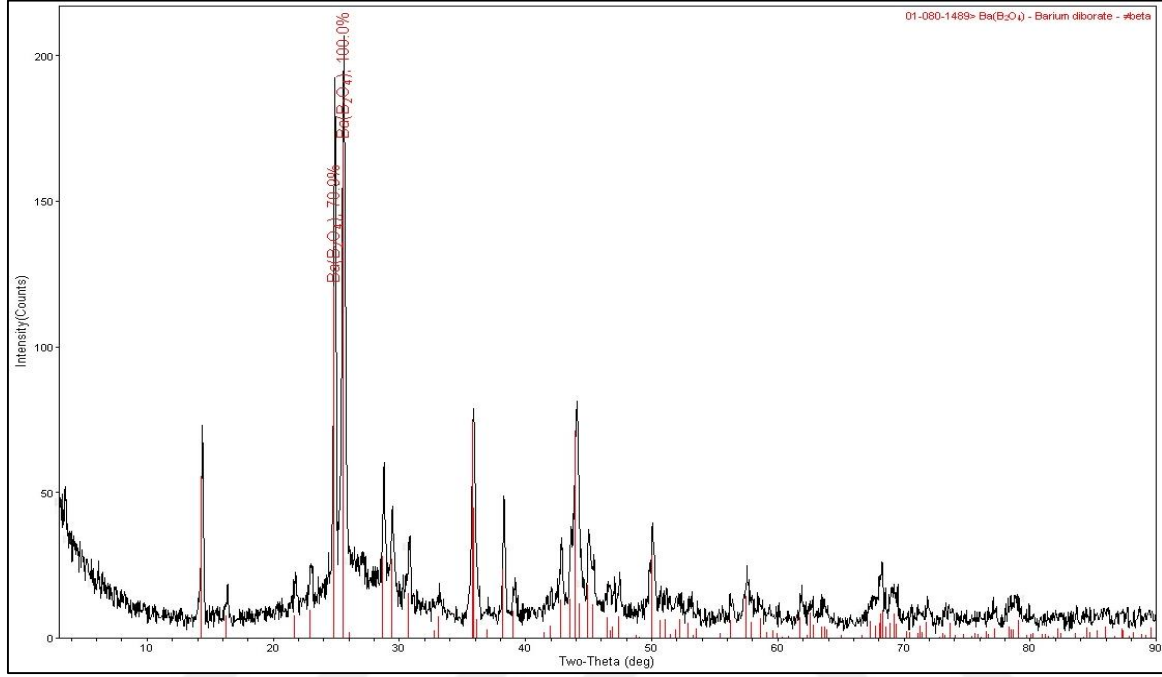


Şekil 4.19. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 11 dakika reaksiyonu ile elde edilen ürünlerin XRD analizi

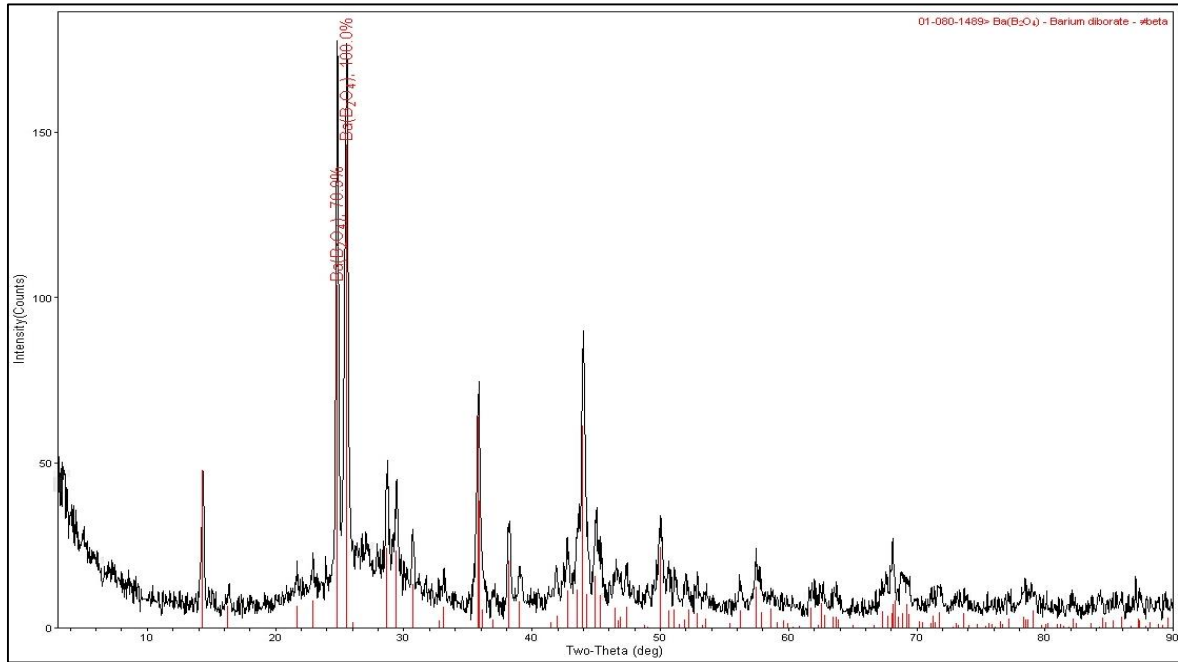


Şekil 4.20. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika reaksiyonu ile elde edilen ürünlerin XRD analizi

Aynı oranda fakat 1000 °C’de 11 ve 20 dakika süreyle yapılan deneylerin sonunda elde edilen numuneler XRD analizine tabi tutulmuştur (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22). Analiz sonuçlarının 900 °C’deki sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



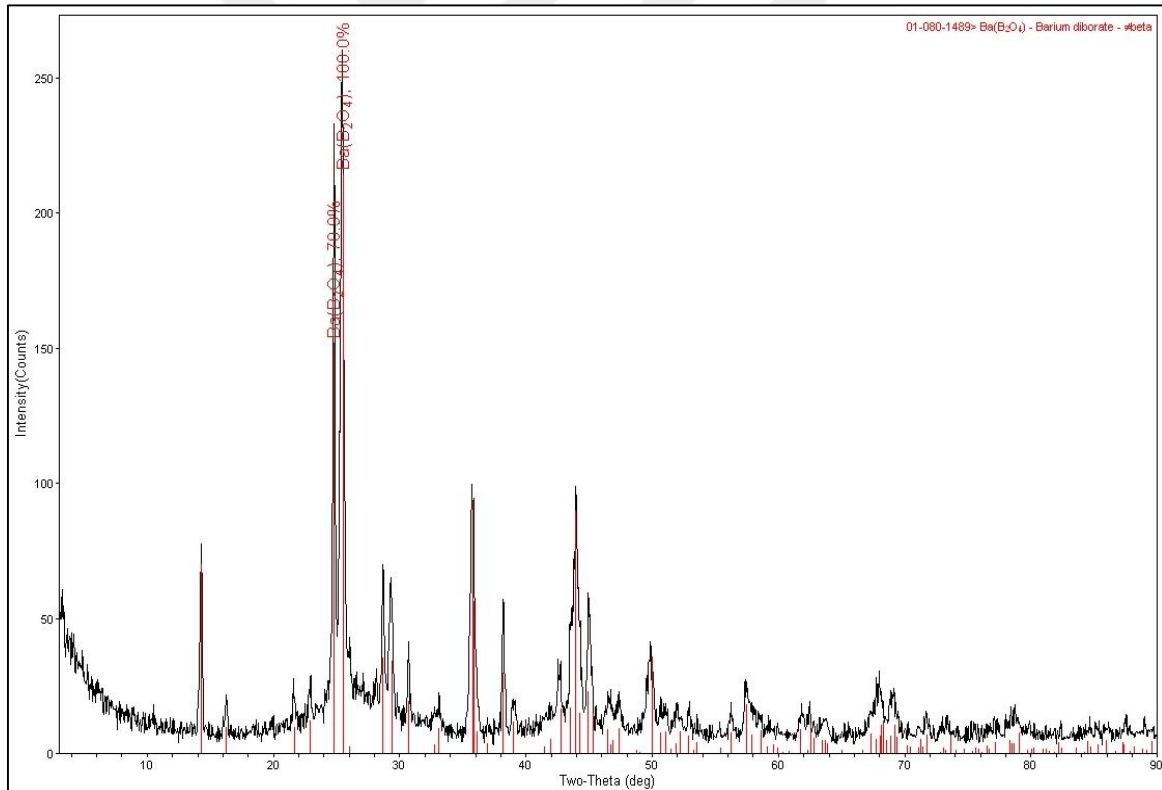
Şekil 4.21. Baryum sülfat : Karbon : B₂O₃ (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 11 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi



Şekil 4.22. Baryum sülfat : Karbon : B₂O₃ (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 1000 °C’de 20 dakika reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin XRD analizi

Ayrıca deneysel çalışmalar 1100 °C’de sadece 11 dakika süre ile tekrarlanmıştır. Bu aşamada 20 dakika süre ile deney yapılmasına gerek olmadığına karar verilmiştir çünkü bekleme süresinin ve sıcaklığın artırılarak yapıldığı diğer reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde pik şiddeti ve açısıl yerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Bu deney şartlarında (1100 °C’de 11 dakika bekleme süresi) elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 4.23’te sunulmuştur.

Mol oranı 1:10:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit (B_2O_3) reaksiyonları ile tek kademede üretilen baryum boratın XRD analizinde piklerin şiddeti, bekleme süresinin 11 dakika olduğu çalışmalarda 900 °C’de 255; 1000 °C’de 205; 1100 °C’de 265; bekleme süresinin 20 dakika olduğu çalışmalarda 900 °C’de 200; 1000 °C’de 180 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23. Baryum sülfat : Karbon : B_2O_3 (1:10:0,8 mol oranında) karışımı ile 1100 °C’de 11 dakika reaksiyonu ile elde edilen ürünlerin XRD analizi

4.2. TG-DT Analizleri

Termal analizler NETZSCH marka (TG-DTA) termal analiz cihazında yapılmıştır. Bu kısımda verilen termogramların hepsinde karşılaştırmada kolaylık olması açısından aynı % TG ve aynı DTA skalası kullanılmış olup EK-4'te her biri kendi skalasında verilmiştir.

Termal analizi yapılan karışımlar ve analiz koşulları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Karışımların homojen olması amacıyla hepsi bilyeli karıştırıcıda 1 saat 250 rpm hız ile karıştırılmıştır. Hepsinde aynı sayıda bilye kullanılmış olup bilye ağırlığının toz karışıma oranı hepsinde sabit tutulmuştur. Yapılan çalışmada tek kademede baryum borat oluşurken aslında arka arkaya birçok reaksiyon gerçekleşmiştir. Oluşan reaksiyonların belirlenmesi için termal analizlerden faydalanılmıştır. Sıcaklığın artışı ile kütle azalmasına sebep olan gaz çıkışları ve bunların reaksiyonları ya da hal değişimi, faz dönüşümü gibi reaksiyonların belirlenmesi için termal analizlerden faydalanılmıştır.

Çizelge 4.2. BaSO₄ : C : B₂O₃ karışım oranları, TG-DT analiz koşulları, kütle kayıpları

Karışım Oranları BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃		Isıtma Hızı °C/dakika	Atmosfer	Kütle Kaybı %
BaSO ₄	1	10	Kuru hava	4,59
C	1	10	Kuru hava	88,83
B ₂ O ₃	1	10	Kuru hava	2,00
BaSO ₄ : C	1: 8	10	Kuru hava	28,13
BaSO ₄ : C	1: 10	10	Kuru hava	31,12
BaSO ₄ : C	1: 20	10	Kuru hava	45,08
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃	1: 8 : 1	10	Azot	24,98
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃	1: 8 : 1	10	Kuru hava	44,66
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃	1: 8 : 1	5	Kuru hava	37,23
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃	1: 8 : 0,8	10	Kuru hava	33,03
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃	1: 10 : 0,8	10	Kuru hava	35,89
BaSO ₄ : C : B ₂ O ₃	1: 20 : 0,8	10	Kuru hava	59,17

Karışım mol oranları Çizelge 4.2'de verilen numunelerin TG-DT analizleri 1295 °C'ye kadar yapılmıştır. Daha önce çekilen XRD analizlerinde 1100 °C'de istenilen

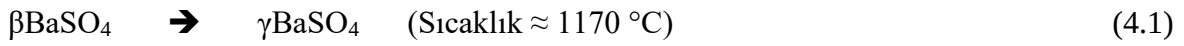
reaksiyonların gerçekleştiği görülmüş ve bu sebeple kütle kayıpları bütün TG analizlerinde 1100 °C'ye kadar irdelenerek hesaplanmıştır.

4.2.1. Hammaddelerin TG-DT analizleri

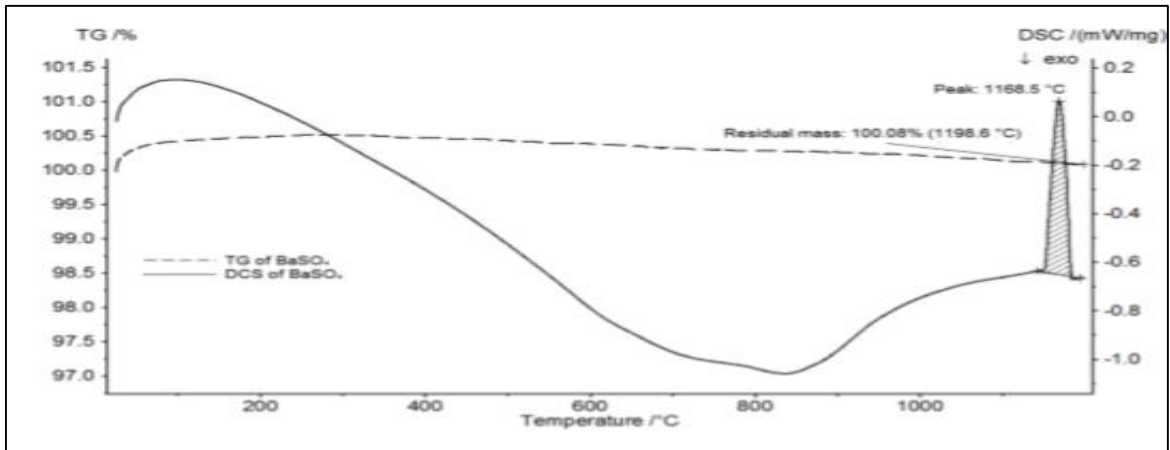
Öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan baryum sülfat, kok kömürü ve bor oksitin TG-DT analizleri yapılmıştır. Baryum sülfatın TG analizi, ayrıca literatürde bulunan TG analizi ile de karşılaştırılmıştır.

Baryum sülfatın TG-DT analizi

Şekil 4.24'de gösterilen literatürde bulunan saf baryum sülfatın TG-DSC analizinde, 1168,5 °C'de baryum sülfata ait karakteristik endotermik faz değişim piki görüldüğünden [16] baryum sülfat varlığını kontrol etmek amacıyla analizler 1100 °C'den daha yüksek sıcaklıklara kadar (1195 °C) devam ettirilmiştir. Literatürde bu faz değişimi baryum sülfatın Eş. 4.1'de verilen reaksiyona göre β (beta) fazından γ (gama) fazına geçtiği sıcaklık olarak belirlenmiştir [40].



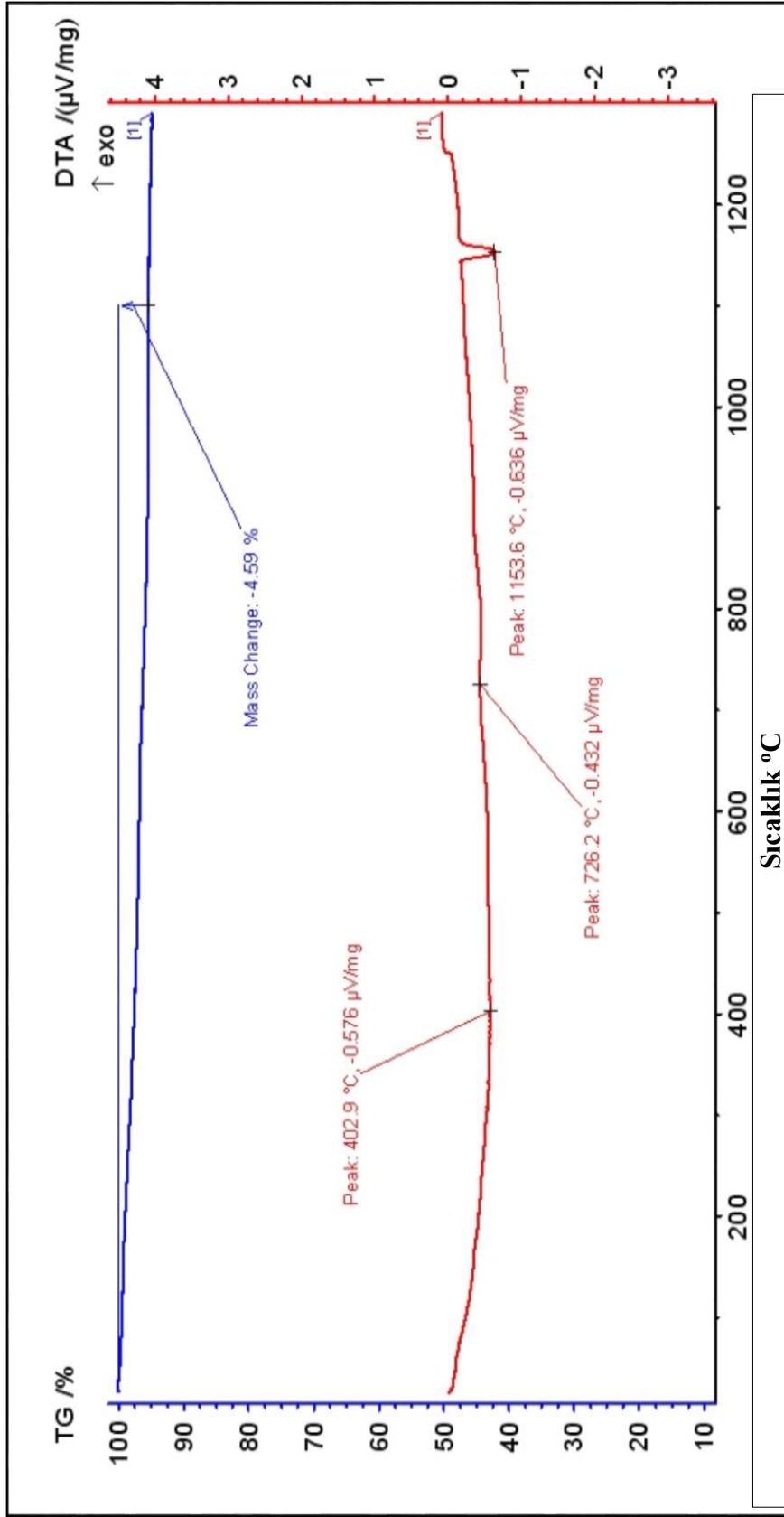
Ayrıca Şekil 4.24'de gösterilen literatürde bulunan saf baryum sülfatın 1200 °C'ye kadar çekilmiş TG eğrisi incelendiğinde baryum sülfatın bozunmadığı ve dolayısıyla bir kütle kaybı yaşanmadığı görülmüştür.



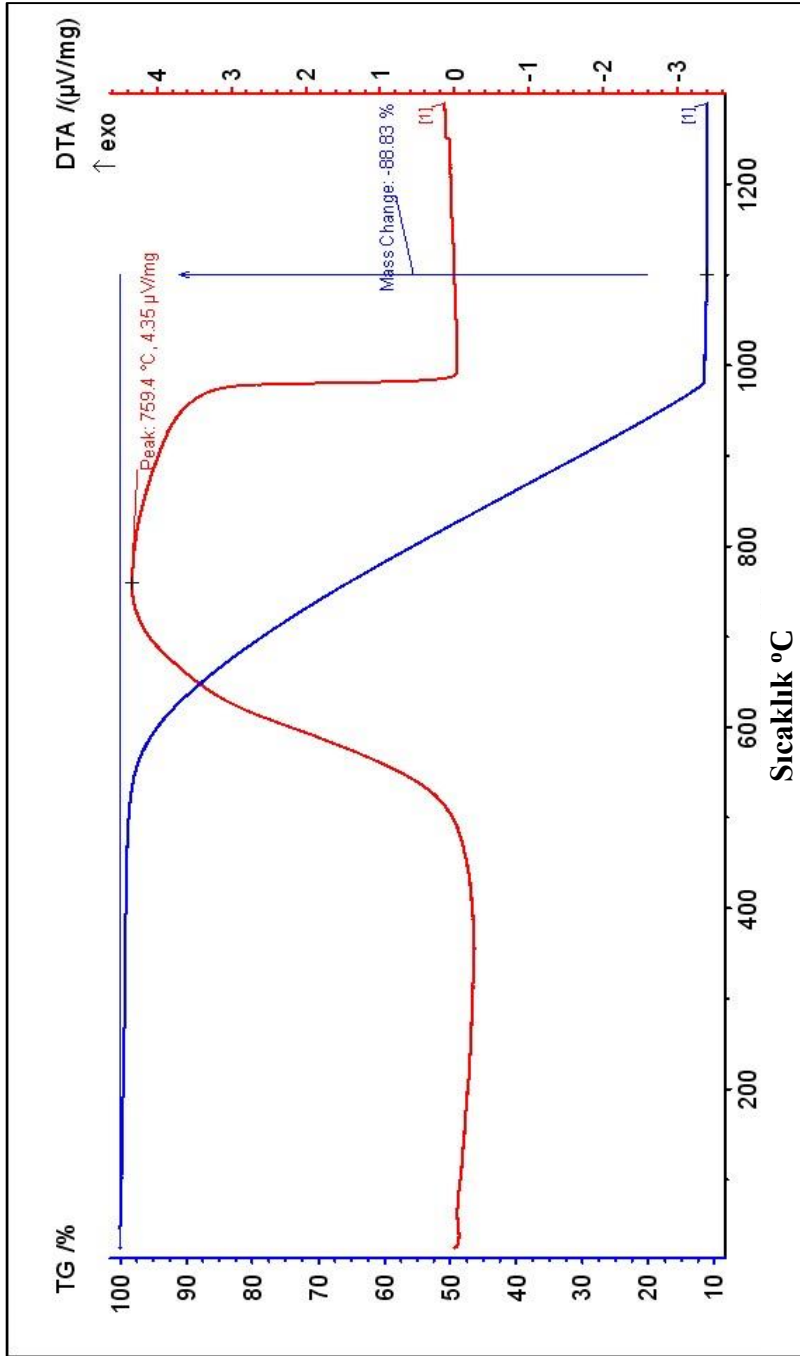
Şekil 4.24. Saf Baryum sülfatın TG-DSC eğrisi [16]

Ayrıca deneysel çalışmalarda kullanılan % 97,5-100,5 saflıkta baryum sülfatın TG-DT analizi yapılmış olup Şekil 4.25’de gösterilmektedir. BaSO_4 ’ın içinde bulunan BaCO_3 gibi safsızlıklardan dolayı 1100 °C’ye kadar ölçülen kütle kaybına göre % 4,59 kütle kaybetmiştir. Literatürde 1168,5 °C sıcaklıkta görülen β fazından γ fazına geçiş sıcaklığı 1153,5 °C’de görülmüştür. Dolayısıyla yapılan TG/DT analizlerinde 1153-1168 °C civarında görülen endotermik pikler ortamda BaSO_4 ’ün varlığını göstermektedir.





Şekil 4.25. Deneysel çalışmalarda kullanılan Merck marka, %97,5-100,5 saflıktaki BaSO₄'ın TG-DTA termogramı (kuru hava- 10°C/dakika ısıtma hızı)



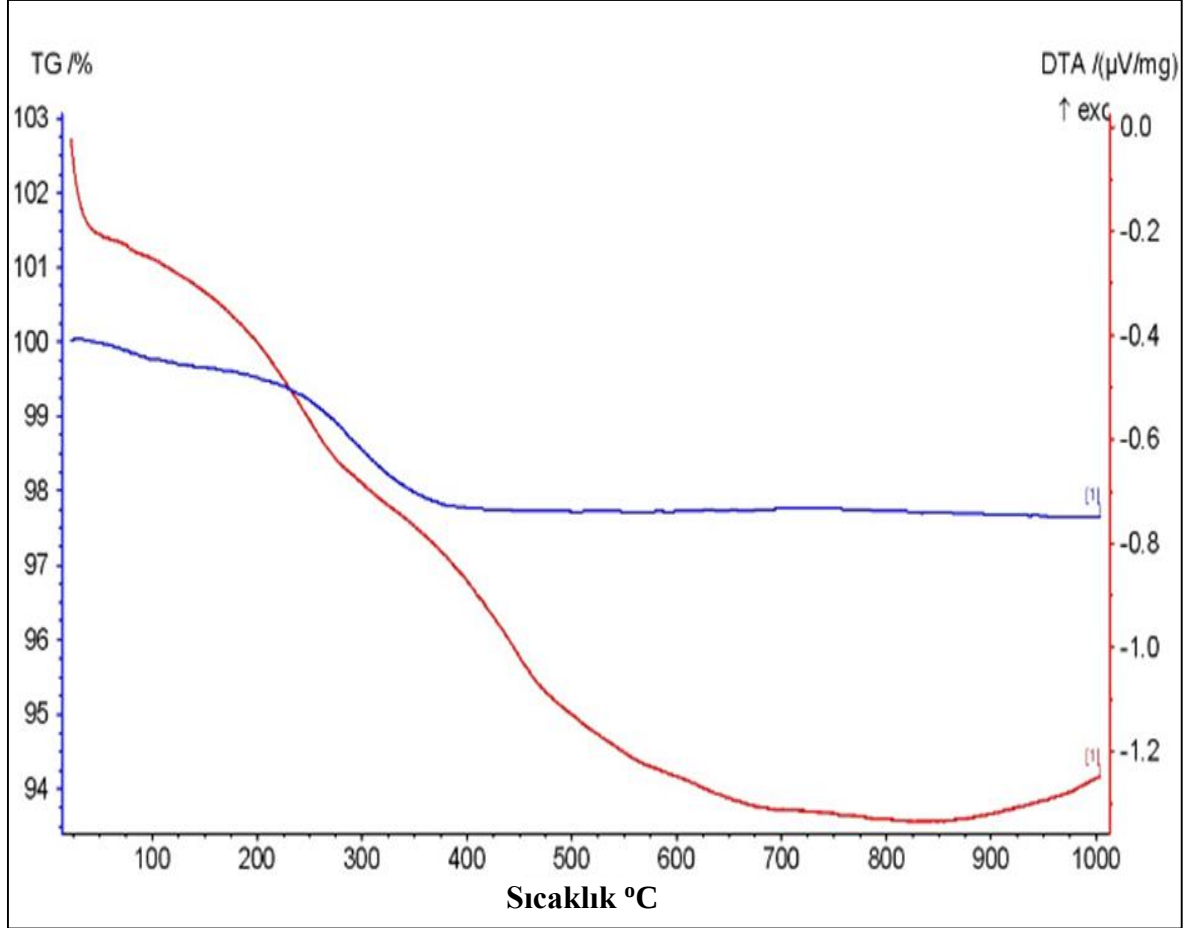
Şekil 4.26. Deneysel çalışmalarda kullanılan Kardemir kok kömürünün TG-DTA termogramı (kuru hava- 10°C/dakika ısıtma hızı)

Kok kömürünün TG-DT analizi

Şekil 4.26’da deneysel çalışmalarda kullanılan kok kömürünün TG-DTA grafiği verilmiştir. % 88,83 kütle kaybı gerçekleşmiş ve 510 °C’den başlayarak 990 °C’ye kadar 759 °C civarında maksimum yaparak çok geniş bir pik ile CO ve CO₂ gazlarının çıkışı görülmüştür.

Bor oksitin TG-DT analizi

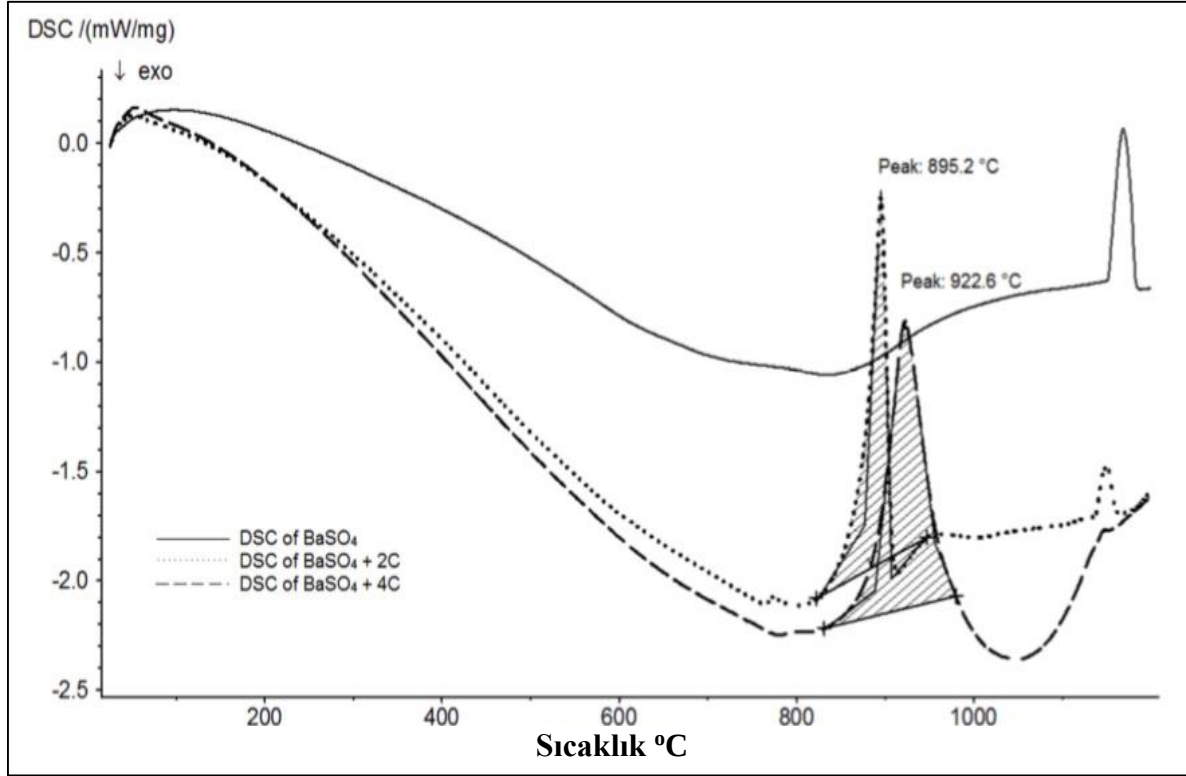
Deneysel çalışmalarda kullanılan bor oksitin de TG/DT analizi Şekil 4. 27’de gösterilmektedir. % 2’lik kütle kaybı gerçekleşmiştir.



Şekil 4.27. Bor oksitin TG/DTA termogramı

4.2.2. Baryum sülfat – karbon karışımlarının TG-DT analizleri

Öncelikle literatürde baryum sülfatın ve baryum sülfat-aktif karbon karışımlarının DSC analizleri incelenmiştir [16]. Şekil 4.28 ile gösterilen, analizler incelendiğinde baryum sülfat : karbon oranı 1 : 2 ve 1 : 4 oranlarında kullanılmıştır. Baryum sülfat : karbon oranı; 1 : 2 kullanıldığında 895 °C’de, 1 : 4 kullanıldığında 922 °C’de yani yaklaşık olarak 900 °C civarında CO ve CO₂ gaz çıkışları gerçekleşerek baryum sülfat bozunmaktadır.

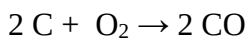


Şekil 4.28. Saf BaSO₄'ün ve Baryum sülfat : karbon oranı 1 : 2 olan ve 1 : 4 olan numunelerin TG- DSC termogramı [16]

TG-DT analizleri kapsamında baryum sülfat : karbon, 1 : 8; 1 : 10; 1 : 20 oranlarında, bilyeli öğütücüde, bor oksit ilave edilmeden karıştırıldıktan sonra, baryum sülfatın kok kömürü ile indirgenmesi ve bu reaksiyonlar esnasında gerçekleşen kütle kayıpları incelenmiştir.

Mol oranı 1 : 8; 1 : 10 ve 1 : 20 olan baryum sülfat : karbon karışımlarının TG-DT analizleri

Şekil 4.29'da baryum sülfat : karbon karışım oranının 1 : 8 olduğu TG/DTA termogramı verilmiştir. Kütle kaybı 510 °C civarında başlamış, 617 °C civarında ilk ekzotermik piki vermiş ve 722 °C civarında ikinci ekzotermik piki vererek 800 °C civarında reaksiyonlar tamamlanarak kütle kaybı da sabitlenmiştir. TG analizinde % 28,13 kütle kaybı gerçekleştiği görülmüştür. Söz konusu ekzotermik reaksiyonlar Eş. 4.2, Eş. 4.3, Eş. 4.4 ve Eş. 4.5 ile gösterilmektedir.



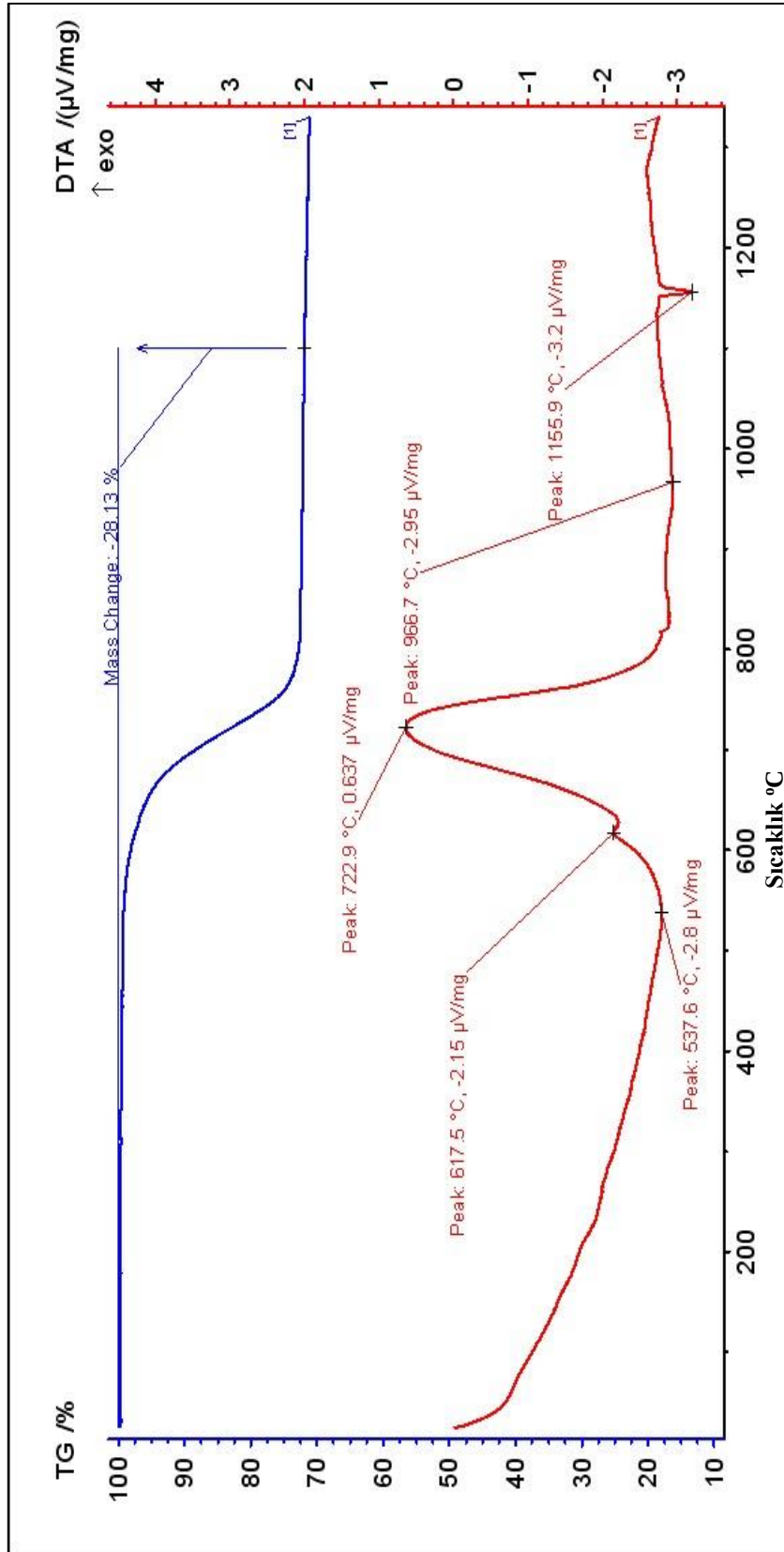
(4.2)



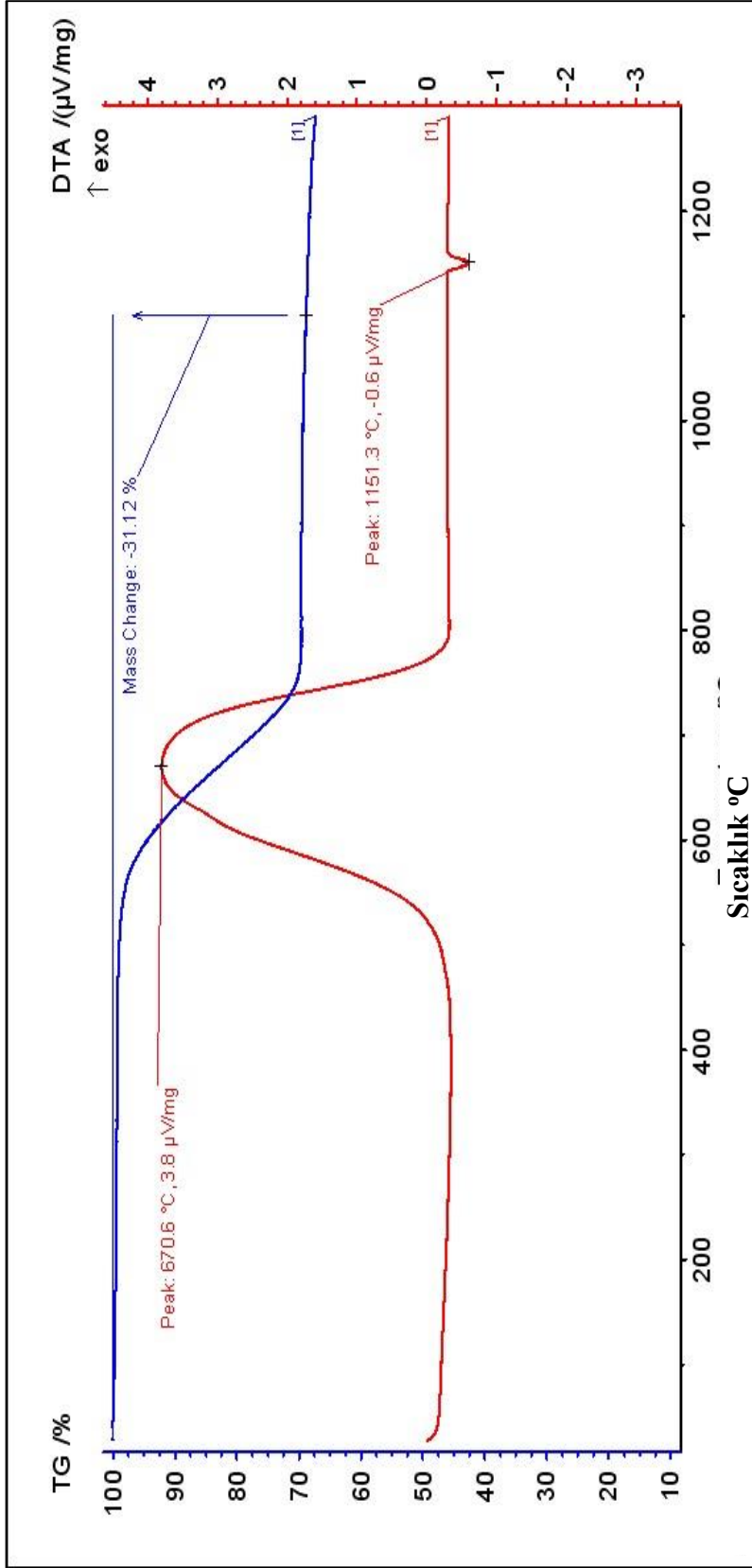
Ayrıca 1155 °C civarında endotermik faz değişim piki görülmektedir. Bu pik deneysel çalışmada kullanılan BaSO₄'ün β fazından γ fazına geçişini gösteren faz değişim pikidir (Bkz Şekil 4.25). 1155 °C civarında görülen endotermik faz değişim piki, karışımın içinde hala indirgenmemiş BaSO₄ olduğunu göstermektedir.

Bu sebeple karbon miktarını artırarak tüm BaSO₄'ün indirgenmesini sağlamak üzere baryum sülfat : karbon, 1 : 10 oranında karıştırılmış ve TG/DT analizi yapılmıştır (Şekil 4.30). 510 °C civarı kütle kaybı başlamış, 670 °C'de ekzotermik pik vermiş ve 800 °C'de reaksiyonların tamamlanması ile kütle kaybı da sabitlenmiştir. TG analizinde % 31,12 kütle kaybı gerçekleştiği görülmüştür. Baryum sülfat mol oranının 8 kullanıldığı bir önceki reaksiyonda 617 °C civarında görülen pik burada net olarak görülmemiştir. Bunun sebebi karbon miktarının artması ile Eş. 4.4 ile verilen Boudouard reaksiyonuna göre CO gazı çıkışının artması ve dolayısıyla Eş. 4.5 ile verilen baryum sülfatın indirgenme reaksiyonuyla CO₂ gazı çıkışının artmasıdır. Böylece pik genişleyerek ilk piki de içine almıştır. Ayrıca baryum sülfatın faz değişim piki bu kez 1151 °C civarında görülmüş olup baryum sülfatın hala tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.

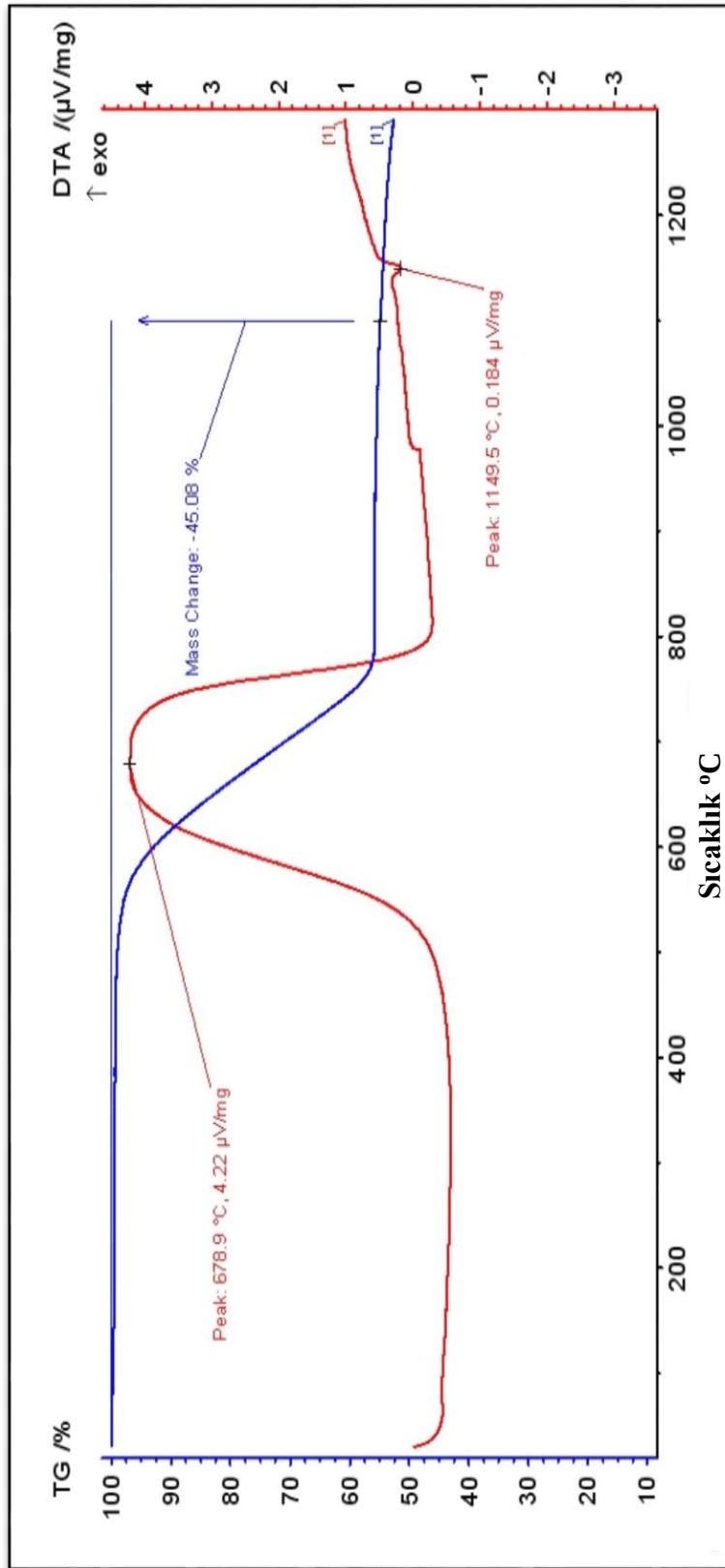
Bu kez C miktarı aşırı kullanılarak BaSO₄'ün tamamının bozunmasını sağlamak üzere baryum sülfat : karbon, 1 : 20 oranında karıştırılmış ve TG – DT analizi yapılmıştır (Şekil 4.31). 510 °C civarı kütle kaybı başlamış, 678 °C'de ekzotermik pik vermiş ve 800 °C'de reaksiyonların tamamlanması ile kütle kaybı da sabitlenmiştir. TG analizinde % 45,08 kütle kaybı gerçekleştiği görülmüştür, karbon miktarı arttıkça kütle kaybı artmış geniş bir pik oluşmuştur. Baryum sülfata ait faz değişim pikinin alanı oldukça küçülmüş ancak 1149 °C'de hala varlığını sürdürdüğü görülmüştür. Bu aşamadan sonra karbon varlığını daha fazla artırmak anlamlı bulunmadığından karışımlara bor oksit ilave edilerek baryum borat oluşumu esnasındaki kütle kayıpları ve reaksiyonları incelemek üzere TG – DT analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.29. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 8 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı)



Şekil 4.30. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 10 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı)



Şekil 4.31. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 20 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı)

4.2.3. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımlarının TG-DT analizleri

Mol oranı (1 : 8 : 1); (1 : 8 : 0,8); (1 : 10 : 0,8); (1 : 20 : 0,8) olan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımlarının TG-DT analizleri yapılmıştır.

Mol oranı 1 : 8 : 1 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımının TG-DT analizleri

Öncelikle azot ortamındaki ve kuru hava ortamındaki reaksiyonları karşılaştırmak amacı ile her iki atmosferde de, daha önceden 1:8:1 mol oranlarında öğütülerek hazırlanmış baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımlarının TG-DT analizi yapılmıştır. 10 °C /dakika ısıtma hızında, Şekil 4.32’de azot ortamında, Şekil 4.33’de kuru hava ortamında TG-DT analizleri verilmiştir.

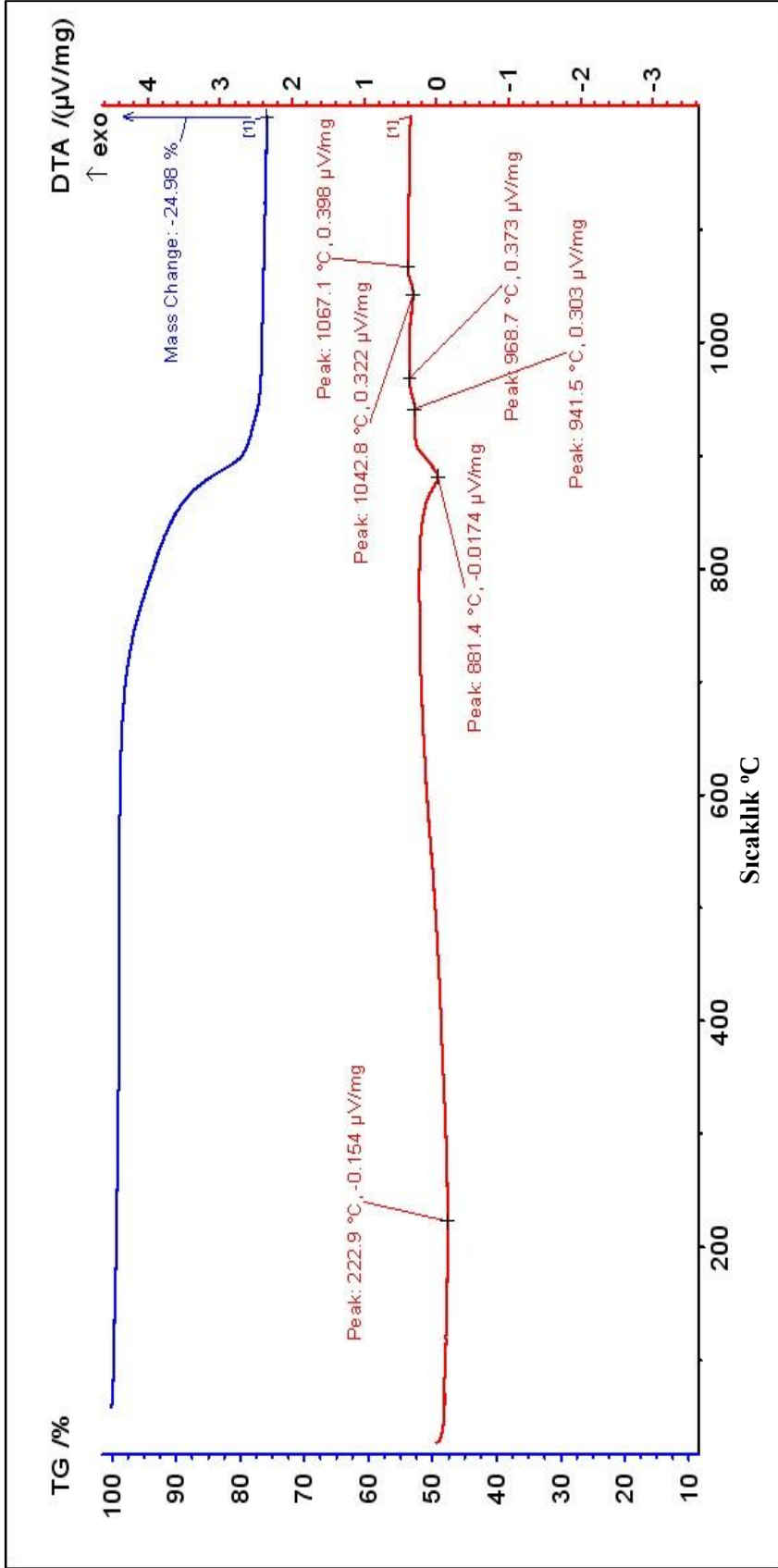
Şekil 4.32’de gösterilen azot ortamındaki termal analizde karışımın 600 °C’ye kadar % 2 kadar nem kaybettiği 600 °C’den sonra 950 °C’ye kadar gaz çıkışı ile ağırlığının büyük bir kısmını kaybettiği ve toplamda % 24,98 kütle kaybı olduğu görülmektedir.

Aynı numunenin kuru hava ortamında gerçekleştirilen ve Şekil 4.33’de gösterilen termal analizinde, çok daha farklı reaksiyonların gerçekleştiği ve % 44,66 kütle kaybı olduğu görülmektedir.

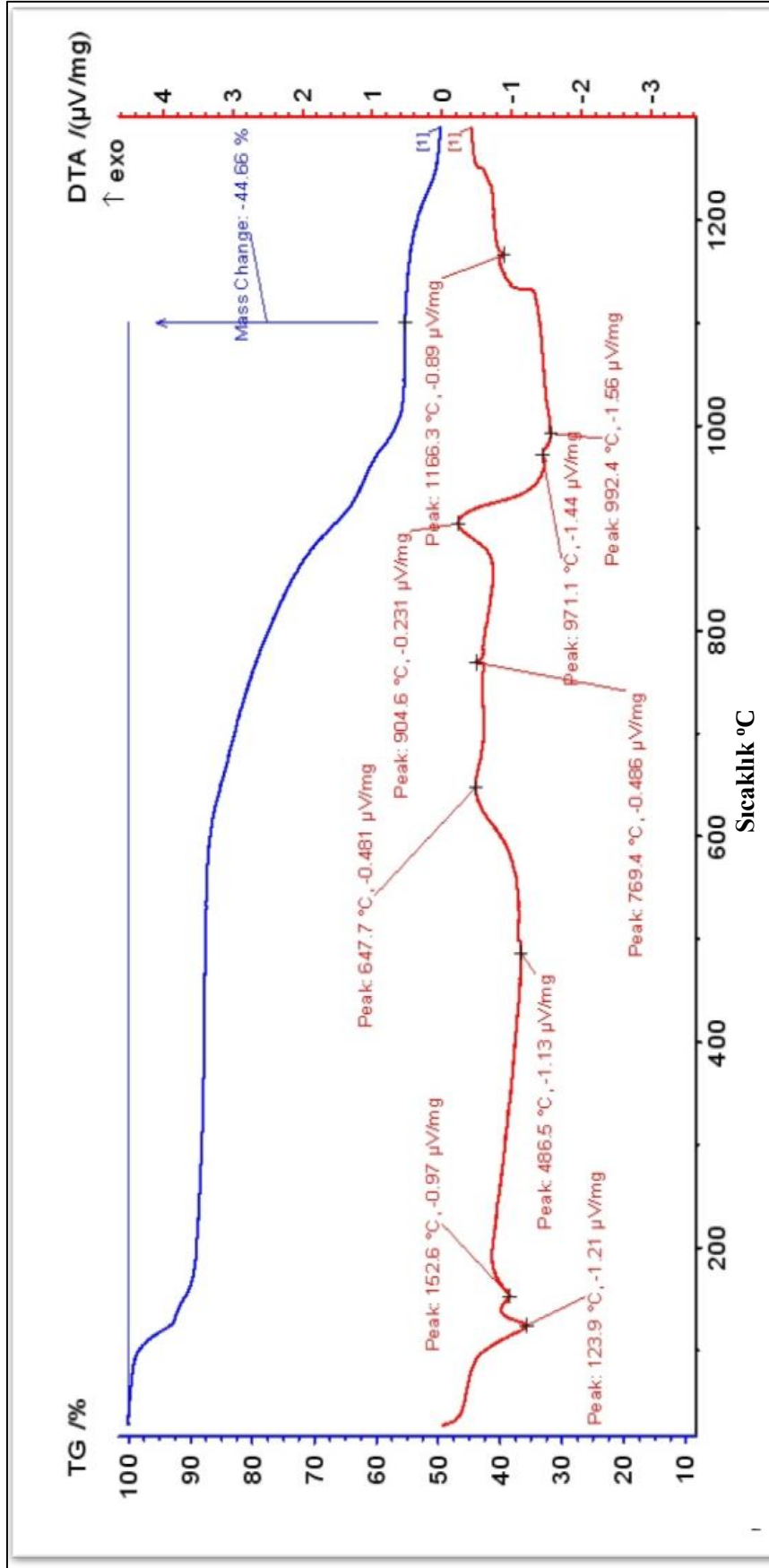
Şekil 4.34’te ise; Şekil 4.32’de bulunan azot ortamındaki ve Şekil 4.33’de bulunan kuru hava ortamındaki aynı ısıtma hızındaki (10 °C/dakika) termal analizlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Kuru hava ortamında 3 tane ekzotermik pik ile reaksiyonlara ait gaz çıkışları görülürken azot ortamında kütle kaybına bağlı olarak bir tane endotermik pik görülmüştür. Gerçekleşen reaksiyonlar katı-gaz reaksiyonlarıdır. Bu sebeple gaz ortamın içeriği çok önemlidir. Yani azot ve kuru hava ortamında gerçekleşen reaksiyonlar ve sıralamaları birbirinden farklı gerçekleşmektedir. Azot ortamında yanma reaksiyonları gerçekleşmediği için başlangıçtaki çok az miktar oksijenin varlığı ile Eş. 4.2’ye göre oluşan CO, Eş. 4.5’e göre BaSO₄’ı, BaS’e indirgemıştır. Bu indirgeme reaksiyonu ile oluşan CO₂, Eş. 4.5’e göre C’u indirgeyerek CO üretilmiştir. Böylece BaSO₄’ı indirgeyecek CO de üretilmiştir. Eş. 4.5’e göre BaSO₄’ın indirgenmesi için ortamdaki CO miktarının varlığı çok önemlidir. Bu sebeple atmosfer koşullarında gerçekleşen reaksiyonları incelemek amacı ile TG - DT analizleri kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.32’de, N₂ ortamında 10 °C/dakika ısıtma hızında, baryum sülfat faz değişim piki 1043 °C civarında görülürken

Şekil 4.33'te, kuru hava ortamında, 1166 °C civarında görülmüştür. Ayrıca kuru hava ortamında yapılan analizde 971 °C civarında ekzotermik bir pik görülmüştür. Bu pik, aynı numunenin XRD analizlerinde görülen oxobaryum siklo diboratın oluşum pikidir (Bkz Şekil 4.17).

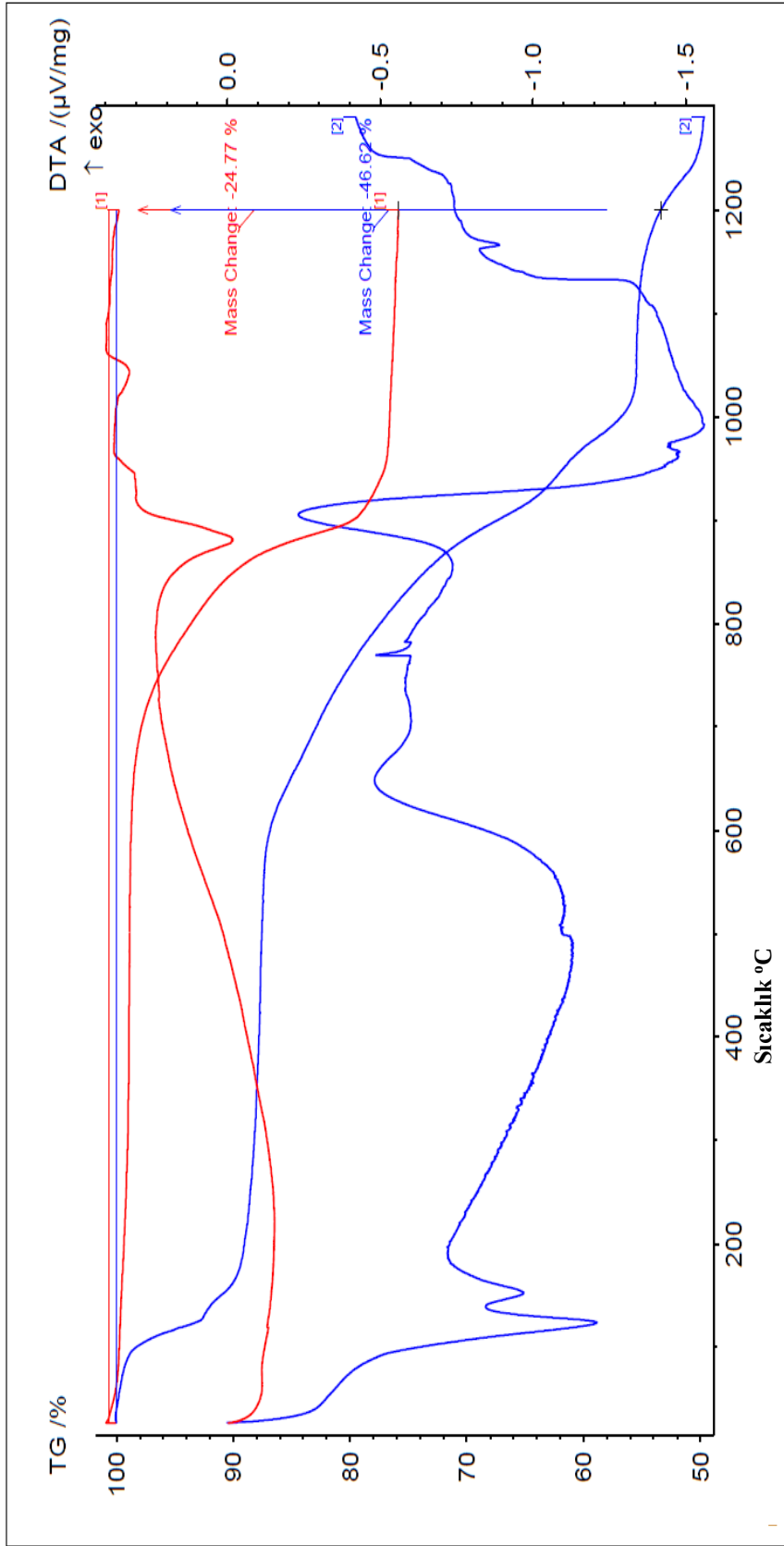




Şekil 4.32. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, N₂ gazı ortamında, 10°C/dakika ısıtma hızı)



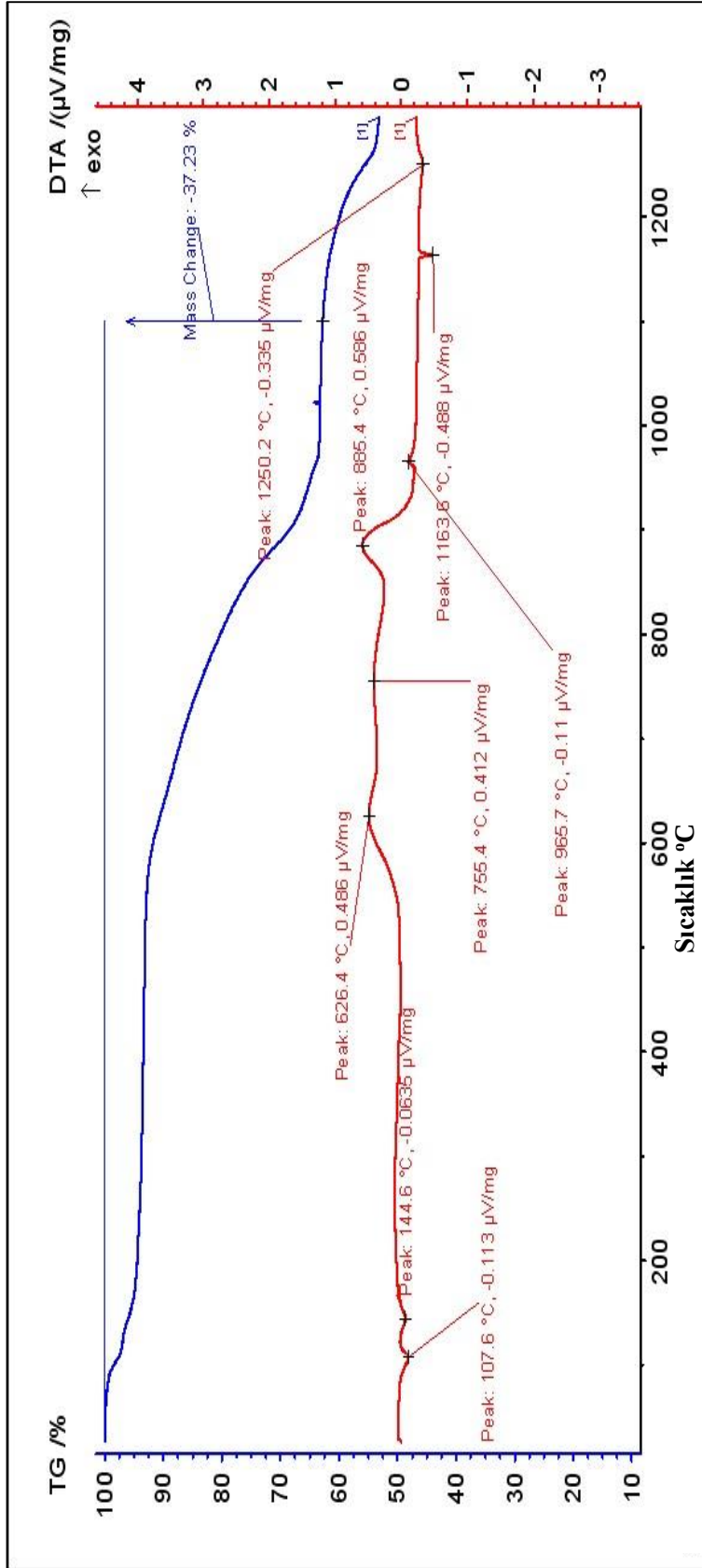
Şekil 4.33. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı)



Şekil 4.34. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava (mavi) - N₂ gazı ortamı (kırmızı) karşılaştırma, 10 °C/dakika ısıtma hızı)

Şekil 4.35'te verilen termogramda, mol oranı 1:8:1 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı, kuru hava ortamında, ısıtma hızı 5 °C/dakika olarak değiştirildiğinde kütle kaybının % 37,23 olduğu görülmüştür. CO ve CO₂ gaz çıkışlarına ait birinci pik 626 °C'de, ikinci pik 755 °C'de en yüksek değeri vermiştir. Baryum sülfatın bozunması ve baryum boratın oluşum piki 885 °C sıcaklıkta en yüksek piki vermiştir. Oxobaryum siklo diborata ait oluşum piki 965 °C civarındadır. Ortamda bozunmadan kalmış olan baryum sülfatın faz değişim piki de 1163 °C civarındadır. Düşük ısıtma hızı (5 °C/dakika) ile sadece bir numune ile çalışılmış olup ısıtma hızının karışım numunesinin piklerinde bir değişikliğe sebep olmadığı görüldüğünden diğer numunelerde de düşük ısıtma hızı ile TG-DT analizi yapılmasına ihtiyaç duyulmamıştır.





Şekil 4.35. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 5 °C/dakika ısıtma hızı)

Mol oranı 1 : 8 : 0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımının TG-DT analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan karışıma bor oksit ilavesinin etkisini görmek için bor oksitin mol oranı 1'den 0,8'e düşürülmüştür. Mol oranı 1:8:0,8 olan 12,504 mg, baryum sülfat : karbon : bor oksit (B₂O₃) karışımının yaklaşık 1295 °C'ye kadar, kuru hava ortamında, 10 °C/dakika ısıtma hızında, Şekil 4.36'da verilen TG-DT analizi incelendiğinde:

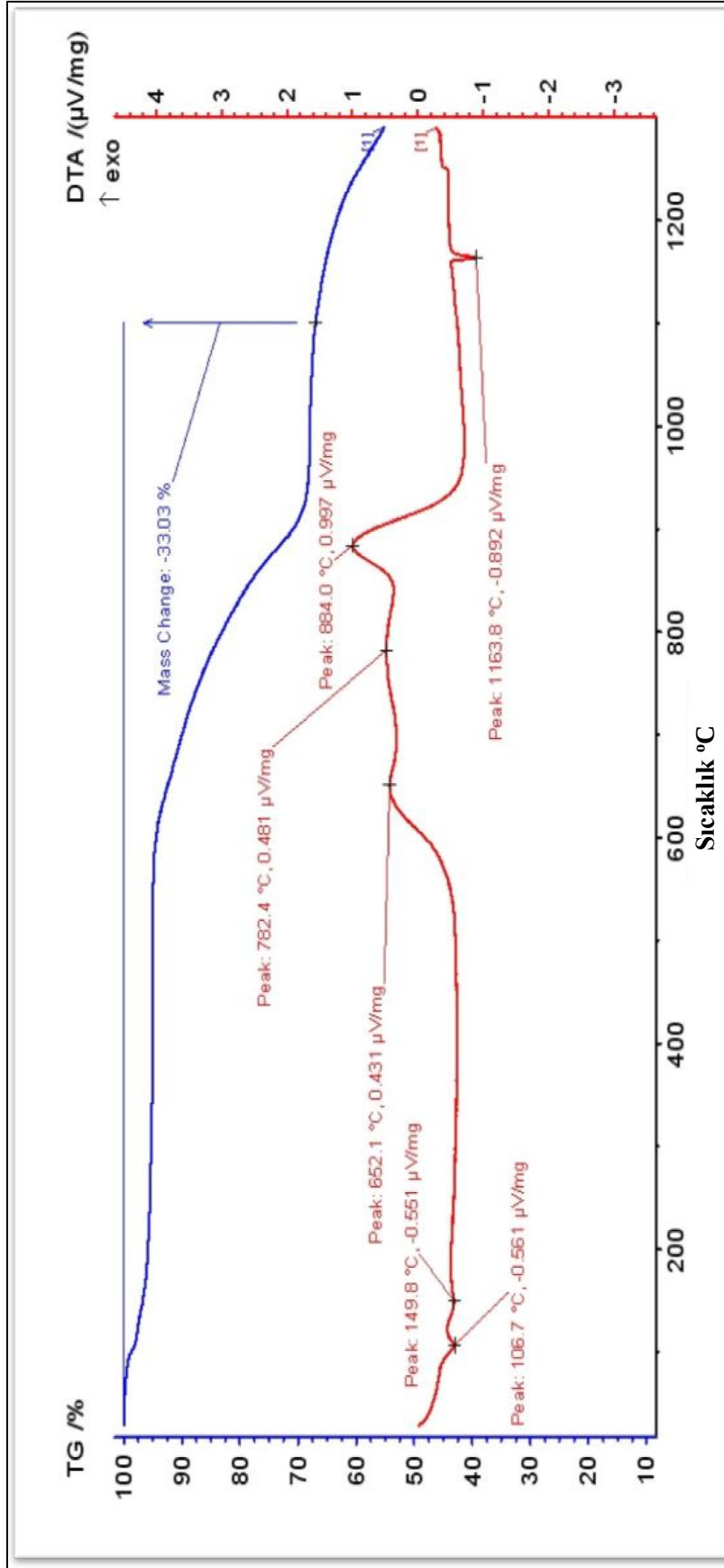
- 200 °C'ye kadar önce % 2,34 ardından % 1,65 olmak üzere iki basamakta toplam % 3,99 (0,38 mg) nem kaybı olduğu görülmektedir. Bunlara paralel olarak da DTA analizinde nem kayıpları 106 °C ve 149 °C'de endotermik pikler ile görülmektedir.
- 200 - 670 °C arasında % 5,47 (0,684 mg) kütle kaybetmiş bu esnada DTA analizinde 652 °C'de verilen ekzotermik pik ile ilk gaz çıkışının (CO₂) gerçekleştiği görülmüştür (Bkz. Eş. 4.3).
- 670 °C'de ikinci bozunma reaksiyonu (Bkz. Eş. 4.4) başlamış ve 840 °C'ye kadar % 11,06 (1,38 mg) kütle kaybetmiştir. Bu esnada DTA analizinde 670 °C'de bozunma ile kütle kaybetmeye başlarken endotermik pik vermiş, 782 °C'de gaz çıkışı (CO) ile ekzotermik reaksiyon vermiştir. Ayrıca platin kroze ile fırında 800 °C'ye kadar çalışılan numunelerin XRD analizlerinde (Bkz. Şekil 4.14) baryum sülfat bozunması görülmemektedir. Bu da 840 °C'ye kadar karbon reaksiyonlarının (Bkz. Eş. 4.3, Eş. 4.4) daha yoğun bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.
- 840 °C'de baryum sülfatın indirgenerek baryum sülfüre dönüşmesi (Bkz. Eş. 4.5) reaksiyonu başlar. Baryum sülfürün oluşması ile ortamda ergimiş halde bulunan bor oksit ile baryum borat Eş. 4.6'ya göre oluşmaktadır.



- Aynı numunenin 900 °C'de 11 dakika ve 20 dakika bekletilmesinden sonra çekilen XRD analizlerinde (Bkz. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13) baryum sülfat bozunarak baryum sülfüre dönüşmüş, baryum sülfür de bor oksit ile reaksiyona girerek baryum borata dönüşmüştür. DT analizi ile başlama bitiş sıcaklıkları belirlenen reaksiyonlar, XRD analizleri ile de uyumlu çıkmıştır.
- TG analizinde 970 °C'den itibaren 1050 °C'ye kadar kararlı bir yapı olduğu, bu sıcaklık aralığında kütle kaybı gerçekleşmediği görülmüştür. 1050 °C'den sonra

yaklaşık % 12,8 kütle kaybettiği görülmüştür. DTA analizinde 1163 °C’de görülen endotermik pik ile baryum sülfatın faz değişimi de görülmektedir (Bkz. Eş. 4.1). 1163 °C’deki pikin varlığı baryum sülfatın tamamının indirgenemediğini göstermektedir. Ancak aynı baryum sülfat-karbon karışımında bor oksit kullanılmadığı durumda yapılan TG-DT analizinde söz konusu faz değişim pikinin alanı daha büyüktür (Bkz. Şekil 4.29).





Şekil 4.36. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı)

Şekil 4.36'da verilen terilen termal analiz için mol oranı sırasıyla 1:8:0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit homojen olarak karıştırıldıktan sonra bu karışımdan 12,504 mg kullanılmıştır. Termal analiz için kullanılan başlangıç karışım miktarı dikkate alınarak her bir basamakta oluşan reaksiyonlara göre kütle kayıpları, XRD sonuçları ile birlikte irdelenmek üzere öncelikle karışımın içinde her bir hammaddeden ne kadar bulunduğunu hesaplamak için Eş. 4.7 kullanılmıştır.

Karışım homojen kabul edilirse;

$$m = m_{\text{BaSO}_4} + m_{\text{C}} + m_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{MA_{\text{BaSO}_4} n_{\text{BaSO}_4}}{y} + \frac{MA_{\text{C}} n_{\text{C}}}{y} + \frac{MA_{\text{B}_2\text{O}_3} n_{\text{B}_2\text{O}_3}}{y}, \quad (4.7)$$

$m = \text{kütle}, \quad y = \text{kütle oranı}$

$$12,504 \text{ mg} = \frac{(233,4) (1 \text{ mol})}{y} + \frac{(12,011) (8 \text{ mol})}{y} + \frac{(69,59) (0,8 \text{ mol})}{y}$$

$$y = 30,803$$

$$m_{\text{BaSO}_4} = 7,58 \text{ mg } \% 97,5 \text{ saflıkta kullanılan BaSO}_4 \text{ miktarı}$$

Reaksiyonda kullanılan gerçek BaSO₄ miktarı = (7,58)(0,975) = 7,388 mg $m_{\text{C}} = 3,12 \text{ mg}$
kullanılan kok kömürünün % 88,2'si sabit karbon olduğundan bu değer de saflığı hesaplanarak gerçek karbon kütlesi = (3,12)(0,882) = 2,751 mg

$$m_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,807 \text{ mg}$$

Şekil 4.36'da, 652 °C civarında görülen 1 . ve 782 °C civarında görülen 2. ekzotermik pikler için Eş. 4.2, Eş. 4.3 ve Eş. 4.4 ile verilen reaksiyonlar önerilmiş olup 1. pikte % 5,47 (0,684 mg) kütle kaybı, 2. Pikte % 11,06 (1,38 mg) kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu durumda 2,067 mg karbonun reaksiyona girerek CO ve CO₂'ye dönüştüğü kabul edilerek, Eş. 4.7 ile verilen toplam reaksiyon için girenler ve çıkanlar stokiyometrik olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.



Çizelge 4.3'te gösterilen stokiyometrik hesaplamaya göre ortamda 2,751 mg (0,229 mol) karbon bulunmaktadır. Toplam kütle kaybı 2,067 mg olduğu için, 2,067 mg karbonun reaksiyona girmiştir. 0,684 mg (0,057 mol) karbon reaksiyona girmeden kalmış ve 4,819 mg (0,172 mol) CO oluşmuştur. 840 °C'ye kadar karbon reaksiyonları (Bkz. Eş. 4.2, Eş. 4.3, Eş. 4.4) daha yoğun bir şekilde gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.3. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı, 1. ve 2. ekzotermik TGA piki toplam reaksiyon stokiyometrisi (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı)

		GİRENLER		→	ÜRÜNLER	
		6C + 3O ₂			6CO	
GİRENLER	Mol	0,229	0,086			
	mg	2,751	2,752			
REAKSİYON	Mol	-0,172	-0,086		0,172	
	mg	-2,067	-2,752		4,819	
ÇIKANLAR	Mol	0,057	0,000		0,172	
	mg	0,684	0,000		4,819	

TG /%

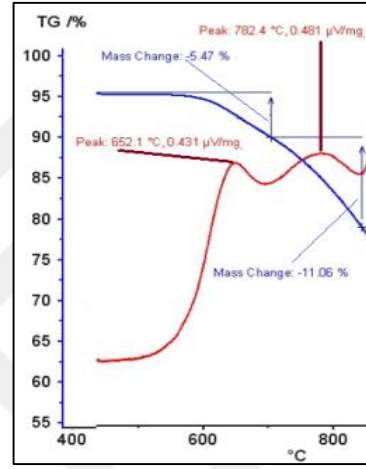
Peak: 782.4 °C, 0.481 µV/mg

Mass Change: -5.47 %

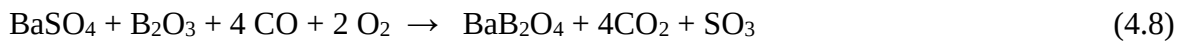
Peak: 652.1 °C, 0.431 µV/mg

Mass Change: -11.06 %

°C



Oluşan CO gazı, Eş. 4.5'e göre 840 °C'den sonra BaSO₄'ü BaS'e indirgemek üzere reaksiyona girmeye başlamıştır. Yapılan XRD analizleri de, BaSO₄'ün 800 °C'de bozunmadığını göstermektedir (Bkz. Şekil 4.14). Bu sebeple BaSO₄'ün indirgenme reaksiyonu, TG analizinde 840 °C'den sonra oluşan pik esnasında gerçekleşmiştir. Ortamda CO gazı olduğu gibi BaSO₄'ü indirgemek üzere ortamdan çekilmektedir. 3. ekzotermik pik süresince Eş. 4.5'e ve Eş. 4.6'ya göre iki reaksiyon gerçekleşmektedir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar Eş. 4.8'de toplam reaksiyonu olarak gösterilmektedir. Eş. 4.8'de verilen toplam reaksiyon esnasında başlangıç karışımının % 11,72'si (1,465 mg) kadar kütle kaybı gerçekleşmiştir. Eş. 4.8'de verilen toplam reaksiyon için, girenler ve çıkanlar stokiyometrik olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.



840 °C'de oluşumu başlayan BaS, olduğu gibi ortamda ergimiş halde bulunan B₂O₃ ile reaksiyona girmekte ve BaB₂O₄ oluşmuştur. Bu sebeple iki reaksiyon da aynı pikin içinde görülmüştür.

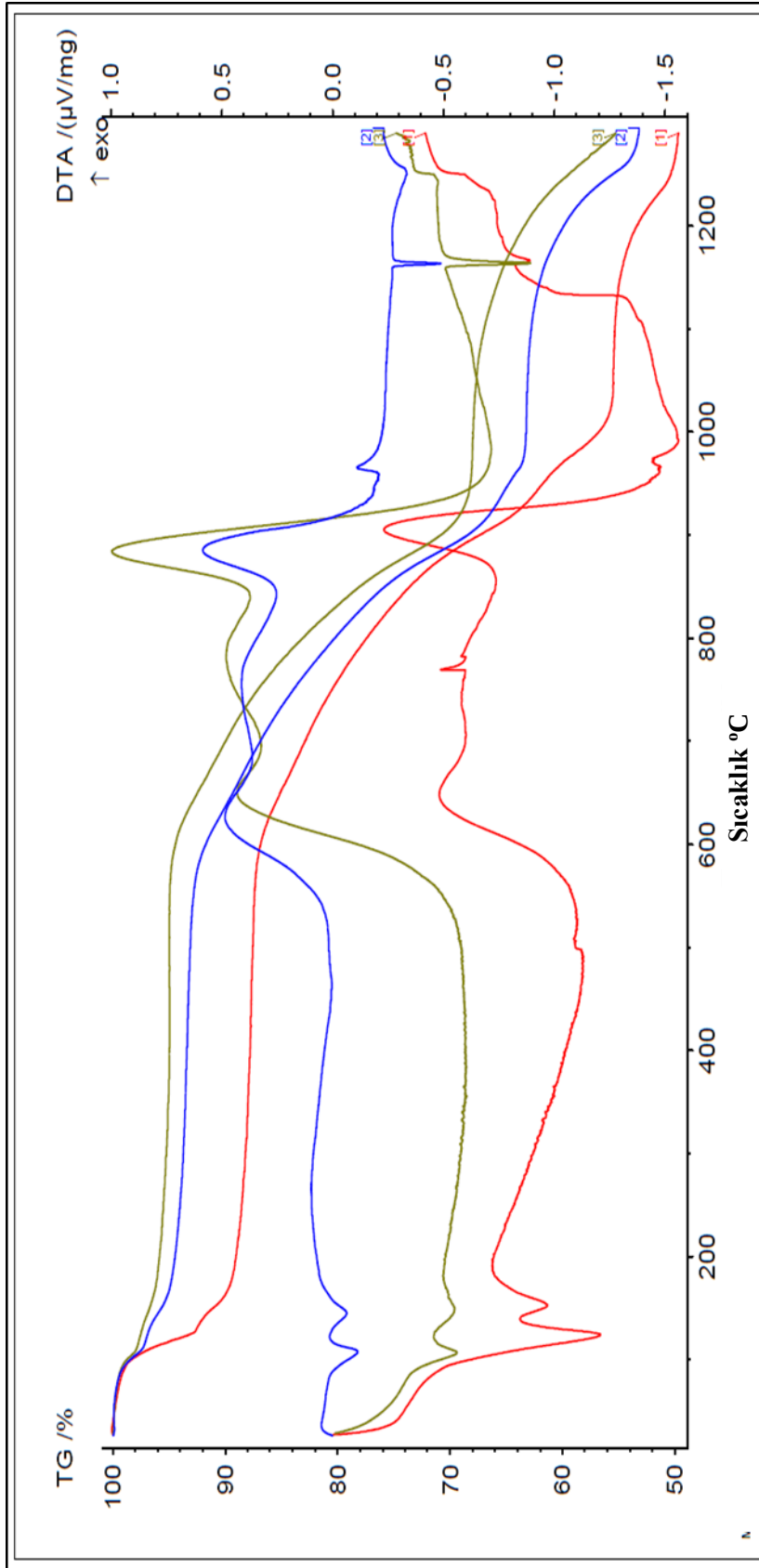
Çizelge 4.4'te verilen stokiyometrik hesaplamada BaS'e bağlı S, SO₃ gazı halinde uzaklaşarak kütle kaybına sebep olmaktadır. Diğer yandan aynı reaksiyonda 1,4 mg (0,006 mol) BaB₂O₄ oluşmuştur.

Ortamda 5,922 mg (0,025 mol) BaSO₄, 1,370 mg (0,02 mol) B₂O₃ reaksiyona girmeden kalmıştır. Girenlerin bu kadar çok ortamda kalmasının başlıca nedeni TG analizinde kuru hava kullanılmasıdır. Kullanılan kuru hava, BaSO₄ ile reaksiyona girmesi gereken CO gazını kısmen de olsa süpürerek ortamdan uzaklaştırmıştır. Deneysel üretim çalışmalarında azot gazı kullanılmamış ancak ortama fazladan hava da gönderilmemiştir. Böylece CO gazı seyrelmeden ortamda kalmış ve indirgeme reaksiyonlarını kolaylıkla gerçekleştirmiştir.

Çizelge 4.4. Baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımı, 3. ekzotermik TGA piki toplam reaksiyon stokiyometrisi (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı)

		GİRENLER				→	ÜRÜNLER		
		BaSO ₄ +	B ₂ O ₃ +	4CO	+ 2O ₂		BaB ₂ O ₄ +	4 CO ₂	+ SO ₃
GİRENLER	Mol	0,032	0,026	0,172	0,013				
	mg	7,388	1,807	4,819	0,402				
REAKSİYON	Mol	-0,006	-0,006	-0,025	-0,013		0,006	0,025	0,006
	mg	-1,465	0,437	-0,703	-0,402		1,400	1,105	0,502
ÇIKANLAR	Mol	0,025	0,020	0,147	0,000		0,006	0,025	0,006
	mg	5,922	1,370	4,115	0,000		1,400	1,105	0,502

1:8:1 mol oranında karıştırılan numunenin kuru havada 5 °C/dakika ve 10 °C/dakika ısıtma hızlarındaki TG-DTA analizleri ve 1:8:0,8 mol oranında karıştırılan numunenin 10 °C/dakika ısıtma hızlarında ki TG-DTA analizleri Şekil 4.37'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Şekil 4.37'de verilen DTA analizleri incelendiğinde faz değişikliklerinin ve reaksiyonların yakın sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Mol oranı 1:8:1 grubu (mavi ve kırmızı) ile mol oranı 1:8:0,8 olan analiz (yeşil) karşılaştırıldığında 965 °C ve 971 °C'de bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu pik, aynı numunenin XRD analizlerinde görülen oxobaryum siklo diboratın oluşum pikidir (Bkz Şekil 4.17). Bor oksit mol oranı 1'den 0,8'e düşürüldüğünde oxobaryum siklo diboratın oluşum piki TG-DT grafiğinde görülmemektedir. Aynı zamanda oxobaryum siklo diborat piki bor oksit oranının 0,8 olduğu karışımların XRD analizlerinde de görülmemektedir (Bkz. Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.19, Şekil 4.20).

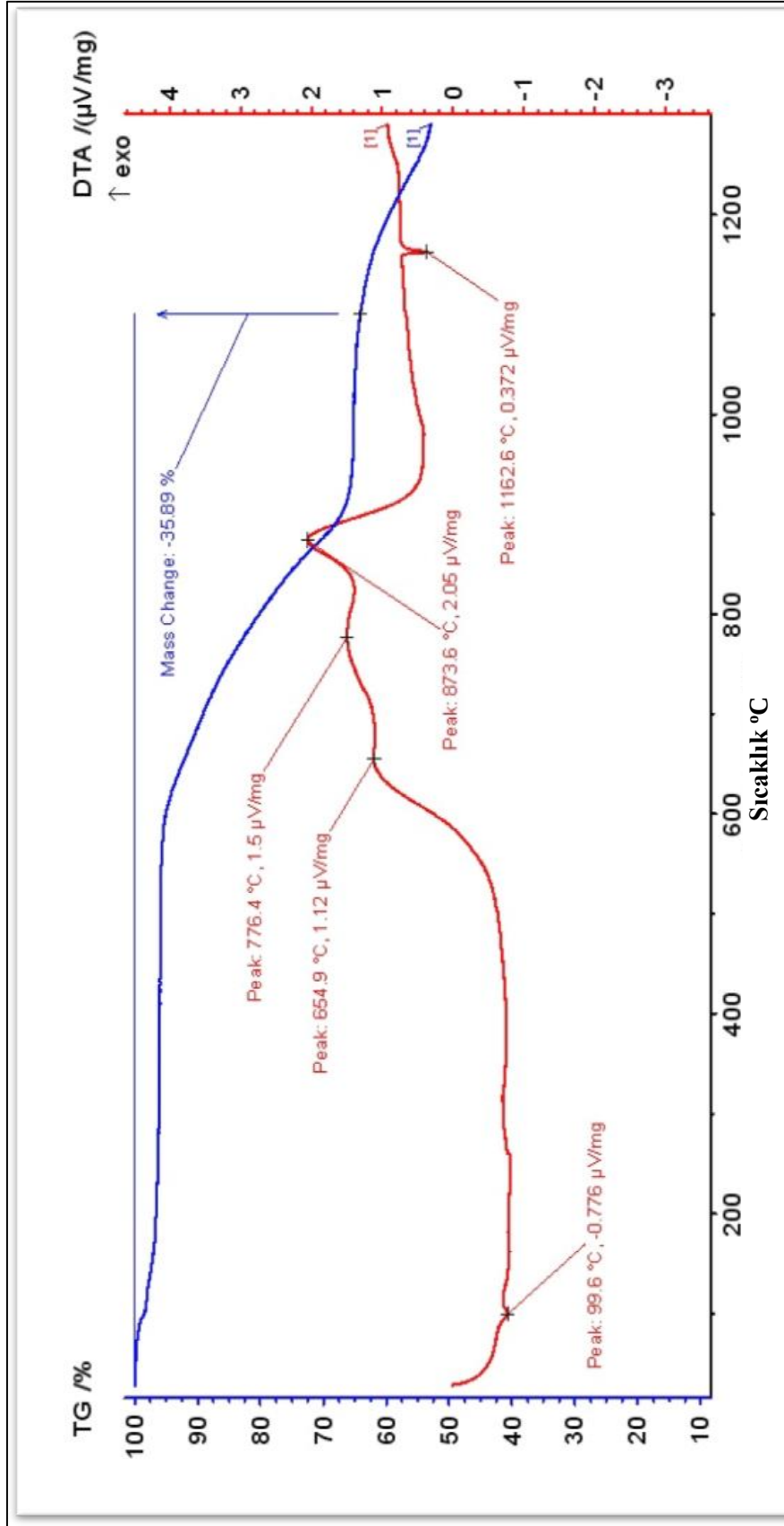


Şekil 4.37. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı - yeşil) 1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 5 °C/dakika ısıtma hızı - mavi 1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı - kırmızı)

Mol oranı 1 : 10 : 0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımının TG-DT analizi

Aynı karışımlara kok kömürünün ilavesinin etkisini görmek için; $\text{BaSO}_4 : \text{C} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 10 : 0,8$ karışımlarının TG-DT analizleri incelenmiş olup Şekil 4.38’de gösterilmektedir. Yaklaşık % 36 kütle kaybı gerçekleşmiştir. CO ve CO₂ gaz çıkışlarına ait birinci pik 655 °C’de, ikinci pik 776 °C’de en yüksek değeri vermiştir. Baryum sülfatın bozunması ve baryum boratın oluşum piki 873 °C sıcaklıkta en yüksek piki vermiştir. Oxobaryum siklo diborata ait oluşum piki görülmemiştir. Ortamda bozunmadan kalmış olan baryum sülfatın faz değişim piki de 1162 °C civarındadır. 950 °C civarında baryum borat oluşumunun tamamlandığı görülmektedir.



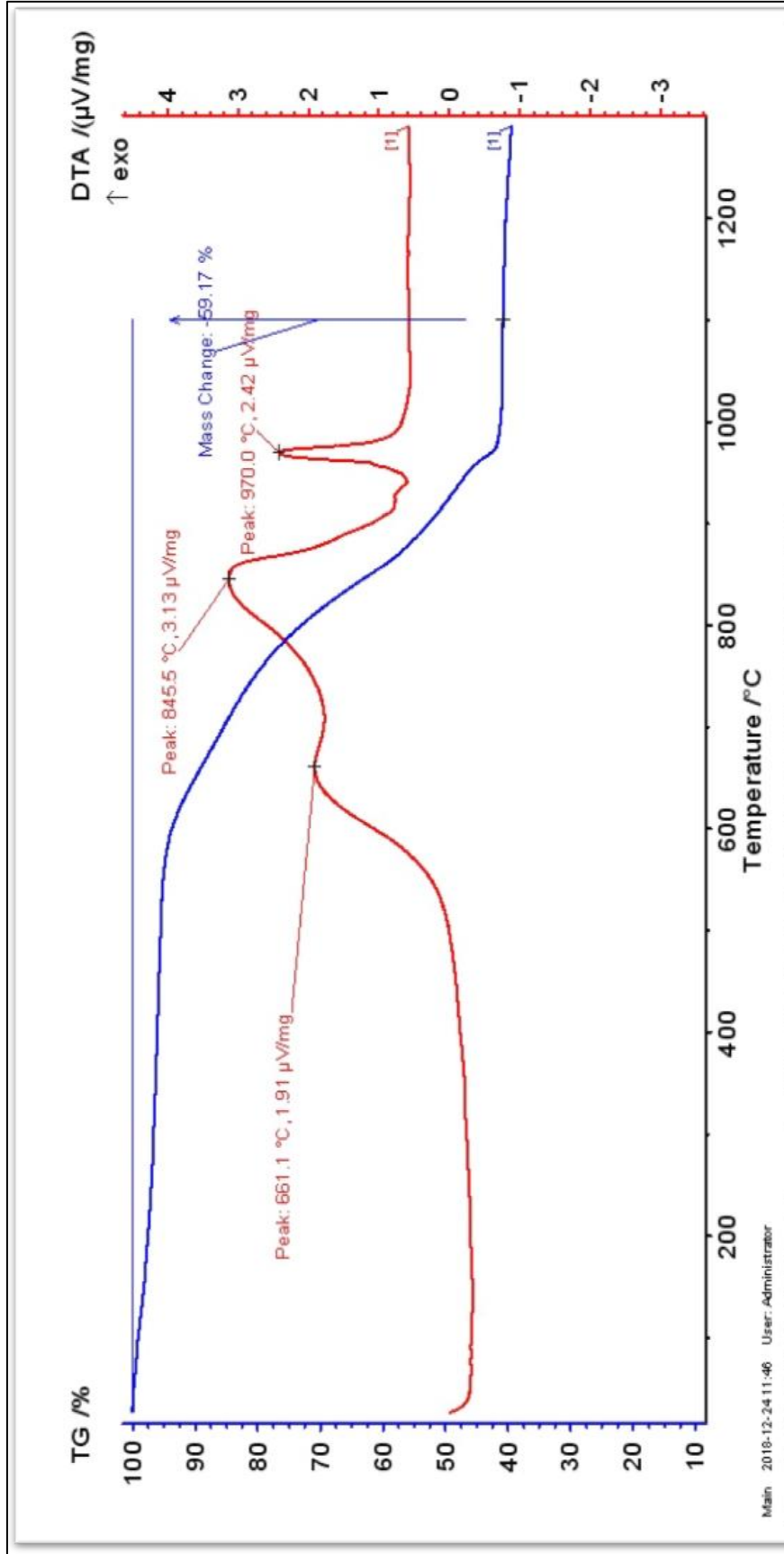


Şekil 4.38. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 10 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı)

Mol oranı 1 : 20 : 0,8 olan baryum sülfat : karbon : bor oksit karışımının TG-DT analizi

Karbon oranını aşırı kullanarak oluşan reaksiyonlara etkisini görmek amacı ile karışımdaki karbon mol oranı 20 yapılarak TG-DT analizleri yapılmıştır (Şekil 4.39). 661 °C civarında ilk gaz çıkışının olduğu 1. pik görülmüştür, 2. pik 845 °C’de ve 3. pik 970 °C’de görülmüştür. Diğer analizlerden farklı olarak öncelikle pikler daha şiddetli ve belirgindir. Ayrıca bor oksitin kullanılmadığı aynı karışım oranlı TG-DT analizinde (Bkz. Şekil 4.31) 1149 °C’de görülen baryum sülfat faz değişim piki bu çalışmada görülmemiştir.

TG analzinin 1100 °C’ye kadar olan kısmında yaklaşık % 60 kütle kaybının olduğu görülmüştür. Karbon oranının çok fazla olması sebebi ile diğer çalışmalara göre daha yüksek bir kütle kaybı görülmüştür. Uygulamada bu kadar yüksek oranda karbon kullanılması önerilmemektedir.



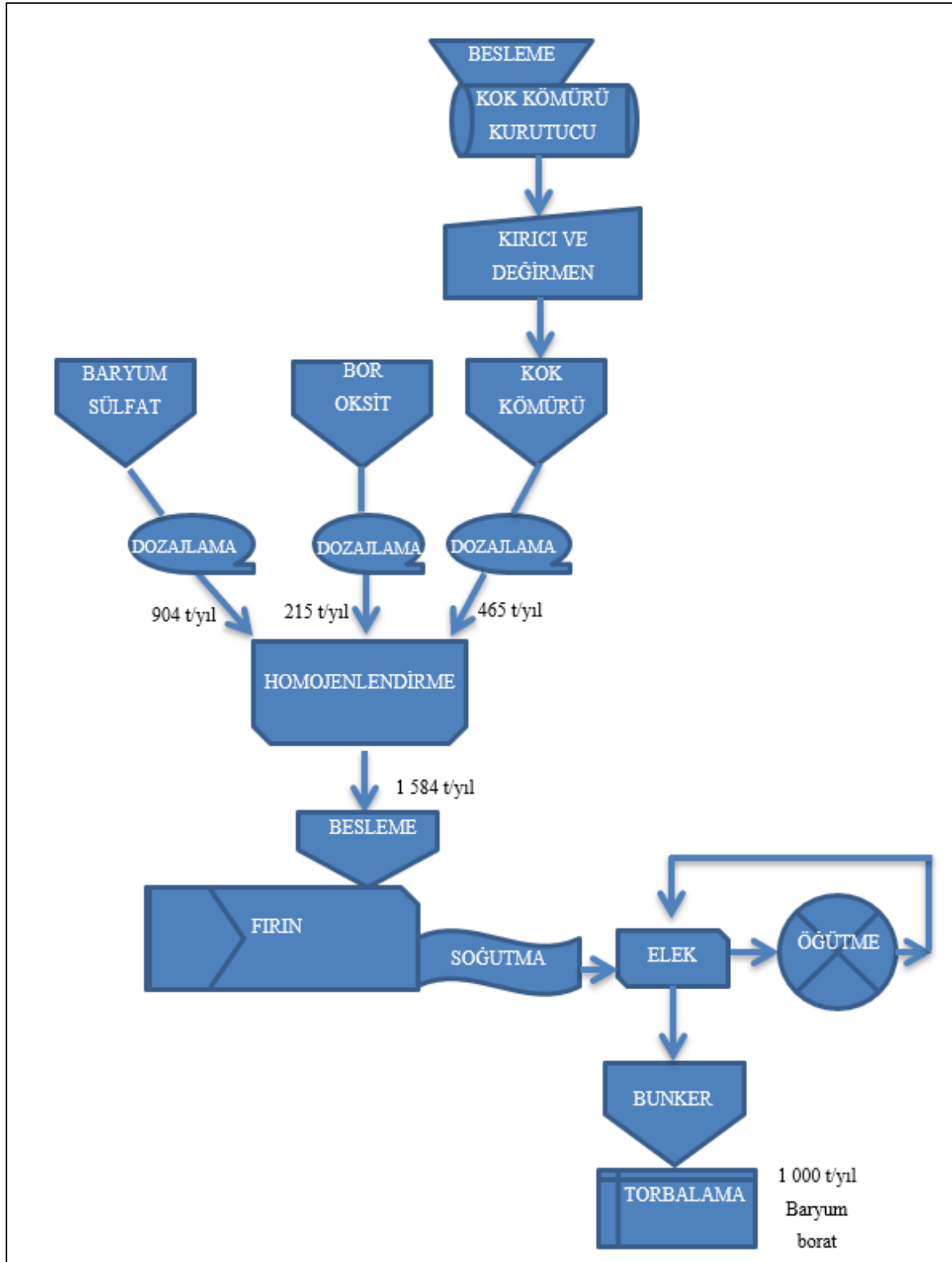
Şekil 4.39. Baryum sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 20 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı)

4.3. Mali Analiz

Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında 1000 ton/yıl kapasiteli bir baryum borat üretim tesisi önerilmiş olup akım şeması Şekil 4.40'ta verilmiştir. Bu prosese göre kok kömürü önce 100 °C'de tepsili ya da döner tip bir kurutucuda kurutulduktan sonra, kömür değirmeninde öğütülür. Diğer hammaddeler toz halde temin edildiği için besleme silosundan dozajlama ile (BaSO_4 : kok kömürü : bor oksit mol oranı 1:10:0,8) homojenlendirme ekipmanında hem öğütülür hem de homojen hale gelmek üzere karıştırılır. Elde edilen toz karışım 1000 °C'ye çıkabilen elektrikli fırına beslenir. Elde edilen ürün soğutularak elenir ve elek üstü kısım öğütülür. Daha sonra farklı baryum borat camlar üretmek ya da çeşitli sektörlerde kullanmak üzere torbalanarak satışa sunulur. Ana fabrika ekipman ve donanımına ait fiyatlar Çizelge 4.5'te gösterilmekte olup ana ekipman ve donanımlar için 2019 yılı fiyatlarına göre 14 800 000 TL fiyat belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. Ana fabrika ekipman ve donanım

Ekipman adı	Adet	Fiyat (1 000 TL)
Hammadde Hazırlama ve Besleme Sistemi	1	500
Kurutucu	1	300
Kırıcı ve değirmen	1	1 500
Homojenlendirme sistemi	1	2 000
Fırın ve yardımcı ekipmanlar	2	6 000
Elektrik sistemi ve proses kontrol sistemi	1	1 500
Bunkerler taşıyıcı bant ve sistemler	6	750
Elek ve öğütücü	1	750
Paketleme	1	750
Diğer Ekipmanlar	1	750
TOPLAM		14 800



Şekil 4.40. 1 000 ton/yıl kapasiteli baryum borat üretim tesisi akım şeması

Üretilen 1000 ton/yıl baryum boratın satış fiyatı kötümser bir yaklaşım ile yaklaşık 7,5 \$/kg olarak kabul edilmiştir. 1 Dolar 5,5 TL olarak alınırsa toplam gelir, Çizelge 4.6’da hesaplandığı gibi 41 250 000 TL’dir.

Çizelge 4.6. Gelir tablosu

	Birim	
Yıllık Üretim	Ton	1 000
Satış Fiyatı	TL/ton	41 250
Toplam Gelir	TL/yıl	41 250 000

Ana ekipman ve donanımlar belirlendikten sonra sabit yatırım tutarı Çizelge 4.7’de gösterildiği gibi 29 910 000 TL olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Sabit yatırım tutarı

Harcamalar	Fiyat (TL)
Ana ekipman ve donanımlar	14 800 000
Etüt ve Proje Giderleri (Ana ekipman ve donanımların %10’u)	1 480 000
Arazi ve inşaat işleri	10 000 000
Taşıma ve sigorta giderleri (Ana ekipman ve donanımların %3’ü)	444 000
Montaj giderleri (Ana ekipman ve donanımların %10’u)	1 480 000
İşletmeye alma giderleri (Ana ekipman ve donanımların %2’si)	296 000
Genel giderler (İşletmeye alma ve genel giderler hariç toplamın %5’i)	1 410 000
Yatırım Tutarı	29 910 000

İşletme dönemi ile birlikte hammadde, elektrik, işçilik, nakliye, paketleme gibi giderler hesaplanmıştır. Üretimde kullanılan ana hammaddeler baryum sülfat, kok kömürü ve bor oksittir. Hammadde giderleri Çizelge 4.8’de gösterilmekte olup toplam hammadde giderleri yıllık 3 659 650 TL’dir.

Çizelge 4.8. Hammadde giderleri

Ana Hammaddeler	Fiyat (.../Ton)		Besleme	Besleme	Toplam
	Birim		(ton/saat)	(ton/yıl)	TL/yıl
Baryum sülfat	\$	200	0,114	904	994 400
Kok kömürü	TL	900	0,059	465	418 500
Bor oksit	\$	1 900	0,027	215	2 246 750
TOPLAM			0,200	1 584	3 659 650

Tesiste bulunan fırın, kurutucu, öğütücü, kırıcı, homojenlendirme sistemleri için saatte 670 kW enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Tesis günde 24 saat yılda 330 gün çalışması planlanmıştır. Bu durumda elektrik giderleri Çizelge 4.9’da gösterilmekte olup yıllık toplam elektrik gideri 3 555 288 TL’dir.

Çizelge 4.9. Elektrik giderleri

	Yıllık ihtiyaç kW	TL/kWh	Toplam (TL/yıl)
Elektrik	5 306 400	0,67	3 555 288

Üretim için günde 3 vardiyada çalışacak toplam 30 işçiye ihtiyaç duyulacağı planlanmıştır. İşçilik giderleri, Çizelge 4.10’da gösterilmekte olup yıllık toplam 2 160 000 TL olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. İşçilik giderleri

İşçilik	Birim	
İşçi sayısı	Kişi	30
1 İşçi brüt ücreti	TL/ay	6 000
İşçilik	TL/yıl	2 160 000

Satılan mamul maliyeti, Çizelge 4.11’de gösterilmekte olup, üretilen 1000 ton baryum boratın tamamının satıldığı kabul edilirse satılan mamul maliyeti yılda 13 534 938 TL’dir.

Çizelge 4.11. Üretim maliyeti

Üretim Maliyetleri	TL / Yıl
Elektrik	3 555 288
İşçilik	2 160 000
Su	10 000
Nakliye	150 000
Paketleme	4 000 000
Hammadde	3 659 650
Satılan mamul maliyeti (SMM)	13 534 938

Faaliyet giderleri; genel yönetim giderleri, ar-ge giderleri, satış ve faiz giderleri gibi giderlerden oluşmaktadır. Faaliyet giderlerinin hesaplanmasında ar-ge giderleri ile satış ve faiz giderleri sıfır kabul edilmiş olup genel yönetim giderleri için 5 sorumlu mühendis ve 2 yönetici ihtiyacı belirlenmiştir. Yıllık genel yönetim giderinden oluşan faaliyet giderleri Çizelge 4.12’de gösterildiği gibi 972 000 TL’dir.

Çizelge 4.12. Faaliyet giderleri

Faaliyet giderleri	Birim	
Mühendis sayısı	Kişi	5
1 mühendis brüt ücreti	TL/ay	9 000
Yönetici sayısı	Kişi	2
Yönetici	TL/ay	18 000
Yıllık genel yönetim gideri	TL/yıl	972 000
Ar-ge gideri	TL	0
Satış ve faiz giderleri	TL	0
Faaliyet giderleri toplam	TL	972 000

Faaliyet karı hesaplanırken diğer giderler (kur gideri vb.) 1 000 000 TL/yıl olarak kabul edilmiştir.

Yıllık gelir ve gider artış oranı, amortisman süresi, iskonto oranı, vergi oranı Çizelge 4.13’te gösterilmektedir.

Çizelge 4.13. Oranlar ve amortisman süresi

Yıllık gelir artış oranı	% 5
Yıllık gider artış oranı	% 5
Projenin İskonto Oranı	% 16
Vergi Oranı	% 22
Amortisman Süresi	10 yıl

Gelir tablosunu oluşturmak için öncelikle birinci yıl için satış fiyatını ve satış miktarı ile çarpımından oluşan gelirler yazılmıştır (Bkz. Çizelge 4.6). 1000 ton baryum borat üretmek için katlanmak zorunda olduğumuz maliyet (SMM) (Bkz. Çizelge 4.11), gelirlerden çıkarılarak brüt kar hesaplanmıştır. Faaliyet giderleri (Bkz. Çizelge 4.12), brüt kardan çıkarılarak faaliyet karı hesaplanmıştır. Amortisman, sabit yatırım tutarının (Bkz. Çizelge 4.7), amortisman süresi olan 10 yıla bölünmesiyle hesaplanmıştır. Faaliyet karından, diğer giderlerin ve amortismanın çıkarılması ile vergi öncesi kar hesaplanmıştır. Vergi oranı % 22 kabul edildiği için vergi öncesi kar bu değer ile çarpılarak hesaplanan vergi giderleri, vergi öncesi kardan çıkarılarak, net kar hesaplanmıştır. Amortisman süresi olan 10 yıl için söz konusu tüm değerler hesaplanmış olup Çizelge 4.14'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. Yatırımın gelir tablosu

Yıllar	1	2	3	4	5
(+) Gelirler	41 250 000	43 312 500	45 478 125	47 752 031	50 139 633
(-) SMM	13 534 938	14 211 685	14 922 269	15 668 383	16 451 802
Brüt Kar	27 715 062	29 100 815	30 555 856	32 083 649	33 687 831
(-) Faaliyet Gd	972 000	10 20 600	1 071 630	1 125 212	1 181 472
Faaliyet Karı	26 743 062	28 080 215	29 484 226	30 958 437	32 506 359
(-) Diğer Gd	1 000 000	1 050 000	1 102 500	1 157 625	1 215 506
(-) Amt. Gd	2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020
(-) Faiz Gd	0	0	0	0	0
Vergi öncesi kar (VÖK)	22 752 042	24 039 195	25 390 706	26 809 792	28 299 833
(-) Vergi Gd	5 005 449	5 288 623	5 585 955	5 898 154	6 225 963
Net Kar	17 746 593	18 750 572	19 804 751	20 911 638	22 073 870

Yatırımın Gelir Tablosu	devamı				
Yıllar	6	7	8	9	10
(+) Gelirler	52 646 614	55 278 945	58 042 892	60 945 037	63 992 289
(-) SMM	17 274 392	18 138 111	19 045 017	19 997 268	20 997 131
Brüt Kar	35 372 223	37 140 834	38 997 875	40 947 769	42 995 158
(-) Faaliyet Gd	1 240 546	1 302 573	1 367 702	1 436 087	1 507 891
Faaliyet Karı	34 131 677	35 838 261	37 630 174	39 511 683	41 487 267
(-) Diğer Gd	1 276 282	1 340 096	1 407 100	1 477 455	1 551 328
(-) Amt. Gd	2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020
(-) Faiz Gd	0	0	0	0	0
Vergi öncesi kar (VÖK)	29 864 375	31 507 145	33 232 053	35 043 207	36 944 918
(-) Vergi Gd	6 570 163	6 931 572	7 311 052	7 709 506	8 127 882
Net Kar	23 294 213	24 575 573	25 921 002	27 333 702	28 817 036

Amortisman giderleri, net kara eklenerek toplam net nakit tutarı hesaplanmıştır. Çizelge 4.15'te yıllara göre yatırımın net nakit tutarı hesaplanarak gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre birinci yılın sonunda yatırımın, 20 737 613 TL ödemesi yapılmıştır.

Çizelge 4.15. Yatırımın net nakit tutarının hesaplanması

Yıllar	0	1	2	3	4	5
Net Kar		17 746 593	18 750 572	19 804 751	20 911 638	22 073 870
(+) Amt. Gd		2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020
(-) Yatırım Tutarı	-29 910 200					
Toplam net nakit tutarı	-29 910 200	20 737 613	21 741 592	22 795 771	23 902 658	25 064 890

Yıllar	Devamı	6	7	8	9	10
Net Kar		23 294 213	24 575 573	25 921 002	27 333 702	28 817 036
(+) Amt. Gd		2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020	2 991 020
(-) Yatırım Tutarı	-29 910 200					
Toplam net nakit tutarı	-29 910 200	26 285 233	27 566 593	28 912 022	30 324 722	31 808 056

Yapılan proje değerlendirilirse; amortisman süresi olan 10 yıl boyunca yapılan yatırım, bugünkü rakamlar üzerinden net 76 215 100 TL kazandırmaktadır. Böylece gelecekte elde edilen nakit akışlarının 0,16 iskonto oranı ile bugünkü değeri hesaplanmıştır. Baryum borat tesisi için hesaplanan nakit girişlerin bugünkü değeri, Excel Finansal menüsündeki NBD hesaplama yöntemi uygulanarak hesaplanmıştır. Hesaplamanın yapılması için fonksiyon bağımsız değişkenlerinin, değer girişinin yapıldığı ekran görüntüsü EK-5'te verilmektedir. Yatırım için yapılan harcamalar ile yatırımdan elde edilen nakit akışların toplamını bugüne indirgediğimizde, sıfıra eşitleyen iskonto oranı, % 73,74 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu iç karlılık oranı (IRR) yüzdesel olarak karlılığı göstermektedir. IRR oranı, projede kullanılan iskonto oranından oldukça büyük olduğu için yatırım karlıdır, denilebilir. IRR hesaplanırken, nakit akışlarının düzenli aralıklarla ve IRR oranı üzerinden yatırıldığı kabul edilmiştir. Yapılan yatırımın geri ödeme süresi 2 yıl olarak hesaplanmıştır. Başka bir deyişle yatırımın gelecekteki net nakit akışlarının bugünkü değerler toplamını yatırım tutarına eşitleyen süre 2 yıldır. İskonto oranına göre hesaplanan, net bugünkü değer, iç karlılık oranı, geri ödeme süresi değerleri Çizelge 4.16'da gösterilmektedir. Ayrıca bugünkü değer hesabı ile de yatırımda yapılan 29 910 200 TL 2 yıl içinde geri ödenmiştir. Baryum borat tesisi için hesaplanan nakit girişlerin bugünkü değeri için Excel Finansal menüsündeki İÇ_VERİM_ORANI hesaplama yöntemi, geri ödeme süresi için ise Excel İstatistik menüsündeki EĞERSAY hesaplama yöntemi uygulanmıştır. Hesaplamanın

yapılması için fonksiyon bağımsız değişkenlerinin, değer girişinin yapıldığı ekran görüntüleri EK-5’te verilmektedir.

Çizelge 4.16. Proje değerlendirme

İskonto Oranı		0,16
Net bugünkü değer (NBD)	TL	76 215 100
İç karlılık oranı (IRR)	%	73,74
Geri ödeme süresi (GÖS)	yıl	2

Yapılan hesaplamalarda iskonto oranı % 16 kabul edilmiştir. İskonto oranının %12 ile %24 arasında değiştiği değerler için duyarlılık analizi yapılarak Çizelge 4.17’de gösterilmiştir. Geri ödeme süresi, iskonto oranı değişmesine rağmen değişmemiştir.

Çizelge 4.17. İskonto oranına göre duyarlılık analizi

İskonto Oranı	Geri ödeme süresi (Yıl)	Net bugünkü değer (TL)
12%	2	98 407 944
13%	2	92 225 245
14%	2	86 490 502
15%	2	81 165 335
16%	2	76 215 100
17%	2	71 608 487
18%	2	67 317 166
19%	2	63 315 470
20%	2	59 580 119
21%	2	56 089 974
22%	2	52 825 819
23%	2	49 770 161
24%	2	46 907 066

Baryum boratın satış fiyatı 7 500 \$/ton’dur. Satış fiyatının 5 000 - 15 000 \$/ton arasında değiştiği duruma göre geri ödeme süresi, net bugünkü değer ve iç karlılık oranı tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 4.18). Satış fiyatının 5 000 \$/ton olduğu durumda geri ödeme süresi 5 yıl olarak hesaplanmıştır. İç karlılık oranı % 35,67’dir. Bu durumda iç karlılık

oranı iskonto oranı olan % 16'dan büyüktür ancak geri ödeme süresi amortisman süresinin yarısı kadardır. 10 yıllık bir yatırım için geri ödeme süresinin 5 yıl olması genellikle kabul edilemez. Bu durumda fiyatların 5 000 \$/ton fiyata satışı uygun değildir. Çizelge 4.18'e göre satış fiyatı en düşük 7 500 \$/ton olursa yatırım karlı olmaktadır.

Çizelge 4.18. Satış fiyatına göre duyarlılık analizi

Satış fiyatı (\$/ton)	Satış fiyatı (TL/ton)	Geri ödeme süresi (Yıl)	Net bugünkü değer (TL)	İç karlılık oranı %
5 000	27 500	5	23 198 946	35,67
7 500	41 250	2	76 215 100	73,74
10 000	55 000	2	129 231 254	109,99
12 500	68 750	1	182 247 408	145,94
15 000	82 500	1	235 263 563	181,84



5. SONUÇLAR

Yapılan çalışma ile baryum kaynağı olarak baryum sülfat kullanarak baryum borat üretilmesi amaçlanmıştır. Baryum sülfat öncelikli olarak çeşitli bor bileşikleriyle ergitilerek baryum borat üretimi denenmiş ancak başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Baryum sülfatın indirgenmesi için ortamdaki karbonun varlığı gereklidir, bu sebeple kok kömürü ve bor oksit ile tek kademede baryum borat üretimi çalışmaları yapılmıştır.

Farklı mol oranlarında $\text{BaSO}_4 : \text{C} : \text{B}_2\text{O}_3$ kullanılarak farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Elde edilen numunelerin XRD analizleri çekilmiş olup Çizelge 5.1’de XRD desenleri görüntülenen bileşiklerin hepsi verilmiştir. XRD analizleri karşılaştırıldığında en iyi sonuç, karışım mol oranı 1:10:0,8 olan $\text{BaSO}_4 : \text{C} : \text{B}_2\text{O}_3$ karışımının 900 °C’de 11 dakika reaksiyonu ile 01-080-1489 PDF numaralı $\text{Ba}(\text{B}_2\text{O}_4)$ baryum borat elde edilmesiyle görülmüştür. Elde edilen ürünler öğütülüp elendikten sonra XRD analizi yapılması durumunda veya elde edilen ürünün tekrar kok kömürü ile belirlenen sıcaklık ve zamanda reaksiyona girmesi sağlandıktan sonra XRD analizi yapılması durumunda pik şiddetlerinin artması beklenmektedir.

TG-DT analizlerinde de söz konusu karışım oranında reaksiyona girmeden kalan baryum sülfatın en az olduğu görülmektedir. TG-DT analizlerinde reaksiyonların katı-gaz fazında gerçekleştiği görülmüştür. Ortamda oluşan CO gazının kayba uğramaması en çok dikkat edilmesi gereken husustur, çünkü oluşan CO gazı BaSO_4 ’ı indirgemektedir. Bu sebeple ortama fazladan oksijen girerek tam yanma reaksiyonlarının gerçekleşmemesi için kapalı sistemde çalışılmalıdır. Böylece CO gazı dışarıdan gelen gazlar ile seyrelmemekte ve ortamdan uzaklaşmamaktadır.

Baryum borat üretimi, yer altı kaynaklarımızın katma değeri yüksek ürünlere dönüşmesi açısından üretimi önemli olduğundan, yapılan deneysel çalışmalara dayanarak üretim akım şeması önerilmiş ve mali değerlendirme yapılmıştır. Yapılan mali değerlendirmeler sonucunda fizibilite kapsamında 1.000 ton/yıl kapasiteye sahip baryum borat üretim tesisinin teknik ve ekonomik yapılabilirliği değerlendirilmiştir.

Yapılan ekonomik değerlendirilmede, sabit yatırım tutarı 29 milyon 910 bin TL olan yatırımın, geri ödeme süresi 2 yıl ve iç karlılık oranı % 73,74 olup yatırımın bu haliyle karlı bir yatırım olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.1. Farklı mol oranlarında karıştırılan BaSO₄ : C : B₂O₃ karışımlarının farklı sıcaklık ve sürelerde XRD analiz sonuçları

BaSO ₄ :C: B ₂ O ₃ Mol oranı	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	Bileşiğin formülü ve PDF no	2θ (%100'lük pik)	% 100'lük pikin şiddeti
1:8:0,6	1000	11	BaB ₂ O ₄ / 00-038-0722 BaS / 03-065-2950	24,5-25,5	210
1:8:0,6	1000	20	BaB ₂ O ₄ / 00-024-0086	24,5-25,5	244
1:8:0,8	900	11	Ba(B ₂ O ₄)/ 01-080-1489	25,5	165
1:8:0,8	900	20	Ba(B ₂ O ₄)/ 01-080-1489	25,5	150
1:8:0,8	1000	11	Ba(B ₂ O ₄)/ 01-080-1489	25,5	127
1:8:0,8	1000	20	Ba(B ₂ O ₄)/ 01-080-1489	25,5	127
1:8:0,8	1100	11	Ba(B ₂ O ₄)/ 01-080-1489	25,5	130
1:8:0,8	1100	20	Ba(B ₂ O ₄)/ 01-080-1489	25,5	120
1:8:1	800	20	Ba(SO ₄)/01-089-7357	26	333
1:8:1	900	20	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	689
			BaO(B ₂ O ₃)/01-071-2184	27	83
1:8:1	1000	20	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	727
			BaO(B ₂ O ₃)/01-071-2184	27	200
1:8:1	1100	20	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	660
			BaO(B ₂ O ₃)/01-071-2184	27	80
1:10:0,8	900	11	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	255
1:10:0,8	900	20	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	200
1:10:0,8	1000	11	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	205
1:10:0,8	1000	20	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	180
1:10:0,8	1100	11	Ba(B ₂ O ₄)/01-080-1489	25,5	265

Yapılan teknik değerlendirmede ise; bor kaynağı olarak söz konusu ürünün teknik standartlarını optimum şartlarda karşılayabilen bor oksit kullanılmasına; baryum kaynağı olarak ülkemizde de çıkarılması sebebiyle temin olanaklarının kolaylığı, farklı üretimlerde kullanım miktarının azlığı sebebiyle kullanımının yaygınlaştırılmasının sağlanması ve uygun ürün safsızlık içeriğinin sağlanabileceği düşünceleriyle barit cevheri (baryum sülfat) kullanılmasına; indirgeme prosesinde 950-1000 °C sıcaklıkta çalışabilen kapalı sistem elektrikli fırın kullanılmasına karar verilmiştir.

Tüm bunlarla birlikte; ürüne ilişkin pazar araştırmasında özellikle ürünün tek kristal formlarının çok daha değerli olduğu, toz formunun korozyon önleyici olarak otomobil ve uçak boyalarında kullanımı için ülkemizde deneme çalışmalarının desteklenmesi gerektiği görülmüştür. Tek başına satılabilirliğine yönelik net bir bilgi elde edilememiştir.

Sonuç olarak; yatırımın uygulanabilir olması için, teknik ve ekonomik yapılabilirlik yanında, üretilen ürünün kullanımına ilişkin pazar koşullarının da geliştirilmesi için ilave çalışmalar yapılması gerekmektedir.





KAYNAKLAR

1. Kalafatoğlu, İ. E. ve Örs, S. N. (2003). 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 59-71
2. İnternet: Kresse, R., Baudis, U., Jager, P., Riechers,, H., Wagner, H., Winkler, J. and Wolf, H. (2007). Barium and Barium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Web: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. kGaA. http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a03_325/current/pdf, Son Erişim Tarihi: 10.05.2019.
3. Demirel, G.Ö. (2015). *Türk barit cevherinden elektronik sanayiinin kullanımına uygun yüksek saflıkta baryum karbonat hammaddesinin üretilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
4. Helvacı, C. (2003). Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 4-41
5. Yılmaz, A. (2002). Her derde deva hazinemiz bor. *TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi*, 38-41.
6. İnternet: Türkiye’de Bor. Web: <http://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>, Son Erişim Tarihi: 10.05.2019.
7. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Sektör Raporu. Web: http://www.etimaden.gov.tr/storage/uploads/2018/05/2017_bor_sektoru.png, Son Erişim Tarihi: 10.05.2019.
8. Yiğitbaşıoğlu, H. A. (2014). Türkiye için önemli bir maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi* 2(2), 13-25
9. Ayan, M. (1979). Dünyada barit ve geleceği. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 3(1), 59-64
10. Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). *Madencilik ÖİK raporu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri IV*, Ankara: Devlet Planlama Teşkilatı. 8. Kalkınma Raporu.
11. McKetta Jr. and John, J. (1990). *Encyclopedia of chemical processing and design*. (Volume 36-Phosphorus to Pipeline Failure: Subsidence Strains). CRC press.
12. Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11), 4140-4143.
13. Wen, C. (1968). Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(9), 34-54.

14. Jagtap, S.B., Pande, A. R., and Gokarn, A. N. (1990). Effect of catalysts on the kinetics of reduction of barite by carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(5), 795-799.
15. Bafghi, M.Sh., Yarahmadi, A., Ahmadi, A. and Mehrjoo, H. (2011). Effect of the type of carbon material on the reduction kinetics of barium sulfate. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 8(3), 1-7.
16. Balintova, M., Demcak, S., Estokova, A., Holub, M. and Pavlikova, P. (2017, 27-28 April). *Study of thermal reduction of barium sulphate for barium sulphide preparation*. Paper presented at the “Environmental Engineering” 10th International Conference, Lithuania
17. Gokarn, A. N., Pradhan, S. D., Pathak, G. and Kulkarni, S. S. (2000). Vanadium-catalysed gasification of carbon and its application in the carbothermic reduction of barite. *Fuel*, 79(7), 821-827.
18. Hlabela, P.S., Neomagus, H., Waanders, F. B. and Bruinsma, O. S. L. (2010). Thermal reduction of barium sulphate with carbon monoxide-a thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, 498(1-2), 67-70.
19. Jamshidi, E. and Ebrahim, H. A. (2008). A new clean process for barium carbonate preparation by barite reduction with methane. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. 47(9-10), 1567-1577.
20. Jamshidi, S. and Salem, A. J. (2010). Role of extrusion process on kinetic of carbothermal reduction of barite. *Thermochim Acta*, 503, 108-114.
21. Murthy, J. S. N. and Reddy, P. V. V., (2012). Solid-state reaction between barium sulfate and carbon. *Chemical Engineering Communications*. 199(8), 966-990.
22. Salem, A. and Osgouei, Y. T. (2009). The effect of particle size distribution on barite reduction. *Materials Research Bulletin*, 44(7), 1489-1493.
23. Salem, A., Tavakoli, O.Y. and Jamshidi, S. (2010). Kinetic study of barite carbothermic reduction in presence of sodium carbonate as catalyst. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, (7)2, 58-67
24. Fedorov, P. P., Kokh, A. E. and Kononova, N. G. (2002). The barium borate beta-BaB₂O₄ As A material for nonlinear optics. *Uspekhi Khimii*,. 71(8), 741-763.
25. Ceyhan, A. A., Koçak, F. Z. ve Şahin, Ö. (2018). Baryum klorür ve sodyum metaborat reaksiyonu ile baryum metaborat sentez parametrelerinin incelenmesi. *Bor Dergisi*. 3(1), 33-41.
26. Noyan, S., Emir, B., ve Tolun, R. (1980). *Baryum metaborat üretimi*. TÜBİTAK VII Bilim Kongresinde sunuldu, Aydın.
27. Akman, M. (2006). *Baryum borat bileşiklerinin sentezi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

28. Akşener, A. E. (2013). *Farklı yöntemlerle baryum metaborat üretimi ve üretim sürecine etki eden faktörlerin incelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
29. Schleich, D. (1994). Chimie douce: Low temperature techniques for synthesizing useful compounds. *Solid State Ionics*, 70-71, 407-411.
30. Liu, J., He, X. and Zhou, G. (2005). Growth of beta barium borate (β -BaB₂O₄) thin films on alpha barium borate (α -BaB₂O₄) substrates. *Journal of Crystal Growth* 277(1-4), 359-363.
31. Maia, L., Bernardi, M., Feitosa, C., Mastelaro, V., Zanatta, A. and Hernandes, A. (2004). Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the BaO–B₂O₃–TiO₂ ternary system. *Thin Solid Films*. 457(2), 246-252.
32. Hirano, S., Yogo, T., Kikuta, K. and Yamagiwa, K. (1992). Preparation of β -BaB₂O₄ powder and thin films by sol-gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(9), 2590 – 2592
33. Kobayashi, T., Ogawa, R., Miyazawa, K. and Kuwabara, M. (2002). Fabrication of β -BaB₂O₄ thin films with (00l) preferred orientation through the chemical solution deposition technique. *Journal of Materials Research*, 17(4), 844-851.
34. Liao, H., Xiao, R., Yu, P. and Wong, G. (1997). Growth of beta barium borate (β -BaB₂O₄) thin films for nonlinear optical applications. *Journal of Crystal Growth*, 174 (1-4), 434-439.
35. Liao, H., Xiao, R., Yu, P. and Wong, G. (1996). Preparation of crystalline beta barium borate (β -BaB₂O₄) thin films by opposed-targets magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(4), 2651-2654.
36. Studebaker, D., Stauf, G., Baum, T., Marks, T. (1997). Second harmonic generation from beta barium borate (β -BaB₂O₄) thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 70(5), 565-567.
37. Liu, N., Tian, Y., Yu, L., Li, Q., Meng, F., Zheng, Y., Zhang, G., Liu, Z., Li, J. and Jiang, F. (2008). Synthesis and surface modification of uniform barium borate nanorods for lubrication. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2), L11-L14.
38. Liu, N., Zhao, D., Yu, L., Zheng, K. and Qin, W. (2010). Controlled synthesis and photoluminescence of europium doped barium borate nanorods, nanowires, and flower-like assemblies. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1-3), 124-129.
39. Zhang, J., He, G., Li, R. and Chen, X. (2010). Fabrication and optical properties of single-crystalline beta barium borate nanorods . *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 504-508.
40. Qi, L., Cölfen, H. and Antonietti, M. (2000). Crystal design of barium sulfate using double-hydrophilic block copolymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(3), 604-607.





EK-1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların genel çalışma prensipleri

Bilyeli öğütücü

Cihazın Markası : Fritsch

Cihazın Çalışma Prensibi:

- 80 ve 500 ml potalarla çalışma imkanı sunan cihazda maksimum 650 rpm dönme hızına kadar çıkılabilmekte ve öğütme, katı-katı, katı-sıvı veya katı-gaz reaksiyon işlemleri gerçekleştirilebilmektedir.
- Potaların bağlandığı hazne ile ana tabla arasında 1/-1,82 dönme oranı bulunmaktadır. İşlem görecektir numuneler potaya bilyelerle birlikte konularak ağzı kapatılmakta ve cihaza bağlanmaktadır. İşlem sırasında bilyelerin kendi aralarında ve pota çeperi ile çarpışmalarıyla açığa çıkan yüksek enerji nano partikül üretimine olanak sağlamaktadır.

Termal Analiz Cihazı (TG-DTA)

Cihazın Markası : Netzsch

Cihazın Çalışma Prensibi:

- TGA ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur.
- TGA kontrollü örnekle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

EK-1. (devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların genel çalışma prensipleri

X-ışını diffraktometresi (XRD)

Cihazın markası : Rigaku

Cihazın Çalışma Prensibi:

- 200 VAC, 3-phase, 50/60 Hz güç kapasitesine ve Cu kaynaklı X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir.
- Cihazda monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır.
- X-ışını Toz Diffraktometre dedektörünün θ - 2θ ve 2θ - θ taramaları sonucu kırınım deseni elde edilmektedir.
- Maddenin X-ışını Kırınım Deseni verilerinin Jade 7 yazılım programında bulunan, PDF kart numaralarına sahip yaklaşık 120.000 civarında madde ile karşılaştırılması sonucu Kalitatif Mineral Analizi yapılmaktadır.
- Çalışma prensibi olarak inorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun olan X-ışını Toz Diffraktometre cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türünde maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler, organik maddeler, inorganik polimerler, heterojen katı karışımlar, böbrek taşı, vb. maddeler ile içeriği bilinmeyen bir malzemenin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır.

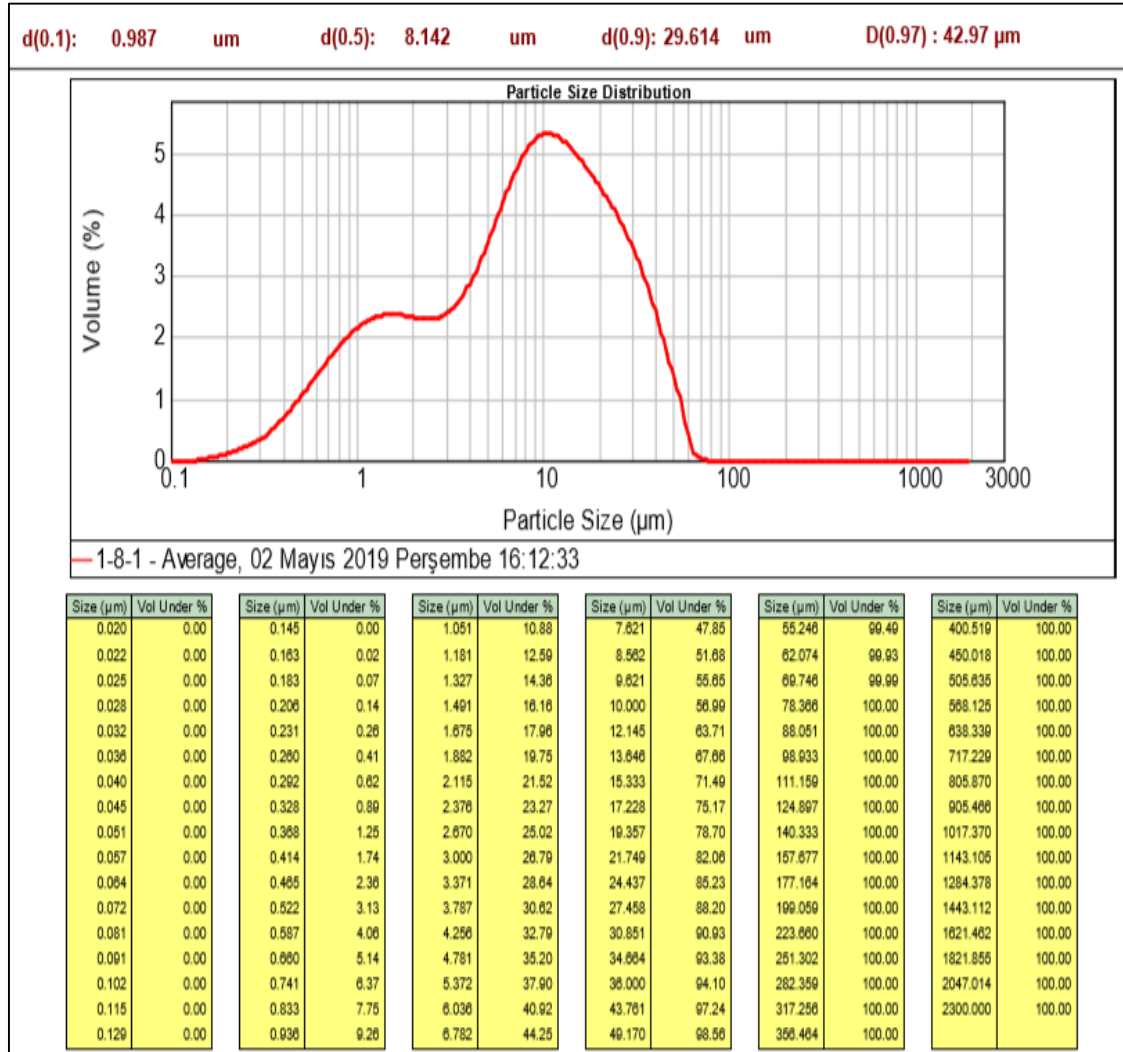
Kül fırını

Cihazın Markası : Protherm

Cihazın Çalışma Prensibi:

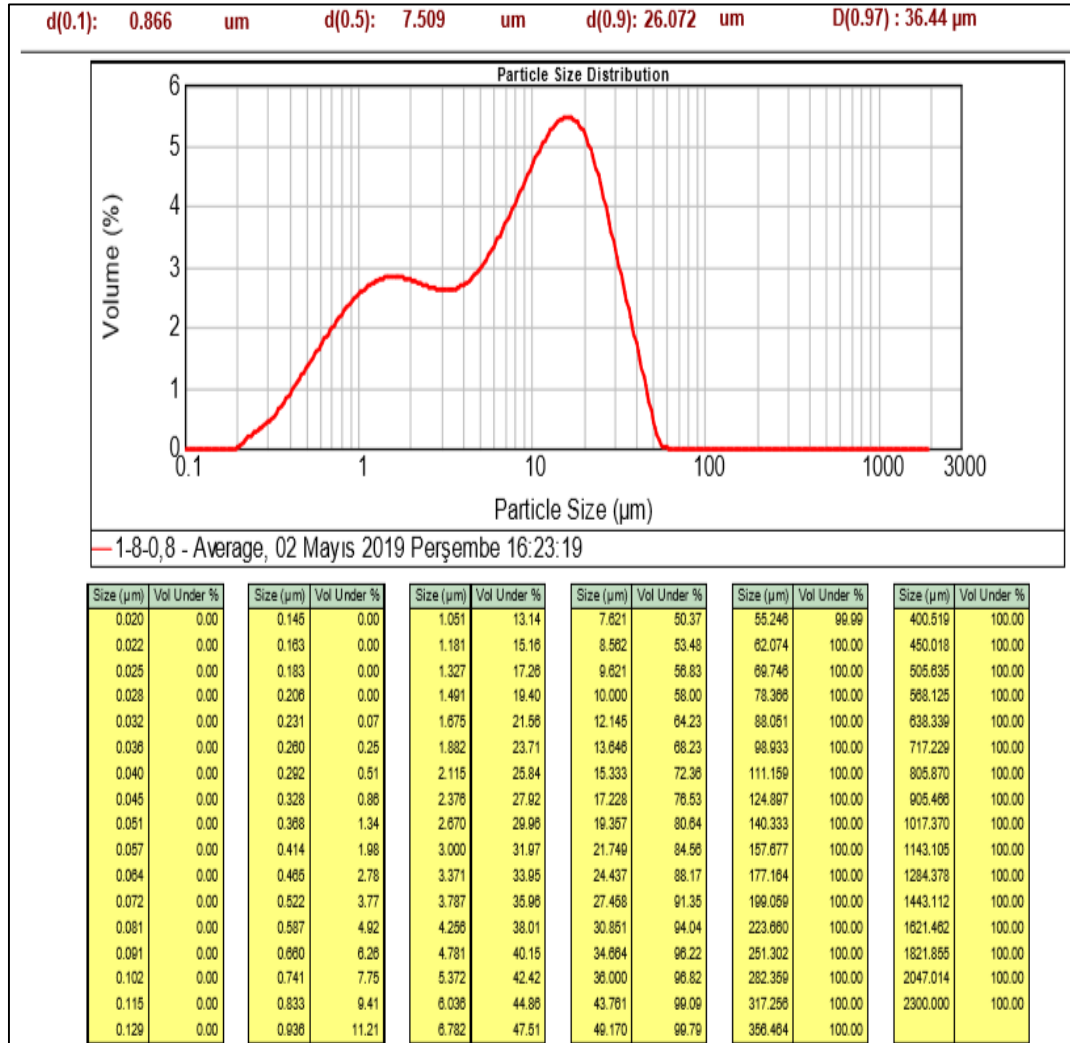
- Kül fırını, laboratuvar ortamlarında aşırı derecede yakma işlemi uygulanarak maddenin yandıktan sonra ne hale geleceğini görebilme işlemidir.
- Cihazın ulaştığı maksimum sıcaklık 1100 °C ve çalışma sıcaklığına çıkma süresi 40 dakikadır.
- Kolay kullanım için önden yüklemeli ve dış yüzeyi serin tutabilmek amacıyla çift çeperlidir. Kontra dengelenmiş bir dikey kapak, yukarı doğru açılırken sıcak yalıtım malzemesini operatörden uzak tutar.

EK-2. Lazerli tane boyut analizleri (tane boyut dağılım grafik ve tabloları) ekran görüntüsü



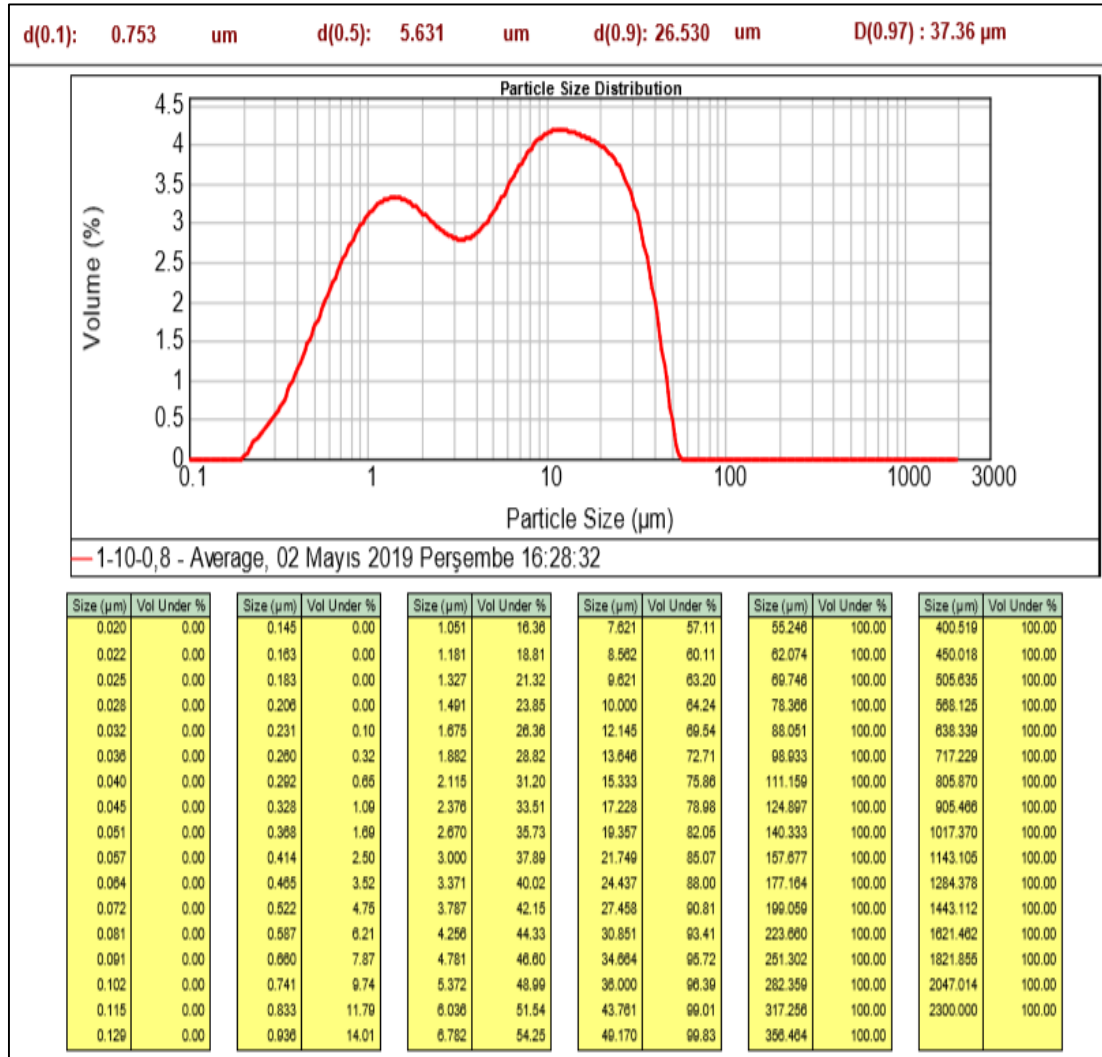
Resim 2.1. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, karışımı lazerli tane boyut analizi (1 : 8 : 1 mol oranında, 250 rpm karıştırma hızı, 1 saat)

EK-2. (devam) Lazerli tane boyut analizleri (tane boyut dağılım grafik ve tabloları) ekran görüntüsü



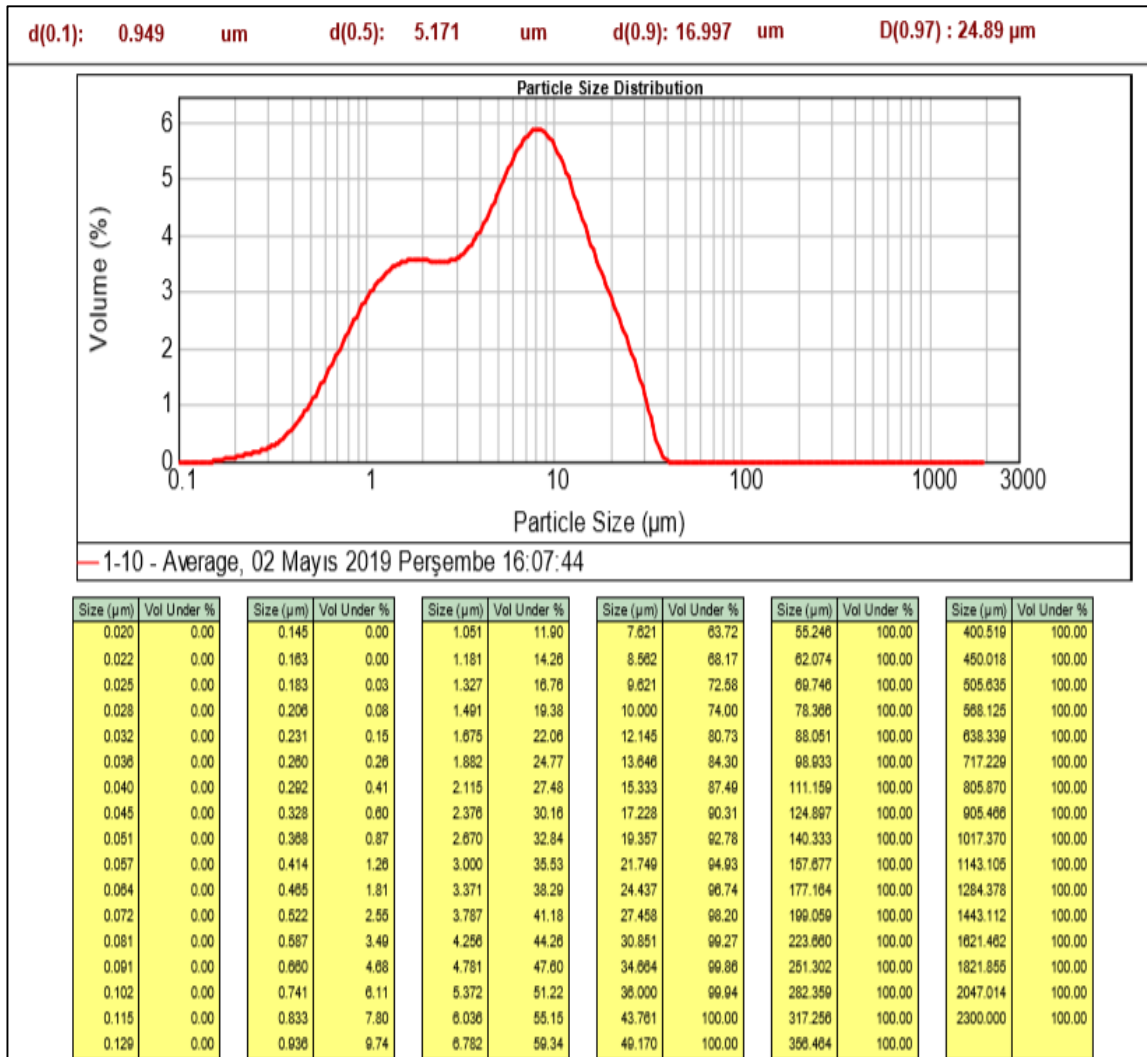
Resim 2.2. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, karışımı lazerli tane boyut analizi (1 : 8 : 0,8 mol oranında, 250 rpm karıştırma hızı, 1 saat)

EK-2. (devam) Lazerli tane boyut analizleri (tane boyut dağılım grafik ve tabloları) ekran görüntüsü



Resim 2.3. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, karışımı lazerli tane boyut analizi (1 : 10 : 0,8 mol oranında, 250 rpm karıştırma hızı, 1 saat)

EK-2. (devam) Lazerli tane boyut analizleri (tane boyut dağılım grafik ve tabloları) ekran görüntüsü



Resim 2.4. Baryum Sülfat : karbon, karışımı lazerli tane boyut analizi (1 : 10 mol oranında, 250 rpm karıştırma hızı, 1 saat)

EK-3. XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#00-024-0086: QM=Common(+); d=Other/Unknown; I=(Unknown)

Barium Borate

BaB₂O₄Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=Calibration= 2 θ =14.046-68.940 I/I_c(RIR)=

Ref: Level-1 PDF

Monoclinic, C2/c (15) Z=12 mp=

CELL: 11.133 x 12.67 x 8.381 <90.0 x 100.03 x 90.0> P.S=

Density(c)=3.83 Density(m)= Mwt= Vol=1164.1

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.51/X 3.62/9 2.52/4 2.07/4 3.05/3 6.30/3 3.13/3 1.38/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
14.046	6.3000	30.0	(-1 1 1)	7.023	0.0794	0.9973	
16.131	5.4900	8.0	(1 1 1)	8.066	0.0911	1.1445	
21.394	4.1500	8.0	(2 2 0)	10.697	0.1205	1.5140	
22.783	3.9000	10.0	(-1 1 2)	11.391	0.1282	1.6111	
24.572	3.6200	85.0	(-2 0 2)	12.286	0.1381	1.7357	
25.354	3.5100	100.0	(3 1 0)	12.677	0.1425	1.7901	
28.494	3.1300	25.0	(-2 2 2)	14.247	0.1597	2.0074	
29.258	3.0500	30.0	(2 0 2)	14.629	0.1639	2.0601	
30.538	2.9250	10.0	(-3 1 2)	15.269	0.1709	2.1481	
31.317	2.8540	12.0		15.658	0.1752	2.2015	
32.915	2.7190	6.0	(-1 1 3)	16.457	0.1839	2.3108	
35.626	2.5180	35.0	(4 2 0)	17.813	0.1986	2.4953	
37.967	2.3680	16.0	(-3 1 3)	18.983	0.2111	2.6534	
38.836	2.3170	6.0	(-4 2 2)	19.418	0.2158	2.7118	
41.745	2.1620	6.0	(5 1 0)	20.872	0.2313	2.9062	
42.612	2.1200	10.0	(4 0 2)	21.306	0.2358	2.9638	
43.319	2.0870	10.0	(1 5 2)	21.660	0.2396	3.0106	
43.804	2.0650	35.0	(-5 1 2)	21.902	0.2421	3.0427	
44.763	2.0230	14.0	(-4 2 3)	22.381	0.2472	3.1059	
45.115	2.0080	8.0	(3 1 3)	22.558	0.2490	3.1291	
48.349	1.8810	6.0	(0 6 2)	24.174	0.2658	3.3403	
49.844	1.8280	12.0	(2 0 4)	24.922	0.2735	3.4372	
50.434	1.8080	6.0	(-4 0 4)	25.217	0.2765	3.4752	
50.916	1.7920	6.0	(5 1 2)	25.458	0.2790	3.5062	
55.954	1.6420	10.0	(-5 1 4)	27.977	0.3045	3.8265	
57.245	1.6080	16.0	(-2 2 5)	28.623	0.3109	3.9075	
61.525	1.5060	8.0	(-3 3 5)	30.763	0.3320	4.1721	
62.399	1.4870	8.0	(-7 3 1)	31.199	0.3362	4.2254	
63.492	1.4640	8.0	(0 4 5)	31.746	0.3415	4.2918	
67.973	1.3780	16.0	(7 1 2)	33.986	0.3628	4.5596	
68.595	1.3670	10.0	(-5 3 5)	34.298	0.3658	4.5963	
68.940	1.3610	10.0	(-3 5 5)	34.470	0.3674	4.6166	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#00-037-0115: QM=Common(+); d=Diffractometer; I=(Unknown)

Sodium Borate

NaBO₂

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=29.063-59.556 I/Ic(RIR)=

Ref: Level-1 PDF

Hexagonal, R-3c (167) Z= mp=

CELL: 11.901 x 11.901 x 6.422 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=

Density(c)=0.139 Density(m)= Mwt= Vol=787.7

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.07/X 2.01/8 2.72/6 2.62/6 1.98/5 2.22/4 2.14/2 1.86/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
29.063	3.0700	100.0	(0 1 2)	14.531	0.1629	2.0466	
32.865	2.7230	60.0	(2 0 2)	16.432	0.1836	2.3074	
34.263	2.6150	60.0	(1 3 1)	17.132	0.1912	2.4027	
36.236	2.4770	10.0	(1 2 2)	18.118	0.2019	2.5366	
40.078	2.2480	5.0	(1 4 0)	20.039	0.2224	2.7950	
40.605	2.2200	40.0	(3 2 1)	20.303	0.2252	2.8303	
42.277	2.1360	15.0	(3 1 2)	21.139	0.2341	2.9416	
44.974	2.0140	80.0	(1 1 3)	22.487	0.2483	3.1198	
45.716	1.9830	50.0	(3 3 0)	22.858	0.2521	3.1685	
47.755	1.9030	8.0	(2 3 2)	23.877	0.2627	3.3017	
48.846	1.8630	15.0	(2 4 1)	24.423	0.2684	3.3726	
51.315	1.7790	8.0	(5 1 1)	25.658	0.2811	3.5319	
52.748	1.7340	5.0	(5 0 2)	26.374	0.2884	3.6235	
55.659	1.6500	2.0	(2 5 0)	27.830	0.3030	3.8080	
59.556	1.5510	15.0	(1 4 3)	29.778	0.3224	4.0511	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#00-038-0722: QM=Common(+); d=Other/Unknown; I=(Unknown)

Barium Borate

BaB₂O₄

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=14.089-67.894 I/I_c(RIR)=

Ref: Level-1 PDF

Hexagonal, R3c (161) Z= mp=

CELL: 12.532 x 12.532 x 12.726 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=

Density(c)=0.214 Density(m)= Mwt= Vol=1730.9

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.51/X 3.62/4 2.52/4 2.07/3 3.05/3 1.83/2 2.51/2 1.38/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
14.089	6.2810	15.0	(1 1 0)	7.044	0.0796	1.0003	
24.585	3.6180	40.0	(3 0 0)	12.293	0.1382	1.7366	
25.332	3.5130	100.0	(1 1 3)	12.666	0.1423	1.7886	
28.484	3.1310	16.0	(2 2 0)	14.242	0.1597	2.0068	
29.258	3.0500	26.0	(1 0 4)	14.629	0.1639	2.0601	
35.612	2.5190	37.0	(2 2 3)	17.806	0.1985	2.4943	
35.700	2.5130	20.0	(2 1 4)	17.850	0.1990	2.5003	
38.000	2.3660	11.0	(1 4 0)	19.000	0.2113	2.6556	
42.612	2.1200	16.0	(0 0 6)	21.306	0.2358	2.9638	
43.297	2.0880	6.0	(3 3 0)	21.649	0.2395	3.0092	
43.760	2.0670	28.0	(1 4 3)	21.880	0.2419	3.0398	
44.119	2.0510	5.0	(5 0 2)	22.060	0.2438	3.0635	
44.739	2.0240	7.0	(2 4 1)	22.370	0.2470	3.1043	
45.068	2.0100	11.0	(1 1 6)	22.534	0.2488	3.1260	
46.309	1.9590	8.0	(3 2 4)	23.154	0.2552	3.2073	
46.662	1.9450	7.0	(3 1 5)	23.331	0.2571	3.2304	
47.176	1.9250	7.0	(5 1 1)	23.588	0.2597	3.2640	
49.786	1.8300	24.0	(0 3 6)	24.893	0.2732	3.4334	
52.006	1.7570	8.0	(2 2 6)	26.003	0.2846	3.5761	
57.245	1.6080	8.0	(2 5 3)	28.623	0.3109	3.9075	
57.716	1.5960	7.0	(4 2 5)	28.858	0.3133	3.9368	
58.357	1.5800	7.0	(4 1 6)	29.178	0.3165	3.9767	
61.525	1.5060	7.0	(0 7 2)	30.763	0.3320	4.1721	
62.399	1.4870	9.0	(3 3 6)	31.199	0.3362	4.2254	
63.589	1.4620	7.0	(3 4 5)	31.795	0.3420	4.2977	
67.105	1.3937	7.0	(7 0 4)	33.552	0.3588	4.5083	
67.894	1.3794	17.0	(1 1 9)	33.947	0.3625	4.5550	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-071-2184: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Oxobarium cyclo-diborate

(BaO)(B₂O₃)

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=13.545-89.923 I/I_c(RIR)=4.73

Ref: Level-1 PDF

Hexagonal, R-3c (167) Z=18 mp=

CELL: 7.235 x 7.235 x 39.192 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=

Density(c)=3.74 Density(m)= Mwt= Vol=1776.7

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.32/X 3.62/8 5.97/6 2.45/3 2.03/3 2.42/3 2.35/2 2.09/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
13.545	6.5320	15.6	(0 0 6)	6.772	0.0765	0.9619	
14.832	5.9680	57.9	(0 1 2)	7.416	0.0838	1.0528	
16.782	5.2786	0.9	(1 0 4)	8.391	0.0947	1.1903	
23.026	3.8594	19.9	(0 1 8)	11.513	0.1296	1.6280	
24.589	3.6175	80.6	(1 1 0)	12.294	0.1382	1.7369	
25.529	3.4863	1.9	(1 1 3)	12.765	0.1434	1.8022	
26.809	3.3227	100.0	(1,0,10)	13.405	0.1505	1.8910	
27.284	3.2660	1.3	(0,0,12)	13.642	0.1531	1.9238	
28.176	3.1646	5.1	(1 1 6)	14.088	0.1580	1.9855	
28.837	3.0936	18.4	(2 0 2)	14.418	0.1616	2.0311	
29.919	2.9840	3.0	(0 2 4)	14.960	0.1676	2.1056	
32.141	2.7826	1.8	(1 1 9)	16.071	0.1797	2.2580	
33.938	2.6393	13.4	(2 0 8)	16.969	0.1894	2.3806	
35.081	2.5559	0.1	(0,1,14)	17.540	0.1956	2.4583	
36.695	2.4471	33.1	(0,2,10)	18.347	0.2043	2.5676	
37.054	2.4242	25.9	(1,1,12)	18.527	0.2063	2.5919	
38.035	2.3639	2.3	(2 1 1)	19.018	0.2115	2.6580	
38.250	2.3511	21.4	(1 2 2)	19.125	0.2127	2.6724	
39.100	2.3019	6.1	(2 1 4)	19.550	0.2172	2.7295	
39.467	2.2814	3.0	(1,0,16)	19.734	0.2192	2.7541	
39.728	2.2670	0.7	(1 2 5)	19.864	0.2206	2.7716	
41.437	2.1773	4.5	(2 1 7)	20.719	0.2296	2.8857	
42.357	2.1321	17.4	(1 2 8)	21.179	0.2345	2.9469	
43.285	2.0886	20.3	(3 0 0)	21.643	0.2394	3.0084	
44.672	2.0269	30.5	(2,1,10)	22.336	0.2467	3.0999	
45.562	1.9893	1.7	(0 3 6)	22.781	0.2513	3.1584	
45.979	1.9723	0.9	(1,2,11)	22.990	0.2535	3.1858	
47.054	1.9297	0.7	(0,2,16)	23.527	0.2591	3.2561	
48.644	1.8703	15.1	(0,1,20)	24.322	0.2673	3.3595	
48.777	1.8655	13.7	(1,1,18)	24.388	0.2680	3.3681	
50.412	1.8088	8.8	(2 2 0)	25.206	0.2764	3.4738	
50.927	1.7917	0.3	(2 2 3)	25.463	0.2791	3.5069	
51.925	1.7595	5.6	(3,0,12)	25.962	0.2842	3.5709	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

52.450	1.7431	0.8	(2 2 6)	26.225	0.2868	3.6045
52.847	1.7310	8.3	(3 1 2)	26.423	0.2889	3.6298
53.428	1.7135	2.3	(1,0,22)	26.714	0.2918	3.6668
53.510	1.7111	1.5	(1 3 4)	26.755	0.2922	3.6720
53.799	1.7026	0.3	(2,1,16)	26.899	0.2937	3.6904
54.004	1.6966	0.2	(3 1 5)	27.002	0.2947	3.7034
54.922	1.6704	0.3	(2 2 9)	27.461	0.2993	3.7615
55.246	1.6614	7.3	(2,0,20)	27.623	0.3010	3.7820
55.347	1.6586	4.0	(1,1,21)	27.674	0.3015	3.7883
56.111	1.6378	3.6	(3 1 8)	28.055	0.3053	3.8364
56.290	1.6330	2.0	(0,0,24)	28.145	0.3062	3.8476
58.009	1.5886	10.5	(1,3,10)	29.005	0.3147	3.9551
58.264	1.5823	7.7	(2,2,12)	29.132	0.3160	3.9709
59.119	1.5614	2.4	(3,1,11)	29.559	0.3202	4.0240
59.659	1.5486	1.8	(0,2,22)	29.829	0.3229	4.0574
61.356	1.5098	9.3	(1,2,20)	30.678	0.3312	4.1617
61.469	1.5072	6.3	(0,3,18)	30.735	0.3317	4.1687
62.166	1.4920	0.9	(0 4 8)	31.083	0.3351	4.2112
62.335	1.4884	1.2	(1,1,24)	31.167	0.3359	4.2215
62.896	1.4764	0.9	(3,1,14)	31.448	0.3387	4.2556
63.416	1.4656	0.7	(0,1,26)	31.708	0.3412	4.2872
63.954	1.4546	3.8	(4,0,10)	31.977	0.3437	4.3197
65.002	1.4336	2.1	(2 3 2)	32.501	0.3488	4.3828
65.514	1.4236	2.9	(2,1,22)	32.757	0.3512	4.4135
66.024	1.4139	0.2	(2 3 5)	33.012	0.3536	4.4440
67.235	1.3913	1.7	(3 2 7)	33.618	0.3594	4.5160
67.433	1.3877	0.9	(3,1,17)	33.716	0.3603	4.5277
67.685	1.3832	0.3	(1,2,23)	33.842	0.3615	4.5426
67.900	1.3793	2.6	(2 3 8)	33.950	0.3625	4.5553
68.579	1.3673	9.6	(4 1 0)	34.289	0.3657	4.5954
69.095	1.3583	0.4	(2,0,26)	34.548	0.3681	4.6257
69.610	1.3495	7.6	(3,2,10)	34.805	0.3705	4.6558
69.751	1.3471	4.0	(1,1,27)	34.876	0.3712	4.6641
70.281	1.3383	0.7	(1 4 6)	35.141	0.3736	4.6950
70.844	1.3290	0.1	(1,3,19)	35.422	0.3762	4.7277
71.423	1.3197	0.2	(4,0,16)	35.712	0.3789	4.7612
72.262	1.3064	0.6	(2,1,25)	36.131	0.3827	4.8095
72.662	1.3002	6.6	(3,1,20)	36.331	0.3846	4.8326
72.836	1.2975	3.5	(3,2,13)	36.418	0.3854	4.8425
73.565	1.2865	0.3	(3,0,24)	36.782	0.3887	4.8841
74.135	1.2780	0.9	(2,3,14)	37.067	0.3912	4.9166
74.566	1.2716	0.1	(1,2,26)	37.283	0.3932	4.9410
75.288	1.2612	1.9	(1,4,12)	37.644	0.3964	4.9818
76.042	1.2506	0.3	(5 0 2)	38.021	0.3998	5.0242
76.520	1.2440	2.0	(1,3,22)	38.260	0.4019	5.0510
76.827	1.2398	1.1	(3,2,16)	38.413	0.4033	5.0681
77.644	1.2287	5.1	(1,1,30)	38.822	0.4069	5.1136
78.035	1.2235	3.1	(0,4,20)	39.017	0.4086	5.1352

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

78.323	1.2198	1.6	(2,3,17)	39.161	0.4099	5.1511
78.560	1.2167	0.1	(3,1,23)	39.280	0.4110	5.1642
78.763	1.2141	0.5	(5 0 8)	39.382	0.4118	5.1754
78.916	1.2121	0.6	(2,2,24)	39.458	0.4125	5.1838
79.406	1.2058	2.2	(3 3 0)	39.703	0.4147	5.2107
79.710	1.2020	1.4	(0,1,32)	39.855	0.4160	5.2273
80.384	1.1936	2.7	(0,5,10)	40.192	0.4189	5.2640
81.023	1.1858	0.2	(3 3 6)	40.511	0.4217	5.2987
81.342	1.1819	1.0	(4 2 2)	40.671	0.4230	5.3159
81.560	1.1793	0.6	(3,2,19)	40.780	0.4240	5.3277
81.812	1.1763	0.9	(4,0,22)	40.906	0.4250	5.3413
82.030	1.1738	0.5	(1,2,29)	41.015	0.4260	5.3530
83.302	1.1590	3.6	(2,3,20)	41.651	0.4314	5.4210
83.402	1.1579	2.9	(1,4,18)	41.701	0.4318	5.4263
84.020	1.1510	1.3	(4 2 8)	42.010	0.4344	5.4591
84.954	1.1407	0.6	(2,0,32)	42.477	0.4383	5.5083
85.138	1.1387	0.4	(3,1,26)	42.569	0.4391	5.5179
85.620	1.1335	3.8	(1,0,34)	42.810	0.4411	5.5432
85.836	1.1312	2.6	(3,3,12)	42.918	0.4420	5.5544
86.103	1.1284	0.7	(1,1,33)	43.052	0.4431	5.5683
86.436	1.1249	0.3	(5 1 1)	43.218	0.4445	5.5856
86.569	1.1235	0.5	(4,2,11)	43.284	0.4450	5.5925
87.034	1.1187	0.9	(3,2,22)	43.517	0.4470	5.6166
87.334	1.1156	0.7	(0,5,16)	43.667	0.4482	5.6320
88.130	1.1076	2.7	(3,0,30)	44.065	0.4514	5.6729
89.226	1.0968	0.8	(1 5 8)	44.613	0.4559	5.7287
89.426	1.0949	0.4	(3,3,15)	44.713	0.4567	5.7388
89.923	1.0901	0.7	(1,3,28)	44.962	0.4587	5.7639

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-072-0585; QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Sodium metaborate

Na₃B₃O₆

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=14.834-89.884 I/I_c(RIR)=0.75

Ref: Level-1 PDF

Rhombohedral, R-3c (167) Z=2 mp=

CELL: 7.22 x 7.22 x 7.22 <111.48 x 111.48 x 111.48> P.S=

Density(c)=2.464 Density(m)= Mwt= Vol=266.0

Ref: Ibid.

Strong Lines: 2.74/X 3.09/X 2.23/6 1.99/4 2.62/4 2.03/3 1.78/2 2.02/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
14.834	5.9673	9.7	(1-1 0)	7.417	0.0838	1.0529	
25.839	3.4452	0.1	(1-2 1)	12.920	0.1451	1.8238	
26.634	3.3441	0.6	(2-1 0)	13.317	0.1495	1.8789	
28.898	3.0871	96.4	(1 1 0)	14.449	0.1620	2.0353	
29.923	2.9836	1.8	(2-2 0)	14.962	0.1676	2.1059	
32.632	2.7419	100.0	(2 0 0)	16.316	0.1824	2.2915	
34.185	2.6208	36.8	(2-2 1)	17.092	0.1908	2.3974	
36.018	2.4915	8.4	(2-1 1)	18.009	0.2007	2.5218	
39.940	2.2554	4.1	(2-3 1)	19.970	0.2217	2.7858	
40.485	2.2263	56.8	(3-2 0)	20.242	0.2246	2.8222	
42.083	2.1454	19.0	(3-1 0)	21.041	0.2331	2.9287	
44.643	2.0282	34.8	(2 1 0)	22.321	0.2465	3.0980	
44.859	2.0189	20.2	(2-2 2)	22.429	0.2477	3.1122	
45.568	1.9891	44.7	(3-3 0)	22.784	0.2514	3.1588	
47.505	1.9124	8.1	(3-2 1)	23.753	0.2615	3.2855	
48.654	1.8699	9.6	(3-3 1)	24.327	0.2674	3.3602	
51.151	1.7843	24.9	(2-4 1)	25.575	0.2802	3.5213	
52.492	1.7419	6.0	(1-4 1)	26.246	0.2871	3.6072	
53.125	1.7226	0.1	(2-4 2)	26.562	0.2903	3.6475	
54.862	1.6721	3.2	(4-2 0)	27.431	0.2990	3.7577	
55.476	1.6550	0.7	(3-4 1)	27.738	0.3021	3.7964	
55.901	1.6434	10.7	(4-3 0)	27.951	0.3042	3.8232	
57.165	1.6101	4.2	(3-3 2)	28.583	0.3105	3.9025	
57.639	1.5980	5.2	(2 1 1)	28.819	0.3129	3.9320	
59.233	1.5587	16.0	(4-1 0)	29.617	0.3208	4.0311	
59.872	1.5436	10.6	(2 2 0)	29.936	0.3239	4.0706	
60.398	1.5314	0.2	(3-4 2)	30.199	0.3265	4.1030	
61.604	1.5043	1.4	(4-3 1)	30.802	0.3324	4.1769	
62.056	1.4944	1.9	(3 1 0)	31.028	0.3346	4.2045	
62.175	1.4918	1.0	(4-4 0)	31.087	0.3352	4.2118	
63.584	1.4621	0.3	(4-2 1)	31.792	0.3420	4.2973	
64.703	1.4395	4.2	(4-4 1)	32.352	0.3473	4.3648	
65.864	1.4169	1.4	(2-5 1)	32.932	0.3529	4.4344	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

66.300	1.4087	3.1 (3-1 2)	33.150	0.3549	4.4604
66.797	1.3994	0.1 (3-5 1)	33.399	0.3573	4.4900
68.369	1.3710	2.8 (4 0 0)	34.185	0.3647	4.5830
69.986	1.3432	8.1 (5-3 0)	34.993	0.3722	4.6777
70.409	1.3362	0.8 (4-1 1)	35.205	0.3742	4.7024
71.846	1.3129	0.1 (5-2 0)	35.923	0.3808	4.7856
72.005	1.3104	0.3 (4-4 2)	36.003	0.3816	4.7948
72.534	1.3022	0.1 (4-5 1)	36.267	0.3840	4.8252
72.902	1.2965	0.1 (5-4 0)	36.451	0.3857	4.8463
74.416	1.2738	1.2 (3-2 3)	37.208	0.3925	4.9326
76.390	1.2457	0.3 (4-2 2)	38.195	0.4014	5.0437
76.859	1.2393	0.1 (4-5 2)	38.430	0.4035	5.0699
77.784	1.2269	2.6 (5-3 1)	38.892	0.4075	5.1213
77.939	1.2248	2.9 (5-4 1)	38.970	0.4082	5.1299
78.347	1.2195	2.2 (5-1 0)	39.173	0.4100	5.1524
79.885	1.1998	1.9 (2-6 2)	39.943	0.4167	5.2369
80.397	1.1934	0.4 (5-5 0)	40.198	0.4190	5.2647
81.559	1.1794	2.8 (4 1 0)	40.780	0.4240	5.3277
81.819	1.1763	7.0 (3-6 1)	40.910	0.4251	5.3417
82.222	1.1715	0.7 (5-2 1)	41.111	0.4268	5.3633
82.682	1.1662	1.4 (5-5 1)	41.341	0.4288	5.3879
83.592	1.1558	3.2 (4-4 3)	41.796	0.4326	5.4364
84.251	1.1484	12.3 (3-6 3)	42.125	0.4354	5.4713
85.404	1.1358	2.0 (4-1 2)	42.702	0.4402	5.5318
85.662	1.1331	3.2 (4-5 3)	42.831	0.4413	5.5453
87.575	1.1132	1.4 (6-4 0)	43.787	0.4492	5.6444
89.485	1.0943	0.3 (5-5 2)	44.743	0.4569	5.7418
89.884	1.0905	2.9 (5-3 2)	44.942	0.4585	5.7619

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-075-0896: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barium Sulfide

BaS

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=Calibration= 2 θ =24.162-86.242 I/I_c(RIR)=11.05

Ref: Level-1 PDF

Cubic, Fm-3m (225) Z=4 mp=

CELL: 6.3748 x 6.3748 x 6.3748 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.343 Density(m)= Mwt= Vol=259.1

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.19/X 2.25/7 3.68/6 1.92/3 1.43/2 1.84/2 1.30/2 1.46/1

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
24.162	3.6805	64.8	(1 1 1)	12.081	0.1359	1.7072	3
27.970	3.1874	100.0	(2 0 0)	13.985	0.1569	1.9713	4
39.970	2.2538	65.9	(2 2 0)	19.985	0.2218	2.7878	8
47.252	1.9221	27.0	(3 1 1)	23.626	0.2601	3.2690	11
49.490	1.8403	20.9	(2 2 2)	24.745	0.2717	3.4143	12
57.807	1.5937	8.9	(4 0 0)	28.904	0.3137	3.9425	16
63.566	1.4625	9.4	(3 3 1)	31.783	0.3419	4.2963	19
65.420	1.4254	22.2	(4 2 0)	32.710	0.3508	4.4079	20
72.593	1.3012	15.0	(4 2 2)	36.297	0.3842	4.8286	24
77.787	1.2268	5.9	(5 1 1)	38.893	0.4076	5.1215	27
86.242	1.1269	4.1	(4 4 0)	43.121	0.4437	5.5755	32

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-080-0512: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barite, syn

Ba(SO₄)

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=15.920-89.839 I/I_c(RIR)=2.79

Ref: Level-1 PDF

Orthorhombic, Pbnm (62) Z=4 mp=

CELL: 7.144 x 8.865 x 5.445 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.495 Density(m)= Mwt= Vol=344.8

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.44/X 3.10/X 3.31/7 2.12/6 2.10/6 2.10/6 3.89/5 2.83/5

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
15.920	5.5626	1.9	(1 1 0)	7.960	0.0899	1.1295	
20.016	4.4325	15.1	(0 2 0)	10.008	0.1128	1.4175	
20.492	4.3306	33.9	(1 0 1)	10.246	0.1155	1.4509	
22.836	3.8911	53.2	(1 1 1)	11.418	0.1285	1.6148	
23.602	3.7664	10.7	(1 2 0)	11.801	0.1328	1.6682	
24.907	3.5720	28.2	(2 0 0)	12.454	0.1400	1.7590	
25.898	3.4375	100.0	(0 2 1)	12.949	0.1455	1.8278	
26.888	3.3132	68.9	(2 1 0)	13.444	0.1509	1.8964	
28.798	3.0976	99.6	(1 2 1)	14.399	0.1614	2.0284	
31.585	2.8304	51.1	(2 1 1)	15.792	0.1767	2.2199	
32.157	2.7813	0.6	(2 2 0)	16.079	0.1798	2.2591	
32.871	2.7225	49.8	(0 0 2)	16.436	0.1837	2.3079	
36.238	2.4769	14.3	(2 2 1)	18.119	0.2019	2.5367	
36.792	2.4409	1.6	(1 3 1)	18.396	0.2048	2.5741	
38.786	2.3198	13.8	(0 2 2)	19.393	0.2155	2.7084	
39.138	2.2998	4.8	(3 1 0)	19.569	0.2174	2.7321	
39.548	2.2769	6.6	(2 3 0)	19.774	0.2196	2.7596	
40.677	2.2162	2.0	(0 4 0)	20.339	0.2256	2.8351	
40.866	2.2064	24.6	(1 2 2)	20.433	0.2266	2.8477	
41.349	2.1818	0.6	(3 0 1)	20.674	0.2292	2.8798	
41.679	2.1653	3.0	(2 0 2)	20.839	0.2309	2.9018	
42.642	2.1186	64.0	(3 1 1)	21.321	0.2360	2.9658	
42.964	2.1034	59.8	(2 1 2)	21.482	0.2377	2.9871	
43.025	2.1006	58.6	(2 3 1)	21.512	0.2380	2.9911	
44.080	2.0527	18.1	(0 4 1)	22.040	0.2436	3.0609	
45.963	1.9729	0.1	(1 4 1)	22.982	0.2534	3.1847	
46.648	1.9455	1.3	(2 2 2)	23.324	0.2570	3.2295	
47.099	1.9280	7.1	(1 3 2)	23.549	0.2593	3.2590	
48.288	1.8832	0.1	(2 4 0)	24.144	0.2655	3.3364	
49.093	1.8542	16.9	(3 3 0)	24.547	0.2697	3.3886	
51.100	1.7860	3.4	(4 0 0)	25.550	0.2800	3.5180	
51.292	1.7798	2.0	(2 4 1)	25.646	0.2809	3.5303	
51.938	1.7591	5.3	(1 0 3)	25.969	0.2842	3.5718	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

52.063	1.7552	8.1	(3 1 2)	26.031	0.2849	3.5797
52.203	1.7508	7.7	(4 1 0)	26.101	0.2856	3.5887
52.339	1.7466	3.3	(2 3 2)	26.170	0.2863	3.5974
53.029	1.7255	3.8	(1 1 3)	26.515	0.2898	3.6414
53.184	1.7208	4.4	(1 5 0)	26.592	0.2906	3.6513
54.595	1.6796	6.6	(0 2 3)	27.297	0.2977	3.7408
54.898	1.6711	14.4	(1 4 2)	27.449	0.2992	3.7600
55.052	1.6668	11.1	(4 1 1)	27.526	0.3000	3.7697
55.234	1.6617	2.8	(3 2 2)	27.617	0.3009	3.7812
55.419	1.6566	2.3	(4 2 0)	27.710	0.3018	3.7929
55.999	1.6408	1.6	(1 5 1)	27.999	0.3047	3.8293
56.213	1.6351	8.7	(1 2 3)	28.106	0.3058	3.8428
56.693	1.6223	0.4	(3 4 0)	28.346	0.3082	3.8729
57.883	1.5918	8.0	(2 1 3)	28.941	0.3141	3.9472
58.030	1.5881	5.8	(2 5 0)	29.015	0.3148	3.9564
58.161	1.5848	3.5	(4 2 1)	29.080	0.3155	3.9645
59.396	1.5548	0.1	(3 4 1)	29.698	0.3216	4.0412
59.650	1.5488	0.1	(2 4 2)	29.825	0.3228	4.0568
60.349	1.5325	16.7	(3 3 2)	30.174	0.3263	4.0999
60.524	1.5285	9.2	(4 3 0)	30.262	0.3271	4.1107
60.695	1.5246	8.1	(2 5 1)	30.348	0.3280	4.1212
60.899	1.5200	5.1	(2 2 3)	30.450	0.3290	4.1337
61.275	1.5115	0.7	(1 3 3)	30.638	0.3308	4.1568
62.105	1.4933	3.3	(4 0 2)	31.052	0.3348	4.2075
62.846	1.4775	0.9	(0 6 0)	31.423	0.3384	4.2526
63.079	1.4726	9.8	(4 1 2)	31.539	0.3395	4.2667
63.951	1.4546	3.9	(1 5 2)	31.976	0.3437	4.3195
64.333	1.4469	0.7	(1 6 0)	32.167	0.3456	4.3426
64.501	1.4435	0.4	(3 0 3)	32.251	0.3464	4.3527
65.456	1.4247	9.4	(0 6 1)	32.728	0.3509	4.4100
65.592	1.4221	9.0	(3 5 0)	32.796	0.3516	4.4182
65.742	1.4193	9.9	(2 3 3)	32.871	0.3523	4.4271
65.955	1.4152	5.8	(4 2 2)	32.977	0.3533	4.4398
66.196	1.4106	1.4	(5 1 0)	33.098	0.3545	4.4543
66.537	1.4042	5.1	(0 4 3)	33.269	0.3561	4.4746
66.852	1.3984	8.0	(1 6 1)	33.426	0.3576	4.4933
67.749	1.3820	4.6	(5 0 1)	33.874	0.3618	4.5464
67.982	1.3778	2.7	(1 4 3)	33.991	0.3629	4.5602
68.087	1.3760	4.4	(3 5 1)	34.044	0.3634	4.5664
68.323	1.3718	2.6	(3 2 3)	34.161	0.3645	4.5803
68.680	1.3655	0.5	(5 1 1)	34.340	0.3662	4.6013
68.926	1.3613	5.7	(0 0 4)	34.463	0.3673	4.6157
69.737	1.3474	4.6	(4 4 1)	34.868	0.3711	4.6632
70.612	1.3328	0.5	(4 3 2)	35.306	0.3751	4.7142
71.134	1.3243	1.1	(2 6 1)	35.567	0.3776	4.7445
71.442	1.3194	4.8	(5 2 1)	35.721	0.3790	4.7623
72.233	1.3068	0.4	(2 4 3)	36.116	0.3826	4.8079
72.592	1.3013	0.9	(0 2 4)	36.296	0.3842	4.8285

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

72.766	1.2986	2.6	(0 6 2)	36.383	0.3850	4.8385
72.867	1.2970	3.0	(3 3 3)	36.434	0.3855	4.8443
73.573	1.2863	0.5	(5 3 0)	36.787	0.3887	4.8846
73.983	1.2802	1.0	(1 2 4)	36.992	0.3906	4.9080
74.155	1.2777	1.2	(1 6 2)	37.078	0.3913	4.9177
74.540	1.2720	1.3	(2 0 4)	37.270	0.3931	4.9396
75.338	1.2605	10.4	(3 5 2)	37.669	0.3967	4.9846
75.950	1.2519	1.2	(5 1 2)	37.975	0.3994	5.0190
76.173	1.2488	1.1	(1 5 3)	38.086	0.4004	5.0315
76.923	1.2384	0.1	(4 4 2)	38.461	0.4037	5.0735
77.853	1.2260	1.9	(4 5 1)	38.926	0.4078	5.1251
78.034	1.2236	1.6	(4 2 3)	39.017	0.4086	5.1352
78.272	1.2204	1.1	(2 6 2)	39.136	0.4097	5.1483
78.439	1.2183	1.7	(1 3 4)	39.219	0.4104	5.1575
78.569	1.2166	3.9	(5 2 2)	39.284	0.4110	5.1647
79.800	1.2009	3.7	(5 4 0)	39.900	0.4164	5.2322
80.256	1.1952	2.7	(2 5 3)	40.128	0.4183	5.2571
80.382	1.1936	3.4	(2 7 0)	40.191	0.4189	5.2639
80.623	1.1907	3.4	(6 0 0)	40.311	0.4199	5.2770
81.499	1.1801	0.1	(6 1 0)	40.750	0.4237	5.3244
82.229	1.1714	0.5	(3 1 4)	41.115	0.4268	5.3637
82.425	1.1691	1.7	(4 3 3)	41.212	0.4277	5.3741
82.701	1.1659	1.7	(2 7 1)	41.351	0.4288	5.3889
82.953	1.1630	1.1	(5 3 2)	41.476	0.4299	5.4024
83.225	1.1599	0.4	(0 4 4)	41.612	0.4311	5.4169
84.116	1.1499	0.6	(6 2 0)	42.058	0.4348	5.4641
84.565	1.1449	5.5	(1 4 4)	42.283	0.4367	5.4878
84.842	1.1419	3.1	(4 5 2)	42.421	0.4379	5.5024
85.161	1.1384	0.6	(4 6 0)	42.580	0.4392	5.5191
85.819	1.1314	2.5	(1 6 3)	42.910	0.4419	5.5536
86.416	1.1251	3.1	(6 2 1)	43.208	0.4444	5.5846
86.649	1.1227	3.2	(5 0 3)	43.324	0.4454	5.5966
86.963	1.1194	2.8	(3 5 3)	43.481	0.4467	5.6129
87.459	1.1143	0.8	(4 6 1)	43.730	0.4487	5.6385
88.075	1.1081	1.9	(0 8 0)	44.038	0.4512	5.6701
88.503	1.1039	2.1	(4 4 3)	44.251	0.4529	5.6919
89.027	1.0987	4.6	(5 4 2)	44.514	0.4551	5.7186
89.175	1.0973	4.5	(3 3 4)	44.587	0.4557	5.7261
89.381	1.0953	4.4	(3 7 1)	44.691	0.4565	5.7366
89.600	1.0932	4.5	(2 7 2)	44.800	0.4574	5.7476
89.839	1.0909	3.5	(6 0 2)	44.919	0.4583	5.7596

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-080-1489: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barium diborate - β -betaBa(B₂O₄)Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=Calibration= 2 θ =14.123-89.212 I/I_c(RIR)=5.22

Ref: Level-1 PDF

Hexagonal, R3c (161) Z=18 mp=

CELL: 12.5316 x 12.5316 x 12.7285 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=

Density(c)=3.849 Density(m)= Mwt= Vol=1731.1

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.51/X 3.62/7 2.52/4 2.07/4 6.27/3 2.51/3 1.83/2 3.13/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
14.123	6.2658	32.6	(1 1 0)	7.062	0.0798	1.0028	
16.132	5.4899	4.5	(0 1 2)	8.066	0.0911	1.1445	
21.503	4.1292	4.4	(2 0 2)	10.751	0.1211	1.5217	
22.758	3.9042	5.7	(2 1 1)	11.379	0.1281	1.6093	
24.588	3.6176	70.9	(3 0 0)	12.294	0.1382	1.7369	
25.331	3.5132	100.0	(1 1 3)	12.666	0.1423	1.7885	
25.819	3.4478	1.2	(1 2 2)	12.910	0.1450	1.8224	
28.467	3.1329	16.4	(2 2 0)	14.233	0.1596	2.0055	
29.223	3.0536	15.9	(1 0 4)	14.611	0.1637	2.0577	
30.493	2.9292	8.9	(1 3 1)	15.246	0.1707	2.1450	
32.595	2.7450	1.5	(0 2 4)	16.297	0.1822	2.2890	
32.890	2.7210	4.3	(3 1 2)	16.445	0.1838	2.3091	
35.593	2.5203	43.6	(2 2 3)	17.797	0.1984	2.4930	
35.681	2.5143	26.3	(2 1 4)	17.841	0.1989	2.4990	
35.954	2.4958	3.8	(0 4 2)	17.977	0.2003	2.5175	
36.751	2.4435	1.6	(3 2 1)	18.376	0.2046	2.5714	
37.963	2.3682	13.9	(4 1 0)	18.981	0.2111	2.6531	
38.807	2.3187	5.4	(2 3 2)	19.403	0.2156	2.7098	
41.251	2.1867	1.2	(1 3 4)	20.626	0.2287	2.8734	
41.724	2.1630	2.5	(1 2 5)	20.862	0.2312	2.9048	
42.582	2.1214	7.6	(0 0 6)	21.291	0.2357	2.9618	
43.284	2.0886	7.9	(3 3 0)	21.642	0.2394	3.0083	
43.739	2.0679	41.8	(1 4 3)	21.870	0.2418	3.0384	
44.043	2.0543	7.0	(5 0 2)	22.022	0.2434	3.0585	
44.719	2.0248	10.7	(2 4 1)	22.360	0.2469	3.1030	
45.083	2.0094	6.7	(1 1 6)	22.541	0.2488	3.1269	
46.261	1.9609	4.2	(3 2 4)	23.131	0.2550	3.2043	
46.482	1.9521	1.4	(4 2 2)	23.241	0.2561	3.2187	
46.694	1.9437	2.3	(3 1 5)	23.347	0.2572	3.2325	
47.130	1.9267	4.3	(5 1 1)	23.565	0.2595	3.2610	
48.545	1.8739	0.5	(3 3 3)	24.272	0.2668	3.3531	
48.825	1.8637	0.2	(1 5 2)	24.413	0.2683	3.3713	
49.787	1.8300	16.6	(3 0 6)	24.894	0.2732	3.4335	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

50.411	1.8088	3.6	(6 0 0)	25.205	0.2764	3.4737
50.882	1.7931	3.7	(0 5 4)	25.441	0.2788	3.5041
51.285	1.7800	0.8	(2 3 5)	25.643	0.2809	3.5299
51.693	1.7669	1.7	(4 3 1)	25.846	0.2830	3.5561
52.019	1.7566	3.7	(2 2 6)	26.009	0.2846	3.5769
52.623	1.7378	3.0	(5 2 0)	26.312	0.2877	3.6156
53.081	1.7239	0.6	(2 4 4)	26.540	0.2900	3.6447
53.280	1.7179	1.8	(3 4 2)	26.640	0.2910	3.6574
55.218	1.6622	1.0	(2 1 7)	27.609	0.3008	3.7802
55.984	1.6412	3.6	(1 6 1)	27.992	0.3047	3.8284
57.240	1.6082	8.4	(5 2 3)	28.620	0.3109	3.9071
57.672	1.5971	3.1	(4 2 5)	28.836	0.3131	3.9341
58.350	1.5802	3.9	(4 1 6)	29.175	0.3164	3.9763
58.911	1.5664	1.2	(4 4 0)	29.455	0.3192	4.0111
59.329	1.5564	1.5	(1 3 7)	29.665	0.3213	4.0370
59.699	1.5476	1.0	(1 5 5)	29.850	0.3231	4.0599
60.068	1.5390	0.2	(3 5 1)	30.034	0.3249	4.0826
60.599	1.5268	0.4	(2 0 8)	30.300	0.3275	4.1153
61.511	1.5063	4.2	(0 7 2)	30.755	0.3319	4.1712
62.047	1.4946	0.5	(6 2 1)	31.023	0.3345	4.2040
62.337	1.4883	5.1	(3 3 6)	31.168	0.3359	4.2216
62.568	1.4834	2.7	(1 2 8)	31.284	0.3371	4.2357
63.227	1.4695	2.2	(4 4 3)	31.614	0.3403	4.2757
63.463	1.4646	2.3	(2 6 2)	31.732	0.3414	4.2900
63.635	1.4611	1.7	(3 4 5)	31.818	0.3422	4.3004
64.806	1.4375	0.6	(7 1 0)	32.403	0.3478	4.3710
66.407	1.4066	0.5	(3 1 8)	33.203	0.3555	4.4668
67.101	1.3938	3.3	(7 0 4)	33.551	0.3587	4.5081
67.441	1.3876	2.5	(6 1 5)	33.721	0.3603	4.5282
67.786	1.3813	2.9	(5 4 1)	33.893	0.3620	4.5486
67.885	1.3796	4.9	(1 1 9)	33.942	0.3624	4.5545
68.063	1.3764	5.6	(0 6 6)	34.032	0.3633	4.5650
68.284	1.3725	2.2	(0 4 8)	34.142	0.3643	4.5780
68.578	1.3673	3.0	(6 3 0)	34.289	0.3657	4.5953
68.963	1.3606	4.9	(2 4 7)	34.481	0.3675	4.6179
69.140	1.3576	2.8	(4 5 2)	34.570	0.3683	4.6283
69.918	1.3443	1.3	(2 5 6)	34.959	0.3719	4.6738
70.136	1.3407	1.1	(2 3 8)	35.068	0.3729	4.6865
70.808	1.3296	1.0	(5 1 7)	35.404	0.3760	4.7256
70.982	1.3268	2.4	(8 0 2)	35.491	0.3769	4.7357
71.145	1.3241	1.2	(5 3 5)	35.572	0.3776	4.7451
71.482	1.3187	3.2	(2 7 1)	35.741	0.3792	4.7646
72.584	1.3014	0.2	(3 6 3)	36.292	0.3842	4.8280
72.804	1.2980	1.0	(7 2 2)	36.402	0.3852	4.8407
72.965	1.2955	0.6	(2 6 5)	36.483	0.3859	4.8499
73.394	1.2890	2.9	(2 2 9)	36.697	0.3879	4.8744
73.780	1.2832	0.6	(5 0 8)	36.890	0.3896	4.8964
74.438	1.2735	0.8	(4 3 7)	37.219	0.3926	4.9338

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

75.099	1.2639	0.4	(1,0,10)	37.549	0.3956	4.9712
75.364	1.2601	0.9	(4 4 6)	37.682	0.3968	4.9861
75.575	1.2571	0.8	(4 2 8)	37.788	0.3977	4.9980
75.858	1.2532	0.2	(5 5 0)	37.929	0.3990	5.0139
76.233	1.2479	1.3	(0 8 4)	38.117	0.4007	5.0349
76.398	1.2456	0.7	(1 8 2)	38.199	0.4014	5.0441
76.883	1.2390	1.9	(0,2,10)	38.442	0.4036	5.0713
78.010	1.2239	2.3	(1 6 7)	39.005	0.4085	5.1338
78.173	1.2217	1.6	(6 4 2)	39.087	0.4093	5.1429
78.330	1.2197	1.7	(4 5 5)	39.165	0.4099	5.1515
78.749	1.2142	3.6	(4 1 9)	39.374	0.4118	5.1746
79.405	1.2059	0.5	(9 0 0)	39.702	0.4146	5.2106
79.723	1.2018	0.7	(5 5 3)	39.862	0.4160	5.2280
79.937	1.1991	0.9	(3 7 2)	39.969	0.4170	5.2397
80.677	1.1900	0.7	(7 1 6)	40.338	0.4202	5.2799
80.884	1.1875	0.8	(3 4 8)	40.442	0.4211	5.2912
81.162	1.1841	0.3	(8 2 0)	40.581	0.4223	5.3062
81.530	1.1797	0.1	(3 5 7)	40.765	0.4238	5.3261
81.847	1.1759	1.9	(7 2 5)	40.924	0.4252	5.3432
82.152	1.1723	1.0	(1,3,10)	41.076	0.4265	5.3595
83.277	1.1593	1.0	(6 2 7)	41.639	0.4313	5.4197
83.897	1.1523	0.2	(4,0,10)	41.948	0.4339	5.4525
84.171	1.1493	2.0	(6 3 6)	42.086	0.4351	5.4671
84.378	1.1470	1.2	(6 1 8)	42.189	0.4359	5.4780
85.018	1.1400	1.5	(8 2 3)	42.509	0.4386	5.5117
85.653	1.1331	2.2	(1 9 1)	42.827	0.4412	5.5449
86.390	1.1254	0.3	(7 4 0)	43.195	0.4443	5.5832
86.914	1.1199	1.8	(5 6 2)	43.457	0.4465	5.6104
87.069	1.1183	1.5	(6 4 5)	43.534	0.4471	5.6184
87.525	1.1137	0.3	(1,2,11)	43.763	0.4490	5.6419
87.850	1.1104	1.1	(5 3 8)	43.925	0.4503	5.6585
88.482	1.1041	0.7	(5 4 7)	44.241	0.4529	5.6909
88.802	1.1009	0.6	(3 7 5)	44.401	0.4542	5.7072
89.212	1.0969	2.0	(2 5 9)	44.606	0.4558	5.7280

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-083-0998: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barium Sodium Borate

BaNa(BO₃)

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=14.496-89.974 I/I_c(RIR)=2.54

Ref: Level-1 PDF

Monoclinic, C2/m (12) Z=4 mp=

CELL: 9.561 x 5.557 x 6.179 <90.0 x 98.85 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.486 Density(m)= Mwt= Vol=324.4

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.92/X 2.74/X 3.05/7 3.63/6 2.78/5 4.05/5 2.29/5 4.79/5

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
14.496	6.1054	1.0	(0 0 1)	7.248	0.0819	1.0291	
18.509	4.7898	45.5	(1 1 0)	9.254	0.1044	1.3118	
18.771	4.7236	26.3	(2 0 0)	9.385	0.1059	1.3302	
21.930	4.0497	49.5	(-2 0 1)	10.965	0.1235	1.5515	
22.666	3.9199	100.0	(-1 1 1)	11.333	0.1276	1.6029	
24.480	3.6334	59.3	(1 1 1)	12.240	0.1376	1.7293	
25.536	3.4855	25.1	(2 0 1)	12.768	0.1435	1.8027	
29.231	3.0527	70.2	(0 0 2)	14.615	0.1638	2.0582	
32.190	2.7785	51.2	(0 2 0)	16.095	0.1800	2.2614	
32.350	2.7652	21.1	(-2 0 2)	16.175	0.1808	2.2723	
32.659	2.7397	99.6	(3 1 0)	16.329	0.1825	2.2934	
33.530	2.6705	23.3	(-1 1 2)	16.765	0.1872	2.3528	
33.998	2.6348	0.6	(-3 1 1)	16.999	0.1898	2.3847	
35.467	2.5289	0.5	(0 2 1)	17.734	0.1977	2.4845	
36.073	2.4879	40.5	(1 1 2)	18.036	0.2010	2.5255	
37.425	2.4010	17.4	(2 0 2)	18.713	0.2082	2.6169	
37.524	2.3949	21.3	(2 2 0)	18.762	0.2088	2.6236	
38.070	2.3618	6.1	(4 0 0)	19.035	0.2117	2.6603	
38.671	2.3265	28.2	(-4 0 1)	19.336	0.2149	2.7008	
39.293	2.2911	48.2	(-2 2 1)	19.646	0.2182	2.7424	
41.189	2.1899	20.1	(-3 1 2)	20.594	0.2283	2.8692	
41.531	2.1727	38.8	(2 2 1)	20.765	0.2301	2.8919	
43.106	2.0968	13.3	(4 0 1)	21.553	0.2385	2.9965	
44.033	2.0548	16.6	(0 2 2)	22.016	0.2433	3.0578	
44.481	2.0352	0.8	(0 0 3)	22.241	0.2457	3.0873	
44.720	2.0248	8.9	(-4 0 2)	22.360	0.2469	3.1031	
45.711	1.9832	7.1	(-2 0 3)	22.855	0.2521	3.1682	
46.285	1.9600	20.3	(-2 2 2)	23.142	0.2551	3.2058	
47.098	1.9280	17.9	(-1 1 3)	23.549	0.2593	3.2589	
47.423	1.9155	18.6	(3 1 2)	23.712	0.2610	3.2801	
50.002	1.8226	8.1	(1 1 3)	25.001	0.2743	3.4474	
50.176	1.8167	11.6	(1 3 0)	25.088	0.2752	3.4586	
50.688	1.7995	0.8	(4 2 0)	25.344	0.2779	3.4916	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

51.026	1.7884	11.4	(5 1 0)	25.513	0.2796	3.5133
51.169	1.7837	16.5	(-4 2 1)	25.585	0.2803	3.5225
51.515	1.7726	3.7	(2 0 3)	25.757	0.2821	3.5447
52.024	1.7564	10.4	(-1 3 1)	26.012	0.2847	3.5772
52.463	1.7427	5.9	(4 0 2)	26.232	0.2869	3.6053
52.938	1.7282	9.5	(1 3 1)	26.469	0.2893	3.6356
54.804	1.6737	16.1	(-4 0 3)	27.402	0.2987	3.7540
55.552	1.6530	13.1	(5 1 1)	27.776	0.3025	3.8012
55.961	1.6418	0.6	(0 2 3)	27.980	0.3045	3.8269
56.162	1.6364	4.5	(-4 2 2)	28.081	0.3055	3.8396
57.005	1.6142	9.9	(-2 2 3)	28.503	0.3098	3.8924
57.692	1.5966	13.2	(3 3 0)	28.846	0.3132	3.9354
58.254	1.5825	2.0	(-1 3 2)	29.127	0.3159	3.9703
58.579	1.5745	6.4	(-3 3 1)	29.289	0.3176	3.9905
59.945	1.5419	5.5	(1 3 2)	29.972	0.3243	4.0750
60.105	1.5381	3.4	(3 1 3)	30.053	0.3251	4.0849
60.618	1.5264	7.3	(0 0 4)	30.309	0.3276	4.1165
60.785	1.5226	4.2	(-2 0 4)	30.392	0.3284	4.1267
61.076	1.5160	0.7	(3 3 1)	30.538	0.3298	4.1446
62.057	1.4944	8.0	(2 2 3)	31.029	0.3346	4.2046
62.900	1.4764	2.1	(4 2 2)	31.450	0.3387	4.2559
63.570	1.4624	4.9	(-3 3 2)	31.785	0.3419	4.2965
64.049	1.4526	4.5	(5 1 2)	32.025	0.3442	4.3254
64.864	1.4363	2.3	(4 0 3)	32.432	0.3481	4.3745
64.977	1.4341	4.6	(-4 2 3)	32.488	0.3487	4.3813
65.570	1.4226	2.6	(1 1 4)	32.785	0.3515	4.4168
65.889	1.4164	8.6	(-3 1 4)	32.945	0.3530	4.4359
67.348	1.3893	6.3	(0 4 0)	33.674	0.3599	4.5227
67.717	1.3826	0.6	(-4 0 4)	33.859	0.3616	4.5446
68.080	1.3761	4.8	(-6 2 1)	34.040	0.3633	4.5660
68.337	1.3715	6.2	(3 3 2)	34.169	0.3646	4.5812
68.432	1.3699	11.5	(6 2 0)	34.216	0.3650	4.5867
69.311	1.3546	0.1	(0 4 1)	34.656	0.3691	4.6383
69.589	1.3499	0.1	(-6 0 3)	34.795	0.3704	4.6546
70.311	1.3378	6.9	(0 2 4)	35.155	0.3738	4.6967
70.408	1.3362	5.3	(1 3 3)	35.204	0.3742	4.7023
70.466	1.3352	5.1	(-2 2 4)	35.233	0.3745	4.7057
70.613	1.3328	3.6	(2 4 0)	35.307	0.3752	4.7143
71.185	1.3235	5.3	(-7 1 1)	35.592	0.3778	4.7474
71.457	1.3191	4.7	(6 0 2)	35.729	0.3790	4.7632
71.565	1.3174	6.9	(-6 2 2)	35.782	0.3795	4.7694
71.774	1.3141	6.5	(-2 4 1)	35.887	0.3805	4.7814
71.939	1.3115	2.4	(7 1 0)	35.969	0.3813	4.7909
72.675	1.3000	0.1	(6 2 1)	36.338	0.3846	4.8333
73.295	1.2905	2.5	(2 4 1)	36.647	0.3874	4.8687
74.273	1.2759	4.0	(-7 1 2)	37.137	0.3919	4.9244
75.061	1.2645	11.3	(0 4 2)	37.531	0.3954	4.9690
75.660	1.2559	3.9	(5 1 3)	37.830	0.3981	5.0028

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

76.474	1.2446	2.8	(7 1 1)	38.237	0.4017	5.0484
76.708	1.2414	3.1	(-2 4 2)	38.354	0.4028	5.0615
76.970	1.2378	1.3	(-4 2 4)	38.485	0.4039	5.0761
77.629	1.2289	1.0	(-2 0 5)	38.815	0.4069	5.1127
78.222	1.2211	0.2	(0 0 5)	39.111	0.4095	5.1456
78.753	1.2142	0.1	(-6 2 3)	39.377	0.4118	5.1748
78.990	1.2111	0.3	(3 3 3)	39.495	0.4128	5.1879
79.395	1.2060	3.4	(-1 1 5)	39.698	0.4146	5.2101
79.672	1.2025	3.1	(2 4 2)	39.836	0.4158	5.2252
79.828	1.2005	1.0	(4 0 4)	39.914	0.4165	5.2338
80.074	1.1975	1.1	(4 4 0)	40.037	0.4176	5.2471
80.338	1.1942	2.3	(-8 0 1)	40.169	0.4187	5.2616
80.452	1.1928	4.3	(-4 4 1)	40.226	0.4192	5.2677
80.544	1.1916	5.6	(6 2 2)	40.272	0.4196	5.2727
80.998	1.1861	2.4	(-1 3 4)	40.499	0.4215	5.2973
81.430	1.1809	0.3	(8 0 0)	40.715	0.4234	5.3207
81.895	1.1754	0.4	(-3 1 5)	40.948	0.4254	5.3458
82.468	1.1686	1.9	(5 3 2)	41.234	0.4278	5.3765
82.936	1.1632	1.3	(-8 0 2)	41.468	0.4298	5.4015
83.065	1.1617	1.7	(6 0 3)	41.533	0.4304	5.4084
83.225	1.1599	2.3	(-4 0 5)	41.612	0.4311	5.4169
83.383	1.1581	2.8	(4 4 1)	41.692	0.4317	5.4253
83.907	1.1522	1.2	(1 3 4)	41.953	0.4339	5.4531
84.199	1.1490	4.4	(-3 3 4)	42.100	0.4352	5.4685
84.509	1.1456	3.0	(-4 4 2)	42.254	0.4365	5.4849
84.603	1.1445	2.3	(7 1 2)	42.301	0.4369	5.4898
84.973	1.1405	1.1	(2 0 5)	42.487	0.4384	5.5093
85.215	1.1379	2.1	(-2 4 3)	42.608	0.4394	5.5220
86.185	1.1275	1.0	(8 0 1)	43.092	0.4435	5.5726
86.530	1.1239	1.5	(-2 2 5)	43.265	0.4449	5.5905
88.512	1.1038	0.6	(1 5 0)	44.256	0.4530	5.6924
88.689	1.1020	0.4	(4 2 4)	44.345	0.4537	5.7014
89.136	1.0977	2.9	(-7 3 1)	44.568	0.4555	5.7241
89.417	1.0949	5.7	(-6 2 4)	44.708	0.4566	5.7383
89.573	1.0934	2.1	(2 4 3)	44.787	0.4573	5.7463
89.851	1.0908	1.5	(7 3 0)	44.926	0.4584	5.7603
89.974	1.0896	1.4	(-1 5 1)	44.987	0.4589	5.7665

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-083-2053: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barite

BaSO₄

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=15.888-89.894 I/I_c(RIR)=2.81

Ref: Level-1 PDF

Orthorhombic, Pnma (62) Z=4 mp=

CELL: 8.8842 x 5.4559 x 7.1569 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.468 Density(m)= Mwt= Vol=346.9

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.44/X 3.10/X 2.12/7 3.32/7 2.11/6 2.10/6 3.90/5 2.84/5

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
15.888	5.5734	1.9	(1 0 1)	7.944	0.0897	1.1274	
19.972	4.4421	14.9	(2 0 0)	9.986	0.1126	1.4145	
20.452	4.3389	34.0	(0 1 1)	10.226	0.1152	1.4481	
22.790	3.8988	52.4	(1 1 1)	11.395	0.1282	1.6116	
23.553	3.7742	10.4	(2 0 1)	11.776	0.1325	1.6648	
24.861	3.5784	27.9	(0 0 2)	12.431	0.1397	1.7558	
25.843	3.4447	100.0	(2 1 0)	12.921	0.1451	1.8240	
26.837	3.3193	68.1	(1 0 2)	13.419	0.1506	1.8929	
28.738	3.1039	99.9	(2 1 1)	14.369	0.1611	2.0243	
31.524	2.8357	50.3	(1 1 2)	15.762	0.1763	2.2157	
32.093	2.7867	0.6	(2 0 2)	16.047	0.1794	2.2547	
32.804	2.7280	48.8	(0 2 0)	16.402	0.1833	2.3033	
36.165	2.4817	14.2	(2 1 2)	18.083	0.2015	2.5318	
36.712	2.4460	1.6	(1 2 1)	18.356	0.2044	2.5688	
38.703	2.3246	13.8	(2 2 0)	19.352	0.2151	2.7029	
39.063	2.3040	4.7	(1 0 3)	19.532	0.2170	2.7271	
39.465	2.2815	6.5	(3 0 2)	19.733	0.2192	2.7540	
40.585	2.2211	2.0	(4 0 0)	20.293	0.2251	2.8289	
40.780	2.2109	24.6	(2 2 1)	20.390	0.2262	2.8419	
41.269	2.1858	0.6	(0 1 3)	20.635	0.2287	2.8745	
41.595	2.1695	2.9	(0 2 2)	20.797	0.2305	2.8962	
42.559	2.1225	71.0	(1 1 3)	21.279	0.2356	2.9603	
42.876	2.1075	60.5	(1 2 2)	21.438	0.2372	2.9813	
42.934	2.1049	59.2	(3 1 2)	21.467	0.2375	2.9851	
43.981	2.0571	18.5	(4 1 0)	21.991	0.2431	3.0544	
45.861	1.9771	0.1	(4 1 1)	22.931	0.2529	3.1780	
46.550	1.9494	1.3	(2 2 2)	23.275	0.2565	3.2232	
46.996	1.9319	7.0	(3 2 1)	23.498	0.2588	3.2523	
48.182	1.8871	0.1	(4 0 2)	24.091	0.2650	3.3295	
48.992	1.8578	17.0	(3 0 3)	24.496	0.2691	3.3821	
51.001	1.7892	3.3	(0 0 4)	25.501	0.2795	3.5117	
51.178	1.7834	2.0	(4 1 2)	25.589	0.2804	3.5231	
51.827	1.7626	5.4	(0 3 1)	25.914	0.2837	3.5647	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

51.953	1.7586	8.2	(1 2 3)	25.977	0.2843	3.5728
52.101	1.7540	7.6	(1 0 4)	26.050	0.2851	3.5822
52.226	1.7501	3.2	(3 2 2)	26.113	0.2857	3.5902
52.915	1.7289	3.8	(1 3 1)	26.458	0.2892	3.6342
53.062	1.7245	4.4	(5 0 1)	26.531	0.2899	3.6435
54.475	1.6830	6.6	(2 3 0)	27.238	0.2971	3.7332
54.774	1.6746	14.1	(4 2 1)	27.387	0.2986	3.7521
54.942	1.6698	10.5	(1 1 4)	27.471	0.2994	3.7627
55.119	1.6649	2.7	(2 2 3)	27.559	0.3003	3.7739
55.308	1.6596	2.2	(2 0 4)	27.654	0.3013	3.7859
55.869	1.6443	1.5	(5 1 1)	27.934	0.3041	3.8212
56.090	1.6384	8.8	(2 3 1)	28.045	0.3052	3.8351
56.570	1.6256	0.5	(4 0 3)	28.285	0.3076	3.8652
57.758	1.5949	7.9	(1 3 2)	28.879	0.3135	3.9395
57.897	1.5914	5.7	(5 0 2)	28.948	0.3142	3.9481
58.042	1.5878	3.6	(2 1 4)	29.021	0.3149	3.9571
59.266	1.5579	0.1	(4 1 3)	29.633	0.3209	4.0331
59.516	1.5520	0.1	(4 2 2)	29.758	0.3222	4.0485
60.218	1.5355	16.8	(3 2 3)	30.109	0.3256	4.0919
60.397	1.5314	9.4	(3 0 4)	30.198	0.3265	4.1029
60.556	1.5278	8.3	(5 1 2)	30.278	0.3273	4.1126
60.766	1.5230	5.0	(2 3 2)	30.383	0.3283	4.1255
61.137	1.5146	0.7	(3 3 1)	30.569	0.3301	4.1483
61.976	1.4961	3.2	(0 2 4)	30.988	0.3342	4.1996
62.694	1.4807	0.8	(6 0 0)	31.347	0.3377	4.2434
62.948	1.4754	9.8	(1 2 4)	31.474	0.3389	4.2588
63.801	1.4577	3.9	(5 2 1)	31.901	0.3430	4.3105
64.179	1.4500	0.7	(6 0 1)	32.089	0.3448	4.3333
64.362	1.4463	0.4	(0 3 3)	32.181	0.3457	4.3443
65.314	1.4275	9.0	(1 3 3)	32.657	0.3503	4.4015
65.442	1.4250	8.5	(5 0 3)	32.721	0.3509	4.4092
65.593	1.4221	10.1	(3 3 2)	32.797	0.3516	4.4182
65.814	1.4179	5.6	(2 2 4)	32.907	0.3526	4.4314
66.061	1.4132	1.4	(1 0 5)	33.031	0.3538	4.4462
66.382	1.4071	5.2	(4 3 0)	33.191	0.3553	4.4653
66.690	1.4014	8.3	(6 1 1)	33.345	0.3568	4.4837
67.609	1.3845	4.5	(0 1 5)	33.805	0.3611	4.5382
67.823	1.3807	2.8	(4 3 1)	33.912	0.3621	4.5508
67.930	1.3788	4.5	(5 1 3)	33.965	0.3626	4.5571
68.162	1.3746	2.7	(2 3 3)	34.081	0.3637	4.5708
68.538	1.3680	0.5	(6 0 2)	34.269	0.3655	4.5929
68.769	1.3640	5.5	(0 4 0)	34.384	0.3666	4.6065
69.581	1.3500	4.6	(4 1 4)	34.791	0.3704	4.6541
70.457	1.3354	0.5	(3 2 4)	35.228	0.3744	4.7052
70.962	1.3271	1.1	(6 1 2)	35.481	0.3768	4.7345
71.289	1.3218	4.8	(2 1 5)	35.645	0.3783	4.7535
72.063	1.3095	0.4	(4 3 2)	36.032	0.3818	4.7981
72.423	1.3039	0.9	(2 4 0)	36.211	0.3835	4.8188

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

72.586	1.3014	2.6	(6 2 0)	36.293	0.3842	4.8282
72.700	1.2996	3.0	(3 3 3)	36.350	0.3847	4.8347
73.412	1.2887	0.5	(3 0 5)	36.706	0.3880	4.8754
73.810	1.2828	1.1	(2 4 1)	36.905	0.3898	4.8981
73.973	1.2804	1.3	(6 2 1)	36.986	0.3905	4.9074
74.368	1.2745	1.3	(0 4 2)	37.184	0.3923	4.9298
75.159	1.2631	10.3	(5 2 3)	37.579	0.3959	4.9745
75.782	1.2542	1.1	(1 2 5)	37.891	0.3987	5.0096
75.986	1.2514	1.1	(5 3 1)	37.993	0.3996	5.0211
76.746	1.2409	0.1	(4 2 4)	38.373	0.4029	5.0636
77.669	1.2284	1.9	(5 1 4)	38.834	0.4070	5.1149
77.856	1.2259	1.7	(2 3 4)	38.928	0.4079	5.1253
78.077	1.2230	1.1	(6 2 2)	39.039	0.4088	5.1376
78.250	1.2207	1.7	(3 4 1)	39.125	0.4096	5.1471
78.393	1.2189	4.0	(2 2 5)	39.197	0.4102	5.1550
79.617	1.2032	3.6	(4 0 5)	39.808	0.4156	5.2222
80.058	1.1976	2.7	(5 3 2)	40.029	0.4175	5.2463
80.177	1.1962	3.6	(7 0 2)	40.088	0.4180	5.2528
80.448	1.1928	3.2	(0 0 6)	40.224	0.4192	5.2675
81.320	1.1822	0.1	(1 0 6)	40.660	0.4229	5.3148
82.034	1.1737	0.5	(1 4 3)	41.017	0.4260	5.3532
82.230	1.1714	1.7	(3 3 4)	41.115	0.4268	5.3637
82.488	1.1684	1.8	(7 1 2)	41.244	0.4279	5.3776
82.761	1.1652	1.1	(3 2 5)	41.380	0.4291	5.3921
83.017	1.1623	0.4	(4 4 0)	41.509	0.4302	5.4058
83.926	1.1520	0.6	(2 0 6)	41.963	0.4340	5.4541
84.353	1.1473	5.5	(4 4 1)	42.176	0.4358	5.4766
84.636	1.1442	3.1	(5 2 4)	42.318	0.4370	5.4916
84.949	1.1407	0.6	(6 0 4)	42.475	0.4383	5.5080
85.597	1.1337	2.5	(6 3 1)	42.799	0.4410	5.5420
86.220	1.1272	3.1	(2 1 6)	43.110	0.4436	5.5744
86.446	1.1248	3.1	(0 3 5)	43.223	0.4445	5.5861
86.743	1.1217	3.0	(5 3 3)	43.372	0.4458	5.6015
87.239	1.1166	0.8	(6 1 4)	43.619	0.4478	5.6271
87.836	1.1105	2.1	(8 0 0)	43.918	0.4502	5.6578
88.284	1.1061	2.1	(4 3 4)	44.142	0.4521	5.6807
88.810	1.1008	4.6	(4 2 5)	44.405	0.4542	5.7076
88.951	1.0995	4.6	(3 4 3)	44.476	0.4548	5.7147
89.146	1.0976	4.8	(7 1 3)	44.573	0.4556	5.7246
89.362	1.0955	4.7	(7 2 2)	44.681	0.4564	5.7356
89.629	1.0929	4.0	(0 2 6)	44.814	0.4575	5.7490
89.894	1.0904	3.0	(2 3 5)	44.947	0.4586	5.7624

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-085-0914: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barium diborate - β -alphaBaB₂O₄Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=Calibration= 2 θ =14.138-89.667 I/I_c(RIR)=5.21

Ref: Level-1 PDF

Hexagonal, R3c (161) Z=18 mp=

CELL: 12.51852 x 12.51852 x 12.72319 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=

Density(c)=3.859 Density(m)= Mwt= Vol=1726.8

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.51/X 3.61/7 2.52/4 2.07/4 6.26/3 2.51/2 3.05/2 1.83/2

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
14.138	6.2593	31.9	(1 1 0)	7.069	0.0799	1.0038	
16.141	5.4867	4.6	(0 1 2)	8.071	0.0911	1.1452	
21.520	4.1260	4.3	(2 0 2)	10.760	0.1212	1.5228	
22.781	3.9004	5.6	(2 1 1)	11.390	0.1282	1.6109	
24.615	3.6138	68.4	(3 0 0)	12.307	0.1384	1.7387	
25.347	3.5110	100.0	(1 1 3)	12.673	0.1424	1.7896	
25.842	3.4449	1.1	(1 2 2)	12.921	0.1451	1.8239	
28.497	3.1296	15.8	(2 2 0)	14.249	0.1598	2.0076	
29.237	3.0521	16.4	(1 0 4)	14.618	0.1638	2.0586	
30.524	2.9262	8.4	(1 3 1)	15.262	0.1709	2.1472	
32.614	2.7434	1.4	(0 2 4)	16.307	0.1823	2.2903	
32.921	2.7185	4.1	(3 1 2)	16.460	0.1839	2.3113	
35.623	2.5182	41.1	(2 2 3)	17.812	0.1986	2.4951	
35.705	2.5126	24.8	(2 1 4)	17.853	0.1990	2.5006	
35.989	2.4935	3.6	(0 4 2)	17.994	0.2005	2.5199	
36.790	2.4410	1.5	(3 2 1)	18.395	0.2048	2.5740	
38.004	2.3658	12.8	(4 1 0)	19.002	0.2113	2.6559	
38.845	2.3164	5.0	(2 3 2)	19.423	0.2158	2.7124	
41.284	2.1851	1.1	(1 3 4)	20.642	0.2288	2.8755	
41.750	2.1617	2.5	(1 2 5)	20.875	0.2313	2.9066	
42.601	2.1205	7.7	(0 0 6)	21.300	0.2358	2.9630	
43.332	2.0864	7.4	(3 3 0)	21.666	0.2396	3.0115	
43.781	2.0661	39.1	(1 4 3)	21.890	0.2420	3.0411	
44.089	2.0523	6.5	(5 0 2)	22.044	0.2436	3.0615	
44.768	2.0228	9.7	(2 4 1)	22.384	0.2472	3.1062	
45.106	2.0084	6.5	(1 1 6)	22.553	0.2490	3.1284	
46.301	1.9593	4.0	(3 2 4)	23.150	0.2552	3.2068	
46.530	1.9502	1.3	(4 2 2)	23.265	0.2564	3.2218	
46.727	1.9424	2.2	(3 1 5)	23.364	0.2574	3.2347	
47.182	1.9248	3.9	(5 1 1)	23.591	0.2598	3.2644	
48.592	1.8721	0.4	(3 3 3)	24.296	0.2671	3.3562	
48.877	1.8619	0.2	(1 5 2)	24.438	0.2685	3.3746	
49.818	1.8289	16.0	(3 0 6)	24.909	0.2734	3.4355	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

50.467	1.8069	3.3	(6 0 0)	25.234	0.2767	3.4773
50.929	1.7916	3.5	(0 5 4)	25.464	0.2791	3.5070
51.326	1.7787	0.8	(2 3 5)	25.663	0.2811	3.5325
51.750	1.7651	1.6	(4 3 1)	25.875	0.2833	3.5597
52.053	1.7555	3.5	(2 2 6)	26.027	0.2848	3.5791
52.682	1.7360	2.5	(5 2 0)	26.341	0.2880	3.6193
53.130	1.7224	0.5	(2 4 4)	26.565	0.2903	3.6479
53.338	1.7162	1.6	(3 4 2)	26.669	0.2913	3.6611
55.270	1.6607	0.9	(2 1 7)	27.635	0.3011	3.7835
56.047	1.6395	3.2	(1 6 1)	28.023	0.3050	3.8324
57.299	1.6066	7.4	(5 2 3)	28.650	0.3112	3.9108
57.553	1.6001	2.0	(6 1 2)	28.776	0.3125	3.9266
57.722	1.5958	2.9	(4 2 5)	28.861	0.3133	3.9372
58.395	1.5790	3.7	(4 1 6)	29.198	0.3166	3.9791
58.619	1.5736	2.1	(0 1 8)	29.309	0.3178	3.9930
58.978	1.5648	1.1	(4 4 0)	29.489	0.3195	4.0153
59.367	1.5555	1.3	(1 3 7)	29.684	0.3214	4.0394
59.753	1.5464	1.0	(1 5 5)	29.876	0.3233	4.0632
60.136	1.5374	0.2	(3 5 1)	30.068	0.3252	4.0868
60.630	1.5261	0.4	(2 0 8)	30.315	0.3276	4.1172
61.579	1.5048	3.6	(0 7 2)	30.790	0.3323	4.1754
62.118	1.4930	0.4	(6 2 1)	31.059	0.3349	4.2083
62.388	1.4872	4.7	(3 3 6)	31.194	0.3362	4.2247
62.603	1.4826	2.5	(1 2 8)	31.302	0.3372	4.2378
63.296	1.4681	2.0	(4 4 3)	31.648	0.3406	4.2799
63.535	1.4631	1.9	(2 6 2)	31.768	0.3417	4.2944
63.695	1.4598	1.4	(3 4 5)	31.847	0.3425	4.3040
64.882	1.4360	0.5	(7 1 0)	32.441	0.3482	4.3756
66.448	1.4059	0.5	(3 1 8)	33.224	0.3557	4.4693
67.172	1.3925	2.9	(3 5 4)	33.586	0.3591	4.5123
67.507	1.3864	2.2	(6 1 5)	33.753	0.3607	4.5321
67.919	1.3789	5.1	(5 4 1)	33.960	0.3626	4.5565
68.123	1.3753	5.3	(0 6 6)	34.062	0.3636	4.5685
68.328	1.3717	2.0	(0 4 8)	34.164	0.3645	4.5806
68.660	1.3659	2.4	(6 3 0)	34.330	0.3661	4.6001
69.017	1.3597	4.8	(2 4 7)	34.509	0.3677	4.6211
69.220	1.3562	2.7	(4 5 2)	34.610	0.3687	4.6330
69.981	1.3433	1.2	(2 5 6)	34.991	0.3722	4.6775
70.184	1.3399	1.1	(2 3 8)	35.092	0.3732	4.6893
70.865	1.3287	0.9	(5 1 7)	35.433	0.3763	4.7289
71.065	1.3254	2.1	(8 0 2)	35.533	0.3772	4.7405
71.216	1.3230	1.0	(5 3 5)	35.608	0.3779	4.7492
71.567	1.3174	2.6	(2 7 1)	35.784	0.3795	4.7695
72.666	1.3001	0.2	(3 6 3)	36.333	0.3846	4.8328
72.890	1.2967	0.8	(7 2 2)	36.445	0.3856	4.8456
73.040	1.2944	0.5	(2 6 5)	36.520	0.3863	4.8542
73.438	1.2883	2.8	(2 2 9)	36.719	0.3881	4.8769
73.835	1.2824	0.5	(5 0 8)	36.917	0.3899	4.8995

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

74.501	1.2726	0.6	(4 3 7)	37.251	0.3929	4.9374
75.190	1.2626	0.3	(1,0,10)	37.595	0.3960	4.9763
75.436	1.2591	0.8	(4 4 6)	37.718	0.3971	4.9902
75.634	1.2563	0.7	(4 2 8)	37.817	0.3980	5.0013
76.319	1.2467	1.1	(0 8 4)	38.159	0.4010	5.0397
76.490	1.2444	0.6	(1 8 2)	38.245	0.4018	5.0493
76.978	1.2377	1.5	(0,2,10)	38.489	0.4040	5.0765
78.074	1.2230	1.8	(1 6 7)	39.037	0.4088	5.1374
78.268	1.2205	1.4	(6 4 2)	39.134	0.4097	5.1481
78.414	1.2186	1.5	(4 5 5)	39.207	0.4103	5.1562
78.683	1.2151	0.9	(2,1,10)	39.341	0.4115	5.1710
78.804	1.2135	3.4	(4 1 9)	39.402	0.4120	5.1776
79.503	1.2046	0.4	(9 0 0)	39.752	0.4151	5.2160
79.818	1.2006	0.6	(5 5 3)	39.909	0.4164	5.2332
80.035	1.1979	0.7	(3 7 2)	40.018	0.4174	5.2450
80.760	1.1890	0.6	(7 1 6)	40.380	0.4205	5.2844
80.953	1.1867	0.7	(3 4 8)	40.476	0.4214	5.2949
81.264	1.1829	0.3	(8 2 0)	40.632	0.4227	5.3117
81.625	1.1786	0.1	(3 5 7)	40.812	0.4242	5.3312
81.938	1.1749	1.5	(7 2 5)	40.969	0.4256	5.3480
82.203	1.1717	0.9	(1,3,10)	41.101	0.4267	5.3623
83.375	1.1582	0.7	(6 2 7)	41.688	0.4317	5.4249
83.951	1.1517	0.2	(4,0,10)	41.976	0.4341	5.4554
84.261	1.1483	1.6	(6 3 6)	42.130	0.4354	5.4718
84.453	1.1462	1.0	(6 1 8)	42.226	0.4362	5.4819
85.120	1.1389	1.2	(8 2 3)	42.560	0.4390	5.5170
85.430	1.1355	0.7	(1 8 5)	42.715	0.4403	5.5332
85.763	1.1320	1.5	(1 9 1)	42.882	0.4417	5.5506
86.502	1.1242	0.2	(7 4 0)	43.251	0.4448	5.5890
87.026	1.1188	1.4	(9 1 2)	43.513	0.4469	5.6162
87.169	1.1173	1.2	(6 4 5)	43.585	0.4475	5.6235
87.576	1.1132	0.3	(1,2,11)	43.788	0.4492	5.6445
87.932	1.1096	1.0	(5 3 8)	43.966	0.4506	5.6627
88.573	1.1032	0.5	(5 4 7)	44.287	0.4532	5.6955
88.906	1.0999	0.4	(3 7 5)	44.453	0.4546	5.7125
89.287	1.0962	1.8	(2 5 9)	44.644	0.4561	5.7318
89.667	1.0925	1.0	(2 6 8)	44.834	0.4576	5.7510

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#01-089-7357: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)

Barite

Ba(SO₄)

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2θ=15.896-89.939 I/I_c(RIR)=2.78

Ref: Level-1 PDF

Orthorhombic, Pbnm (62) Z=4 mp=

CELL: 7.154 x 8.879 x 5.454 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.5 Density(m)= Mwt= Vol=346.4

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.44/X 3.10/X 3.32/7 2.12/7 2.11/6 2.10/6 3.90/5 2.83/5

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2π/d	n ²
15.896	5.5708	1.9	(1 1 0)	7.948	0.0898	1.1279	
19.984	4.4395	14.8	(0 2 0)	9.992	0.1126	1.4153	
20.460	4.3373	34.7	(1 0 1)	10.230	0.1153	1.4486	
22.800	3.8972	52.6	(1 1 1)	11.400	0.1283	1.6122	
23.566	3.7722	10.5	(1 2 0)	11.783	0.1325	1.6657	
24.872	3.5770	28.1	(2 0 0)	12.436	0.1398	1.7566	
25.856	3.4430	100.0	(0 2 1)	12.928	0.1452	1.8249	
26.849	3.3179	68.7	(2 1 0)	13.425	0.1507	1.8937	
28.752	3.1024	99.0	(1 2 1)	14.376	0.1612	2.0252	
31.537	2.8346	52.5	(2 1 1)	15.768	0.1764	2.2166	
32.109	2.7854	0.6	(2 2 0)	16.054	0.1795	2.2558	
32.815	2.7270	51.5	(0 0 2)	16.408	0.1834	2.3041	
36.182	2.4806	13.9	(2 2 1)	18.091	0.2016	2.5329	
36.732	2.4447	1.6	(1 1 2)	18.366	0.2045	2.5701	
38.720	2.3236	14.0	(0 2 2)	19.360	0.2152	2.7040	
39.080	2.3031	4.8	(3 1 0)	19.540	0.2171	2.7282	
39.486	2.2803	6.2	(2 3 0)	19.743	0.2193	2.7554	
40.797	2.2100	25.1	(1 2 2)	20.399	0.2262	2.8431	
41.286	2.1849	0.6	(3 0 1)	20.643	0.2288	2.8757	
41.611	2.1687	3.0	(2 0 2)	20.805	0.2306	2.8973	
42.577	2.1216	66.7	(3 1 1)	21.288	0.2357	2.9615	
42.893	2.1067	60.5	(2 1 2)	21.447	0.2373	2.9824	
42.956	2.1038	57.5	(2 3 1)	21.478	0.2377	2.9866	
44.006	2.0560	16.8	(0 4 1)	22.003	0.2432	3.0560	
45.887	1.9760	0.1	(1 4 1)	22.944	0.2530	3.1797	
46.570	1.9486	1.3	(2 2 2)	23.285	0.2566	3.2245	
47.019	1.9310	7.0	(1 3 2)	23.509	0.2589	3.2538	
48.210	1.8861	0.1	(2 4 0)	24.105	0.2651	3.3313	
49.016	1.8569	16.8	(3 3 0)	24.508	0.2693	3.3837	
51.023	1.7885	3.5	(4 0 0)	25.512	0.2796	3.5131	
51.207	1.7825	2.1	(2 4 1)	25.603	0.2805	3.5249	
51.847	1.7620	5.6	(1 0 3)	25.924	0.2838	3.5659	
51.979	1.7578	8.4	(3 1 2)	25.990	0.2844	3.5744	

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

52.124	1.7533	7.8	(4 1 0)	26.062	0.2852	3.5837
52.251	1.7493	3.3	(2 3 2)	26.126	0.2858	3.5918
52.936	1.7283	3.9	(1 1 3)	26.468	0.2893	3.6355
53.095	1.7235	4.0	(1 5 0)	26.547	0.2901	3.6456
54.498	1.6824	7.1	(0 2 3)	27.249	0.2972	3.7347
54.803	1.6737	13.7	(1 4 2)	27.402	0.2987	3.7540
54.966	1.6692	10.6	(4 1 1)	27.483	0.2996	3.7643
55.143	1.6642	2.8	(3 2 2)	27.572	0.3004	3.7755
55.334	1.6589	2.2	(4 2 0)	27.667	0.3014	3.7875
55.903	1.6434	1.4	(1 5 1)	27.951	0.3042	3.8233
56.114	1.6377	9.3	(1 2 3)	28.057	0.3053	3.8365
56.600	1.6248	0.4	(3 4 0)	28.300	0.3077	3.8671
57.782	1.5943	8.7	(2 1 3)	28.891	0.3136	3.9409
57.931	1.5906	6.0	(2 5 0)	28.966	0.3144	3.9502
58.069	1.5871	3.4	(4 2 1)	29.034	0.3150	3.9588
59.298	1.5572	0.1	(3 4 1)	29.649	0.3211	4.0351
59.547	1.5512	0.1	(2 4 2)	29.774	0.3223	4.0505
60.247	1.5349	16.8	(3 3 2)	30.123	0.3258	4.0936
60.427	1.5307	9.3	(4 3 0)	30.214	0.3266	4.1047
60.591	1.5270	7.3	(2 5 1)	30.295	0.3274	4.1148
60.792	1.5224	4.7	(2 2 3)	30.396	0.3284	4.1271
61.165	1.5140	0.7	(1 3 3)	30.582	0.3302	4.1500
62.003	1.4956	3.5	(4 0 2)	31.001	0.3343	4.2013
62.736	1.4798	0.8	(0 6 0)	31.368	0.3379	4.2459
62.975	1.4748	10.3	(4 1 2)	31.488	0.3390	4.2605
63.838	1.4569	3.4	(1 5 2)	31.919	0.3432	4.3127
64.220	1.4491	0.6	(1 6 0)	32.110	0.3450	4.3358
64.389	1.4458	0.4	(3 0 3)	32.194	0.3458	4.3459
65.341	1.4270	9.9	(0 6 1)	32.671	0.3504	4.4031
65.481	1.4243	8.7	(3 5 0)	32.740	0.3511	4.4115
65.624	1.4215	9.9	(2 3 3)	32.812	0.3517	4.4200
65.844	1.4173	5.7	(4 2 2)	32.922	0.3528	4.4332
66.092	1.4126	1.4	(5 1 0)	33.046	0.3540	4.4480
66.415	1.4065	4.9	(0 4 3)	33.208	0.3555	4.4673
66.733	1.4006	6.6	(1 6 1)	33.366	0.3570	4.4862
66.990	1.3958	3.5	(3 4 2)	33.495	0.3582	4.5015
67.640	1.3840	4.9	(5 0 1)	33.820	0.3613	4.5400
67.857	1.3801	2.9	(1 4 3)	33.929	0.3623	4.5528
67.969	1.3781	4.1	(3 5 1)	33.985	0.3628	4.5594
68.201	1.3739	2.5	(3 2 3)	34.101	0.3639	4.5731
68.569	1.3675	0.5	(5 1 1)	34.285	0.3656	4.5948
68.796	1.3635	6.3	(0 0 4)	34.398	0.3667	4.6081
68.893	1.3618	3.5	(5 2 0)	34.446	0.3672	4.6138
69.619	1.3494	4.3	(4 4 1)	34.809	0.3705	4.6563
70.491	1.3348	0.5	(4 3 2)	35.246	0.3746	4.7072
71.007	1.3264	0.9	(2 6 1)	35.503	0.3770	4.7371
71.324	1.3213	5.1	(5 2 1)	35.662	0.3784	4.7555
72.100	1.3089	0.4	(2 4 3)	36.050	0.3820	4.8002

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

72.454	1.3034	1.0	(0 2 4)	36.227	0.3836	4.8206
72.631	1.3007	2.4	(0 6 2)	36.316	0.3844	4.8308
72.735	1.2991	3.0	(3 3 3)	36.368	0.3849	4.8367
73.450	1.2882	0.5	(5 3 0)	36.725	0.3881	4.8776
73.842	1.2823	1.1	(1 2 4)	36.921	0.3899	4.8999
74.018	1.2797	1.2	(1 6 2)	37.009	0.3907	4.9099
74.399	1.2741	1.4	(2 0 4)	37.199	0.3924	4.9315
75.201	1.2625	10.3	(3 5 2)	37.601	0.3961	4.9769
75.821	1.2537	1.2	(5 1 2)	37.910	0.3988	5.0118
76.028	1.2508	1.0	(1 5 3)	38.014	0.3998	5.0235
76.786	1.2403	0.1	(4 4 2)	38.393	0.4031	5.0659
77.714	1.2278	1.7	(4 5 1)	38.857	0.4072	5.1174
77.893	1.2254	1.5	(4 2 3)	38.946	0.4080	5.1273
78.125	1.2224	1.1	(2 6 2)	39.063	0.4090	5.1402
78.286	1.2203	1.7	(1 3 4)	39.143	0.4098	5.1491
78.432	1.2184	4.2	(5 2 2)	39.216	0.4104	5.1571
79.660	1.2026	3.5	(5 4 0)	39.830	0.4158	5.2246
80.103	1.1971	2.4	(2 5 3)	40.051	0.4177	5.2487
80.232	1.1955	2.7	(2 7 0)	40.116	0.4182	5.2557
80.488	1.1923	3.1	(6 0 0)	40.244	0.4193	5.2697
81.360	1.1817	0.1	(6 1 0)	40.680	0.4231	5.3169
82.071	1.1733	0.5	(5 4 1)	41.035	0.4262	5.3552
82.271	1.1709	1.9	(4 3 3)	41.136	0.4270	5.3659
82.543	1.1678	1.6	(2 7 1)	41.272	0.4282	5.3805
82.803	1.1648	1.0	(5 3 2)	41.402	0.4293	5.3944
83.059	1.1618	0.4	(0 4 4)	41.530	0.4304	5.4081
83.969	1.1515	0.7	(6 2 0)	41.985	0.4342	5.4564
84.395	1.1468	5.6	(0 6 3)	42.198	0.4360	5.4789
84.675	1.1437	3.2	(4 5 2)	42.338	0.4372	5.4936
85.003	1.1401	0.5	(4 6 0)	42.501	0.4385	5.5108
85.649	1.1332	2.2	(1 6 3)	42.825	0.4412	5.5447
86.264	1.1267	3.3	(6 2 1)	43.132	0.4438	5.5767
86.487	1.1243	3.5	(5 0 3)	43.244	0.4447	5.5883
86.792	1.1212	2.9	(3 5 3)	43.396	0.4460	5.6041
87.293	1.1160	0.7	(4 6 1)	43.647	0.4480	5.6299
87.478	1.1142	0.4	(5 5 0)	43.739	0.4488	5.6394
87.902	1.1099	1.3	(0 8 0)	43.951	0.4505	5.6612
88.332	1.1056	2.1	(4 4 3)	44.166	0.4523	5.6832
88.859	1.1004	4.7	(5 4 2)	44.430	0.4544	5.7101
88.995	1.0990	5.0	(3 3 4)	44.498	0.4549	5.7170
89.207	1.0970	4.0	(3 7 1)	44.603	0.4558	5.7277
89.422	1.0949	3.6	(2 7 2)	44.711	0.4567	5.7386
89.674	1.0925	3.5	(6 0 2)	44.837	0.4577	5.7514
89.939	1.0899	3.4	(5 2 3)	44.970	0.4587	5.7647

EK-3. (devam) XRD analizleri kütüphane verileri (PDF Kartları)

PDF#03-065-2950: QM=Common(+); d=Calculated; I=(Unknown)

Barium Sulfide

BaS

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=Calibration= 2 θ =24.112-149.472 I/I_c(RIR)=11.32

Ref: Level-1 PDF

Cubic, Fm-3m (225) Z=4 mp=

CELL: 6.3877 x 6.3877 x 6.3877 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

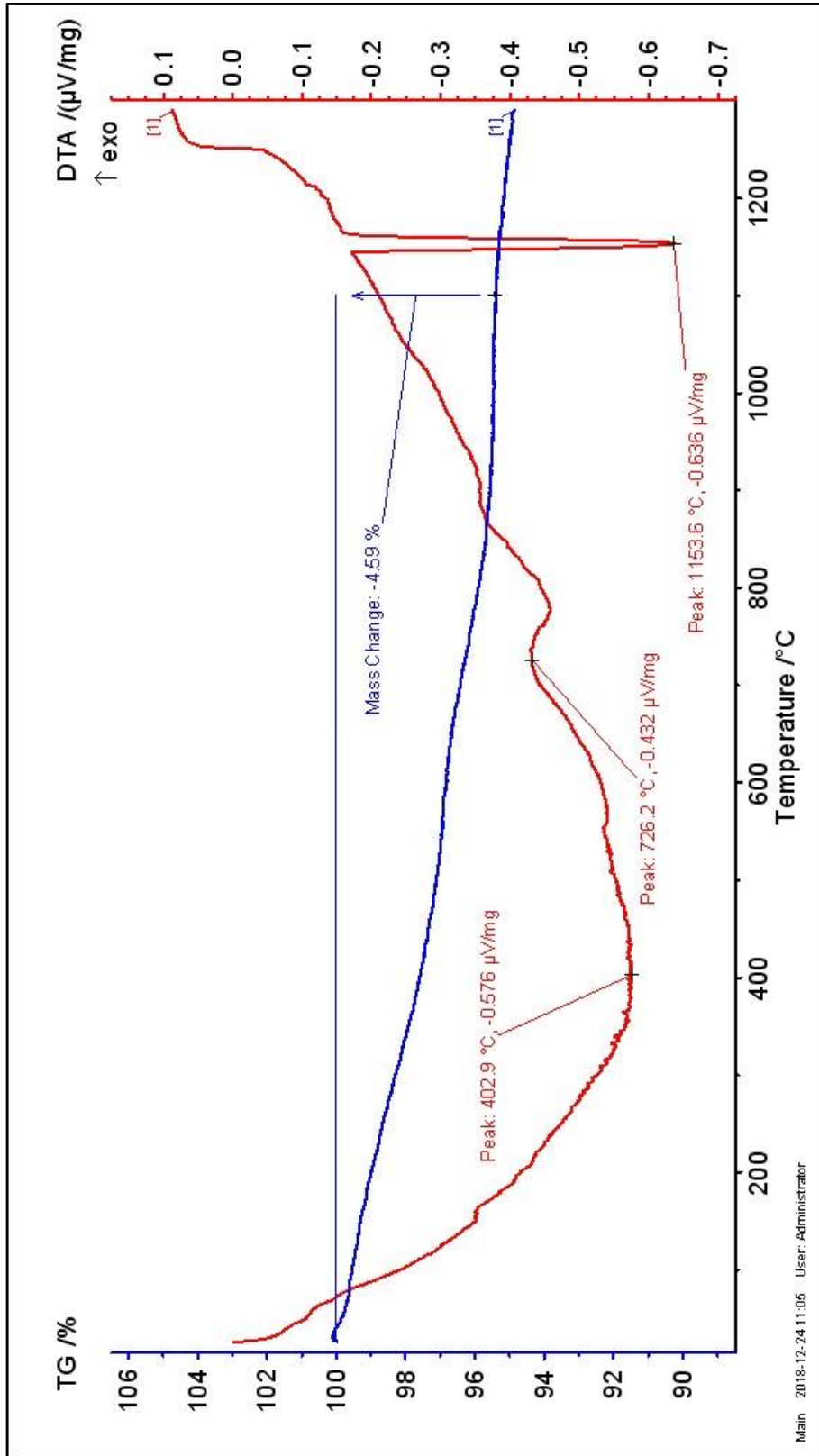
Density(c)=4.316 Density(m)= Mwt= Vol=260.6

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.19/X 2.26/7 3.69/7 1.93/3 1.43/2 1.84/2 1.30/2 1.47/1

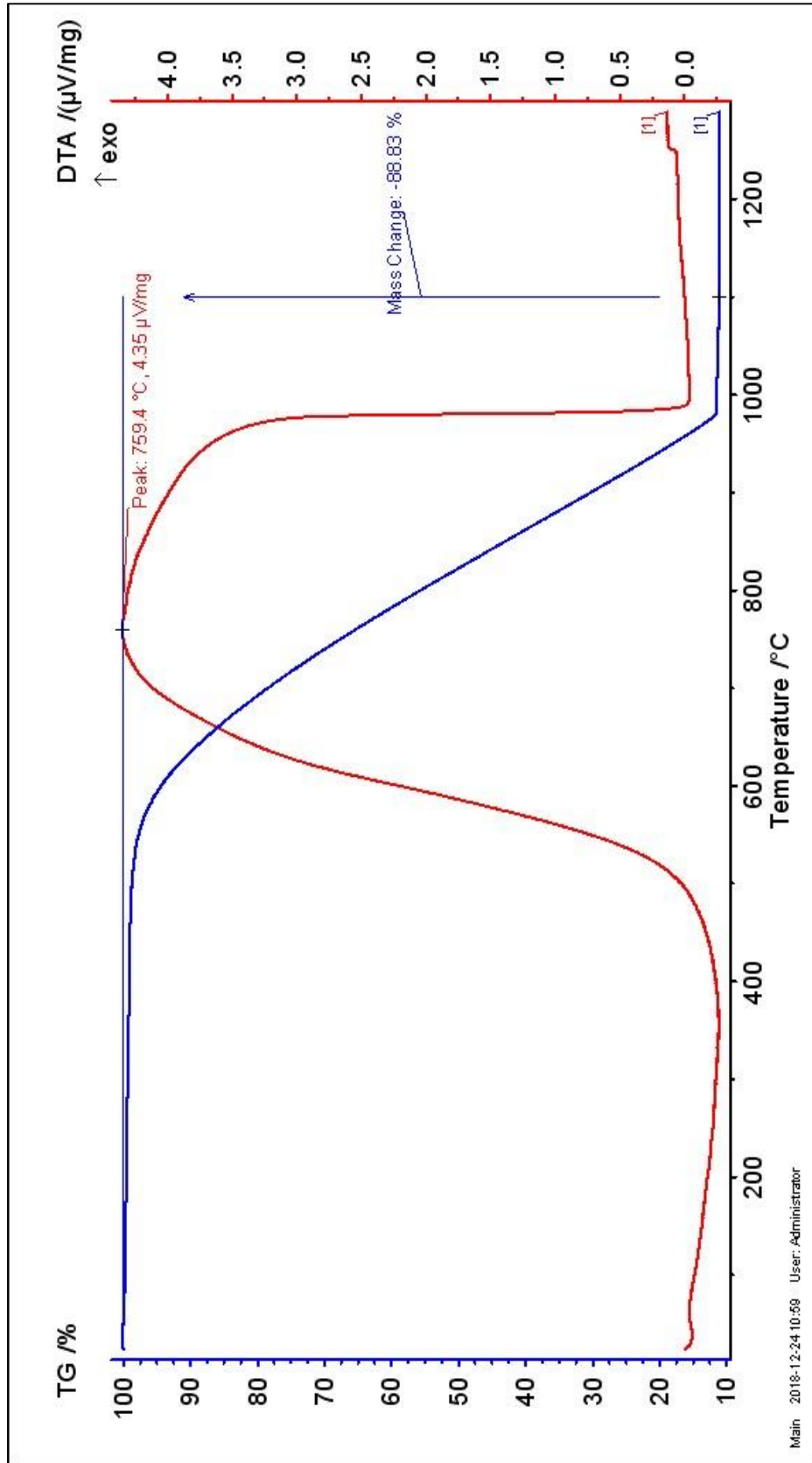
2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
24.112	3.6879	65.1	(1 1 1)	12.056	0.1356	1.7037	3
27.912	3.1939	100.0	(2 0 0)	13.956	0.1566	1.9673	4
39.886	2.2584	67.8	(2 2 0)	19.943	0.2214	2.7822	8
47.151	1.9260	28.6	(3 1 1)	23.575	0.2596	3.2624	11
49.384	1.8440	21.9	(2 2 2)	24.692	0.2712	3.4074	12
57.679	1.5969	9.7	(4 0 0)	28.840	0.3131	3.9345	16
63.423	1.4654	10.4	(3 3 1)	31.711	0.3412	4.2876	19
65.272	1.4283	24.8	(4 2 0)	32.636	0.3501	4.3990	20
72.424	1.3039	17.1	(4 2 2)	36.212	0.3835	4.8188	24
77.601	1.2293	6.9	(5 1 1)	38.800	0.4067	5.1111	27
86.025	1.1292	4.9	(4 4 0)	43.013	0.4428	5.5643	32
91.028	1.0797	6.3	(5 3 1)	45.514	0.4631	5.8193	35
92.695	1.0646	10.0	(6 0 0)	46.348	0.4697	5.9018	36
99.403	1.0100	6.9	(6 2 0)	49.701	0.4951	6.2211	40
104.514	0.9741	2.3	(5 3 3)	52.257	0.5133	6.4501	43
106.242	0.9630	6.0	(6 2 2)	53.121	0.5192	6.5247	44
113.331	0.9220	1.8	(4 4 4)	56.665	0.5423	6.8148	48
118.900	0.8945	4.0	(5 5 1)	59.450	0.5590	7.0246	51
120.822	0.8858	5.3	(6 4 0)	60.411	0.5645	7.0931	52
128.955	0.8536	10.1	(6 4 2)	64.477	0.5858	7.3609	56
135.722	0.8316	5.5	(7 3 1)	67.861	0.6012	7.5555	59
149.472	0.7985	1.2	(8 0 0)	74.736	0.6262	7.8691	64

EK-4. Orijinal TG-DTA termogramları



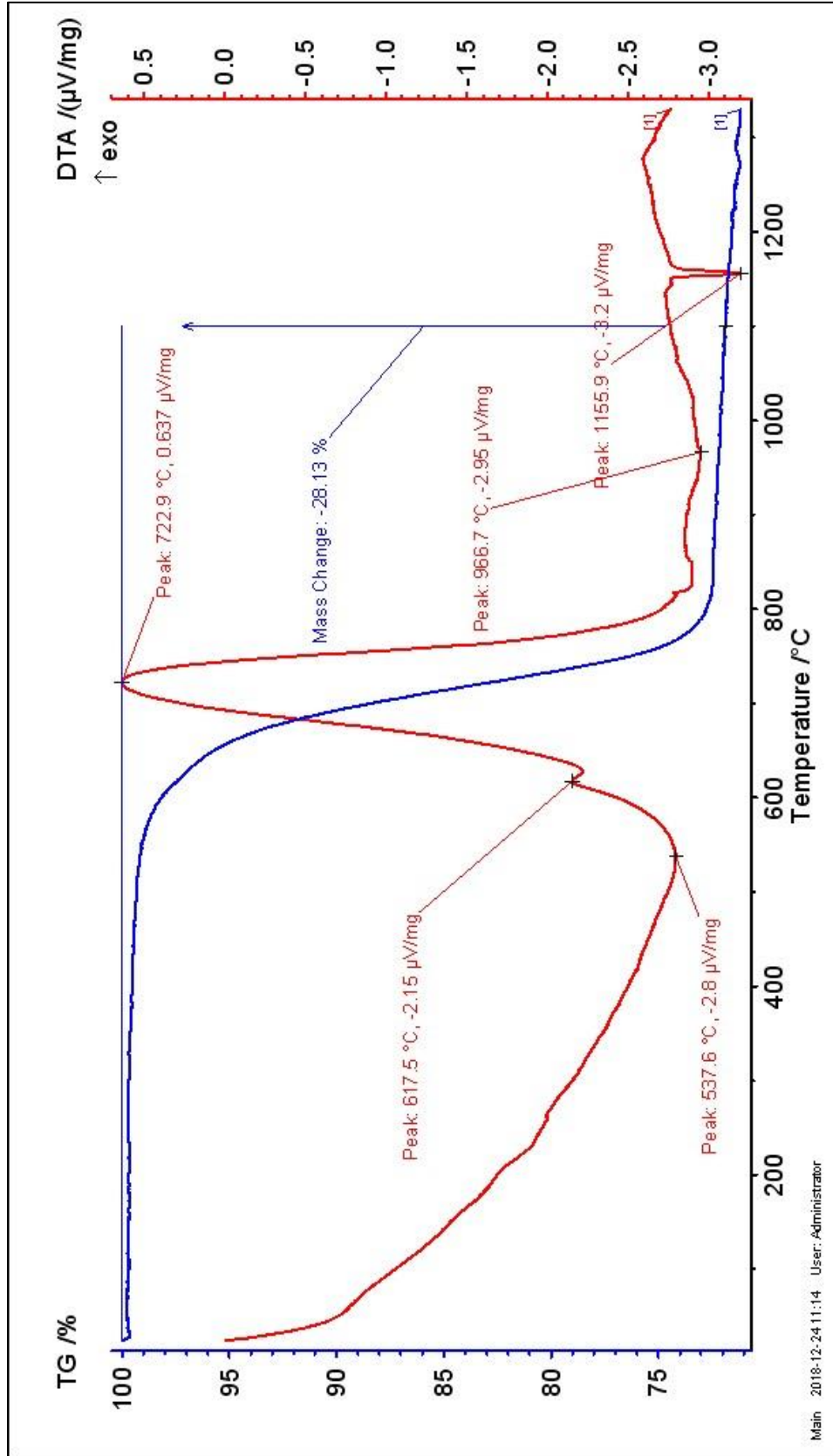
Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Merck marka, %97.5-100.5 saflıktaki BaSO_4 'ın TG-DTA termogramı (kuru hava- $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı) _ (Şekil 4.25)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



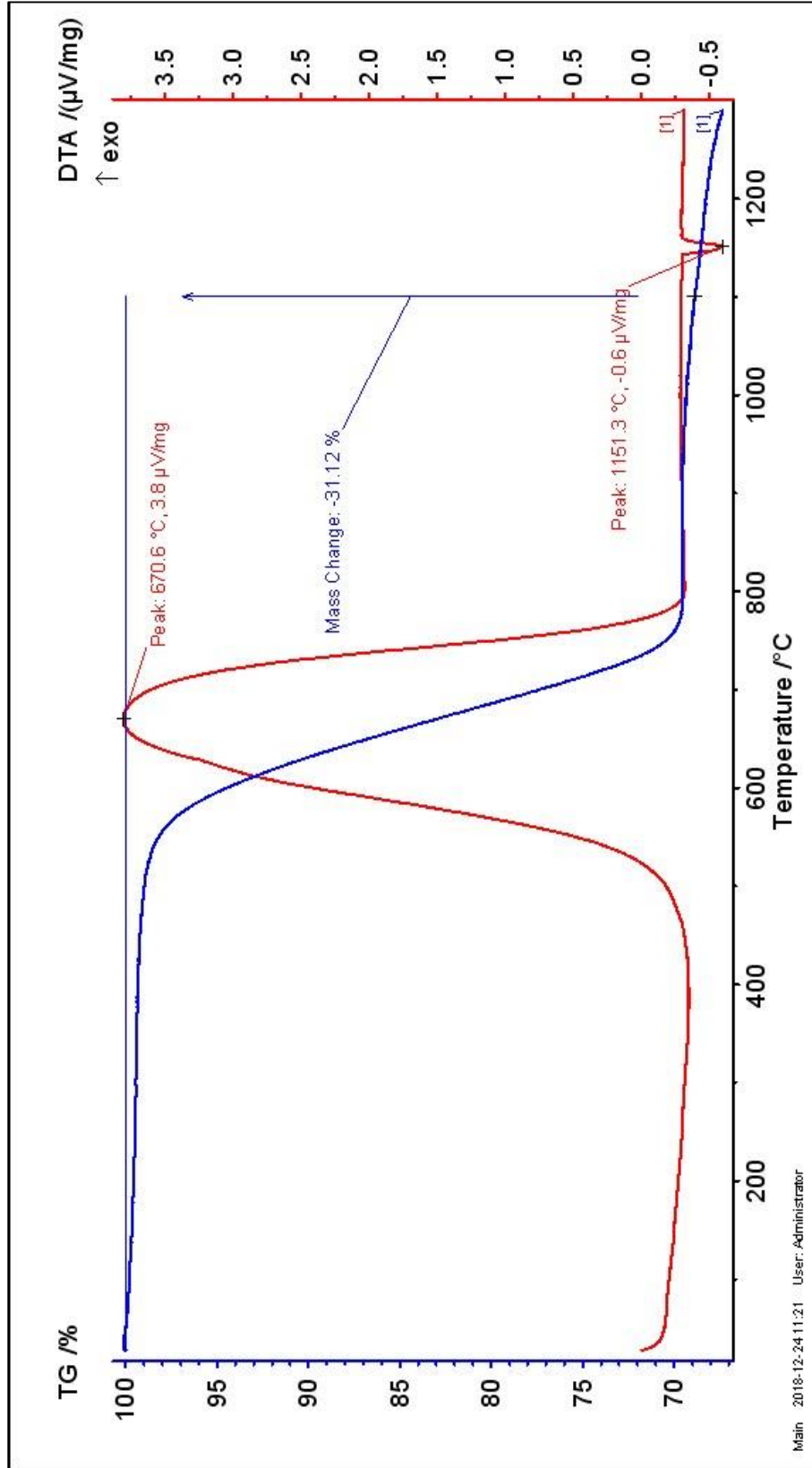
Şekil 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan Kardemir kok kömürünün TG-DTA termogramı (kuru hava- 10°C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.26)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



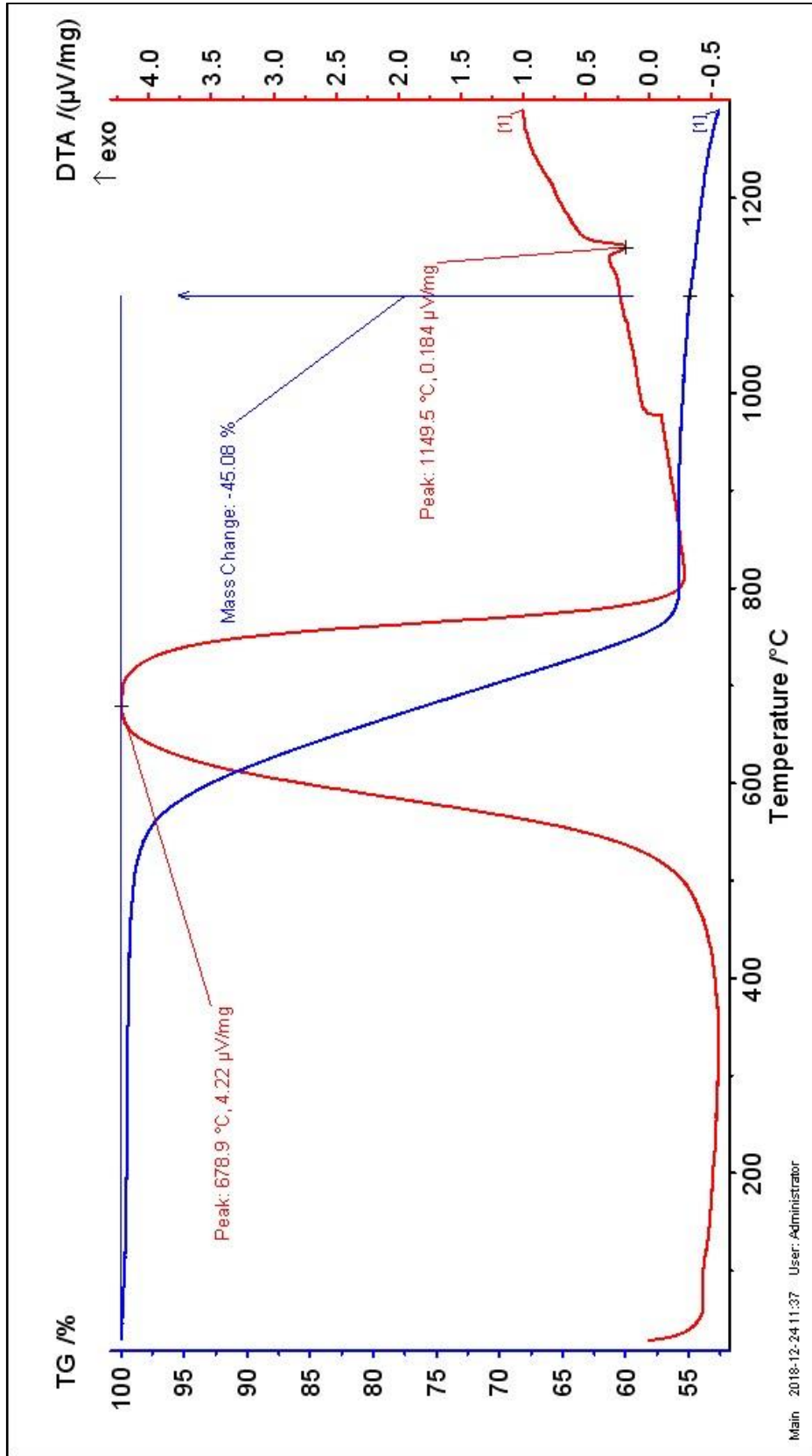
Şekil 4.3. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 8 mol oranında, kuru hava, 100C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.29)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



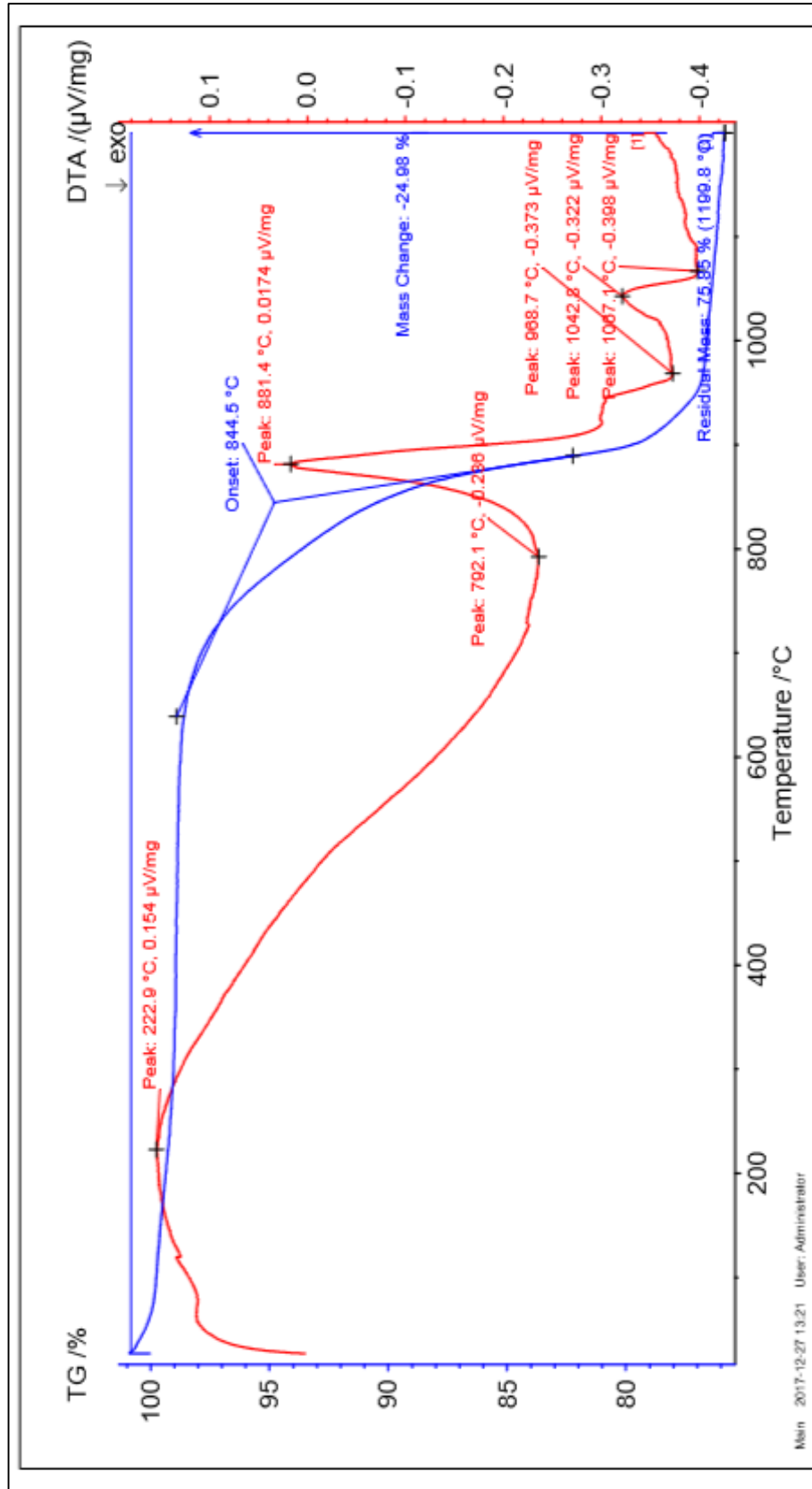
Şekil 4.4. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 10 mol oranında, kuru hava, 100C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.30)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



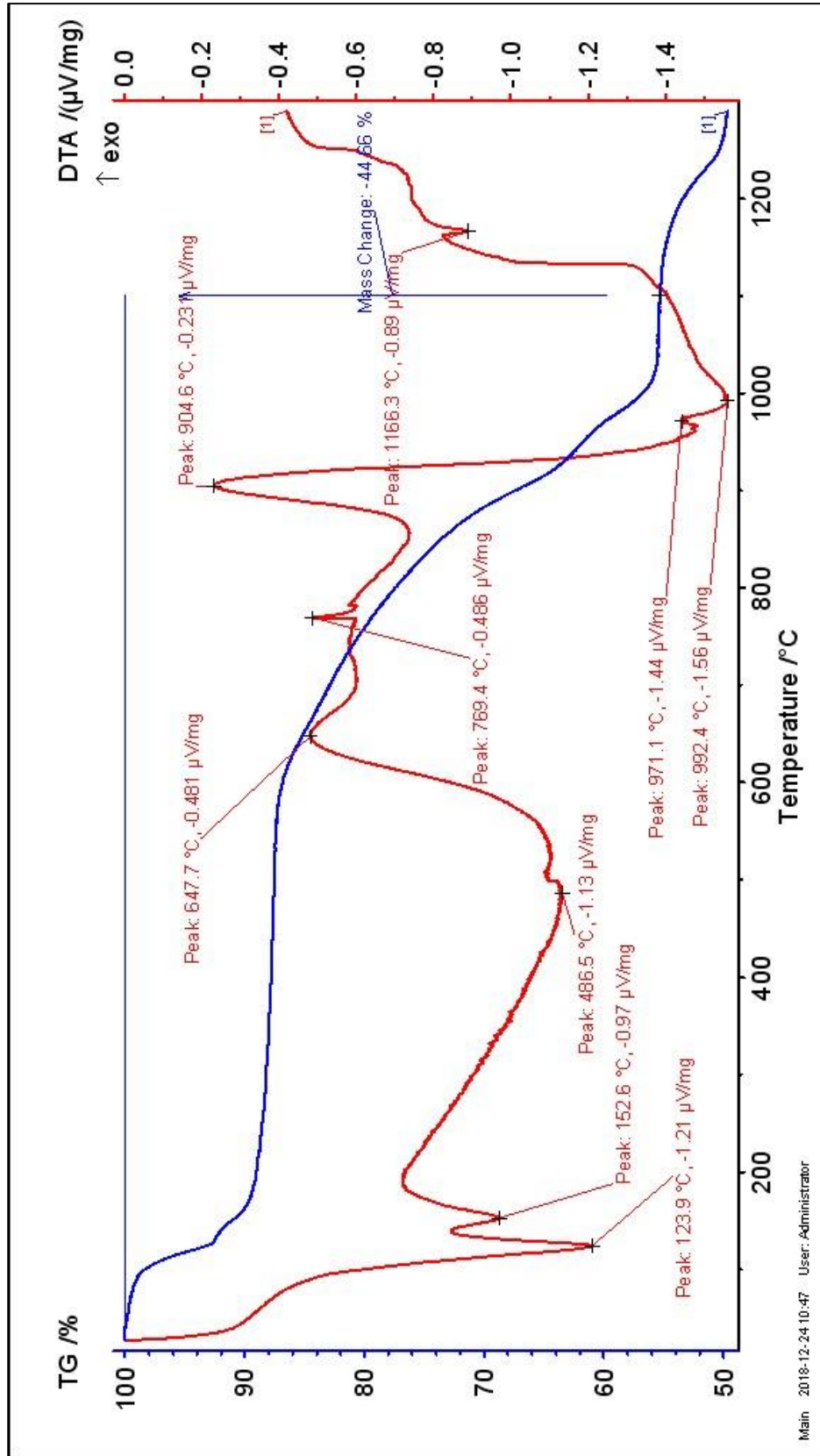
Şekil 4.5. Baryum sülfat : karbon, TG-DTA termogramı (1 : 20 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.31)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



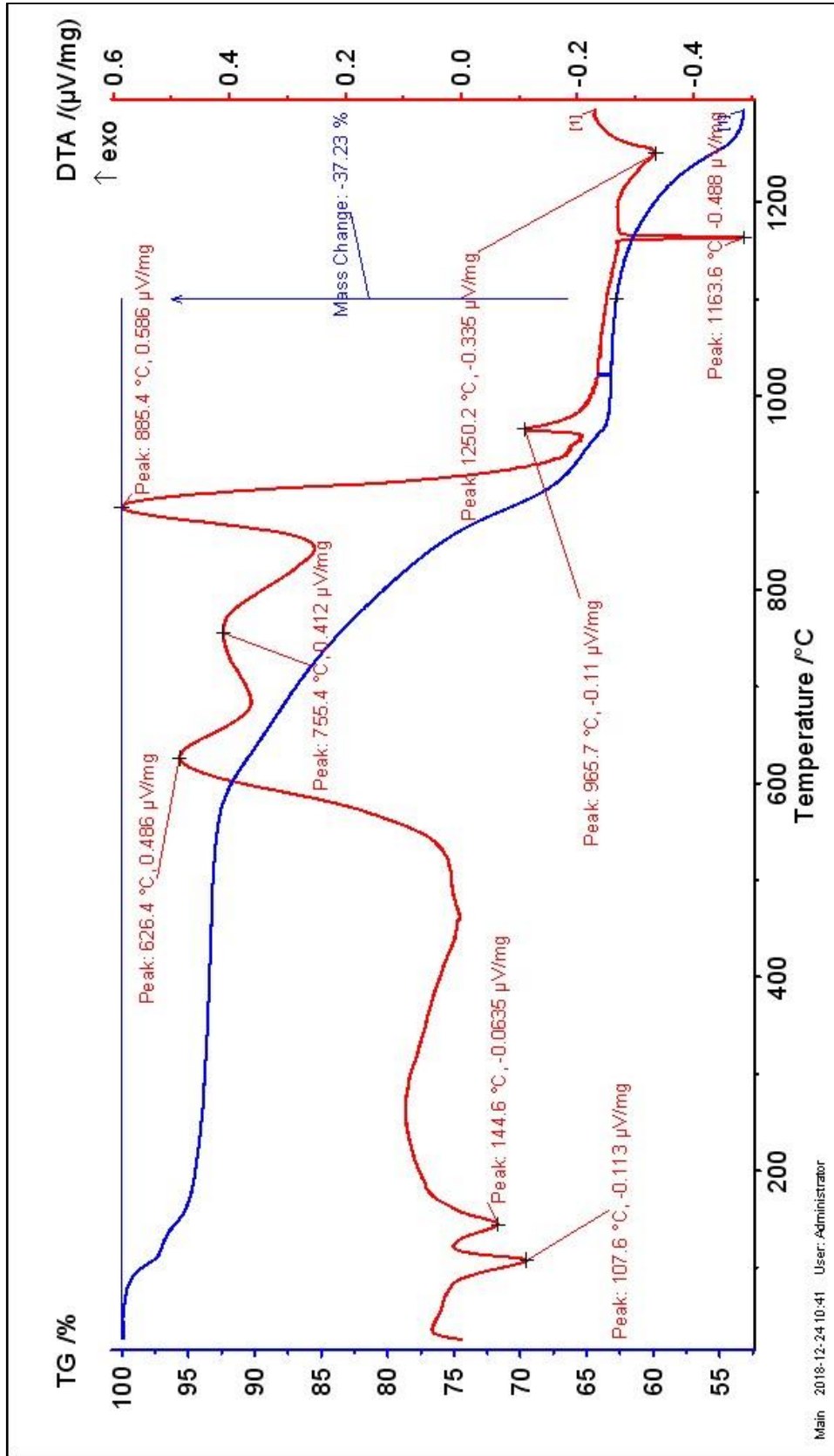
Şekil 4.6. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, N_2 gazı ortamında, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı) _ (Şekil 4.32)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



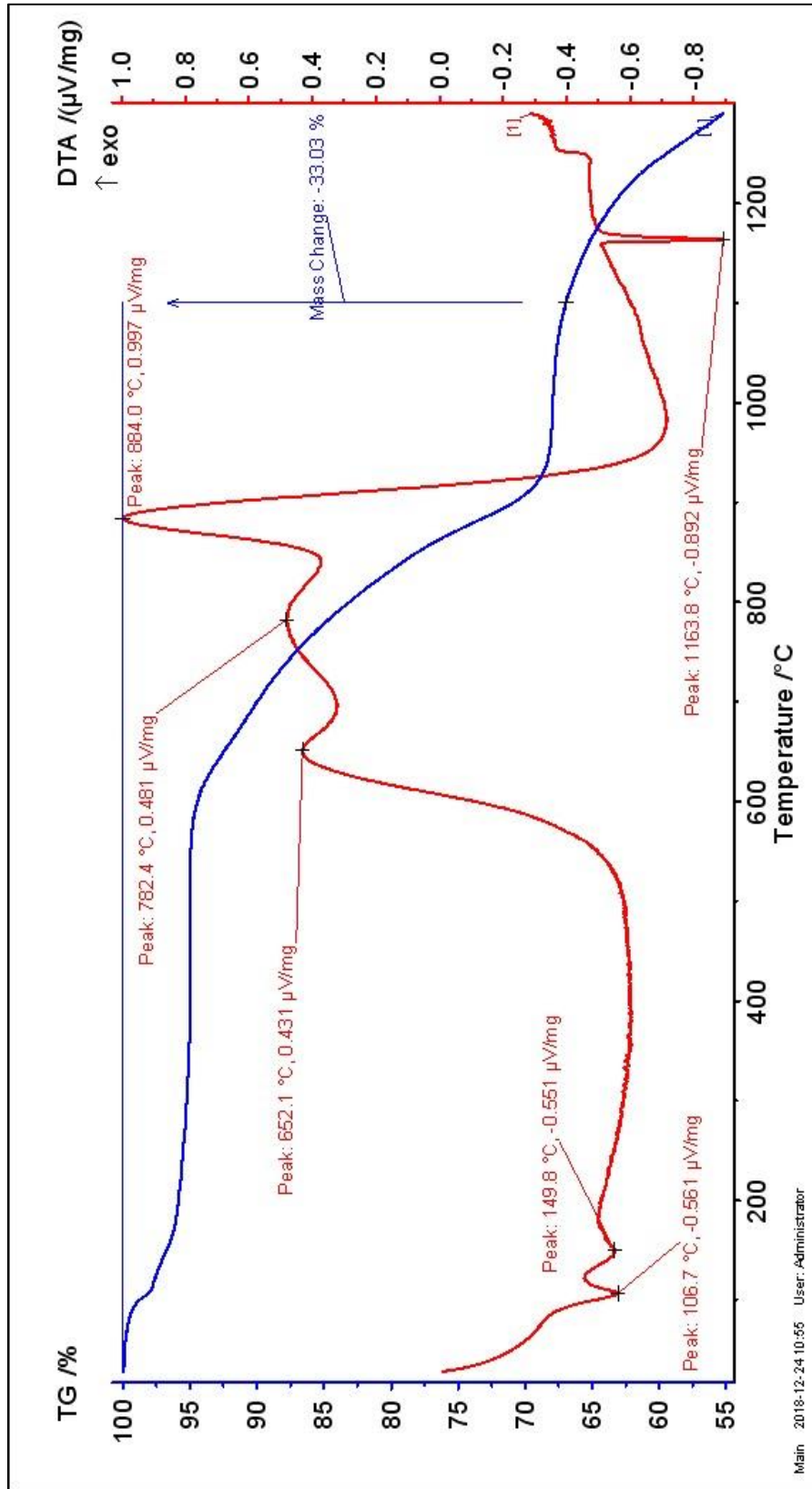
Şekil 4.7. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 10°C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.33)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



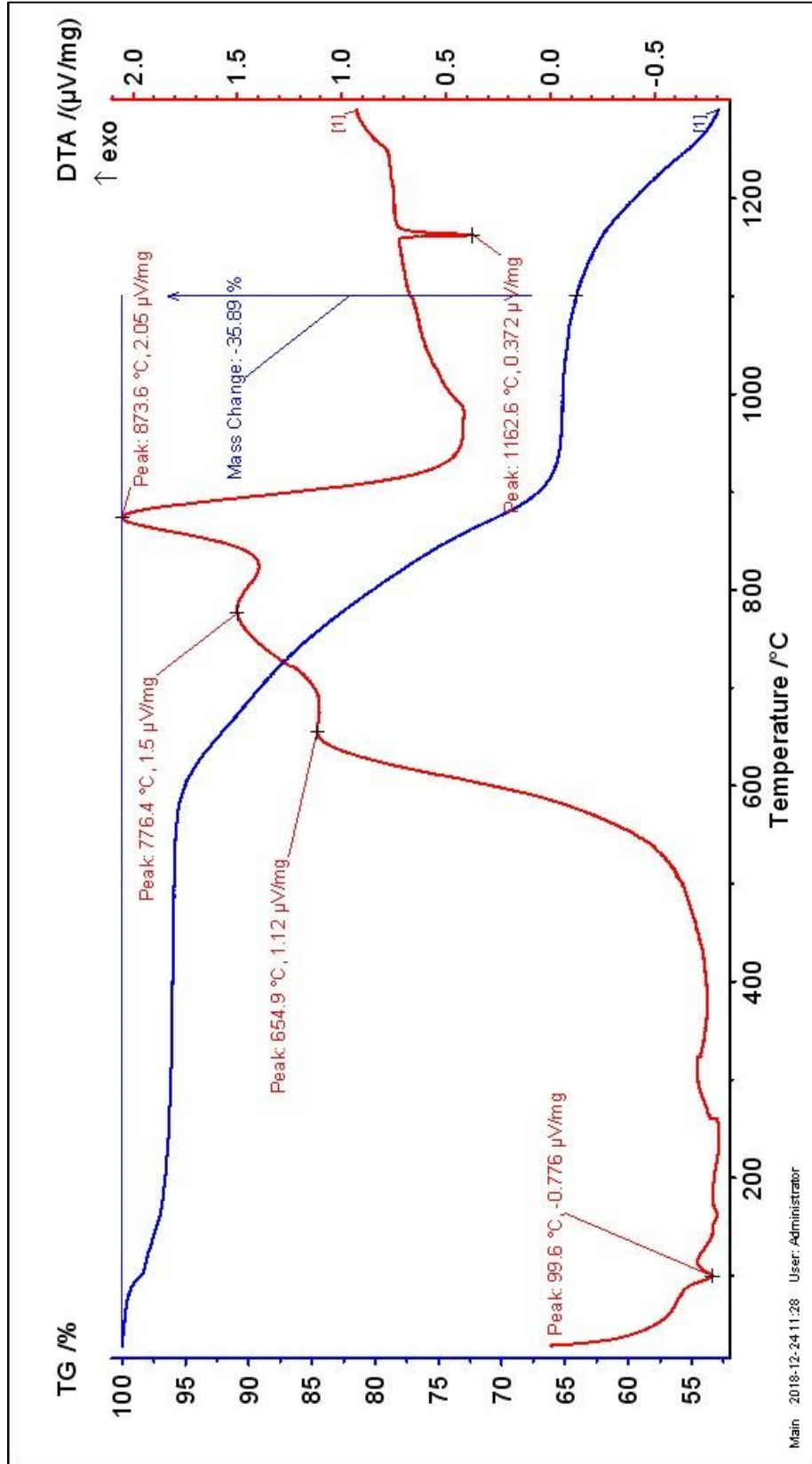
Şekil 4.8. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 1 mol oranında, kuru hava, 5 °C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4. 35)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



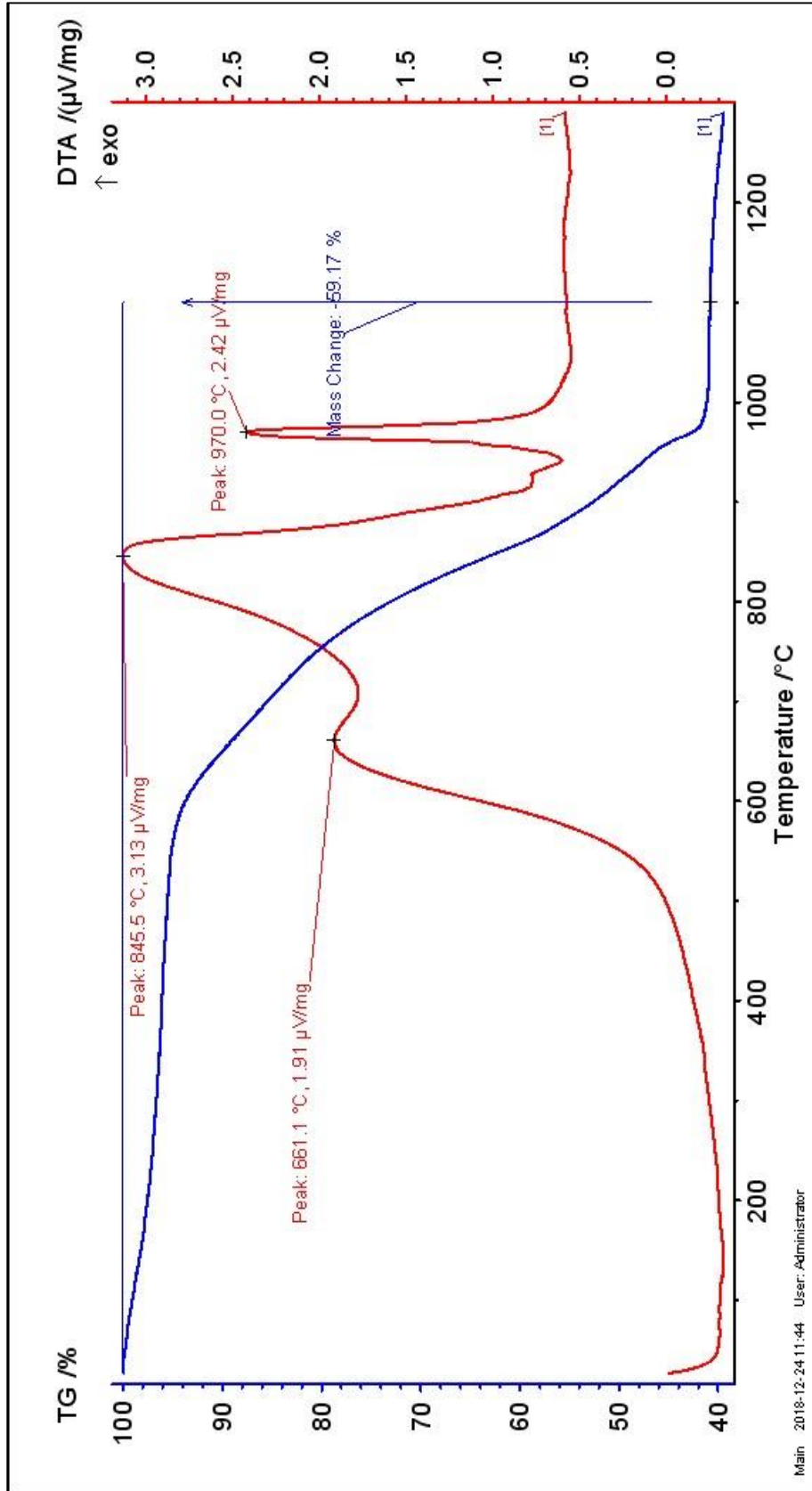
Şekil 4.9. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 8 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.35)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



Şekil 4.10. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 10 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.38)

EK-4. (devam) Orijinal TG-DTA termogramları



Şekil 4.11. Baryum Sülfat : karbon : bor oksit, TG-DTA termogramı (1 : 20 : 0,8 mol oranında, kuru hava, 10 °C/dakika ısıtma hızı) _ (Şekil 4.39)

EK-5. Mali değerdendirilmede yapılan Excell fonksiyonları ile yapılan hesaplamaların ekran görüntüleri

Fonksiyon Bağımsız Değişkenleri

NBD

Oran K25 = 0,16

Değer1 K21:U21 = {-29910200;20737612,76;21741592...}

Değer2 = sayı

= 76215100,03

İndirim oranını, gelecekte yapılacak bir dizi ödemeyi (negatif değerler) ve geliri (pozitif değerler) temel alarak yatırımın bugünkü net değerini verir.

Oran: bir dönem başına düşen indirim oranıdır.

Formül sonucu = 76.215.100

[Fonksiyon yardımı](#) Tamam İptal

Resim 5.1. Excell finansal menüsündeki NBD (net bugünkü değer) hesabı için ekran görüntüsü

Fonksiyon Bağımsız Değişkenleri

İÇ_VERİM_ORANI

Değerler K21:U21 = {-29910200;20737612,76;21741592...}

Tahmin = sayı

= 0,737391886

Bir dizi nakit akışı için iç verim oranını verir.

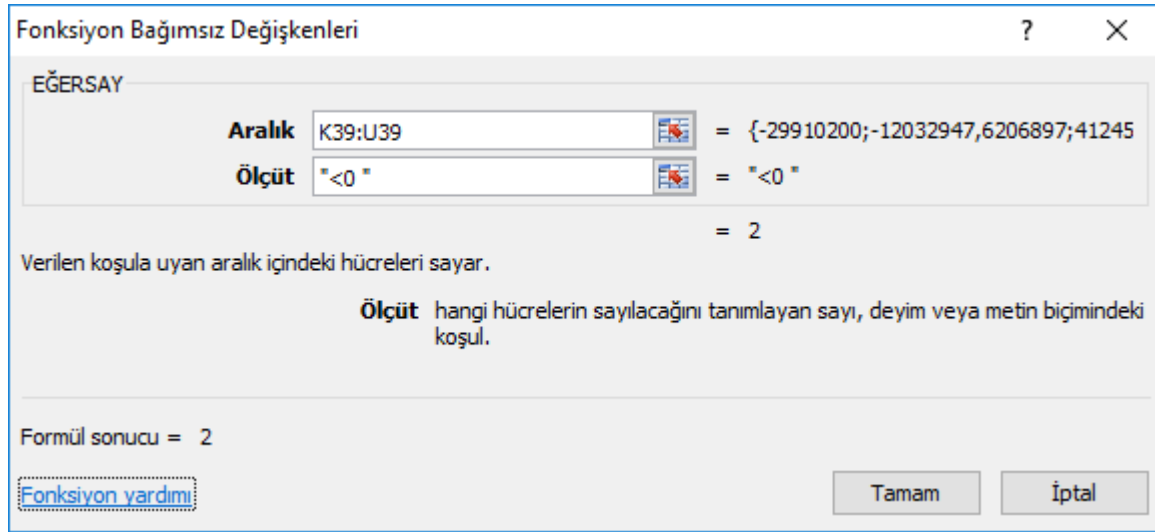
Değerler iç verim oranını hesaplamak istediğiniz sayıları içeren dizi veya hücreler başvurusu.

Formül sonucu = 0,737391886

[Fonksiyon yardımı](#) Tamam İptal

Resim 5.2. Excell finansal menüsündeki İÇ_VERİM_ORANI (IRR) hesabı için ekran görüntüsü

EK-5. (devam) Mali değerlendirmede yapılan Excell fonksiyonları ile yapılan hesaplamaların ekran görüntüleri



Resim 5.3. Excell finansal menüsündeki geri ödeme süresi hesabı için ekran görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAÇAY, Ebru
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.11.1981, Balıkesir
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 2942000
 Faks : 0 (312) 3971655
 e-mail : ebrukaracay@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2003
Lise	Hoca Ahmet Yesevi Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-Halen	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı	Başmühendis
2004-2005	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Karaçay, E., Alp, E. ve Cabbar, H. C. (2012). Sol-Jel yöntemiyle bor karbür üretimi ve karakterizasyonu, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(2), 417-428

2. Alp, E., Karaçay, E. and Cabbar, H. C. (2013). Low temperature production of boron carbide and its characterization, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 293-302.

Hobiler

-





GAZİ GELECEKTİR..