



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



BOR ÖZEL ÜRÜNLERİ VE TEKNOLOJİLERİ

Halil TALİGACI

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOR ÖZEL ÜRÜNLERİ VE TEKNOLOJİLERİ

Halil TALİGACI

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 25/07/2019

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Şeyhmus Erkan YERSEL

ÇANAKKALE

Halil TALİGACI tarafından Dr. Öğr. Üyesi Şeyhmus Erkan YERSEL yönetiminde hazırlanan ve **25/07/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Bor Özel Ürünleri ve Teknolojileri**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Dr. Öğr. Üyesi Şeyhmus Erkan YERSEL

Başkan

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Yaşar CAN

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Halil TALİGACI

TEŞEKKÜR

Bu tezin sona ermesi için geçen sũrede, çalıŐmalarım boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Dr. Őęr. Őyesi Şeyhmus Erkan YERSEL'e ve eğitim hayatımda bu zamana kadar tũm zorlukları benimle gŐęũsleyen ve hayatımın her anında bana destek olan Değerli Aileme, Çanakkale Onsekiz Mart Őniversitesinde geçirdiğim eğitim-Őęretim hayatı sũresince yanımda olan İbrahim ASLAN, Remzi ATİK, Enes OZAN ve Serdar ORHAN arkadaşlarıma sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Halil TALİGACI
anakkale, Temmuz 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

α	Alfa
β	Beta
γ	Gamma
kg	Kilogram
g	Gram
%	Yüzde Oranı
lt	Litre
ml	Mililitre
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
m ³	Metre Küp
cm ³	Santimetre Küp
°C	Santigrad Derece
°K	Kelvin Derece
J	Joule
kJ	Kilojoule
mol	Madde miktarı birimi
kmol	Kilomol
dk	Dakika
h	Saat
atm	Atmosfer basıncı
Hg	Cıva
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
cal	Kalori
kW	Kilowatt
V	Volt
ohm	Elektrik direnci
μ	Mikron
ppm	Milyonda bir birim
pH	Hidrojen potansiyeli

S	Siemens (Elektrik iletkenliği)
Barn	Nötron absorpsiyonu kesiti
PVA	Polivinilalkol
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
ATH	Alüminyum Trihidrat
EVA	Etilen Vinil Asetat
PVC	Poli Vinil Klorür
LCD	Sıvı Kristal Ekran
BNCT	Bor Nötron Yakalama Terapisi
MDF	Orta Yoğunlukta Lif Levha (Sunta)
MTA	Maden Tetkik Arama
M.S.	Milattan Sonra
M.Ö.	Milattan Önce
Ar-ge	Araştırma ve Geliştirme
~	Yaklaşık
<	Küçük
>	Büyük
≥	Büyük Eşit
=	Eşit
/	Bölme Eğik
min.	Minimum
max.	Maksimum
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
ETİ	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
MMO	Maden Mühendisleri Odası
JMO	Jeoloji Mühendisleri Odası
MMMO	Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası

ÖZET

BOR ÖZEL ÜRÜNLERİ VE TEKNOLOJİLERİ

Halil TALİGACI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şeyhmus Erkan YERSEL

25/07/2019, 166

Ülkemiz, dünyadaki en büyük bor rezervlerine sahip olmasına rağmen ileri teknoloji ürünlerde kullanılan bor özel ürünlerinin üretimi için ihtiyaç duyulan tesisler bulunmamaktadır. Mevcut tesisler ise, bor özel ürün üretimi için gerekli teknolojiye sahip değildir.

Ayrıca ülkemizde boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks ve borik asit gibi bor bileşikler üretilirken, ancak bu ürünlerden asıl katma değer oluşturan bor özel ürünlerinin üretimini sağlayacak tesisimiz yoktur.

Diğer taraftan endüstriyel çapta bor karbür, elementel bor, ferrobör, çinko borat, sodyum borhidrür ve bor nitrür, gibi bor özel ürünleri çok yüksek enerji gideri ve çevresel sorunlar ile üretilmektedir.

Bu tez çalışmasında; endüstride kullanılan bor özel ürünlerinin üretim prosesleri ve teknolojileri, fiziksel ve kimyasal yapıları incelenmiş, ayrıca ülkemizde ve dünyada üretimi gerçekleştirilen ticari bor minerallerinin rezerv ve bulunduğu yerler araştırılmıştır. Bor özel ürünlerinin önemi ve kullanım alanları, bor özel ürünlerinin elde edilmesinde gerekli olan başlıca rafine boratların üretim yöntemleri, yukarıda bahsedilen bor özel ürünlerinin üretiminde kullanılan üretim akım şemaları ve teknolojilerinin araştırılmasını içeren detaylı bir literatür çalışması yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: Bor Özel Ürünleri, Üretim Prosesleri, Rafine Boratlar, Bor Karbür, Elementel Bor, Sodyum Tetrahidroborat.

ABSTRACT

BORON SPECIAL PRODUCTS AND TECHNOLOGIES

Halil TALİGACI

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering Master's Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Şeyhmus Erkan YERSEL

25/07/2019, 166

Although our country has the largest boron reserves in the world, there are no facilities required for the production of boron special products used in advanced technology products. Existing plants do not have the necessary technology for the production of boron special products.

In addition, boron compounds such as borax pentahydrate, borax decahydrate, anhydrous borax and boric acid are produced in our country, but we do not have the facility to produce boron special products that generate added value in the real economic sense.

On the other hand, boron special products such as boron carbide, elemental boron, ferroboration, zinc borate, sodium borohydride and boron nitride are produced with very high energy cost and environmental problems.

In this thesis; production processes and technologies, physical and chemical structures of boron special products used in industry have been examined and also the reserves and locations of commercial boron minerals produced in our country and in the world have been investigated. The importance of boron special products and their usage areas, the production methods of the main refined borates required for obtaining boron special products, the production flow charts and technologies used in the production of boron special products mentioned above have been studied in a detailed literature study.

Keywords: Special Boron Products, Production Processes, Refined Borates, Boron Carbide, Elemental Boron, Sodium Tetrahydroborate.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	2
1.2. Bor Elementinin Tarihçesi	2
1.3. Bor Elementinin Genel Özellikleri.....	3
1.4. Bor Rezervinin Ülkemiz ve Dünyadaki Durumu.....	4
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Bor Bileşikleri ve Ticari Bor Mineralleri.....	7
2.2. Ticari Bor Mineralleri	10
2.2.1. Tinkal (Boraks).....	12
2.2.2. Kernit (Rasorit).....	13
2.2.3. Kolemanit	14
2.2.4. Üleksit.....	14
2.2.5. Probertit	15
2.2.6. Szaybelit	16
2.2.7. Pandermit.....	17
2.2.8. Borasit.....	17
2.2.9. Hidroborasit	18
2.2.10. Datolit	19
2.2.11. Sasolit (Doğal B. Asit)	20
2.3. Kütahya-Emet ve Balıkesir-Bigadiç Kolemanit Konsantre Üretimi.....	21
2.4. Eskişehir – Kırka Tinkal Konsantre Üretimi	23
2.5. Bor Ürünlerinin Kullanıldığı Sektörler	27
2.5.1. Cam ve Seramik Endüstrisi	27

2.5.2. Temizlik Sektörü	27
2.5.3. Alev Geciktiriciler	27
2.5.4. Tarım	28
2.5.5. Metalurji ve Malzeme.....	28
2.5.6. Enerji	29
2.5.7. Sağlık.....	29
2.5.8. Diğer Kullanım Alanları.....	30
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Bor Özel Ürünleri Üretiminde Rafine Boratların İncelenmesi	32
3.1.1. Susuz Sodyum Tetraborat (Susuz Boraks)'ın Elde Edilmesi.....	32
3.1.2. Susuz Sodyum Tetraboratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	32
3.1.3. Susuz Sodyum Tetraborat Üretim Metotları	34
3.1.4. Susuz Sodyum Tetraborat (Susuz Boraks) Kullanım Alanları ve Avantajları ...	38
3.2. Borik Asit	39
3.2.1. Borik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	40
3.2.2. Borik Asidin Üretim Metotları	43
3.2.2.1. Boratların Asit İle Reaksiyonu.....	43
3.2.2.2. Piroliz Yöntemi	45
3.2.2.3. Borik Asit İçeren Gölet Sularından Ekstraksiyon Yöntemi.....	45
3.2.3. Borik Asit Üretimi	46
3.2.3.1. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi	47
3.2.3.2. Tinkal Cevherinden Borik Asit Üretimi.....	51
3.2.4. Borik Asit Kullanım Alanları	53
3.3. Sodyum Tetraborat Dekahidrat	55
3.3.1. Sodyum Tetraborat Dekahidrat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	55
3.3.2. Sodyum Tetraborat Dekahidrat Üretimi	56
3.3.3. Sodyum Tetraborat Dekahidrat Kullanım Alanları	57
3.4. Sodyum Tetraborat Pentahidrat.....	58
3.4.1. Sodyum Tetraborat Pentahidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	58
3.4.2. Sodyum Tetraborat Pentahidrat Üretimi	59
3.4.3. Sodyum Tetraborat Pentahidratın Kullanım Alanları.....	60
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	62

4.1. Bor Özel Ürünlerinin Araştırılması ve Elde Edilmesi	62
4.1.1. Bor Karbür (B ₄ C)	62
4.1.2. Bor Karbür (B ₄ C)'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	62
4.1.2.1. B ₄ C'ün Mekanik Özellikleri	63
4.1.2.2. B ₄ C'ün Elektriksel Özellikleri	63
4.1.2.3. B ₄ C'ün Nükleer Özellikleri.....	64
4.1.2.4. B ₄ C'ün Kimyasal Özellikleri	64
4.1.3. Bor Karbür (B ₄ C) Üretim Metotları	64
4.1.3.1. Karbotermik İndirgeme İle Bor Karbür Elde Edilmesi.....	64
4.1.3.1.1. Elektrik Ark Fırını Kullanılarak Karbotermik İndirgeme ile Bor Karbür Üretimi.....	67
4.1.3.1.2. Grafit Rezistanslı Fırın Kullanılarak Karbotermik İndirgeme İle Bor Karbür Üretimi	67
4.1.3.1.3. Grafit Rezistanslı ve Elektrik Ark Fırınlarının Karşılaştırılması	68
4.1.3.2. Magnezyotermik İndirgeme Yöntemi İle Bor Karbür Elde Edilmesi.....	69
4.1.3.3. Polimer Esaslı Malzeme Kullanılarak Bor Karbür Elde Edilmesi.....	72
4.1.3.4. Elementel Bor'dan Bor Karbür Elde Edilmesi	74
4.1.3.5. Sıvı Faz Tepkime Yöntemi İle Bor Karbür Elde Edilmesi	75
4.1.3.6. Buhar-Sıvı-Katı Büyüme Yöntemi İle Bor Karbür Elde Edilmesi	77
4.1.3.7. Buhar Fazı Biriktirme Tepkimesi İle Bor Karbür Elde Edilmesi	78
4.1.4. Bor Karbür (B ₄ C)'ün Kullanım Alanları.....	80
4.2. Elementel Bor.....	80
4.2.1. Elementel Bor Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	81
4.2.2. Elementel Bor Üretim Metotları.....	82
4.2.2.1. Bor Tuzlarının Metal Redüksiyon İle Üretimi.....	82
4.2.2.2. Mekanokimyasal Sentezleme İle Üretim	84
4.2.2.3. Ergimiş Bor Tuzlarının Elektroliz İle İndirgemesi	86
4.2.2.4. Gaz Fazdan İndirgeme İle Üretim.....	87
4.2.3. Elementel Borun Kullanım Alanları.....	90
4.3. Ferrobor.....	91
4.3.1. Ferrobor Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	91
4.3.2. Ferrobor Üretim Metotları	92
4.3.2.1. Alüminotermik Metot İle Üretim.....	92
4.3.2.2. Silikotermik Metot İle Üretim.....	94

4.3.2.3. Karbotermik (Endotermik) Metot İle Üretim.....	94
4.3.2.3.1. Şaft Fırınında Karbotermik İle Ferrobor Üretimi.....	95
4.3.2.3.1.1. Ön Redüksiyon İle Ferrobor Üretimi.....	95
4.3.2.3.1.2. Direkt Redüksiyon İle Ferrobor Üretimi	96
4.3.2.3.2. Ark Fırınında Ferrobor Üretimi.....	96
4.3.2.3.2.1. Ark Fırınında Ön İndirgeme İle Ferrobor Üretimi	96
4.3.2.3.2.2. Ark Fırınında Doğrudan Ferrobor Üretimi.....	96
4.3.3. Ferrobor Kullanım Alanları	97
4.3.3.1. Çelik Üretiminde Ferrobor Kullanımı.....	97
4.3.3.2. Sürekli Manyet Sanayinde Ferrobor Kullanımı	99
4.3.3.3. Dökme Demirde Ferrobor Kullanımı.....	100
4.3.3.4. Amorf Metallerde Ferrobor Kullanımı	100
4.3.3.5. Ferroborun Diğer Kullanım Alanları	101
4.4. Çinko Borat	101
4.4.1. Çinko Boratın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	103
4.4.2. Çinko Borat Üretimi	104
4.4.2.1. Çinko Boratların Üretim Metotları	105
4.4.3. Çinko Borat Kullanım Alanları	110
4.4.3.1. Çinko Borat Kullanımın Avantajları.....	111
4.5. Sodyum Tetrahidroborat (Sodyum Borhidrür).....	111
4.5.1. Sodyum Tetrahidroborat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	112
4.5.2. Sodyum Tetrahidroboratın Üretim Yöntemleri.....	115
4.5.2.1. Buhar Yapılandırması İle Metan Gazından H ₂ Elde Edilmesi.....	116
4.5.2.2. Elektroliz Metodu İle Sodyum Klorürden Sodyum Metal Elde Edilmesi	116
4.5.2.3. Borakstan Borik Asit Elde Edilmesi	117
4.5.2.4. Borik Asit ve Metanol Tepkimesi Sonucu Trimetilborat Elde Edilmesi ..	117
4.5.2.5. Metalik Sodyum ve Hidrojen Kullanılarak Sodyum Hidrür Üretimi	117
4.5.2.6. Sodyum Hidrür ve Trimetilborat Kullanılarak Sodyum Tetrahidroborat Elde Edilmesi	117
4.5.2.7. Yan Ürün Sodyum Metoksitimetanole Dönüştürmek.....	118
4.5.2.8. Bayer Prosesi İle NaBH ₄ Elde Edilmesi	121
4.5.2.9. Bor-Hidrojen Bileşiklerinden NaBH ₄ Elde Edilmesine Yönelik Metotlar	122
4.5.2.9.1. Diborandan NaBH ₄ Elde Edilmesi	122
4.5.2.9.2. Borhalojenürlerden NaBH ₄ Elde Edilmesi	123

4.5.2.9.3. Alkoxi Bor Bileşiklerinden ve Bor Trimetil Esterlerden NaBH ₄ Elde Edilmesi.....	124
4.5.2.9.4. Bor Oksitten NaBH ₄ Elde Edilmesi	126
4.5.2.9.5. Bor Minerallerinden Yüksek Sıcaklık ve Basınç İle NaBH ₄ Elde Edilmesi.....	126
4.5.2.9.6. Termal Redüklenme Metotları İle NaBH ₄ Elde Edilmesi.....	128
4.5.2.9.7. Mekanik-Kimyasal Metot İle NaBH ₄ Elde Edilmesi	128
4.5.2.9.8. Elektrokimyasal Metot İle NaBH ₄ Elde Edilmesi.....	129
4.5.3. Soydam Tetrahidroborat (NaBH ₄)'ın Kullanım Alanları.....	130
4.5.4. Soydam Tetrahidroborat (NaBH ₄)'ın Enerji Kaynağı ve Hidrojen Deposu Olarak Kullanılması	131
4.6. Bor Nitrür	135
4.6.1. Bor Nitrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	135
4.6.2. Bor Nitrür Üretim Metotları	136
4.6.2.1. Hegzagonal Bor Nitrür Üretimi İçin Uygulanan Metotlar.....	136
4.6.2.1.1. Nitrürleme Metodu İle Üretim	136
4.6.2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu İle Üretim	139
4.6.2.1.3. Bor Asitin Karbotermik İndirgenmesi Metodu İle Üretim.....	140
4.6.2.2. Kübik Bor Nitrür Üretim Metodu	142
4.6.2.2.1. Yüksek Basınç ve Yüksek Sıcaklık Yöntemi.....	142
4.6.2.2.2. Buhar Biriktirme Yöntemleri	143
4.6.2.2.2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme İle Üretim.....	143
4.6.2.2.2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İle Üretim.....	144
4.6.2.3. Elektroliz Yöntemi	144
4.6.3. Bor Nitrürün Kullanım Alanları	145
4.7. Bor Özel Ürün Teknolojilerini Değerlendirme ve Tartışma	146
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	148
KAYNAKLAR	152
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Borun kristal yapısı.....	4
Şekil 2.1. Türkiye'nin bor maden bölgeleri (cografyaharita.com, Saygılı, 2016).....	11
Şekil 2.2. Tinkalin görünümü	13
Şekil 2.3. Kernitin görünümü	13
Şekil 2.4. Kolemanitin görünümü.....	14
Şekil 2.5. Kristal üleksitin görünümü	15
Şekil 2.6. Beyaz üleksit görünümü	15
Şekil 2.7. Probertitin görünümü.....	16
Şekil 2.8. Szaybelitin görünümü.....	16
Şekil 2.9. Pandermitin görünümü	17
Şekil 2.10. Borasitin görünümü	18
Şekil 2.11. Hidroborasitin görünümü	19
Şekil 2.12. Datolitin görünümü.....	20
Şekil 2.13. Sasolitin görünümü.....	21
Şekil 2.14. Kütahya-Emet tesis akım şeması (Demir, 2006).....	22
Şekil 2.15. Balıkesir-Bigadiç tesis akım şeması (Demir, 2006).....	23
Şekil 2.16. Eti Maden Kırka işletmesi konsantratör akım şeması (İpekoğlu ve Polat, 1987)	25
Şekil 2.17. Bor minerallerinden elde edilen ürünler	26
Şekil 2.18. Bor ürünlerinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.1. Susuz sodyum tetraborat üretimi akım şeması (N. Öz,naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).....	34
Şekil 3.2. Laboratuvar ortamında susuz boraks üretim şeması (Şahin ve Bulutçu, 2002b)	36
Şekil 3.3. Laboratuvar ortamında akışkan yatak dehidratörü (Kocakuşak ve ark., 1996)...	37
Şekil 3.4. Borik asit üretimi akım şeması (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).....	46
Şekil 3.5. Kolemanit cevherinden borik asit üretimi akım şeması (Akçıl ve ark., 2000)....	48
Şekil 3.6. Kolemanit cevherinden basitleştirilmiş borik asit üretimi akım şeması (Kuşakay ve Bulutçu, 2011)	49
Şekil 3.7. Bandırma borik asit üretim akım şeması (Handırı, 2010)	32
Şekil 3.8. Sodyum tetraborat dekahidrat ve sodyum tetraborat pentahidrat üretim şeması (Handırı, 2010)	51
Şekil 4.1. Bor karbür üretim akım şeması (Tombal ve ark., 2016, s. 91).....	62
Şekil 4.2. Karbotermik indirgeme yöntemi ile B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 40)	69
Şekil 4.3. Magnezyotermik indirgeme yöntemi ile B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s.50).....	71
Şekil 4.4. Polimer esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak indirgeme yöntem ile B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s.81)	73
Şekil 4.5. Elementel bordan B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 170)....	75
Şekil 4.6. Sıvı faz tepkime yöntemi ile B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet,2018, s. 182).....	76
Şekil 4.7. Buhar-sıvı-katı yöntemi ile B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 190).....	77
Şekil 4.8. Buhar fazı biriktirme ile B ₄ C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 202).....	78
Şekil 4.9. Buhar fazında B ₄ C biriktirme sistemi (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 203).....	79

Şekil 4.10. Mekanokimyasal metot ile elementel bor üretim aşamaları (Mazza ve ark., 1958).....	85
Şekil 4.11. Bor ve bor karbür fiberi üretiminde CVD kolonunun şematik yapısı (Balcı, 2010).....	88
Şekil 4.12. Elektrikli ark fırını	93
Şekil 4.13. Şaft tipi fırın.....	95
Şekil 4.14. Çinko borat üretimi akım şeması (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12. 2018).....	104
Şekil 4.15. Çinko borat üretim akım şeması (ETİ, 2003a)	67
Şekil 4.16. Sodyum tetrahidroborat kimyasal yapısı	112
Şekil 4.17. Schlesinger prosesi ile NaBH ₄ üretim akım şeması (Wu ve ark., 2004).....	119
Şekil 4.18. Schlesinger prosesi ile NaBH ₄ üretim akım şeması (Olgun, 2008).....	120
Şekil 4.19. Yakıtı bor olan yakma sistemi temsili şeması (Uslu, 2007).....	132
Şekil 4.20. Hydrogen on Demand sistemiyle hidrojen üretimi (Uslu, 2007)	133
Şekil 4.21. Hydrogen on Demand sistemi proses akım şeması (Özer Gögce, 2009)	134
Şekil 4.22. Hegzagonal bor nitrürün nitrürleme işlemi ile üretim akım şeması (Addemir, 2002)	139
Şekil 4.23. Susuz borik asidin karbotermik indirgemesiyle h-BN üretim akım şeması (Çelik, 2010).....	141

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Dünya bor rezervleri (TMMOB, 2016)	5
Çizelge 1.2. Yeryüzünde en çok görülen bor mineralleri ve bulunduğu yerler (Tombal ve ark., 2016, s. 87)	5
Çizelge 1.3. Ülkemizin sahip olduğu önemli bor mineralleri ve oranları (TMMOB, 2016).....	6
Çizelge 2.1. Kristal suyu içeren boratlar (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010).....	7
Çizelge 2.2. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010).....	8
Çizelge 2.3. Borik asit (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010).....	9
Çizelge 2.4. Susuz boratlar (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)	9
Çizelge 2.5. Borofluoritler (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)	9
Çizelge 2.6. Borosilikat mineralleri akzinit grubu: (Ca, Mn, Fe, Mg) $3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$ (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)	9
Çizelge 2.7. Borosilikat Minerali Turmalin Grubu Mineralleri (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)	10
Çizelge 2.8. Ticari değere sahip bor mineralleri (MMMO, 2003; TMMOB, 2016)	12
Çizelge 3.1. Susuz boraks yapılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Bıyıkoğlu ve Yeksan, 2008)	33
Çizelge 3.2. Borik asidin fiziksel özellikleri (Arslan, 2007; Sarı, 2008).....	40
Çizelge 3.3. Borik asidin su ve bazı organik çözücüler ile çözünürlüğü (Yünlü, 2016)	42
Çizelge 3.4. Borik asidin su ortamında çözünürlüğü (Yünlü, 2016)	42
Çizelge 3.5. Borik asidin kimyasal özellikleri (www.sakarya.edu.tr, b.t.)	43
Çizelge 3.6. Sodyum tetraborat dekahidratın bazı çözücülerde çözünürlüğü (Yünlü, 2016)	55
Çizelge 3.7. Sodyum tetraborat pentahidrat bazı çözücülerde çözünürlüğü (Yünlü, 2016)	59
Çizelge 4.1. Bor karbürün bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)	63
Çizelge 4.2. Elementel borun bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)	81
Çizelge 4.3. Kristalin ve amorf borun bazı kimyasallara karşı gösterdiği davranışlar (Yünlü, 2016).....	82
Çizelge 4.4. Ferrobor alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)	92
Çizelge 4.5. Bor içeren ısıya karşı dayanımı olan bazı çeliklerin kompozisyonları (ETİ, 2003b)	98
Çizelge 4.6. $NaBH_4$ 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Yamamoto, 2003; Bilici, 2004a; Kantürk, 2006)	113
Çizelge 4.7. Sodyum tetrahidroboratın farklı çözücüler ile gerçekleştirdiği çözünürlükler (Yamamoto, 2003)	114
Çizelge 4.8. Hegzagonal ve kübik bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)....	135

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Doğal kaynakların yaşamın ilk evresinden beri insan ve toplum hayatıyla iç içe olduğu kuşkusuz bir gerçektir. İnsan hayatının yaşanılabilir hale gelmesi için üretilen araç ve gereçlerin hemen hemen hepsi doğal kaynaklardan, hatta madenlerden elde edilmektedir. Her çağda gelişme gösteren, kâinatın insanlığa verdiği ile yetinmeyip refah seviyesini artırmak için, her geçen gün bir adım daha ileri gitme çabası içinde olan insanoğlu, her alanda kendine yol haritaları çizmekte, ar-ge çalışmaları ile kendini geliştirmektedir (Helvacı, 2003).

İnsanlığın ihtiyaçları göz önünde bulundurulduğu zaman, aklımıza ilk olarak artan dünya nüfusu ile meydana gelen yüksek enerji talebi gelmektedir. Yapılan araştırmalara göre gelecek yıllarda yaşanacak enerji ihtiyacını karşılamak adına atılım halinde olan toplumlar, birbiri ile rekabet içinde olup yeni kaynaklar aramaktadır. Bu da toplumları alternatif alanlarda araştırmalar yapmaya itmektedir.

Bor, sadece enerji alanında değil, insanlığın ihtiyaç duyduğu her alanda daha kaliteli ve dayanıklı ürünler elde etmemize olanak sağlamaktadır. Bor minerallerinden elde edilen ürünler tıp, ilaç, ziraat, elektronik ve nükleer sanayi, harpsanayi, uzay bilimi ve roket sanayi, endüstride fiziksel ve kimyasal dayanımı arttırıcı vb. daha birçok alanda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Sarıkavak, 2015).

Ülkelerin gelişmesinde bilgi ve teknoloji için sarf ettikleri çabanın yanı sıra, doğal kaynakların önemi büyüktür. Birçok ülkenin, refah seviyelerini arttırmak için madencilik faaliyetlerine önem verdiği görülmektedir. Türkiye için ise, katma değeri yüksek ürünler elde etmek ve dünya ile rekabet edebilmek için bor mineralleri teknik ve stratejik öneme sahiptir. Türkiye jeolojik yapısı genç ve dinamik bir ülke olup, III. Jeolojik zamanda oluşan maden yatakları (linyit, bor, tuz, borasit ve petrol yatakları) ile maden çeşitliği bakımından zengin bir ülke konumunda bulunmaktadır. Oluşan bu maden yatakları içinde, ekonomik değeri yüksek ve geleceğin stratejik öneme sahip madenleri arasında adı geçen 'Bor madeni ve türevleri' yer almaktadır. Madencilik alanında yapılan araştırmalar gösteriyor ki, geleceğin enerji kaynakları arasında yenilenebilir enerji, uranyum, toryum gibi nükleer enerji kaynakları veya hidrojen enerjisi üretebilmek adına kömür, doğalgaz veya suyun yanı sıra bor madenleri de önemli yer tutmaktadır (Önal, 2015)

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmada; bor özel ürünlerinin üretim prosesleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, ülkemizde ve dünyada üretimi gerçekleştirilen ticari bor ürünlerinin önemi, rezervleri ve kullanım alanları, bor özel ürünlerinin üretilmesinde hammadde girdisi olan rafine boratların üretim metotları, başlıca bor özel ürünlerinin üretim akım şemaları ve teknolojileri detaylı olarak araştırılmıştır.

1.2. Bor Elementinin Tarihçesi

Bor'un kullanımı altı bin yıl önce Babilliler dönemine dayanmaktadır. Babilliler Doğu'dan boraks getirip, altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. İlk bor kaynağı Tibet Göllerinden çıkartılmıştır. Çinlilerin, Mısırlıların ve Arapların da yeryüzünde bulunan bu doğal ürünü kullandıkları bilinmektedir. M.Ö. 800'lü yıllarda Çinlilerce porselen sıırı, Mısırlılar ve Mezopotamya da yaşayan toplumlar hastalıkların tedavisinde, ölülerin mumyalanmasında, tıpta ve metalürjide, Himalayalarda değerli metallerin sınılaştırılmasında, M.S. 13. yüzyılda Asya'dan Avrupa'ya getirilen bor, eski Romalılar ve Yunanlılar tarafından dezenfekte maddesi olarak ve ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 senesinde ilaç tedavisinde kullanılmıştır (JMO, 2010).

Boraks sözcüğüne, 2000 yıl öncesinden günümüze kadar gelen Farsça ve Arapça kaynaklarda rastlanmakta ve sanskritçe, "tincanaé" sözcüğünün günümüzde karşılığının "tinkal" kelimesine denk geldiği görülmektedir. 1808 yılında Humbery Davy ve Gay-Lussac tarafından keşfedilen bor elementi, Jacques Thenard tarafından bor trioksidin potasyum ile ısıtılıp, borik asidin elektrolizi sonucu % 50 saflıkta Bor'u ilk kez temin etmiştir. Francesca Lardoret 1828 senesinde İtalya'da Tuscany yakınlarında, bir sıcak su kaynağında borik asit varlığı tespit etmiştir. 1852 yılında Şili'de endüstriyel hammadde temin etmek amacıyla ilk boraks üretimi gerçekleşmiştir. 1864 yılında ABD'nin Kalifornia eyaletinde, tuzlu su göllerinde bor mineraline rastlanmış ve üretime başlanmıştır (JMO, 2010; Yünlü, 2016).

Ülkemizde bor, 13. ve 14. yüzyıllarda Susurluk ilçesinin Sultançayır mevkiindeki Bor (Pandermit) rezervlerinin Romalılar bünyesinde işletilmesine kadar uzanmaktadır. Osmanlı İmparatorluğu döneminde ilk bor işletmeciliği 1856 yılında Abdülmecid zamanında, Fransız 'Compaigne Industrielle Desmazures' şirketi tarafından Balıkesir Susurluk/Sultançayır mevkiinde 20 yıl madencilik yapma izni alarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, 19. yüzyılın sonlarına doğru 'Borax Consolidated Ltd' veya 'Societe Lyonnaise de Borate de Chaux' adlı şirketlere madencilik yapabilmeleri için imtiyazlar verilmiştir.

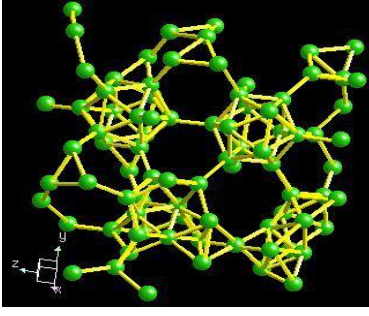
Borax Consolidated Ltd, 'Türk Boraks Madencilik A.Ş.' adı ile 1960 yılına kadar varlığını sürdürmüştür. Bu dönemde gerçekleşen yetersiz ve yanlış ekonomi politikaları yüzünden, yerli ve yabancı özel şirketlerin işletmesine bırakılan bor madenleri, devletleştirilme tarihi olan 1978 yılına kadar üretim yapan yabancı şirketler, işlettikleri bor madenini, ekonomiye yeterli düzeyde katma değer sağlamadan ülke dışına çıkartmışlardır (JMO 2010; TMMOB, 2016).

Cumhuriyet döneminde, ulusallaştırma politikaları ile her türlü imtiyazlar kaldırılmaya çalışılmıştır. 1935 yılında, 2805 sayılı Kanun ile 'Ülkemizin yer altı kaynaklarını değerlendirmek ve çalıştırmak amacıyla, sanayimizin ihtiyaç duyduğu madenleri, endüstriyel hammaddeleri, enerjiyi üretmek ve her türlü banka muamelelerini gerçekleştirmek' görevi ile Etibank kurulmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet ilçesinde MTA tarafından bulunan zengin borat yatakları, 1958 yılında Etibank bünyesinde işletilmeye başlanmış ve ülkemizdeki yabancı bor şirketlerinin ihracat tekeli kırılmıştır. 1959-1960 yıllarında vatandaşlarımız tarafından Eskişehir Kırka bölgesinde zengin bor maden yatakları bulunmuştur. 1968 yılında Etibank bünyesine alınan Kırka boraks yatak ruhsatları ve bu yatakların işletmesi ülkemiz kontrolüne geçmiştir. 1978 yılında çıkarılan 2172 sayılı kanun ile bor maden yataklarının devlet tarafından işletilebileceği belirtilmiştir (DPT, 2007; TMMOB, 2016).

1.3. Bor Elementinin Genel Özellikleri

Kelime kökü Arapça Buraq/Baurach ve Farsça Burah kelimelerine dayanan ve sembolü (B) harfi olan Bor'un atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, mohs sertliği 9,3 ve ergime noktası 2076-2300 °C, buharlaşma sıcaklığı 3927 °C, yoğunluğu 2,34 g/cm³ (biçimsiz), 2,99 g/cm³ (sıvı fazda), 2,13 g/cm³ (katı fazda) olup, periyodik tablonun III. Grubunda yer almaktadır. Bor, yeryüzünde su, toprak ve kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Kristal ya da biçimsiz yapıdaki bor miktarı 10 ppm civarında olup, doğa da serbest olarak bulunmayan bor kütle numaraları 10 (% 19,8) ve 11 (% 80,2) olan iki stabil izotopun bir araya gelmesi sonucu oluşmaktadır. Şekil 1.1.'de Bor elementinin kristal yapısı görülmektedir (MMMO, 2003; Yünlü, 2016).

Bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentleri aracılığıyla hidrojen ile tepkimeye girerek daha saf bor elde edilmektedir. Kimyasal olarak ametallik bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda hava, su ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile aynı davranışta bulunmakta ve sıcak ortamda sadece yüksek yoğunluğa sahip nitrik asit ile borik aside dönüşmektedir (MMO, 2005).



Şekil 1.1. Borun kristal yapısı

Saf oksijen ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), benzer şartlarda nitrojen ile bor nitrit (BN), kimi metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi ekonomik değeri yüksek, katma değer kazandıran bileşikler oluşabilmektedir (MMMO, 2003).

Bor elementi, farklı miktarlarda bor oksit (B_2O_3) ile onlarca mineralin yapısında bulunmasına rağmen; katma değeri olan bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri biçiminde oluşum gösterir ve bu kapsamda sınıflandırılmaktadırlar. Katma değeri olan bor mineralleri; Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir (MMO, 2005).

1.4. Bor Rezervinin Ülkemiz ve Dünyadaki Durumu

Dünya genelinde maden rezervleri ve çeşitliliği ele alındığında, ülkemizin zengin olduğu madenler içerisinde ilk sırayı, dünya rezervinin yaklaşık % 73'üne sahip olduğu bor mineralleri almaktadır. Dünyadaki bor üretiminin B_2O_3 bazında Türkiye % 47,2 pay ile ilk sırayı alırken, ABD % 27,6 ikinci, bunu Güney Amerika % 15,8 ve Asya % 9,4 takip etmektedir. Çizelge 1.1.'de ülkelerin sahip oldukları bor rezervleri görülmektedir (Tombal ve ark., 2016, s. 86-95). Bor, dünyada en çok kullanım alanına sahip olan elementlerden biridir. Genellikle katma değeri yüksek ürünlerin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılması göze çarpmaktadır. Endüstrinin en önemli girdi kaynaklarından biri olan bor ürünleri, ekonomik değerinin yüksek olduğu ve büyük kâr payları sunması nedeniyle dünya da belli başlı ülkelerde az sayıda şirket tarafından ticareti gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de dünya bor sektöründe Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü adı altında, bor minerallerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması konusunda söz sahibi olan bir ülke durumundadır. Dünyada az sayıda ülkenin sahip olduğu bor yatakları, mineral bakımından farklılık göstermekle birlikte, yeryüzünde en çok rastlanılan bor mineralleri ve bulunduğu yerler Çizelge 1.2.'de verilmektedir (TMMOB, 2016).

Çizelge 1.1. Dünya bor rezervleri (TMMOB, 2016)

ÜLKELER	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
TÜRKİYE	953.300	72,8
A.B.D.	80.000	6,1
RUSYA	100.000	7,6
ÇİN	47.000	3,6
ARJANTİN	9.000	0,7
BOLİVYA	19.000	1,5
ŞİLİ	41.000	3,1
PERU	22.000	1,7
KAZAKİSTAN	15.000	1,1
SİRBİSTAN	24.000	1,8
TOPLAM	1.310.300	100

Çizelge 1.2. Yeryüzünde en çok görülen bor mineralleri ve bulunduğu yerler (Tombal ve ark., 2016, s. 87)

Tipi	Mineral adı	Bileşimi	% B ₂ O ₃	Buldukları bölgeler
Hidrojen boratlar	Sassolit	H ₃ BO ₃	56,3	Doğal borik asit olarak tanımlanır ve İtalya'da bulunmaktadır.
Sodyum boratlar	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	36,5	Kırka, Arjantin, ABD, Bolivya ve Hindistan'da bulunmaktadır.
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	48,8	Genellikle takı ve aksesuar şeklinde kullanılmaktadır.
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51	Kernit yatakları Arjantin'in Blanca ve Tincalayu bölgelerinde bulunmaktadır. Ayrıca Türkiye, Çin ve ABD' de rezervi mevcuttur.
Sodyum-Kalsiyum boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43	Üleksit yatakları, ABD, Sırbistan, Şili, Peru, Bolivya, Çin ve Türkiye'de bulunmaktadır.
	Probertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD'de Death Valley bor yataklarında mevcuttur.
Sodyum-Kalsiyum boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	En büyük rezerv Türkiye'dedir.
	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Ülkemizde Kırka ve Bigadiç'teki bor yataklarında ayrıca Peru' da bulunmaktadır.(Adı Bandırma'dan gelmektedir)
	Nobleit	CaB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	62	ABD'de Death Valley bor yataklarında mevcuttur.
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6	
	Meyerhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46,7	
Kalsiyum borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9	Datolit yatakları Kazakistan'da ve gerçek anlamda Rusya'nın Doğu bölgelerinde ve bulunmaktadır.
	Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28,3	Danbury, Connecticut, ABD
	Havlit	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ .5H ₂ O	44,5	Bigadiç, Susurluk
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Arjantin'de kolemanit ile beraber hidroborasit oluşumu meydana gelmekte ve genellikle seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca Kazakistan ve Türkiye'de vardır.
	İnderborit	CaMgB ₆ O ₁₁ .11H ₂ O	41,5	İnder Gölü, Kazakistan'da bulunmaktadır.
	Aşarit	MgBO ₂ OH	41,4	Bu mineral oluşumu genellikle Çin ve Kazakistan'da bulunmaktadır.

Çizelge 1.2.'nin devamı

Magnezyum Boratlar	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Türkiye'de Kırka, Emet, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülmektedir. Üleksit, kolemanit, bazen tünelit ve veaçit-a ile birlikte görülebilmektedir.
	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	37,3	Kazakistan, İnder Gölü.
	İnderit	$MgB_3O_3(OH)_5.5(H_2O)$	37,3	Kazakistan, İnder Gölü.
	Suanit	$Mg_2B_2O_5$	46,3	Kuzey Kore, Suan.
	Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	36,5	Bundjiro Koto (1856-1935)
	Pinnoit	$MgB_2O_4.3H_2O$	42,5	Death Valley, Kaliforniya, ABD ve Almanya'da bulunmaktadır.
Diğer boratlar	Teepleit	$Na_2B(OH)_4Cl$	21,7	John Edgar Teeple (1874-1931), Searles Gölü, Kaliforniya, ABD.
	Kahnit	$CaAsBO_6.2H_2O$	11,7	Kütahya Emet'te bulunmaktadır.
	Vonsenit	$(Fe,Mg)_2FeBO_5$	10,3	Magnus Vonsen (1879-1954), Riverside, Kaliforniya, ABD.
	Ludvigit	$(Fe,Mg)_4Fe_2B_2O_7$	17,8	Ernst Ludwig (1842-1915)
	Tünelit	$SrB_6O_{10}.4H_2O$	52,9	George Tunnel (1900-1996)
	Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3.(H_2O)$	27,9	Death Valley, Kaliforniya, ABD.
	Searlesit	$NaBSi_2O_5(OH)_2$	17	Searles Gölü, Kaliforniya, ABD.
	Teepleit	$Na_2B(OH)_4Cl$	21,7	John Edgar Teeple (1874-1931), Searles Gölü, Kaliforniya, ABD.

Ülkemizdeki bor mineralleri içinde kolemanit cevheri, yaklaşık 2,4 milyar ton ile önemli bir yer almaktadır. Ülkemizin sahip olduğu önemli bor mineralleri ve oranları Çizelge 1.3.'de görülmektedir. Önemli bor mineral yatakları incelendiğinde, Eskişehir-Kırka'da tinkal, Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet, Bursa-Kestelek'te kolemanit, Balıkesir-Bigadiç ve yine Bursa-Kestelek'te üleksit cevherleri üretilmektedir (Yorulmaz, 2014; TMMOB, 2016).

Çizelge 1.3. Ülkemizin sahip olduğu önemli bor mineralleri ve oranları (TMMOB, 2016)

CEVHER CİNSİ	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
KOLEMANİT (BİGADIÇ)	586,3	17,9
ÜLEKSİT (BİGADIÇ)	45,5	1,38
TİNKAL (KIRKA)	832,7	25,3
KOLEMANİT+PROBERTİT +ÜLEKSİT (EMET)	1.815,3	55,2
KOLEMANİT (KESTELEK)	5,3	0,22
TOPLAM	3.285,1	100,00

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Bileşikleri ve Ticari Bor Mineralleri

Bor elementi oksijene karşı duyarlı ve oksijen ile tepkimeye girme isteği sebebiyle, gerekli şartlar altında bor oksit oluşturmaya eğilim göstermektedir. Bor oksitler, alkali ve toprak alkali metaller ile kolayca etkileşime girmesiyle bor bileşiklerini oluşturmaktadırlar. Bor bileşikleri, Çizelgeler 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5., 2.6 ve 2.7.'de verilen formül yapılarına göre sınıflara ayrılmaktadır (Demir, 2006).

Çizelge 2.1. Kristal suyu içeren boratlar (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor mineral adı	Formül
KERNİT (RAZORİT)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
TİNKALKONİT (MOHAVİT)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
BORAKS (TİNKAL)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
SBORGİT	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
EAKWRİT	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
PROBERTİT (KRAMERİT)	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ÜLEKSİT	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
NOBLEİT	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
GOWERİT	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
FLOROVİT	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
KOLEMANİT	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
MEYERHOFFERİT	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İNYOİT	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
PRESEİT(PANDERMİT)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
TERCİT	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
GİNORİT	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
PİNNOİT	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
KALİBORİT (PATERNOİT)	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
KURNAKOVİT	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.1.'in devamı

İNDERİT	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 1.5H_2O$
PREDORAZHENSKİT	$Mg_3B_{10}O_{18.4} \cdot \frac{1}{2}H_2O$
HİDROBORASİT	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
İNDERBORİT	$CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$
LARDERELLİT	$(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 4H_2O$
AMMONİOBORİT	$(NH_4)_3B_{15}O_{20} \cdot 4H_2O$
VEATÇİT	$SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O$
P-VEATÇİT	$(Sr, Ca) B_6O_{10} \cdot 2H_2O$
AKSİNİT	$(Ca, Mn, Fe)_3Al_2BO_3Si_4O_{12}OH$
DATOLİT	$CaBSiO_4 (OH)$
HAVLİT	$Ca_4B_{10}Si_2O_{23} \cdot 5H_2O$
KALNİT	$Ca_4As_2B_2O_{12} \cdot 4H_2O$
LAGONİT	$Fe_2B_2O_3 \cdot 3H_2O$
TERUJİT	$Ca_4MgAs_2B_{12}O_{28} \cdot 20H_2O$
TÜNELİT	$SrB_6O_{10} \cdot 4H_2O$

Çizelge 2.2. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor mineral adı	Formül
TEEPLEİT	$Na_2B(OH)_4Cl$
BANDİLİT	$CuB(OH)_4Cl$
HİLGARDİT	$Ca_2BO_8(OH)_4Cl$
BORASİT (STASSFÜRTİT)	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
FLUOBORİT	$Mg_3(BO_3)$
HAMBERGİT	$Be_2(OH, F)BO_3$
SUSEKSİT	$MnBO_3H$
SZAYBELİT (AŞARİT)	$(Mg, Mn)BO_3H$
ROVEİT	$Ca_2Mn_{22}^{+} \{ (OH)_4 [B_4O_7] (OH)_2 \}$
SEAMANİT	$Mn_{32}^{+} (OH) [B(OH)_4 (PO_4)]$
VİSERİT	$Mn_4B_2O_5 (OH, Cl)_4$
LÜNEBURGİT	$Mg_3(PO_4)_2B_2O_3 \cdot 8H_2O$
KAHNİT	Ca_2BAs

Çizelge 2.2.'nin devamı

STİLLWELLİT	$(\text{Ce, La})_3(\text{B}_3\text{O}_6)\text{Si}_3\text{O}_9$
JEREMEJEVİT	$\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{OH})_3$
REEDMERGNERİT	NaBSi_2O_8
SULFOBORİT	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.3. Borik asit (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor Minerali	Formül
SASSOLİT (DOĞAL BORİK ASİT)	$\text{B}(\text{OH})_3$

Çizelge 2.4. Susuz boratlar (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor Minerali	Formül
JENEMEJEVİT	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
KOTOİT	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
NORDENSKİOLDİNİT	CaSnB_2O_6
RODOZOİT	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
VARVİKİT	$(\text{Mg, Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
LUDVİGİT	$(\text{Mg, Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{2+}\text{BO}_5$
MAGNEZİOLUDWİGİT	$\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$
PAYGEİT (VONSENİT)	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$
PİNAKİOLİT	$\text{Mg}_3\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{23+}\text{B}_2\text{O}_{10}$
HULSİT	$(\text{Fe}^{2+}\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+})_3\text{BO}_5$

Çizelge 2.5. Borofluoritler (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor Minerali	Formül
AVAGADRİT	$(\text{K, Cs})\text{BF}_4$
FERRUKSİ	NaBF_4

Çizelge 2.6. Borosilikat mineralleri akzinit grubu: $(\text{Ca, Mn, Fe, Mg})_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor Minerali	Formül
BAKERİT	$\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
KAPELENİT	$(\text{Ba, Ca, Ce, Na})_3(\text{V, Ce, La})_6(\text{BO}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_9$

Çizelge 2.6.'nın devamı

KARYOSERİT	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
DANBURİT	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
DATOLİT	CaBSiO_4OH
DUMORTİYERİT	$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$
GRANDİDİYERİT	$(\text{Mg, Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$
HOMİLİT	$(\text{Ca, Fe})_3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
HOWLİT	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
HYALOTEKİT	$(\text{Pb, Ca, Ba})_4\text{BSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH, F})$
KORNERUPİN	$\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{Sr, Al, B})_5\text{O}_{21}(\text{OH})$
MANONDONİT	$\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
MELANOSERİT	$\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12}(\text{OH})$
SAFİRİNİT	$\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_9\text{Si}_5\text{O}_2$
SEARLESİT	$\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
SERENDİBİT	$\text{Ca}_4(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Al, Fe})_9(\text{Si, Al})_6\text{O}_4$

Çizelge 2.7. Borosilikat Minerali Turmalin Grubu Mineralleri (DPT, 2001; DPT, 2008; JMO, 2010)

Bor Minerali	Formül
TRİTOM	$(\text{Ce, La, YTh})_5(\text{Si, B})_3(\text{O, OH, F})_{13}$
İDOKREYZ (VEZÜVYANİT)	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$

2.2. Ticari Bor Mineralleri

Ülkelerin endüstriyel sanayi ve ekonomileri bakımından önemli olan bor mineralleri, bulunduğu ülkelerde hem iç ve dış ticarete katkı, hem de katma değer sağlayarak refah seviyesinin artmasında büyük rol oynamaktadır. Şekil 2.1.'de ülkemizin sahip olduğu bor maden yatakları görülmektedir (Güyagüler, 2001).



Şekil 2.1. Türkiye'nin bor maden bölgeleri (coğrafyaharita.com, Saygılı, 2016)

Çizelge 2.8. Ticari değere sahip bor mineralleri (MMMO, 2003; TMMOB, 2016)

MİNERAL	FORMÜLÜ	BULUNDUĞU YER
TİNKAL (BORAKS)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye-ABD-Arjantin
KERNİT	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ABD-Arjantin
KOLEMANİT	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye-ABD-Meksika
ÜLEKSİT	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Türkiye-Arjantin
PROBERTİT	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ABD
SZAYBELİT	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Kazakistan-Çin
PANDERMİT	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Türkiye
BORASİT	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	Almanya
HİDROBORASİT	$\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye
DATOLİT	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kazakistan-Rusya
SASOLİT(Doğal B. Asit)	H_3BO_3	İtalya
GÖL SULARI	ERİMİŞ TUZLAR	ABD-Şili-Bolivya

Doğada yaklaşık 230 farklı bor mineralinin sadece az bir miktarı endüstri için önem teşkil etmektedir. Bünyesinde yüksek miktarda B_2O_3 (bor oksit) barındıran bor mineralleri daha değerli kabul edilmektedir. Çizelge 2.8.'de ticari değere sahip bor mineralleri görülmektedir (Telli, 2008; Yünlü, 2016; MTA, b.t.).

2.2.1. Tinkal (Boraks)

Doğada, saydam ve renksiz olarak bulunmaktadır. İçerisindeki bazı maddeler sebebiyle sarımsı, pempe, gri renklerde de görülebilmektedir. Mohs sertliği skalasında 2-2,5, özgül ağırlığı $1,715 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Bünyesinde % 36,51 B_2O_3 , % 16,25 Na_2O , % 47,24 H_2O bulundurmaktadır. Tinkal suyunu kaybetmesiyle kolay bir şekilde tinkalkonite dönüşebilmektedir. Tinkalkonit, üleksit ile birlikte yer kabuğunda, aralarında kil katmanı oluşturarak bulunmaktadır. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir (DPT, 2008; Güler, b.t.).



Şekil 2.2. Tinkalin görünümü

2.2.2. Kernit (Rasorit)

Türkiye’de Eskişehir-Kırka bor yataklarında Na-borat kütesinin altında görülmektedir. Doğada saydam, renksiz, iğne şeklinde boyuna kristal kümesi halinde oluşmaktadır. Kristallerin boyları 10 cm’ye kadar uzayabilmektedir. Kimyasal bileşiminde % 51,02 B₂O₃, % 22,66 Na₂O, % 26,32 H₂O bileşik moleküllerine sahiptir. Mohs sertlik skalasına göre sertliği 3, özgül ağırlığı 1,95 gr/cm³ ve B₂O₃ içeriği % 51’dir. Tinkale göre daha serttir. Soğuk suda az, asit veya sıcak suda kolayca çözünerek tinkalkonite dönüşmektedir (DPT, 2001; Güler, b.t.).



Şekil 2.3. Kernitin görünümü

2.2.3. Kolemanit

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde kimyasal bileşime sahip olan kolemanit, mohs sertlik skalasında 4-4,5 değerinde, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kolemanit bünyesinde, % 50,81 B_2O_3 , % 27,28 CaO ve % 21,91 H_2O molekül oranlarına sahiptir. Beyaz, renksiz ve yarı şeffaf halde olup camsı görünümündedir. Diğer boratlardan sert olması nedeniyle kristal formu değişiklik gösterebilmektedir. Su ile yavaş, asitte (HCl) hızla çözünebilmektedir. Ayrıca sıcak HCl'de çözelti soğuduktan sonra borik asit ayrılmaktadır. Kolemanit, kalsite de dönüşebilmektedir. Kolemanitin oluşumunda ise üleksit ve hidroborasit kullanılabilir. Genellikle kurak iklim bölgelerinde çıkarılmaktadır. Kurak iklime sahip tuz gölü, playa gibi yerlerde boraks ile birlikte bulunmaktadır. Bor bileşikleri arasında yer kabuğunda en çok oluşuma sahip bir mineraldir. Türkiye'de Bigadiç, Emet, Kırka, Kestelek, Sultançayır ve dünya genelinde A.B.D. de birçok kolemanit yatağı bulunmaktadır (DPT, 2008; Güler, b.t.).



Şekil 2.4. Kolemanitin görünümü

2.2.4. Üleksit

Ülkemizde Ekişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç yörelerinde borat yatakları yaygın olarak görülmektedir. Bigadiç bor yatağında ise ikincil cevher olarak bulunmaktadır. Tabiatta karnıbahar şeklinde, lifsi, masif ve sütun şekillerde bulunmaktadır. Saf hali, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığına sahip olanları da mevcuttur. Genelde kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte bulunmaktadır. Bünyesinde, % 42,95 B_2O_3 , % 7,65 Na_2O , % 13,84 CaO, % 35,57 H_2O barındırmaktadır. Mohs sertik skalasında sertliği, 2,5'tir. Özgül ağırlığı ise $1,955 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Dünya genelinde Arjantin'de

bulunmaktadır. Kütahya-Emet bor yataklarında üç farklı düzeyde görülmektedir. Burada kolemanit ve hidroborasit ile beraber bulunmaktadır. Kırka'da borat yatakları içerisinde boraks, kolemanit ve inyonit ile, kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunmaktadır. Ayrıştıktan sonra jips ve kolemanite dönüşebilmektedir (DPT, 2008; Güler, b.t.).



Şekil 2.5. Kristal üleksitin görünümü



Şekil 2.6. Beyaz üleksit görünümü

2.2.5. Probertit

$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşik yapısına sahip olan probertit, % 49,56 B_2O_3 , % 8,82 Na_2O , % 15,97 CaO , % 25,65 H_2O içermektedir. Mohs sertlik skalasında sertliği 3,5 olup, özgül ağırlığı $2,14 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kirli beyaz, açık sarımtırak bir renktedir. Kristal şekli ışınal ve lifsi yapıda olup kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişmektedir. Bursa-Kestelek yöresindeki bor maden yataklarında kolemanit ve üleksit cevherleri ile birlikte görülmektedir (DPT, 2001; Güler, b.t.).



Şekil 2.7. Probertitin görünümü

2.2.6. Szaybelit

MgBO₂(OH) kimyasal bileşik formülüne sahip olan szaybelit, yapısında % 46,70 MgO, % 40,85 B₂O₃, % 11,27 H₂O bulundurmaktadır. Yoğunluğu yaklaşık 2,67 g/cm³, mohs sertlik skalasına göre 3-3,5'tir. Beyaz ışık altında açık sarı renkte, ilettiği ışık renksizdir. Kireçtaşları, dolomitler veya tuz tortulları ile birlikte bulunmaktadır. Bu yüzden yoğun kireçli bir yapıya sahiptir. Kristal yapısı kil benzeri lifli bir doku oluşturmaktadır. Mikroskobik ortamda düzleştirilmiş lifler olarak karşımıza çıkmaktadır. Liflerden oluşan kristaller yüzey üzerinde düzensiz çıkıntılara sahip olan formlar sunmaktadır. Günümüzde Kazakistan ve Çin'de bulunmaktadır (Mineralogy Database, 2018; Mineralienatlas–Fossilienatlas, 2018; mindat.org, 2018).



Şekil 2.8. Szaybelitin görünümü

2.2.7. Pandermit

Kimyasal bileşimi $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan pandermit, bünyesinde % 32,11 CaO, % 49,84 B_2O_3 , % 18,05 H_2O moleküllerini bulundurmaktadır. Mohs sertlik skalasında 3-3,5 arasında bir değere sahiptir. Özgül ağırlığı $2,42 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Aragonit ile beraber sıcak su kaynaklarının oluşturduğu çökellerde meydana gelmektedir. Beyaz renkte, masif görünümlü olup, kireçtaşına benzemektedir. Suda çözünmez, asitli ortamda kolayca çözünmektedir. Saf halde bulunmaz. Ülkemizde Bigadiç-Sultançayı ve Kırka-Borat yataklarında Pandermit gözlenmektedir. Genellikle kil ve jips yatakları altında görülmektedir. Eskişehir-Kırka'da Ca-borat zonu üzerinde killi seviye içerisinde yumrular halinde bulunmaktadır (DPT, 2008; Güler, b.t.).



Şekil 2.9. Pandermitin görünümü

2.2.8. Borasit

Genellikle soluk renksiz, beyaz, gri görünümlü, nadiren sarı-kahverengi, açık mavi, yeşilimsi renklerde bulunmaktadır. Cam gibi parlak veya elmas parlaklığına sahiptir. Kimyasal formülü $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ şeklinde olup bünyesinde, % 30,84 MgO, % 62,15 B_2O_3 , % 9,04 Cl moleküllerini barındırmaktadır. Mohs sertlik skalasına göre sertliği 7-7,5 civarındadır. Özgül ağırlığı $2,95 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Cam gibi parlak veya elmas parlaklığına sahiptir. Genellikle Almanya'nın Lünberg ve Hanover civarında bulunmaktadır. İyi biçimlenmiş ince boyutlu kristaller halinde oluşmakta, gevrek ve kırılımandır (Mineralogy Database, 2018; Mineralienatlas–Fossilienatlas, 2018; mindat.org, 2018).



Şekil 2.10. Borasitin görünümü

2.2.9. Hidroborasit

Kimyasal bileşimi $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Yapısında % 13,57 CaO, % 9,75 MgO, % 50,53 B_2O_3 , % 26,15 H_2O moleküllerini bulundurmaktadır. Hamlaç ile eritilerek, saydam cam halini almaktadır. Kapalı tüpte asit karakterli su vermektedir. Soğuk suda çözünme emareleri gösterebilir, kaynar suda kısmen çözülür lakin asitlerde kolayca çözünmektedir. Özgül ağırlığı 2 g/cm^3 , mohs sertik skalasında sertliği jips, alçıtaşına benzer nitelikte 2-3 arasındadır. Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunmaktadır. Lifsi bir dokuya sahip olduğu bilinmektedir. İğne şeklinde kristalleri koni şeklinde kümeler oluşturmaktadır. Monoklinik bir hücre yapısına sahiptir (DPT, 2001; Güler, b.t.).

Cam telsel kitleler halinde parlak görünümündedir. Saf renksiz, saydam beyaz renkte, bazen içerisinde saflığı bozan istenmeyen mineraller nedeniyle sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tünelit ile beraber bulunmaktadır. Ülkemizde Emet-Doğanlar Köyü, Kırka, Bigadiç yörelerinde borat yataklarında oldukça sık görülmektedir. Kolemanit, üleksit bazen tünelit ile beraber bulunmaktadır. Ayrıca Rusya'da İnder havzasında büyük hidroborasit yatakları mevcut olmaktadır. Diğer ülkeler arasında ABD-Kaliforniya'da az miktarda görülmektedir (DPT, 2001; Güler, b.t.).



Şekil 2.11. Hidroborasitin görünümü

2.2.10. Datolit

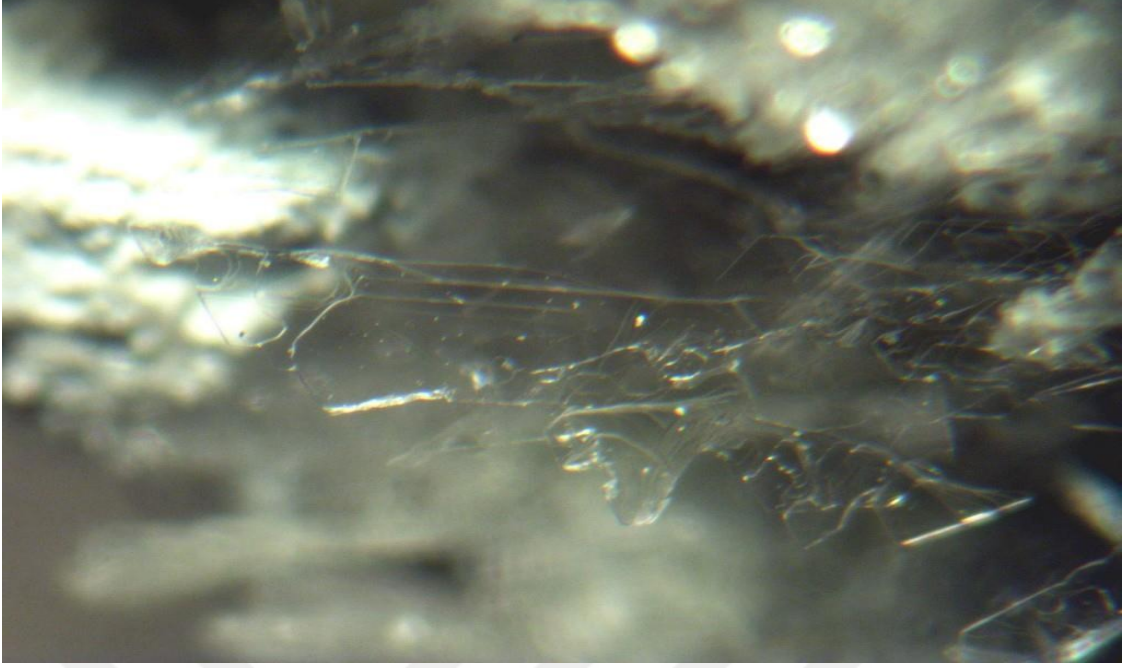
$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimine sahip olan datolit, bünyesinde % 21,76 B_2O_3 , % 37,56 SiO_2 , % 35,05 CaO ve % 5,63 H_2O bileşiklerini barındırmaktadır. Mohs sertlik skalasında 5-5,5 civarında sertliğe sahiptir. Özgül ağırlığı $2,96\text{-}3 \text{ g/cm}^3$ aralığındadır. Renksiz, beyaz, yeşilimsi, sarı, pembe, kırmızı, yeşil, mavi gibi renk çeşitliliğinde görülebilmektedir. Çizgi rengi beyazdır. Kırık yüzeylerde camsı, reçine parlaklığına sahip olmaktadır. Kırılmış seramik gibi ince taneli, yarı saydam masif malzeme görünümündedir. Datolit etrafında ikincil mineral olarak bazik volkanik kayalar bulunmaktadır. Rusya, Kazakistan ve ABD’de Connecticut Nehri vadisi diyabazlarında görülmektedir (Mineralogy Database, 2018; Mineralienatlas–Fossilienatlas, 2018; mindat.org, 2018; catalogmineralov.ru, 2018).



Şekil 2.12. Datolitin görünümü

2.2.11. Sasolit (Doğal B. Asit)

H_3BO_3 kimyasal formülüne sahip olan sasolit bünyesinde % 56,30 B_2O_3 ve % 43,70 H_2O bileşimlerini barındırmaktadır. Beyaz ile gri ara sıra, renksiz, sarı veya kahverengi renk çeşitlerine sahiptir. Mohs ölçeğinde 1 sertliğine sahip, yoğunluğu $1,46-1,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bir borik asit minerali olan sasolit kristalleri esnek, pürüzsüz niteliklere sahip olmaktadır. Şeffaf, inci parlaklığında, tadı ekşi, biraz tuzlu ve acıdır. Su ve alkolde çözünmektedir. İtalya'nın Toscana bölgesinde sasolit maden yatakları görülmektedir (Mineralogy Database, 2018; Mineralienatlas–Fossilienatlas, 2018; mindat.org, 2018; catalogmineralov.ru, 2018).

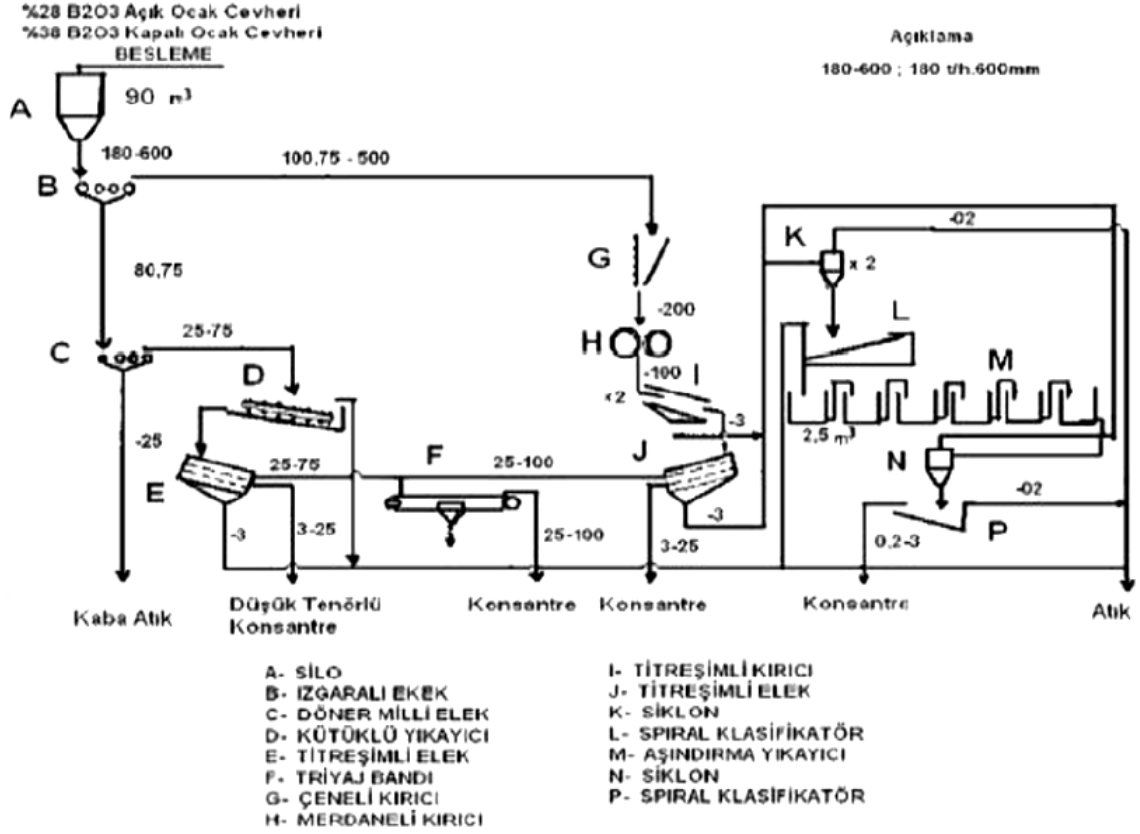


Şekil 2.13. Sasolitin görünümü

2.3. Kütahya-Emet ve Balıkesir-Bigadiç Kolemanit Konsantre Üretimi

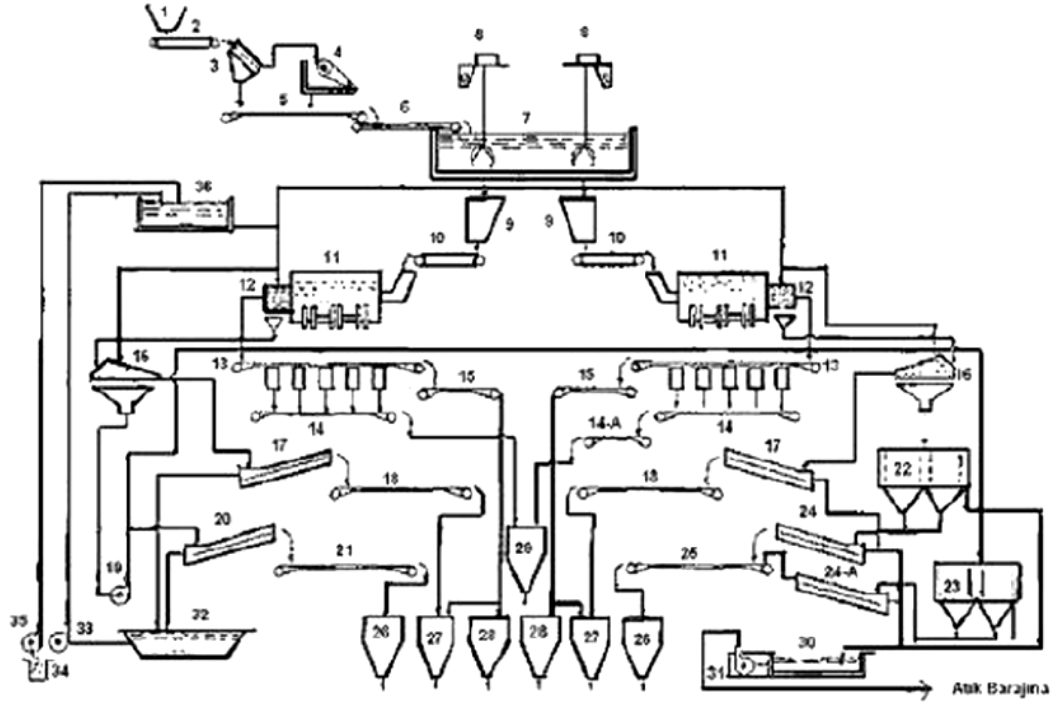
Yeraltı ve açık ocaklardan gelen yaklaşık % 38 ve % 28 B_2O_3 tenörlü kolemanit cevheri tesiste ayrı ayrı işleme tabi tutulmaktadır. Silodan temin edilen cevher 75 mm'lik bir açıklığa sahip elekten geçirilip ikiye ayrılarak ve -75 mm'lik kısım 25 mm'lik açıklığa sahip ikinci bir eleğe gönderilmektedir. Bu ikinci elekaltı atılmakta, eleküstü ise kütüklü yıkayıcıda yıkanarak ardından çift katlı bir eleğe gönderilmektedir. Buradaki 3 -25 ve 25 -75 mm'lik elekten ürünler alınarak konsantre olarak depolanmakta, -3 mm'lik kısmının atıldığı bilinmektedir (İpekoğlu ve Polat, 1987).

+75 mm'lik kalibreli eleğin üstü sırayla merdaneli kırıcı ardından titreşimli kırıcı ile kırılarak -3 mm boyutlarına indirilmek istenmekte ve çift katlı bir titreşimli eleğe beslenmektedir. Elekten temin edilen 25 -100 ve 3 -25 mm'lik ürünler konsantre olarak depolanırken, elek altı olan -3 mm'lik kısım siklon-sınıflandırıcı ve kazıyıcılardan oluşan yıkama devresine pompalar yardımıyla gönderilmektedir. Bu alanda -0,2 mm'lik kısmın uzaklaştırılması ile 0,2-3 mm'lik ince konsantre meydana gelmektedir. Kütahya-Emet tesisi genel akım şeması Şekil 2.14.'te görülmektedir (İpekoğlu ve Polat, 1987).



Şekil 2.14. Küthaya-Emet tesis akım şeması (Demir, 2006)

Balıkesir- Bigadiç'teki üretim tesisinde açık ocaktan gelen tüvenan cevher, tane boyutunu küçültmek için önce konsantratörde kırılmakta ardından havuzlara gönderilmektedir. Burada, cevherin bünyesinde bulunan kil yumuşamakta ve havuz içerisindeki hareketli paletler yardımıyla cevher istenmeyen maddelerden arındırılmaktadır. Havuzlardan alınan cevher tekrar tromelde yıkanarak titreşimli eleğe beslenmektedir. Titreşimli elekte -125 +25 ve -25 +3 mm ile -3 mm olarak sınıflandırılarak ilk iki tane boyutlarına sahip cevher silolara gönderilirken, -3 mm sınıflandırıcıya beslenmektedir. Klasifikatörde -0,2 mm'lik tane boyutuna sahip kısmı uzaklaştırılarak elde edilen -3 +0,2 mm'lik cevher de siloya aktarılmaktadır. Şekil 2.15.'te Balıkesir-Bigadiç tesis akım şeması görülmektedir (İpekoğlu ve Polat, 1987).



- | | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------|
| 1- SİLO 40TON | 11- YIKAMA TAMBURU (2) | 21- 3mm KONV. BANT | 32- ATI BARAJI |
| 2- PALETLİ BESLEYİCİ | 12- TROMEL ELEK (2) | 22- LAMELLI TIKNER | 33- POMPA İSTASYONU (3) |
| 3- IZGARALI ELEK | 13- TRIYAJ BANT (2) | 23- LAMELLI TIKNER | 34- KESON KUYU (2) |
| 4- ÇENELİ KIRICI | 14- PAŞA MEKİK KONV. | 24- 3mm KLASİFİKATÖR | 35- KESON KUYU POMPASI |
| 5- HAVUZ KONV. | 15- SİLO ÜSTÜ MEKİK KONV. (2) | 25- 3mm KONV. BANT | 36- SU DEPOSU |
| 6- HAVUZ MEKİK KONV. | 16- TITREŞİMLİ ELEK (2) | 26- 3mm UR-SİL | |
| 7- ISLATMA HAVUZU | 17- 3-25 mm KLASİFİKATÖR (2) | 27- 3-25 mm UR-SİL | |
| 8- KÖPRÜ VİNÇ 12 TON (2) | 18- 3-25 mm KONV. BANT (2) | 28- 3-25 mm UR-SİL | |
| 9- BUNKER 30 TON (2) | 19- POMPA (2) | 29- ATIK SİLOSU | |
| 10- KAZIYICI BESLEYİCİ VARYATÖRÜ | 20- 3mm KLASİFİKATÖR | 30- ISLAH HAVUZU | |
| | | 31- POMPA | |

Şekil 2.15. Balıkesir-Bigadiç tesis akım şeması (Demir, 2006)

2.4. Eskişehir – Kırka Tinkal Konsantre Üretimi

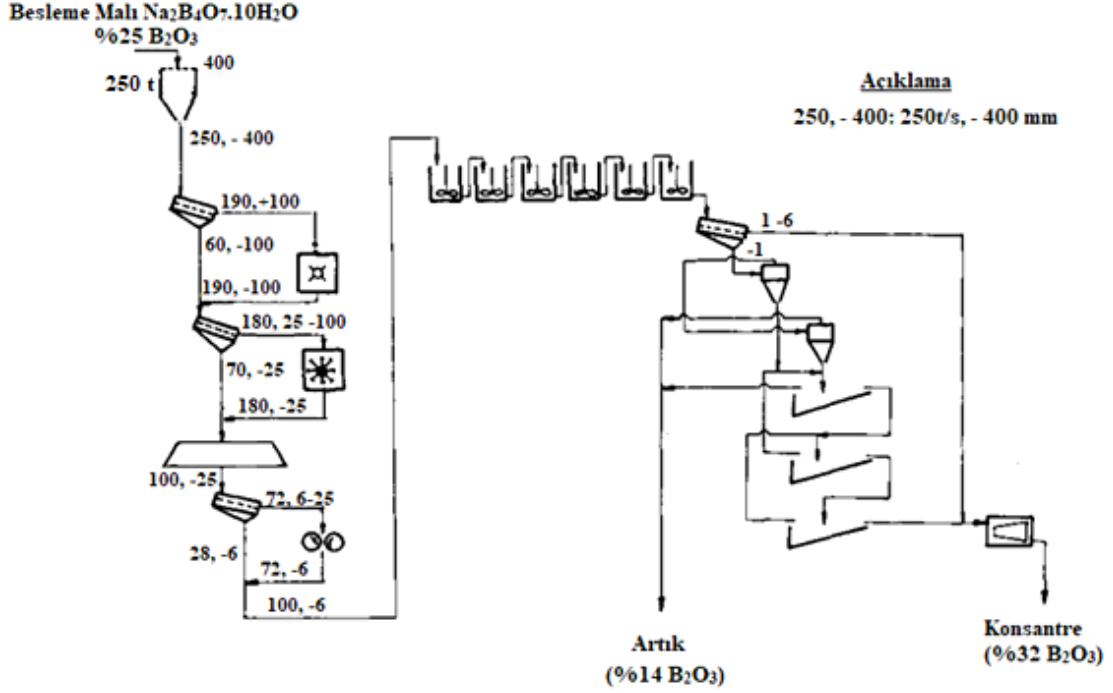
Açık ocaktan gelen tüvenan tinkal cevheri, üstünde 400x400 mm açıklığa sahip ızgarası olan saatte 250 ton kapasiteye sahip tüvenan cevher silosuna beslenmektedir. İlk aşamada kırma devresi, şoklu kırıcı ile gerçekleşmekte ve 100 mm delik açıklığına sahip titreşimli elekten meydana gelmektedir. 100 mm tane boyutunun altı olacak şekilde kırılan cevher, 100 mm elekaltı ile birleştirilerek, 25 mm delik açıklığına sahip ikinci titreşimli eleğe beslenmektedir. Açık devre çekiçli kırıcı şeklinde oluşturulan sistemde 25 mm'lik titreşimli eleğin elek altı, çekiçli kırıcıda 25 mm'nin altına kırılan kırılmış ürün ile birleştirilerek, bir bant konveyör vasıtasıyla ince cevher silosuna gönderilmektedir (Çebi ve ark., 1997).

Zenginleştirme tesisi, her biri 100 ton/saat kapasiteli iki üniteden oluşmaktadır. Bu üniteler arasındaki fark ise üçüncü kırma aşamasındaki kırma işleminin birinde merdaneli kırıcı diğeri şoklu impact kırıcı ile gerçekleşmesidir. Aynı zamanda bu farklılığın

ünitelerdeki karıştırma dağıtma (scrubbing) devrelerinin birinde 6 gözlü bir batarya, diğerinde ise 6 gözlü iki bataryadan meydana gelmektedir (Çebi ve ark., 1997).

Tesise beslenen -25 mm boyutlu tinkal cevheri ikiye ayrılarak, iki ayrı bant konveyör yardımıyla ünitelere gönderilmektedir. İlk üniteye gelen -25 mm tane boyutuna sahip tinkal cevheri, 10 mm delik açıklığına sahip titreşimli bir elekten geçirilmektedir. 10 mm tane boyutundaki eleküstü merdaneli kırıcıya beslenerek, ikinci ve farklı 10 mm delik açıklığına sahip titreşimli elekten geçirilmektedir. Ardından eleküstü kil pestili olarak stoklanmakta, elekaltı ise birinci titreşimli eleğin elekaltı ile birleştirilerek dağıtma devresine gönderilmektedir (Çebi ve ark., 1997).

Diğer üniteye gelen -25 mm tane boyutuna sahip tinkal cevheri, 10 mm delik açıklığı olan titreşimli elekten elendikten sonra 10 mm eleküstü, tane boyutu 10 mm altına indirmek için impact kırıcıya gönderilmektedir. Kırılan ürün 10 mm delik açıklıklı farklı titreşimli eleğe gönderilmekte ve eleküstü impact kırıcıya devredecek şekilde, elekaltı ise birinci eleğin elekaltı ile bir araya getirilerek dağıtma devresine gönderilmektedir. Karıştırmalı dağıtma devresi 6 gözlü bir bataryadan oluşan 39 m³ hacimli karıştırıcıda 15 ile 18 dakika arasında, diğer ünite de 6 gözlü ve 39 m³ hacimli iki batarya bulunmakta ve karıştırma süresi 30 ile 36 dakika arasında gerçekleşmektedir. Tesiste, karıştırmalı dağıtma bölümünde cevherin kili dağıtılmakta, 1 mm açıklığa sahip titreşimli eleğe beslenerek, 1 mm eleküstü ürün, iri tinkal konsantre olarak santrifüj kurutuculara taşınmaktadır. 1 mm elekaltı ise, iki aşamalı sınıflandırıcı devresine beslenmektedir. Sınıflandırıcının birinci aşamasında iki ayrı bataryadan oluşan hidrosiklon, ikinci aşamasında üç ayrı sınıflandırıcı yer almaktadır. Birinci hidrosiklon bataryasından elde edilen üst akım ikinci hidrosiklon bataryasına beslenmekte, buradan elde edilen alt akım ise 3'e ayrılarak üç sınıflandırıcıya dağıtılmaktadır. Spiral sınıflandırıcı, çökeni ince tinkal konsantresini santrifüj kurutuculara, hidrosiklon üst akımları ile spiral sınıflandırıcıdan taşanları ise, birleştirilerek artık göletine pompalandığı görülmektedir (Çebi ve ark., 1997).



Şekil 2.16. Eti Maden Kırka işletmesi konsantratör akım şeması (İpekoğlu ve Polat, 1987)

Açık ocaktan konsantratöre gelen yaklaşık % 26-27 B_2O_3 tenörlü tinkal cevheri kırıcılarda tane boyutu -25 mm'ye kadar indirilmektedir. Ardından stok binasına nakledilen cevher buradan sonra titreşimli bir eleğe beslenmektedir. Tikinerlerden alınan su ile elek üzerinde yıkanarak, cevher içerisindeki manyetik parçalar tambur yardımıyla tutulmaktadır. Titreşimli eleğin altı -6 mm tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir ve alt kısımdaki havuzda toplanmaktadır. Elek üstü ise +6 -25 mm tane boyut aralığına sahiptir ve tekrar 3. kırma aşamasına gönderilmektedir. Kırılan cevher de -6 mm tane boyutuna sahip olmakta ve havuzda bulunan titreşimli elek altıyla birleştirilmek suretiyle kazıyıcıya beslenmektedir. Burada cevherdeki istenmeyen partiküller ve kil çözünme sayesinde ayrılmaktadırlar. Ardından titreşimli eleğe gönderilen malzeme -1 mm'lik parçalar ayrılarak alttaki havuzda toplandığı görülmektedir. Elek üstü ise santrifüj kurutuculara verilmektedir. Sızıntı sular devrenin altında bir havuzda toplanması sağlanmaktadır. Havuzda toplanan -1 mm'lik kısmın klasifikatörlerde yıkanmasının ardından tekrar santrifüj kurutuculara gönderilmektedirler. Konsantratör tesisi % 34 B_2O_3 tenörlü tinkal cevheri üretebilmektedir. Eti Maden Kırka işletmesindeki üretim tesisinin genel akım şeması, Şekil 2.16.'da görülmektedir (İpekoğlu ve Polat, 1987).

2.5. Bor Ürünlerinin Kullanıldığı Sektörler

2.5.1. Cam ve Seramik Endüstrisi

Borun katkı maddesi olarak kullanıldığı sektörlerin başında cam endüstrisi gelmektedir. Eriyik cam ara ürününe katkı olarak eklendiğinde oluşacak ürünün akışkanlığını artırmasının yanında, dayanıklılığını yükseltmekte ve yüzey sertliğini arttırmaktadır. Bor oksit kullanımı, borosilikat tekstil, cam ve izolasyon tipi cam elyaflarının imalatında yer bulmaktadır. Bor, en çok ısı ve ses yalıtımı alanında cam elyaflarında kullanılmasına rağmen özel fırın kaplarında, laboratuvar malzemelerinde, borosilikat camlarda, sıvı kristal göstergelerinde, LCD ekranlar, araçların sinyal camı ve farları gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Son zamanlarda ilerleyen teknoloji sayesinde bor ihtiva eden özel camlar uzay sanayinde ve nükleer reaktörlerde kullanıma sunulmaktadır (Güyagüler, 2001; <https://www.boren.gov.tr/>).

Bor, seramik endüstrisinde genellikle sır ve porselen veya çini hamurlarında kullanılmakta, sırlarda cam ve malzeme arasında ısı dengesini kurmakta ve sırrın genleşme kat sayısını düzenlemektedir. Ayrıca Sır'a bor ilave edilmesi sırrın çizilme direncini, mekanik gücünü, suyun ve kimyasalların etkilerine karşı direncini artırmaktadır (<https://www.boren.gov.tr/>).

2.5.2. Temizlik Sektörü

Deterjan ve sabunlarda mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı özelliği katması sebebiyle boraks dekahidrat, beyazlatıcı etkisini artırmak için güçlü bir ağartıcı ve oksijen bakımından zengin olan sodyum perborat, toz deterjanlara katkı maddesi olarak eklenmektedir (<https://www.boren.gov.tr/>).

2.5.3. Alev Geciktiriciler

Bor alev geciktirici olarak birçok üründe (selülozik yalıtım, ahşap, tekstil ve pvc) kullanılmaktadır. Malzemenin üst yüzeyini kaplayarak oksijen ile temasını kesmekte ve yanmayı önlemektedir (Güyagüler, 2001).

Çinko borat, plastik ürünlerde; borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat ise selülozik ürünlerin (kontraplak, ağaç fiber, kâğıt, tahta ve pamuk v.b.) imalatında kullanılabilir. Selülozik yalıtımda, boraks pentahidrat veya borik asit kullanımının olduğu ürünlerde, enerji verimliliğini artırarak, mantar ve diğer mikroorganizmaların gelişimini engellemekte, malzemenin direncini yükseltip kolay alev almasının önüne

geçmektedir. PVC imalatında yanma önleyici olarak çinko borat, baryum metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat bor bileşikleri kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr/>).

2.5.4. Tarım

Bor ürünleri, tarımın gelişiminde büyük ölçüde katkı sağlamaktadır. Bitkilerin yetiştirildiği topraklarda bor bulunması gerekmektedir. Çünkü bor, suyun ve besinlerin bitki gövdesinde taşınmasına yardımcı olmasından dolayı bitkilerin büyümesinde, gelişiminde, çekirdek oluşturmada ve ürün vermesinde görev yapmaktadır. Bitkilerin büyümesi ve ürün vermesi, topraktaki borun eksikliği ile azalmaktadır. Gübre amaçlı olarak en yaygın kullanılan bor ürünleri boraks pentahidrat ve boraks dekahidrattır. Sodyum boratlar kolay çözünebildikleri için toprağa doğrudan ya da üzerlerine püskürtülerek uygulanabilmektedir. Kalsiyumlu bor mineralleri ise suda yavaş çözüldükleri için kumlu toprak çeşidine sahip tarım alanlarında kullanılabilir. Düşük oranlarda bor varlığı bitkilerde eksiklik meydana getirebileceği gibi, yüksek oranlarda kullanımı ise toksit etki yaratmakta ve bu yüzden istenmeyen otların bertarafı için herbisit (bitki öldürücü ilaç) olarak kullanılmaktadır (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

2.5.5. Metalurji ve Malzeme

Endüstride, özellikle malzeme ve metalurji alanında kaliteli, verimli ve sürdürülebilir teknolojik ürünler elde edilmesinde bor mineralleri büyük önem taşımaktadır. Elde edilen bor bileşikleri sayesinde, yüksek sıcaklıklarda koruyucu, düzgün, yapışkan ve çapaksız eriyik meydana getirilebildiği için demir harici metal endüstrisinde koruyucu cüruf ve ergitmeyi hızlandırıcı katkı maddesi olarak tercih edilmektedir (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

Demir-çelik sanayinde kullanılan demir ve hurdaların ergitme işlemi esnasında meydana gelen toz halindeki cüruf malzeme, ıslanma ve sıkışma özelliklerine sahip olmayan ve çok yer kapladığı için nakliye ve depolama sorunlarının çıkmasına sebep olan yan ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Borun katkı maddesi olarak kullanılması sayesinde sıkı, katı ve yoğun bir yapıya kavuşan cüruf, depolama ve nakliyedeki sorunların ortadan kalkmasıyla tekrar kullanılabilir. Bu sayede düşük depolama maliyeti elde edilebilmektedir (Güyağüler, 2001; <http://www.etimaden.gov.tr/>).

Çelik üretiminde bor katkısı, çeliğin sertlik ve dayanımını arttırmakta, çeşitli metallerin yüzey sertliğini ve aşınmaya karşı mukavemeti yüksek yüzeyler elde etmek

amacıyla borlama işlemi olarak uygulanabilmektedir. Bu sayede, hidrolik ekipmanların ve petrol kuyusu açmak için kullanılan matkap uçlarının yüzeyinin cilalanmasında uygulanabilmektedirler. Ayrıca borlanmış malzeme otomotiv sanayinde sürtünme katsayısını azaltmak ve hareketli aksamaların korunmasında rol oynamaktadır (<https://www.boren.gov.tr/>). Demir-bor alaşımı sonucu meydana gelen ferrobör, çelik üretiminde sertleştirmek için kullanılan katkı maddelerinin yerine kullanılması ile maliyetler azaltılarak tasarruf sağlamaktadır (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

2.5.6. Enerji

Bör ve bor bileşikleri arasında iyi bir hidrojen taşıyıcı ve depolayıcısı olan, ticari anlamda önem taşıyan sodyum borhidrür enerji sektöründe ön plana çıkmaktadır. Sodyum borhidrür kâğıt hamurunun ağartılması, tekstil atıklarının indirgenmesi, sanayi atıklarında ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürün, hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanımının yaygınlaşması ile enerji sektöründe hidrojen taşıma özelliğinin önem kazanması beklenmektedir. Ayrıca nükleer uygulamalarda kullanılan bor katkılı çelikler (bor karbür, titan bor, v.b.) nötron soğurucu olarak görev yapabilmektedir (<https://www.boren.gov.tr/>).

Sodyum borhidrür, hidrojen depolama kabiliyetinin yanında, taşıtlarda, elektronik cihazlarda ve elektrik/ısı elde edilen tesislerde, sivil ve askeri amaçlı kullanılan yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir (http://www.etimaden.gov.tr/).

2.5.7. Sağlık

Bör, insan vücudunun azda olsa ihtiyaç duyduğu, hücrelerde üretilmediği için besinler yardımıyla gereken miktarın dışarıdan alınmasıyla karşılanan önemli bir besin kaynağıdır. Yaklaşık 40 yıl önce borun insan vücuduna bir etkisinin olmadığına inanılmaktaydı. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarla borun birçok tedavi yöntemlerinde aranan bir element olduğu ve insan gelişiminde önemli bir rol oynadığı ortaya çıkmaktadır. Bör, insanın vücudundaki magnezyum, fosfor ve kalsiyum dengesini korumakta ve sağlıklı kemiklerin oluşmasına, beyin ve kas fonksiyonlarının gelişmesine yardımcı olmaktadır. Alerjik ve psikiyatri hastalıklarının tedavisinde, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavilerinde bor sürekli olarak tercih edilmektedir. Ayrıca bor elementi Bör Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT/Boron Neutron Capture Therapy) ile sağlıklı hücreleri etkilemeden kanserli hücrelere tesir ederek yok edilmesinde kullanılmaya

başlanmış olup, sağlık sektöründe kanser hastalarına umut olmaktadır (<https://www.boren.gov.tr/>).

2.5.8. Diğer Kullanım Alanları

Çimento sektöründe kullanılan kolemanit minerali, % 8 oranında çimento üretim aşamasında kullanılıp klinker pişirme sıcaklığını düşürerek, çimento özelliklerini iyileştirebilmektedir. Bor katkısı çimentonun mukavemetini arttırmakta, su ve gaz geçirgenliği bakımından iyi özellikler ortaya koymaktadır. Hidratasyon ısısının düşük olmasına yardımcı olan bor katkısı büyük boyutlu betonların soğutma ihtiyacını önemli derecede en aza indirmektedir. Kolemanit sayesinde, karbon dioksit salınım miktarının % 25-30 oranında düştüğü görülmektedir (<https://www.boren.gov.tr/>).

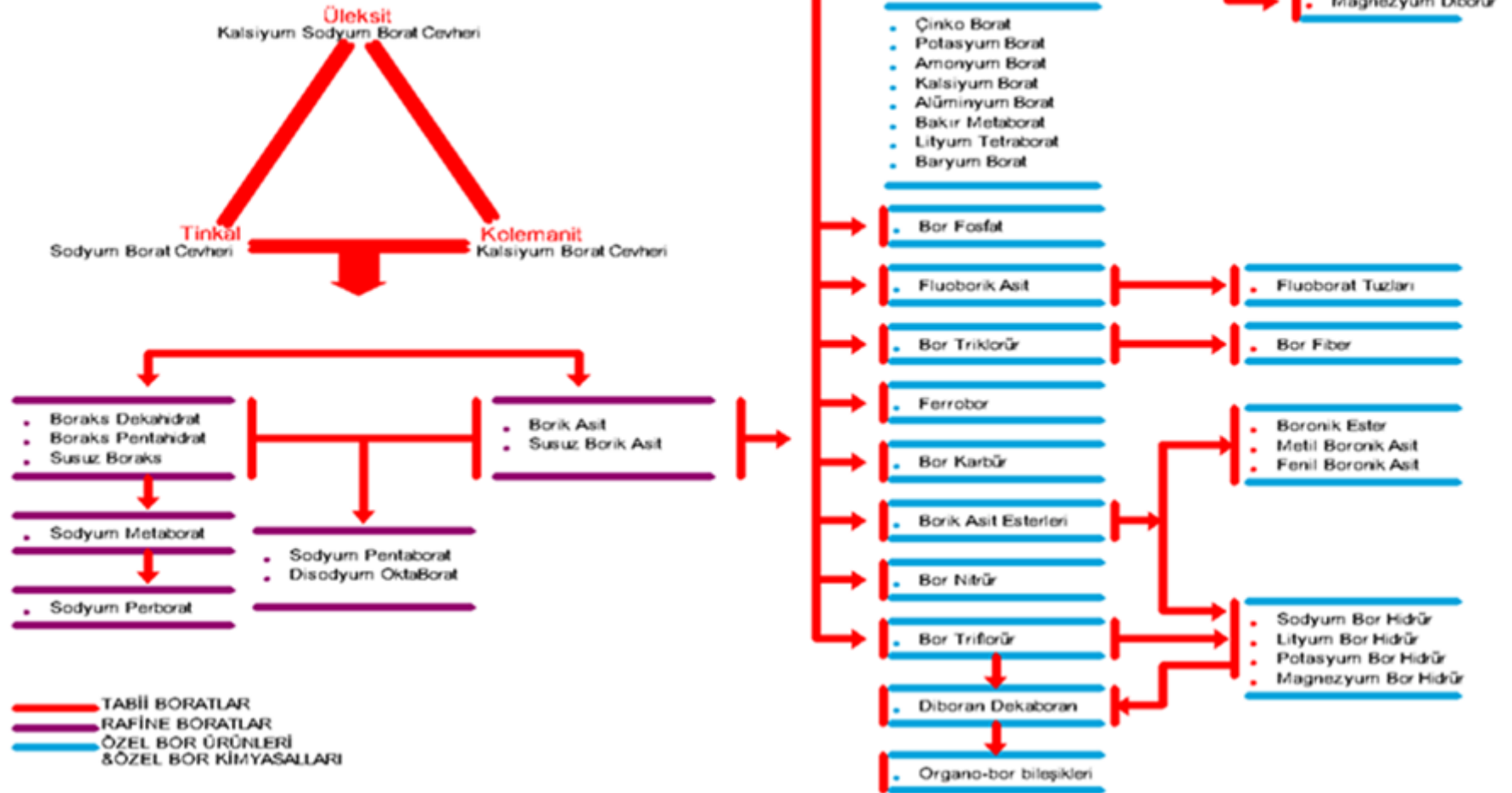
Bor, uzay ve havacılık sanayinde yüksek hızlı kanat ve aerodinamik uygulamalarda, yüksek ısıya dayanıklı gövdelerin geliştirmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca bor ürünleri füze yakıtında katkı maddesi olarak kullanılabilir (<https://www.boren.gov.tr/>).

Endüstriyel yağların elde edilmesinde katkı maddesi olan bor, üretilen bu yağlar sayesinde, endüstriyel makineler ve ekipmanlarda kullanılarak, sürtünmeyi ve aşınmayı azaltmasına, makine ömrünün uzamasına yardımcı olmakta ve gürültü kirliliğinin önüne geçmektedir (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

Borik asit ve boraks alev geciktirici olarak tekstilde tercih edilmekte ancak suda çözünmesi nedeniyle imal edilen ürün bünyesinden yıkanarak uzaklaştırması gerekmektedir. Ayrıca bor,

- Fiber optik endüstrisinde,
- Kozmetik ürünlerde,
- Kauçuk ve plastik sanayinde,
- Fotoğrafçılık alanında,
- Patlayıcı madde üretiminde,
- Manyetik cihazlarda,
- Kompozit malzemelerde ve boya sanayinde kullanılmaktadır (Güyağüler, 2001; <http://www.etimaden.gov.tr/>).

BOR ÜRÜNLERİ ŞEMATİK GÖSTERİMİ



Şekil 2.18. Bor ürünlerinin şematik gösterimi

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Bor Özel Ürünleri Üretiminde Rafine Boratların İncelenmesi

3.1.1. Susuz Sodyum Tetraborat (Susuz Boraks)'ın Elde Edilmesi

Ülkemizde Eskişehir İli Kırka İlçesinde bulunan Eti Maden İşletmeleri Kırka Boraks İdare Müdürlüğünde susuz boraks üretimi gerçekleştirilmektedir. Etibor-68 (susuz boraks), büyük ergitme fırınlarında sulu sodyum tetraboratların bünyesindeki suyu kaybetmesi sonucu borat camı halinde üretilmektedir. Susuz boraks, hidrojen taşıyan ve hidroliz sonrasında hidrojen açığa çıkartan sodyum borohidrit elde edebilmek için önemli bir bileşiktir (Bıyıkoğlu ve Yeksan, 2008).

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (susuz sodyum tetraborat) 742,5 °C'de erimekte ve hızlı soğutulduğu zaman amorf camsı bir yapı meydana getirmektedir. Ergime noktasında en kararlı halini yansıtmaktadır. 20 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında beyaz, kokusuz katı kristal yapıdadır. Susuz boraks, hidrat formuna göre suda daha yavaş çözülmekte ve daha fazla ısı vermektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

3.1.2. Susuz Sodyum Tetraboratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yapısal formülü $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].8\text{H}_2\text{O}$ olan, disodyum tetraborat dekahidrat veya boraks dekahidrat olarak adlandırılan boratlar, yüksek sıcaklık altında su moleküllerini kaybetmesiyle $\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3$ formülüne sahip 'susuz sodyum tetraborat', 'susuz boraks' veya 'sodyum diborat' olarak bilinen bor ürününe dönüşmektedir (Yünlü, 2016).

Disodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) molekül ağırlığı 201,27 gr/mol, özgül ağırlığı 2,3, oluşum ısısı -783,2 kcal/mol olan renksiz, sert ve kolay öğütülebilir bir kristal'dir. Boraks hidratların ~800 °C'de bünyesindeki suyu kaybetmesi ile dengeli bir yapıya sahip susuz boraks meydana gelmektedir (Ediz ve Özdağ, 2001).

Boraks dekahidrat (ya da pentahidrat) yakılarak toz haline geldikten sonra fırında yaklaşık 980 °C sıcaklıkta eritilmesi sonucunda, sıcaklığın etkisi ile bünyesindeki su moleküllerini kaybetmesi ile susuz boraks meydana gelmektedir. Ergimiş susuz boraks istenilen akışkan kıvama ulaştığında, ortamdan dışarı alınmakta ve su soğutmalı tamburlardan geçirilerek amorf yapıda susuz boraks meydana gelmektedir. Yani eriyik haldeki boraks hızlı bir şekilde soğutulursa camsı yapıda amorf susuz boraks, eğer yavaşça soğutulursa 'α, β veya γ' gibi kristal şekilleri meydana gelmektedir. 'α' bu kristalin yapılarının arasında en kararlı olanıdır. Yaklaşık oluşma sıcaklığı 650-742 °C'dir. Susuz

boraks yapılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1.'de görülmektedir (ETİ, 2012;Yünlü, 2016).

Çizelge 3.1. Susuz boraks yapılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Bıyıkoglu ve Yeksan, 2008)

Fiziksel özellik	Amorf	Kristal		
		α -Faz	β -Faz	γ -Faz
Molekül ağırlığı (kg/kmol)	201,27	-	-	-
Özgül ağırlık (g/ml)	2,367	2,27	-	2,75
Oluşum ısısı (kJ/mol)	-3,2566	-3,2767	-	-
Çözeltinin ısısı (kJ/kg)	-213,8	-	-	-
Erime noktası (°C)	-	742,5	720	663
Erime ısısı (kJ/mol)	81,2	81,2	81,2	81,2
Hidrasyon ısısı (kJ/mol)	-	161	-	-
Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)	~1,180	-	-	-
Özgül ısı (kJ/kg °K)	-	0,995	-	-
B ₂ O ₃ (% min)	68,9	-	-	-
NS ₂ O (%)	30,67	-	-	-

Susuz boraksın endüstride elde edilmesi, boraks dekahidrat ya da boraks pentahidratın 800-1000 °C'de ergitilerek moleküller aralarında kimyasal bağ oluşturarak birleşmesi ile meydana gelmektedir. Böylelikle üretilen camsı eriyik ardından katılaşıp, ezilip ve öğütülmek amacıyla soğutulmakta, parçacık büyüklüğüne ve dağılımına göre sınıflandırılmak için eleme işlemi uygulanmaktadır. Erimiş boraks, refrakterlere ve çeliğe karşı fazla aşındırıcı özelliğe sahip olduğundan, tüm işlemlerde, boraksın ergitilmesi endişe verici bir durum ve aynı zamanda maliyetli olmaktadır (Kocakuşak ve ark., 1996).

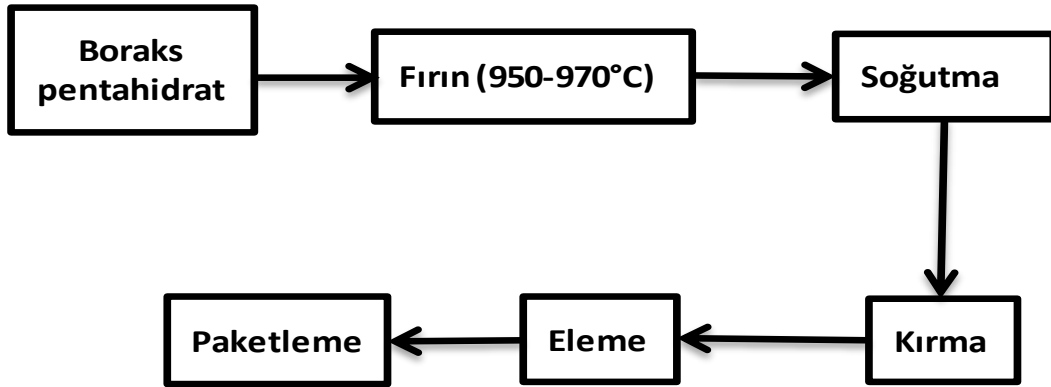
Boraks pentahidrat, yüksek miktarlarda üretimi gerçekleştirilen ticari bor bileşiğidir. Alt su içeriği sebebiyle boraks dekahidrata göre avantajlıdır. Lakin kaliteli cam üretimi ve önemli metallerin arıtma işlemi için bünyesinde bulunan suyun uzaklaştırılması yani susuz hale getirilmesi gerekmektedir (Şahin ve Bulutçu, 2002a,b).

Boraks pentahidrat bileşiğinin Na₂B₄O₇.5H₂O formülü göz önünde bulundurulursa, 5 mol su içermekte ve eski yöntemler ile bünyesindeki 3 mol H₂O uzaklaştırılabilmektedir.

Fakat geride kalan 2 mol H₂O, bu bileşiğin yapısına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu için 2 aşama da suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu aşamalar, gerçek dehidrasyon ve dekompozisyonudur. Bu bileşiğe daha katılmasından su giderme işlemi uygulanırsa, hacim yoğunluğu, mekanik mukavemet ve görünüm gibi, susuz ürünün bazı fiziksel özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır (Şahin ve Bulutçu, 2002a).

3.1.3. Susuz Sodyum Tetraborat Üretim Metotları

Boraks dekahidrat veya boraks pentahidratın sıcaklığın etkisiyle bünyelerindeki su moleküllerini kaybederek susuz boraksı yani susuz sodyum tetraborat meydana gelmektedir. Susuz boraks üretiminde yapısındaki su moleküllerinin uzaklaştırılması esnasında, son su moleküllerinin üründen ayrılmadığı yapılan çalışmalarda temel sorun teşkil etmektedir (Yünlü, 2016).



Şekil 3.1. Susuz sodyum tetraborat üretimi akım şeması (N. Öz,naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Susuz sodyum tetraborat, boraks pentahidrat (Na₂B₄O₇.5H₂O) bileşiğinin 950-970 °C sıcaklığındaki ergitme fırınında hidrat suyunun uzaklaştırılması ile elde edilmektedir. Yaklaşık 400-450 °C’de boraks pentahidrat kristal suyunu tamamen kaybederek susuz boraksa dönüşmekte, susuz boraks da yaklaşık 900 °C’de akışkanlık kazanmaktadır. Oluşan susuz boraks soğutulduktan sonra kırılmakta, elenmekte ve toplanan ürün paketlenmektedir. Şekil 3.1.’de susuz sodyum tetraborat üretiminin genel akım şeması görülmektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Susuz boraks üretiminde fırınlarda yapılan bazı çalışmalarda en yüksek sıcaklık 720 °C yapılabilmekte ve malzeme bu sıcaklığa kadar eriyerek bünyesindeki su moleküllerinin

çoğu uzaklaştırılmaktadır. Az bir miktar bünyede su molekülü kalmakta ve bunları uzaklaştırmak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır (Yünlü, 2016).

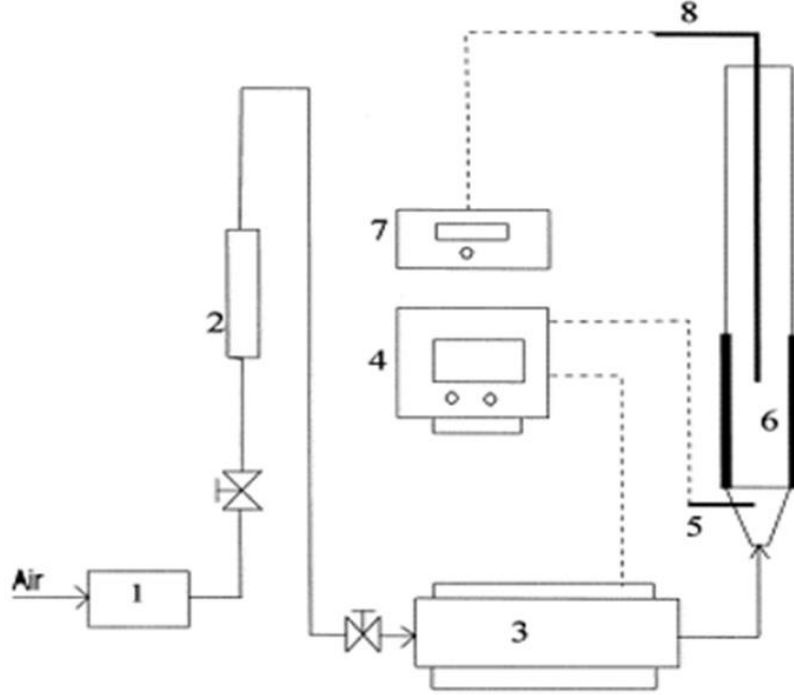
Susuz boraks üretim yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- Erime
- Azeotropik damıtma
- Akışkan yatakta dehidrasyon

Kristal yapıya sahip ve istenilen yoğunlukta susuz boraks üretebilmek için eritme işlemi endüstride sürekli kullanılmaktadır. Eritme işlemi, dehidrasyon ve füzyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada boraks, döner bir fırının içine gönderilmekte ve düşük sıcaklıkta bünyesindeki suyun bir miktarı uzaklaştırılarak kurutulmaktadır. İkinci aşamada susuz boraks, özel bir fırına gönderilmekte ve burada 1273-1673 °K sıcaklıkları arasında ısıtılıp eritilerek, bünyesindeki kristalizasyon suyunun tamamen uzaklaştırılması sağlanmaktadır (Şahin ve Bulutçu, 2002a,b; Yünlü, 2016).

Ergimiş boraks fırından kalıplara akıtılarak soğuması sağlanmaktadır. Soğutma yavaş bir şekilde olursa kristal oluşumu, anlık şekilde olursa şekilsiz bir cam oluşumu meydana gelmektedir. Bu işlem sonucu yüksek yoğunluğa sahip susuz boraks üretimi sağlanmaktadır. Fakat ürünün, korozyon ve kullanılmadan önce ezme, öğütme, homojen hale getirme gibi bazı olumsuz teknik sorunları ortaya çıkmaktadır (Şahin ve Bulutçu, 2002a,b; Yünlü, 2016).

Azeotropik damıtma metodunda, en küçük tane boyutuna indirgenmiş ya da ezilmiş sıvı şeklindeki susuz boraks, su ile heterojen azeotrop karışım meydana getiren ve kaynama noktasına ulaşmış organik çözücü içine beslenmektedir. Su, azeotropik karışımda bir buhar fazı olarak organik çözücü ile ayrılmakta ve ayrı bir birimde yoğunlaştırılmaktadır. Bu karışım, yüksek ısı gereksinimine ihtiyaç duyduğu gibi, verimi düşük olduğu için sanayi üretiminde tercih edilmemektedir (Şahin ve Bulutçu, 2002a).

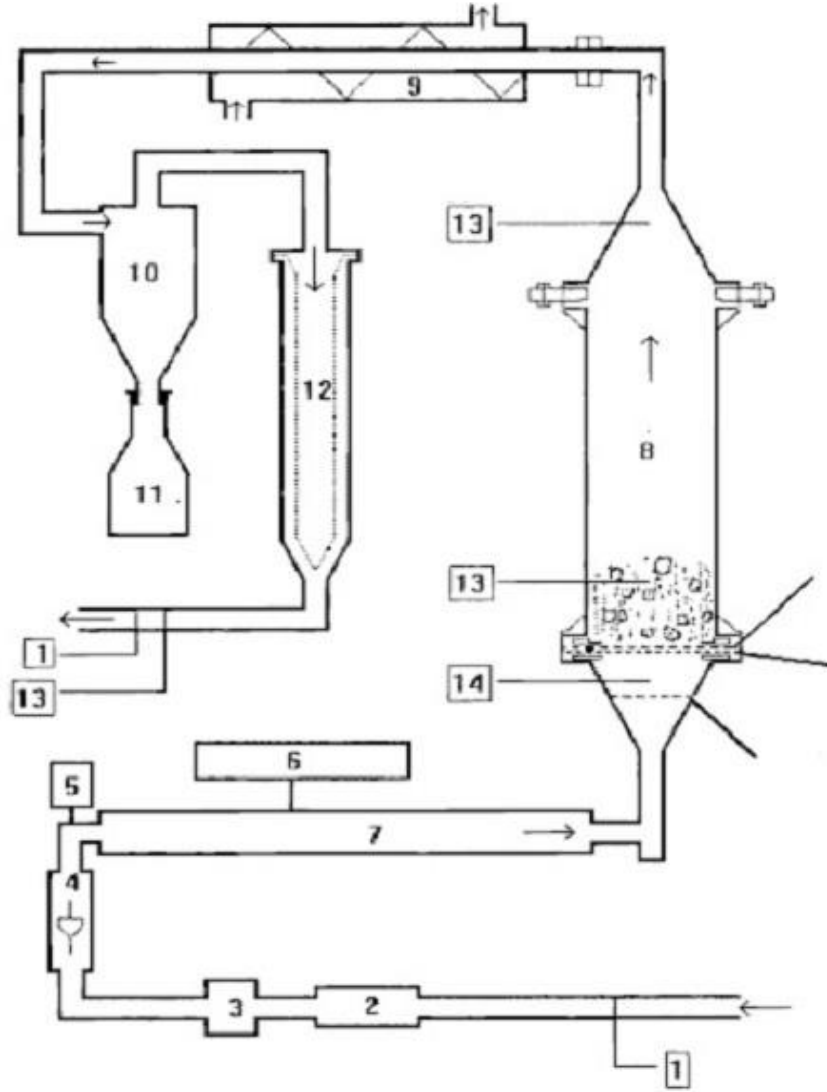


1. Basınç regülatörü. 2. Rotametre. 3. Isıtma fırını. 4. Sıcaklık kontrolörü. 5. Termokupl.
6. Akışkan yatak. 7. Sıcaklık ölçümü. 8. Isıl ısıtma

Şekil 3.2. Laboratuvar ortamında susuz boraks üretim şeması (Şahin ve Bulutçu, 2002b)

Susuz boraks üretimi ile ilgili yapılan diğer metotda, akışkan yatak dehidrasyon tekniği olup, bu yöntemin avantajlı yönleri bulunmaktadır. Dehidrasyon yöntemi hem endüstride hemde laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır. Şekil 3.2.'de akışkan yatak susuz boraks üretim şeması verilmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, bu metotta uygulanan dehidrasyon işleminde eski tip ısıtma işlemlerinin yerine, mikro dalga ısıtma işlemi tercih edildiğinde % 97,5 saflıkta susuz boraks elde edilebilmektedir (Ekmekyapar ve ark., 1997; Yünlü, 2016).

Akışkan yatak dehidrasyon metodunda erimiş kitle meydana gelmediği için korozyon problemi ortaya çıkmamakta, ısı girdisi diğer metotlara göre daha düşük ve malzemenin ezilme, öğütme gibi mekanik işlemlere tabi tutulmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu metodun en büyük olumsuz yanı ise üretilen malzemenin yığın yoğunluğu, erime tekniği ile temin edilen değerden düşük olmaktadır (Şahin ve Bulutçu, 2002a).



- | | | | |
|---------------|-----------------------|----------------------|----------------|
| 1. Nem ölçer | 5. Manometre | 9. Soğutucu | 13. Yatak içi |
| 2. Regülatör | 6. Güç Kontrol | 10. Silikon | 14. Yatak altı |
| 3. Vana | 7. Elektrikli Isıtıcı | 11. Toz toplama kabı | |
| 4. Akış ölçer | 8. Akışkan yatak | 12. Torbalı filtre | |

Şekil 3.3. Laboratuvar ortamında akışkan yatak dehidratörü (Kocakuşak ve ark., 1996)

Bu metodun uygulama anında malzemenin ticari yönden ekonomik olmayan ve endüstriyel uygulamalarda istenmeyen durumları bulunmaktadır. Boraks pentahidrat erime sıcaklığının altında ısıtılarak termal bozunmaya uğratılması sırasında, sıcaklık 623 °K'ni geçmemekte, amorf yapıda susuz boraks halini almakta ve çabuk yumuşama göstermektedir. Partiküllerin yumuşaması ince taneciklerin bir araya gelerek daha büyük parçalar oluşturmasına ve akışkan durumun bozulmasına sebep olmaktadır. Bir diğer istenmeyen önemli durum ise, boraks pentahidrat parçacıkları hızla ısıtıldığı zaman, bünyedeki su buhar basıncı, patlamış mısır benzeri patiküllerin meydana gelmesine neden

olmakta ve oluşan gözenekli yapı sebebiyle partiküllerin yığın yoğunluğunu ve dayanma kuvvetlerini düşürmektedir (Şahin ve Bulutçu, 2002a).

Yavaş ısıtma hızı ile şişirme işlemi belli bir dereceye kadar tutulabilmekte ama ürünün kütle yoğunluğu oldukça düşük olması endüstriyel uygulamalarda uygun olmamaktadır. Yüksek kütle yoğunluğuna sahip susuz boraks elde etmek için, bu olumsuz durumların en aza indirgenmesi gerekmekte ve boraksın bünyesindeki su miktarı, sabit sıcaklıkta termal bozunma (kalsinasyon) zamanında belirlenmesi gerekmektedir (Şahin ve Bulutçu, 2002a,b).

3.1.4. Susuz Sodyum Tetraborat (Susuz Boraks) Kullanım Alanları ve Avantajları

Eti Maden İşletmelerinin ürettiği Etibor-68, yüksek kalitede cam ve seramik üretiminde ve borosilikat cam imalatında B_2O_3 ana maddesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek yığın yoğunluğu ve daha düşük enerji gereksinimi ile daha hızlı erime özelliği sayesinde, boraks dekahidrat ve boraks pentahidrata göre üstünlük sağlamaktadır. Etibor-68, fırın emisyonunu düşürmekte ve üretimi arttırmaktadır. Sodyum kaynağı olan Etibor-68, sodyum oksit/bor oksit oranını kontrol altında tutmak için borik asit veya bor oksit ile beraber kullanılmaktadır. Bu sayede camda kararlı bir yapı oluşmasını sağlamaktadır. İnsan sağlığına zararı olan kurşun bileşiklerinin yarattığı yan etkileri bertaraf etmek için mutfak eşyalarındaki sırda aynı özelliği (saydamlık, ergiticilik) sağlayan boratlar tercih edilmektedir. Bu amaçla sır üretiminde susuz boraks gibi bor bileşikleri tercih edilmektedir. Seramik endüstrisinde, sır ve emayelerde kullanılan susuz boraks; elde edilen son ürünün kimyasal ve fiziksel dayanımını arttırmakta, cam viskozitesini ve yüzey gerilimini azaltmakta, sır ya da emayenin çabuk olgunlaşmasını ve yüzey pürüzsüzlüğünü sağlamaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Etibor-68, ergitici özelliği nedeniyle demir-çelik ve demir dışı metallerin üretiminde erime sıcaklığını düşürerek metal oksit safsızlıklarını çözmekte, böylece cüruftan safsızlıkların uzaklaşmasını kolaylaştırmaktadır. Etibor-68, yüksek sıcaklıkta metal oksitler için çok iyi bir çözücü durumundadır. Metalleri kaplayarak meydana gelebilecek yüzey oksidasyonunu önlemektedir. Çelik üretiminde çok az katkı maddesi olarak ilave edildiğinde çeliğin sertliğini arttırmaktadır. Etibor-68, çelik malzemelerin özelliklerini ve işleme davranışlarını değiştirmektedir. Metalürji de öncelikle çelik üretiminde koruyucu cüruf olarak kullanılan susuz boraks, yüksek sıcaklıklarda çelikle alaşım meydana getirmekte ve ergitmeyi hızlandırıcı görev üstlenmektedir. Altın rafinerisinde cürufun

erime sıcaklığını düşüren bir etkiye sahip olan susuz boraks daha düşük sıcaklıklarda sistemdeki akışkan cüruf miktarını artırmaktadır. Genellikle cürufun % 30-40'ı oranında susuz boraks kullanılmaktadır. Cam, çimento, alüminyum sektöründe kullanılan refrakter malzemelerde mukavemeti artırmak amacıyla da kullanılmaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

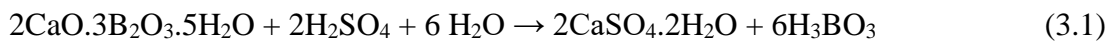
Etibor-68 temizlik ürünlerinde (çamaşır ve yüzey temizliği) ve toz boraks katkılı el sabunlarında, kontrollü çözünen temizleme ajanlarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yavaş çözünme özelliği sebebiyle dezenfeksiyon ve su arıtma amacıyla da kullanılmaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Boratlar ile oluşturduğu bileşikler ateşe dayanıklı tuğla ve betonlarda kararlı bir yapı oluşturarak refrakter malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Boratların çapraz bağlayıcı özelliği sayesinde, petrol/yağ endüstrisinde kullanımları artmaktadır. Susuz boraksın oksijensiz ortamda 1200 °C'de karbon ile tepkimeye girmesiyle B₄C₃ ve Na₂C₂ (bor karbür ve sodyum karbür), ayrıca susuz boraksın metalik sodyum ile tepkimeye girmesi ile de elementel bor oluşmaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

3.2. Borik Asit

Borik asit, Türkiye'de ve Avrupa'da esas olarak kolemanitin sülfürik asitle reaksiyonundan üretilmektedir. Türkiye'de borik asit üretimi Eti Holding A.Ş., bünyesindeki Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde kolemanit konsantresi kullanılarak yapılmaktadır. 1828 yılında İtalya'nın Tuscany yakınında Francesca Lardoret tarafından sıcak su kaynaklarında borik asit olduğu tespit edilmiştir (Bircan ve Battal, 2018).

Borik asit (H₃BO₃), bor bileşikleri arasında en çok kullanılan bor ürünlerinden biri olup, endüstride B₂O₃ kaynağı olarak çeşitli bor katkılı ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta bor suyla tepkimeye girerek borik asit ve diğer ürünleri meydana gelmektedir. Konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde mineral asitleri ile tepkime gerçekleştirebilmekte ve ana ürün olarak borik asit meydana gelmektedir (Kılıç, 2004).



Borik asidin genel tepkimesi formül 3.1'de görülmektedir (Çakal ve ark., 2004). Borik asit; bor fosfatlar, bor esterler, bor karbitler, organik bor tuzları ve floroboratlar gibi

bor bileşiklerinin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır (Arslan ve Bayat, 2016).

3.2.1. Borik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Biçimsiz toz şeklinde bor elementinin rengi koyu kahverengidir. Monoklinik kristal rengi sarımsı kahverenkli ve çok gevrek sert bir yapıya sahiptir. Borik asit, beyaz veya renksiz katı kristal toz halindedir. Borik asidin fiziksel özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmektedir (Yünlü, 2016).

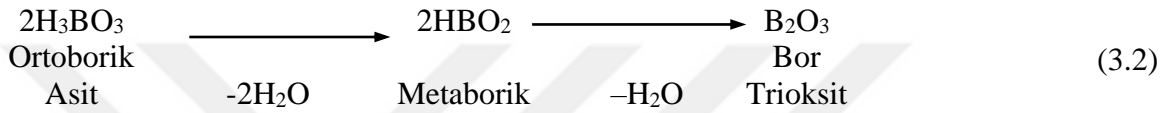
Çizelge 3.2. Borik asidin fiziksel özellikleri (Arslan, 2007; Sarı, 2008)

Adı	Orto Borik Asit
Formülü	H ₃ BO ₃
Görünüşü	% 99,5 Saflıkta, beyazkristaller
B ₂ O ₃ Yüzdesi	% 56,3
Mol Ağırlığı	61,83 gr
Yoğunluğu	1,51 g/cm ³ (20°C)
Ergime Noktası	171 °C
Özgül Isısı	0,3535
Kaynama Noktası	1860 °C
Erime Noktası	450 °C
Dökme Yoğunluğu	max. 900 g/cm ³
Oluşum Isısı	-1089 kJ/mol
Kristalleşme Isısı	87,31 cal/gr
Çözünme Isısı	+22,2 kJ/mol

Borik asit beyaz, parlak pul biçiminde kristallere sahiptir. Triklirik kristal sistemine sahip H₃BO₃'ın molekül ağırlığı 61,83 g/mol ve B₂O₃ içeriği % 56,3 tür. 171 °C de eriyen borik asitin, özgül ağırlığı 1,51 g/cm³, oluşum ısısı -1089 kJ/mol ve çözünme ısısı + 22,2 kJ/mol' dur. Sudaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça aynı oranda artmaktadır. Borik asit çözeltilerinde kullanılan KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ gibi tuzlar çözünürlüğü artırmakta, mineral asitleri ve NaCl, LiCl, CaCl₂ gibi tuzların kullanılması çözünürlüğünü düşürmektedir. Boraks ve sodyum veya potasyum florürler eklenmesi ile poliboratlarda meydana gelmektedir (Arslan, 2007; Sarı, 2008; N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Bor trihidrat türü ortoborik asit olarak adlandırılan borik asit, sulu çözeltiler ile meydana gelen kimyasal tepkimelerden beyaz, yapışkan kristaller halinde oluşmaktadır.

Borik asit $B_2O_3 \cdot 3H_2O$, $B(OH)_3$ veya H_3BO_3 olarak çeşitli formüller ile gösterilebilmektedir. Monohidrat türü ise metaborik asit olarak karşımıza çıkmakta ve $B_2O_3 \cdot H_2O$ veya HBO_2 formülleri ile gösterilmektedir. Ortoborik asit, metaborik asite göre daha kararlı ve endüstriyel anlamda ticari değeri daha fazladır. Doğada borik asit (ortoborik asit) ‘‘Sasolit’’ minerali olarak bulunmaktadır. Formül 3.2’de görüldüğü üzere, borik asit (ortoborik asit) ısıtılarak yavaş yavaş bünyesindeki su uzaklaşmaya başladığında, bünyesinde bulundurduğu hidrat su moleküllerini sıcaklığın etkisiyle kaybetmekte ve önce metaborik asite, en sonunda bor trioksitine dönüşerek son halini almaktadır (Sarı, 2008; Yünlü, 2016).



Ortoborik asidin (H_3BO_3) kristal yapısı, hidrojen bağları ile bir arada bulunmaktadır. Bu bağlar arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri olduğu için kristaller ince tabakalar halinde rahatça birbirlerinden ayrılabilirler. Su buharıyla rahatça sürüklenme özelliği bulunan borik asit, çözeltiye boraks ilave edildiğinde poliborat oluşturmaktadır (Yünlü, 2016).

Borik asit, farklı sıcaklık bölgelerinde su kaybederek değişik kristal yapılarına sahip metaborik asitleri oluşturmaktadır. Ortoborik asit, 100-130 °C sıcaklıkları arasında dehidrasyon şartları altında su kaybederek ortorombik HBO_2 kristalleri meydana gelmekte ve bunların yoğunluğu 1,784 g/cm³ ve erime noktası 176 °C olmaktadır. 130-160 °C arasında, sıcaklığın yaklaşık 160 °C seviyelerinde monoklin HBO_2 kristalleri oluşmakta yoğunluğu 2,044 g/cm³ ve erime noktası 201 °C’de gerçekleşmektedir (Yünlü, 2016).

Borik asit, 200-250 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda kübik HBO_2 kristalleri meydana gelmekte ve yoğunluğu 2,488 g/cm³ ve erime noktası 236 °C’yi bulmaktadır. Hidrat suyunun, büyük bir kısmı sıcaklık vasıtasıyla uzaklaşıp su miktarının % 1’e düşmesi sonucu sistem hegzagonal bor trioksitine dönüşmekte ve erime noktası 450 °C olmaktadır (Yünlü, 2016; Bircan ve Battal, 2018).

Borik asidin su ve çeşitli organik çözücüler (alkol) ile çözünürlüğü mevcuttur. Su ortamında borik asidin çözünürlüğü sıcaklık ile artma eğilimi göstermekte ve Çizelge 3.4.’te bu değerler verilmektedir. Çizelge 3.3.’te borik asidin bazı organik çözücüler ile gerçekleşen çözünürlük değerleri görülmektedir (Yünlü, 2016).

Çizelge 3.3. Borik asidin su ve bazı organik çözücüler ile çözünürlüğü (Yünlü, 2016)

Çözücü	Sıcaklık °C	Çözünürlüğü
Su	25	5,46 ⁽¹⁾
Metanol	20	20,68 ⁽¹⁾
Etanol	25	94,4 ⁽²⁾
n-Propanol	25	59,4 ⁽²⁾
n-Butanol	25	42,8 ⁽²⁾
Etilen Glikol	25	18,5 ⁽¹⁾
Gliserol	25	17,55 ⁽¹⁾
Dioksan	25	15 ⁽²⁾
Piridin	25	70 ⁽²⁾
Asetik Asit(susuz)	30	6,3 ⁽¹⁾

(1): %, ağırlık bazında, (2): çözünürlük [g/L]

Çizelge 3.4. Borik asidin su ortamında çözünürlüğü (Yünlü, 2016)

Sıcaklık	Çözünürlük
0	2,52 ⁽¹⁾
10	3,49 ⁽¹⁾
20	4,72 ⁽¹⁾
30	6,23 ⁽¹⁾
40	8,08 ⁽¹⁾
50	10,27 ⁽¹⁾
60	12,97 ⁽¹⁾
70	15,75 ⁽¹⁾
80	19,10 ⁽¹⁾
90	23,27 ⁽¹⁾
100	27,53 ⁽¹⁾
103,3	29,27 ⁽²⁾

(1): %, ağırlık bazında, (2): çözeltinin kaynama noktası

Farklı özelliklere sahip borik asidin standartlara göre endüstride göz önünde bulundurulmuş kimyasal özellikleri Çizelge 3.5.'te verilen değerlere uygun olması istenmektedir.

Çizelge 3.5. Borik asidin kimyasal özellikleri (www.sakarya.edu.tr, b.t.)

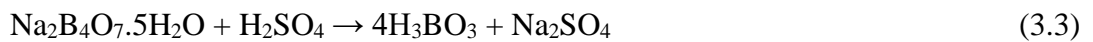
Özellikler	Borik asit		
	Teknik	Saf	Analitik saflıkta
H ₃ BO ₃ miktarı, % (ağırlık) Min. (kuru madde üzerinden)	99,0	99,5	99,9
Rutubet miktarı, % (ağırlık) Max.	0,5	0,5	0,5
Demir miktarı, (Fe) olarak, % (ağırlık) Max.	0,010	0,001	0,0005
Ağır metaller miktarı, (Pb) olarak, % (ağırlık) Max.	-	0,015	0,0002
Klorür miktarı, (Cl ⁻) olarak, % (ağırlık) Max.	0,1	0,001	0,0002
Sülfat miktarı, (SO ₄ ²⁻) olarak, % (ağırlık) Max.	0,1	0,045	0,0002
Arsenik miktarı, (As ₂ O ₃) olarak, % (ağırlık) Max.	-	0,0003	0,00005
Suda çözünmeyen maddeler miktarı, % (ağırlık) Max.	-	0,001	0,001

3.2.2. Borik Asidin Üretim Metotları

Borik asit üretim aşamasında, endüstride kullanılan sentez yöntemleri büyük önem arz etmektedir. Uygulanan üç sentez yöntemi ön plana çıkmaktadır.

3.2.2.1. Boratların Asit İle Reaksiyonu

Borik asitin elde edilmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde boratların kuvvetli asitler ile reaksiyon oluşturarak borik asit üretimi amaçlanmaktadır. Boraks, kolemanit, üleksit, kernit, hidroborasit gibi mineraller bor ana kaynağı olarak kullanılmaktadır (Yünlü, 2016).



Formül 3.3'te boraks pentahidrat ile sülfürik asitin reaksiyonu görülmektedir. Borik asit eldesi için genellikle sülfürik asit kullanılmakta olup hidroklorik asitte kullanım için uygun olmaktadır. Fakat hidroklorik asit kullanımından açığa çıkan sodyum klorürün (NaCl) mali değeri düşük olması ve yüksek kimyasal aşındırıcı etkisi nedeniyle sülfürik asit kullanılması daha elverişli olduğu belirtilmektedir. Borik asit sentezinde asit

kullanımındaki amaç, boraksın yanındaki demir ve alüminyum gibi yabancı metal maddelerin uzaklaştırılması için gerekmektedir (Yünlü, 2016).

Bu sentez yönteminde katı boraks daha önce üretim aşamasından kalan sodyum sülfat ve borik asit içeren ana sıvı içinde 55 °C sıcaklıkta çözülebilmektedir. Tepkime sırasında sodyum sülfat oranı daha da artmakta ve sodyum sülfata doymuş bir çözelti oluşmaktadır. Borik asit ve sodyum sülfat içeren karışımı, sodyum sülfatın su ortamında çözünürlük özelliklerinden faydalanmak için 98 °C'ye kadar ısıtarak sodyum sülfatın büyük ölçüde çökelti olarak karışımdan ayrılması sağlanmaktadır. Geriye borik asit oranı daha yüksek olan sodyum sülfat içeren çözelti kalmakta ve çözelti sıcaklığı 30-40 °C dolaylarına çekilmektedir. Sodyum sülfatın çözünürlüğü borik asite göre daha yüksek olduğu için borik asitin kristalleşmesi sağlanmakta ve santrifüj işlemi ile üretim gerçekleştirilmektedir. Elde edilen borik asit nemli olduğu için kurutulması gerekmektedir (Yünlü, 2016).

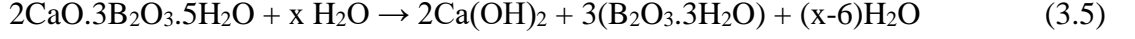
Borik asit üretimi için bor kaynağı olarak kolemanit minerali kullanılması halinde, kolemanitin sudaki düşük çözünürlüğünü göz önünde bulunduracak olursak, önce kolemanit cevheri toz haline getirilmekte ve daha sonra sülfürik asit ile yaklaşık 90 °C'de reaksiyon oluşturulmaktadır (Yünlü, 2016).



Tepkime formülü 3.4'te görüldüğü üzere kalsiyum sülfatın yan ürün olarak oluştuğu sentezde kalsiyum sülfat, filtre edilerek uzaklaştırılması sağlanmakta ve borik asit düşük sıcaklıkta kristalleşme ile elde edilebilmektedir. Kalsiyum sülfatın sudaki çözünürlüğü sodyum sülfata göre daha düşük olduğu için borik asit üretiminde boraks yerine kolemanit mineralinin seçilmesine neden olabilir. Kolemanit bünyesinde farklı madenler ile birlikte bulunmaktadır. Kimyasal yolla daha basit maddeye ayrıştırılamayan arsenik ve demir hidrojen sülfür ile alüminyum ise amonyak ile çözelti olarak uzaklaştırılmaktadır (Yünlü, 2016).

3.2.2.2. Piroliz Yöntemi

Bu yöntemde boratların yüksek sıcaklıklarda su buharı ile reaksiyondan ayrılması amaçlanmaktadır. Kolemanit su ile ıslatılarak 150-1000 °C'yi bulan sıcaklıklara maruz kalmaktadır (Yünlü, 2016).



Denklem 3.5'te verilen tepkimede görüldüğü üzere, kolemanit cevherinde bulunan kalsiyum oksit ve bor trioksit molekülleri, sırasıyla kalsiyum hidroksit ve bor trioksit olarak açığa çıkarılmaktadır. Açığa çıkan bu moleküller fırında ısıtılarak su buharı vasıtasıyla bor trioksit olarak ortamdan dışarı çıkarılmakta ve düşük sıcaklıklarda borik asite dönüşmektedir (Yünlü, 2016).



Araştırmalar sonucu silika kullanılarak gerçekleştirilen farklı bir reaksiyonda, kalsiyum oksitin kolemanitten daha kolay ayrıldığı görülmüştür. Denklem 3.6'da meydana gelen tepkime sonucunda tek başına bırakılan bor trioksit su ile kolaylıkla borik asite dönüştürülebilmektedir (Yünlü, 2016).

3.2.2.3. Borik Asit İçeren Gölet Sularından Ekstraksiyon Yöntemi

Bu yöntem ile karışımı oluşturan bileşenlerden, istenen bir tanesinin uygun bir çözücü içerisinde çözünmesiyle ortamdan ayrılarak borik asit üretimi gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Diğer bir deyişle bu yöntem, çözücü içinde çözünen katı ya da sıvıdan bir maddenin çıkarılması olarak tanımlanmaktadır (Yünlü, 2016).

Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile bazı çözücü ve organik kimyasallar kullanılması sonucu bor minerallerinin kuvvetli bileşikler oluşturmamasından faydalanarak borik asit elde edilmesi sağlanmaktadır. Bazı alkoller veya fenol türevleri boraksın su fazında tek başına bırakılması için kolaylık sağlamaktadır. Bu tür kimyasalların kararlı olmaları, suda düşük çözünürlüğe sahip olmaları, düşük maliyetleri ve geri dönüşümü kolay olması tercih edilmelerindeki en önemli özellikleridir (Yünlü, 2016).

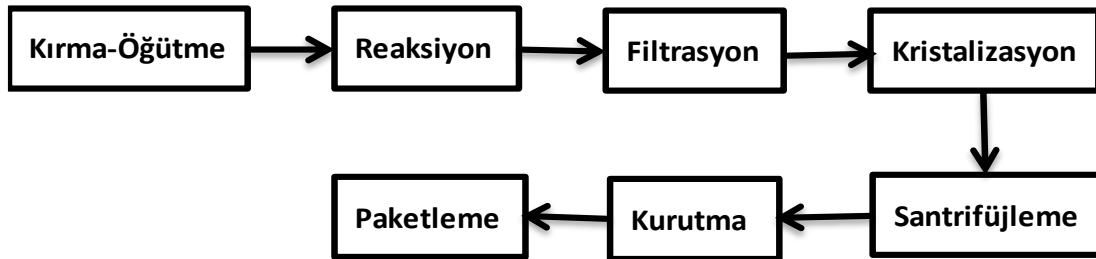
Bazı göl sularında belirli miktarlarda bor mineralleri mevcuttur. Örneğin, Amerikanın Trona şehri yakınlarındaki Searles Lake bünyesinde % 1,5 oranında boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) içermektedir. Bu yöntemde su uzaklaştırılarak boraks elde edileceği gibi çeşitli

organik kimyasal ve çözümler ile de borik asit üretilmektedir. Seçilen en uygun çözücü ile oluşturulan karışım $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren gölet suyu ile karıştırılıp oluşan organik faz içerisine sülfürik asit eklenerek ekstraksiyona maruz bırakılmaktadır (Yünlü, 2016).

Bu yolla elde edilen sulu karışım borik asit, sodyum sülfat ve potasyum sülfat içermektedir. Oluşan sulu karışım yaklaşık 90-95 °C sıcaklığa ısıtılarak suyun bir bölümü buharlaştırılmakta ve potasyum ile sodyum tuzlarının kristalleşmesi sağlanarak karışımdan ayrılmaktadırlar. Geriye kalan borik asit sulu çözeltisi 35 °C'ye kadar soğutulup borik asitin kristal olarak üretimi gerçekleştirilmektedir (Yünlü, 2016).

3.2.3. Borik Asit Üretimi

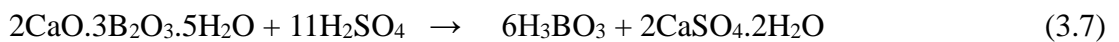
Borik asit, herhangi bir bor cevherinin mineral asitler ile tepkimesi sonucu elde edilmektedir. Yalnız kullanılan asidin türü farklı yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Ülkemizde ve Avrupa'da borik asit üretimi için kolemanit cevheri, Amerika'da ise tinkal cevheri olmak üzere iki çeşit bor minerali kullanılmaktadır (Sarı, 2008; Yünlü, 2016).



Şekil 3.4. Borik asit üretimi akım şeması (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018)

Borik asit üretim süreci, kolemanitin sülfürik asitle tepkimeye sokulup jips ve borik asit elde edilmesi ilkesine dayanmaktadır.

Kolemanit + Sülfürik Asit → Borik Asit + Jips Çamuru



Denklem 3.7'de meydana gelen tepkime sonucu oluşan jips çamuru flokulant ile karıştırılarak süzülmemekte ve kek kısmı ayrılmaktadır. Süzme işleminin ardından gelen

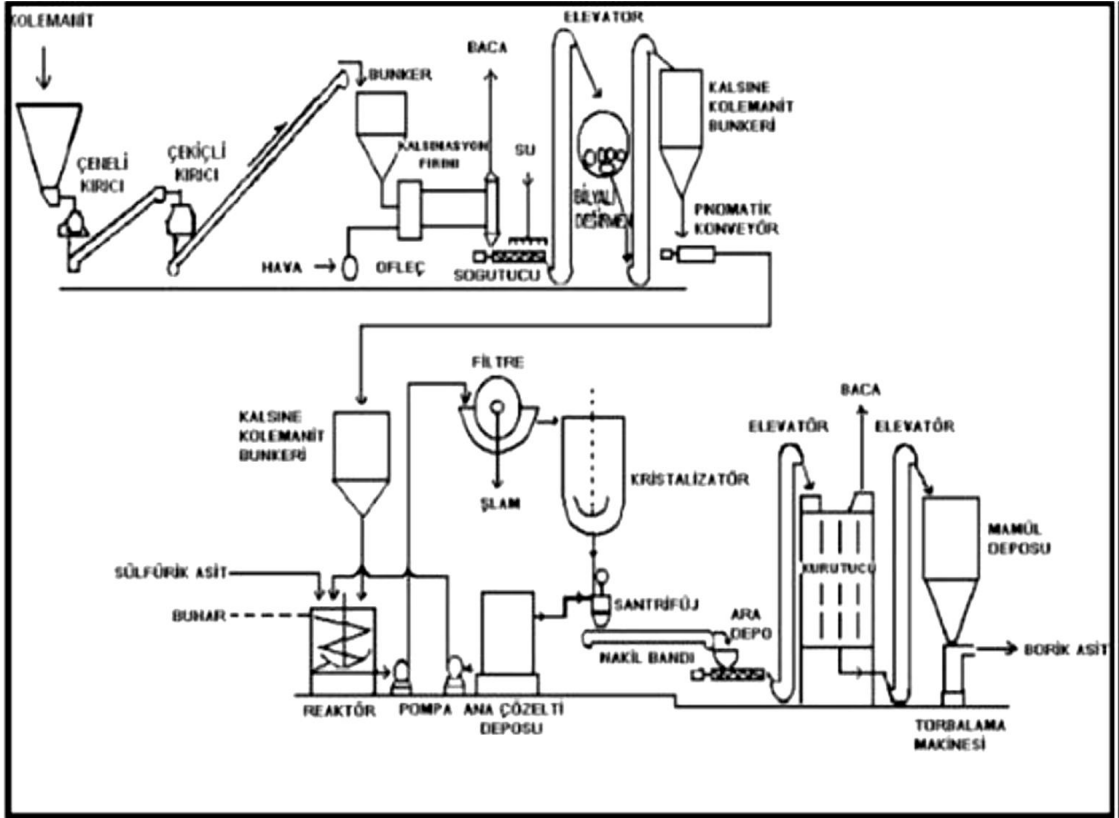
kuvvetli çözelti içindeki safsızlıklardan uzaklaştırılmakta ve çözeltinin sıcaklığı düşürülerek kristallendirme gerçekleştirilmektedir. Kristalizasyon sonrası oluşan katı kristal bileşikler, suda çözünen safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra yıkanmakta ve suya karışan kristallere santrifüjleme yapılmaktadır. Santrifüjleme sonrası borik asit kristalleri sıcak hava etkisiyle kurutulmakta, toplanan ürün paketlenmektedir. Şekil 3.4.'te borik asit üretimi akım şeması verilmektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

3.2.3.1. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi

Kolemanit endüstride borik asit üretmek için kullanılan ve ticari değere sahip önemli bir bor mineralidir. Kolemanit mineralinden borik asit elde edebilmek için, borik asitten daha güçlü bir organik çözücü ile tepkimeye girmesi istenmektedir. Sanayide borik asit üretimi için oluşturulan tepkimede kullanılan bu asit sülfürik asit (H₂SO₄) olarak karşımıza çıkmaktadır. Tepkimede sülfürik asitin, borik asite göre kolemanit ile daha kuvvetli etkileşime girdiği görülmektedir (Bay, 2002; Yorulmaz, 2014).

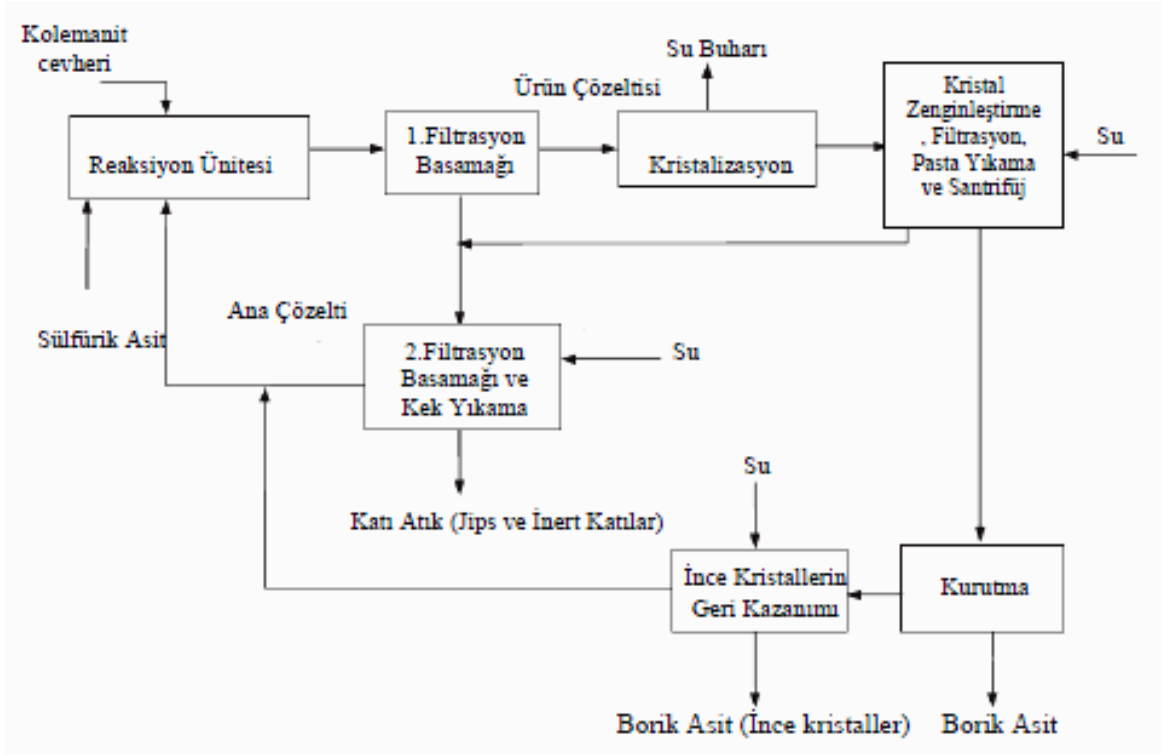


Sülfürik asitin kullanıldığı denklem formülü 3.8'deki tepkime sonucu meydana gelen borik asit çözelti içinde kalmakta ve çözünürlüğü düşük olan jips (2CaSO₄.2H₂O) doygun hale gelerek kristalleşmektedir. Tepkime yaklaşık 80-95 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak düşük çözünürlüğe sahip jipsin çökmesi sağlanmaktadır. Fakat bunu yaparken çözelti içindeki jipsin doygunluğa ulaşması ve borik asitin kristalleşmesini sağlamak için tepkime yaklaşık 3-3,5 saat gibi bir sürede gerçekleştirilmektedir. Çözeltide çökelen jips filtre edilerek ayrılması sağlanmakta ve ardından çözelti soğutularak borik asit kristalleştirilmektedir. Çözeltiden kristallenerek ayrılan borik asit bünyesinde takriben % 5 oranında nem bulundurmaktadır. Nemli ürün kurutulmakta ve bünyesinde bulunan su buharlaşarak uzaklaştırılmaktadır. Böylece borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.5.'te kolemanit cevherinden borik asit üretim akım şeması görülmektedir (Yorulmaz, 2014; Yünlü, 2016).



Şekil 3.5. Kolemanit cevherinden borik asit üretimi akım şeması (Akçıl ve ark., 2000)

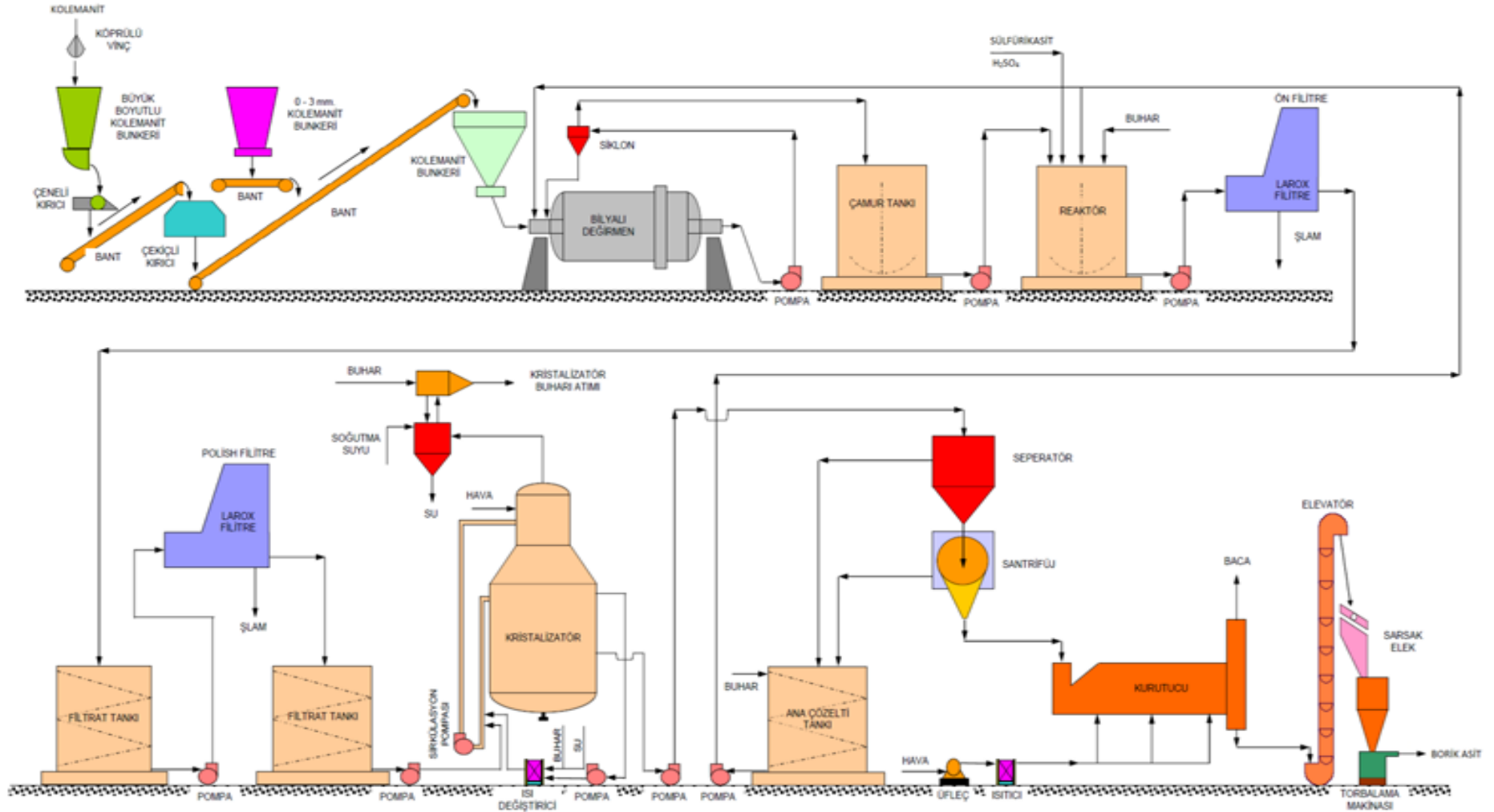
Borik asit üretiminde kullanılan kolemanit mineralinin doğal bileşimi, üretim sırasında bazı sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Doğal ortamda kolemanit cevheri bünyesinde bulunan montmorillonit grubu kil mineralleri, stronsiyum boratlar, magnezyum boratlar, dolomit, kalsit ve arsenik bileşikler sulfürik asit ile tepkimeye girmektedir. Borik asit ile beraber bulunan bu mineraller çözeltiye iyon geçmesine neden olmakta ve tepkime sürecinin verimini etkilemektedir. Tepkime çözeltisinde H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça kil minerallerinin bozunup hızla çözeltiye karışmasına ayrıca ortamda $MgSO_4$ gibi yüksek çözünürlüğe sahip sülfatların oluşmasına neden olmaktadır. Kil minerallerinin bozunması SiO_2 oluşmasına neden olmakta ve tepkimede filtrasyon hızını düşürmektedir. Sülfatların oluşması da borik asitin kristalleşme sürecine ve saflığı etkileyerek verim kaybına neden olmaktadır (Sarı, 2008; Handırı, 2010; Yorulmaz, 2014).



Şekil 3.6. Kolemanit cevherinden basitleştirilmiş borik asit üretimi akım şeması (Kuşçay ve Bulutçu, 2011)

Tepkime sürecinde meydana gelen yüksek çözünürlüğe sahip bu safsızlıklardan kurtulmanın yolu ise minerallerden gelen killer ve tepkime esnasında meydana gelen çökeltilerden oluşan katı faz ile beraber yıkanarak atılmalarıdır. Ürün saflığına ulaşması için yıkama aşamasında kullanılan fazla su miktarı prosesin su dengesini değiştirmesine neden olduğu gibi bu işlem yapıldıktan sonra ana çözelti ilavesi gerekmektedir. Bu da tepkime veriminin düşmesine ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Şekil 3.6.'da kolemanit cevherinden basitleştirilmiş borik asit üretimi akım şeması verilmektedir (Kuşçay Çelikoyan, 2008).

Ortaya çıkan bu sorunların çözümü için tepkime cevherin yanında bulunan minerallere etki etmeyen bir ortamda gerçekleştirilmelidir. Bu da borik asit üretimi sırasında yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ama borik asitten güçlü asitler ile tepkime gerçekleştirilmelidir. Yukarıda ortaya çıkan sorunların giderilebilmesi için en elverişli asitler, propionik asit, asetik asit, oksalik asit gibi organik asitlerdir. Bu asitler ile yapılan uygulamalardan anlaşılan, organik asitler ile gerçekleştirilen tepkimelerde çözeltiye safsızlık girişinin kontrol altına alınabileceğini göstermektedir. Şekil 3.7.'de Bandırma borik asit üretim akım şeması verilmektedir (Ertekin, 2005; Bulutçu ve ark., 2008).



Şekil 3.7. Bandırma borik asit üretim akım şeması (Handırı, 2010)

3.2.3.2. Tinkal Cevherinden Borik Asit Üretimi

Ülkemizde ve dünyada borik asit elde edebilmek için genellikle kolemanit cevheri kullanılmaktadır. Ancak Türkiye’de rezerv bakımından tinkal mineralide oldukça bol başka bir bor mineralidir. Tinkal derişiminin kullanılmasıyla, borik asit elde etme amacıyla kullanılan sülfürik asit sarfiyatının % 33 oranında azaldığı, tepkime sırasında oluşan jipsi süzme probleminin ve çevresel atık sorununun ortadan kalktığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada tinkal konsantresinin çözülmesi için nitrik asit ya da klorik asit kullanılması ile borik asit üretimi gerçekleştirilmiş lakin bu asitlerin tepkime de kullanılan araç-gereçlerin ömrünü azaltarak, borik asit maliyetinin arttırdığı görülmektedir. Bir başka metotta tinkal mineralinin konsantresi 80 °C’deki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit elde edilmesi amaçlanmış, lakin burada da enerji sarfiyatının çok yükseldiği görülmektedir (Mergen ve ark., 2001).



Tinkalden borik asit eldesi için gerçekleşen tepkime denklemi formül 3.9’da görülmektedir. Bu tepkime formülü incelenecek olursa, kolemanitten borik asit üretimi için 3 mol H_3BO_3 (borik asit) elde edebilmek için 1 mol H_2SO_4 kullanılırken, bu tepkime formülünde 4 mol H_3BO_3 elde edebilmek için 1 mol H_2SO_4 kullanılmaktadır. Yani tinkal minerali kullanımı ile yaklaşık % 33 oranında sülfürik asit tasarrufu sayesinde borik asit üretiminde tinkal kullanılması tercih edilmektedir. Yan ürün olarak elde edilen Na_2SO_4 deterjan ve kağıt endüstrisinde kullanılmak istenilen değerli bir malzemedir. Hâlbuki kolemanitten sülfürik asit ile borik asit üretiminde meydana gelen jips, hem ticari değerinin olmaması hemde atık madde sorunu oluşturması bu metodu ön plana çıkartmaktadır. Kolemanit kullanılarak borik asit eldesinde, oluşan jips sadece düşük çözünürlüğe sahip olduğu için tepkime sürecinde kolay ayrılmaktadır (Sarı, 2008; Handırı, 2010; Yorulmaz, 2014).

Tinkal ile borik asit üretiminde açığa çıkan Na_2SO_4 yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu üretim yöntemi ile sülfürik asit ve enerji tasarrufu sağlanması, tepkime sırasında oluşan Na_2SO_4 ’ın ticari değere sahip olması, çevre kirliliğine neden olmaması gibi üstünlükler sunmaktadır (Emir, 1979; Bilal, 2003).

Yapılan araştırmalarda tinal borik asit ve sodyum sülfat elde etmek için iki metodun olduğu görülmektedir. İlk metotta sıcaklık faktörü kullanılarak sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmektedir. Burada sodyum sülfatın sıcaklığının etkisiyle 33 °C’ye kadar

çözünürlüğünün arttığı, bu sıcaklıktan sonra çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. Borik asitin çözünürlüğünün ise 100 °C'ye kadar arttığı bilinmektedir. Tepkimenin 95-99 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmesinden sonra çözelti sıcaklığın 35-45 °C arasına çekilerek borik asitin kristallenerek ayrılması ve ardında çözelti tekrar ısıtılarak karışımdaki suyun buharlaştırılıp sodyum sülfatça doyunlaştırılması sağlanmaktadır. Ardından sodyum sülfatın kristalleşmesi ile üretim gerçekleşmektedir (Taylor, 1953, 1956).

Bir diğer metod ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğutulup kristalleşmesi ile ayrılmasına dayanmaktadır. Borik asit kristalleşip ayrıldıktan sonra çözelti düşük sıcaklığa soğutulurak sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmektedir. Ortaya çıkan ürün sodyum sülfat dekahidratıdır. Sodyum sülfat dekahidratın geniş bir tüketim alanı ve ticari değeri olmadığı için yüksek sıcaklıklarda susuz yapıya kavuşturulmaktadır. Bu da tepkime geneline ek bir süreç ilavesi gerektirmekte ve tepkime maliyetlerini arttırdığı için üretimin olumsuz bir yanı olmaktadır. Hatta borik asit üretiminin akabinde sodyum sülfatın oluşması için çözeltinin nötr yapısının sağlanması ve ortamda bulunan fazla asitin azaltılması amacıyla ürün (saf boraks dekahidrat, metaborat gibi) ilavesi gerektiği görülmektedir. Ek ürün ilavesindeki neden ise, ortamda bulunan fazla asit sodyum sülfat ve borik asit kristalleşmesini önlemesidir (Mergen ve ark., 2001).

Tübitakin yaptığı bir çalışmada, tinkal mineralinin nitrik asit sayesinde asitlendirilerek borik asit ve sodyum nitratın çözünürlük farkından faydalanıp seçici kristalizasyon ile eldesi amaçlanmaktadır. Çalışmada nitrik asit tepkime sürecine iki basamakta ilave edilmektedir. İlk aşamada ortamın pH'ı nötr halde olması sağlanarak tinkal minerali ile beraber bulunan yan minerallerin çözünmesi önlenmekte, bu safsızlıkların çöktürülerek filtrasyonu sonrası asidin artakalanı tepkimeye eklenmektedir. Tepkime sonucu meydana gelen borik asit kristalleşmesi sağlanarak süzülmemektedir. Sodyum nitratın kristallenmesi için çözelti ısıtılarak fazla suyun buharlaşması sağlanmaktadır. Buharlaşma esnasında borik asidin kristalleşmemesi için buharlaşma öncesi sisteme tinkal eklenmekte ve çözeltinin pH değeri yükseltilerek borik asitin çözünürlüğü arttırılmaktadır. Tepkimenin sonrasında yıkama işlemleri uygulanarak borik asit ve sodyum nitrat ürünleri saflaştırılarak kurutulmaktadır (Yorulmaz, 2014).

Tinkal ve sülfürik asit kullanılarak borik asit üretimine alternatif olarak yapılan farklı bir çalışmada, sülfürik asit yerine zayıf bir asit olan propiyonik asit seçilerek tepkime kesikli bir reaktörde oluşturulmaktadır. Süreç değişkenleri olan karıştırıcı hızı, propiyonik asit yoğunluğu, sıcaklık ve tepkimeye giren boraks kristallerinin ortalama boyut ve boyut dağılımının reaksiyon kinetiği, borik asidin kristal boyutlarının dağılımı ve dönüşüm oranı

işlevi tetkik edilmekte ve tepkime sürecini açıklayan matematiksel model oluşturulmaktadır. Hatta bu çalışmada, petrokimya tesislerinde üretim sürecinde çok büyük miktarlarda meydana gelen propiyonik asit nedeniyle, borik asit üretim tesisleri, bu tesislere yakın kurulmasının, maliyet açısından daha uygun olacağı ön görülmektedir (Nezhad, 2004).

3.2.4. Borik Asit Kullanım Alanları

Doğadaki herhangi bir bor cevherinin mineral asitler ile etkileşimi sonucu borik asit elde edilebilmektedir. Borik asit en çok cam ve seramik sanayinde tüketilmektedir. Özel tip camların (fırın camları, laboratuvar cam malzemeleri vb.) ve cam elyafı üretimi için kullanıldığı gibi, camın; ısı, kimyasal ve mekanik etkilere karşı dayanımını arttırmaktadır. Tekstil tipi cam elyafı üretiminde kullanılmaktadır. Yalıtım ve güçlendirme fiberglaslarında iç sürtünmenin azaltılarak, fiberlerin fiziksel ve neme karşı dayanımını arttırmaktadır. Seramiklerde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Borik asidin ilavesi ile ergime ve yapışma daha alçak sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Seramik malzemelerin fiziksel darbelere karşı kırılma ve çizilme direncini artırarak, kimyasal direnci güçlendirmektedir. Borik asit mikrop öldürücü, ağartıcı ve suyu yumuşatma eğilimden dolayı sabun ve deterjanlara eklenebilmektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Bor, bitkiler için gerekli besin elementleri arasında yer almaktadır. Bitkilerin verimi, polen üretiminde, çiçeklenme ve tohumların geliştirilmesinde önemli olmaktadır. Borik asit düşük bor oranına sahip topraklarda tek başına veya standart gübreler ile birlikte uygulanabilmektedir. Bor gübresi olduğu bilinen, tarımda kullanılan, disodyum oktaborat tetrahidratın elde edilmesinde ve tarım ilacı yapımında kullanılmaktadır. Borik asit yanmaya sebebiyet veren maddelerin tutuşma derecesini azaltmak için kullanılan borat bazlı alev geciktiricilerin ana kaynağı durumundadır. Kereste ve katı ahşap ürünlerde koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Disodyum oktaborat tetrahidrat ile birlikte ahşap bileşik malzemelerin, deniz, yat ve havacılık boyalarında alev geciktirici malzeme olarak kullanılmaktadır. Isı veya kimyasal aşınma karşı direnç oluşturduğu için ateş tuğlaları ve harçlara eklenmektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Bor mineralinin nükleer enerji santrallerinde nötron fisyon oluşum hızını düşürmek ve nötron yakalama amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Doğal bor, % 20 oranında ¹⁰B ve yaklaşık % 80 oranında ¹¹B izotoplarını bünyesinde bulundurmaktadır. ¹⁰B izotopunun düşük enerjiye sahip nötronları yakalamak için yüksek kesit alanına sahip olduğundan,

reaktör soğutucusuna istenilenden fazla borik asit eklenmesiyle reaktörde dolaşımı gerçekleştirilmekte ve nötronların fisyonu uğrama olasılığını düşürmektedir. Böylece, borik asit reaktörün içinde etkili bir şekilde fisyon hızını kontrol edebilmektedir. Borik asit ayrıca uranyum çubukların bünyesinde nötron çoğalmasını kontrol altında tutmak için kullanılmaktadır. Tıpta antiseptik olarak, yani seyreltik çözeltileri göz yıkama solüsyonu olarak kullanılabilir. Seyreltik borik asit çözeltisi, anti-bakteriyel eleman olarak dış- kulak iltihabı tedavisinde de uygulanmaktadır. Endüstride metal kaplama işlemlerinde korozyon önleyici ve anti-bakteriyel madde, bor kaynaklı herbisit üretimi ve yapay gübre üretiminde kullanılmaktadır. Temizlik ürünlerinde ağartıcı ve oksitleyici sodyum perboratın üretimi borik asit kaynağından sağlanmaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Borik asit çözünmeden kaldığı sıvı ortamda, bitkisel yağ ve petrolde eklenerek, metal ve seramik yüzeylerde iyi bir kayganlaştırıcı ve sürtünme katsayısını önemli derecede düşürmektedir. Petrokimya endüstrisinde, naylon üretiminde hidrokarbonların oksidasyonunu katalizler ve hidroksil grupların daha ileri oksidasyonu ile alkollere dönüşüme verimini arttırmaktadır. Çelik, döküm, neodimium-demir-bor mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılan ferrobora üretiminde kullanılmaktadır.

Metalürjik uygulamalarda ergitme sıcaklığına olumlu etkide bulunarak, enerji tüketimini azaltmakta, çeliğin dayanıklılığını arttırmakta, cüruf yapıcı olarak kullanıldığında akışkanlaştırıcı fonksiyonuna sahip olmaktadır. Çelik, cam, çimento ve alüminyum sektöründe mukavemete destek ve ekstra bağlanma sağlamaktadır. Kartonpiyer yapısına borik asitin katılması, kartonpiyer panoların kuvvetini arttırmakta, ağırlığını azaltmakta, panonun yüzeyinde kırışıklık oluşmasını önlemektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

3.3. Sodyum Tetraborat Dekahidrat

Boraks dekahidrat olarak tanımlanan, molekül formülü $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olan, mineral adı boraks (tinkal) olarak bilinen önemli bir bor ürünüdür. Boraks dekahidrat ticari değeri yüksek bir üründür. Genelde molekül yapısında 10 mol su bulunduğu izlenmekte fakat kristal yapısı incelendiğinde $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ortaya çıkan bu formül ile değerlendirmenin daha doğru olduğu görülmektedir (Erkan, 2002; Yünlü, 2016).

3.3.1. Sodyum Tetraborat Dekahidrat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sodyum tetraborat dekahidrat, uzaktan bakıldığında beyaz kristalin bir yapıya sahip, yoğunluğu $1,73 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $741 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $1575 \text{ }^\circ\text{C}$, mohs sertlik skalasına göre sertliği 2, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa sahip 100 g su içerisinde çözünürlüğü 2,48 g olmakta, sıcaklık yükseltildikçe çözünürlüğü artmaktadır. Sodyum tetraborat dekahidratın yapısındaki 10 mol suyun 2'sinin hidroksil grubu, sekiz tanesinde kristal suyu şeklinde bulunmaktadır. Çizelge 3.6.'da sodyum tetraborat dekahidratın bazı çözücüler ile gerçekleştirdiği çözünürlük değerleri görülmektedir (Erkan, 2002; Yünlü, 2016, <http://www.etimaden.gov.tr/>).

Çizelge 3.6. Sodyum tetraborat dekahidratın bazı çözücülerde çözünürlüğü (Yünlü, 2016)

Çözücü	Sıcaklık $^\circ\text{C}$	Çözünürlüğü (g/lt)
Gliserin (% 98,5)	$20 \text{ }^\circ\text{C}$	52,6
Gliserin (% 86,5)	$20 \text{ }^\circ\text{C}$	47,1
Etilenglikol	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	41,6
Dietilenglikol	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	18,6
Aseton	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	0,6
Etilasetat	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	0,14
Metanol	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	19,9
Etanol [(% 46,5 (su içeren)]	$15,5 \text{ }^\circ\text{C}$	2,48
Etanol (susuz)		0
Karbondetraklorür		0

Yapılan çalışmalarda sodyum tetraborat dekahidrat ile sodyum tetraborat pentahidrat arasında $60,8 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıcaklık geçiş noktası olduğu görülmektedir. Sodyum tetraborat dekahidrat bu sıcaklığın üstünde, içerisinde çözücü ile doymuş hale getirilmiş bir karışıma eklendiğinde, katı faz ayrışıp sodyum tetraborat pentahidrat olarak kristalleşmektedir.

Lakin bu işlem 60,6 °C altında, doymuş bir çözelti içerisine eklenirse bu sefer sodyum tetraborat dekahidrat kristalleri meydana gelmektedir. Endüstriyel üretimde bu doymuş çözeltilerin geçiş derecesi bazı inorganik tuzlar vasıtası (49,3 °C'de sodyum sülfat, 39,6 °C'de sodyum klorür) ile düşürülebilmektedir. Mesela, boraks pentahidrat üretiminde, boraks cevheri sıcak suda ayrılmakta ve 66 °C'de kristalleşmekte, aynı karışımın 46 °C'de kristalleşmesiyle boraks dekahidrat meydana gelmektedir. Kısaca sodyum tetraborat dekahidrat kristal yapısı, kristalizasyon parametrelerinin değiştirilmesi ve doymuş çözeltilerinin içine eklenen farklı katkı maddeleri ile değişim gösterebilmektedir (Erkan, 2002; Subaşı, 2014; Yünlü, 2016).

3.3.2. Sodyum Tetraborat Dekahidrat Üretimi

Sodyum tetraborat dekahidrat çözeltisi, ana çözelti tankından çözme reaktörlerine alınarak hazırlanmaktadır. Santrifüj, yıkama, peletleme aparatı vb. aşamalarındaki çözeltilerden meydana gelen ana çözelti zayıf B₂O₃ içermektedir. Farklı tanklarda toplanan ana çözelti, kimyasal çözme işleminin gerçekleştirileceği tanka alınarak sıcaklık min. 95 °C - max. 98 °C'ye kadar ısıtılmaktadır. Daha sonra % 30-32 B₂O₃ tenör içeren konsantre tinkal, taşıyıcı bant ile sisteme beslenmektedir. Tinkalin tamamının çözünmesi bitinceye kadar tank kaynatılmakta ve kaynatma işlemi sonunda dinlendirilen çözelti trommel elekten geçirilmektedir. Çamurlu çözeltinin trommel elekten geçirilmesindeki amaç, çözeltideki +1 mm üstündeki çözünmeyen kil ve çakıl gibi istenmeyen maddelerin ayrılmasını sağlamaktır (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

Trommel elekten elenerek tankta toplanan çözelti bünyesindeki kil, çöktürülüp ayrılması için çöktürme tanklarına beslenmektedir. Kil ve diğer yabancı maddelerin çökmesi için ortama iyonik olmayan bir çöktürücü çözeltisi katılmaktadır. Askıda olan çok küçük taneciklerin çökmesini sağlamak için karışıma eklenen bu kimyasal maddeler, sistemdeki istenmeyen maddelerin pıhtılaşmasını sağlamaktadır. İyonik olmayan bu çöktürücü çözelti, ortama atılıp çözeltiye tamamen karışması ile taneciklerin yumaklaşarak çökmesi gerçekleşmektedir. Burada killerin tamamının çökmesi için bir süre beklenmekte ve sistemin dibinde kalan killi çözelti peletleme yapmak için başka bir tanka alınmaktadır. Burada peletleme yapılarak, çöktürme ortamında dipte kalan killi çözeltideki çözelti geri kazanılmakta ve kilin sistemden uzaklaştırılması sağlanmaktadır (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

Peletleme işlemi sonrasında çözelti tankında biriktirilen sodyum tetraborat dekahidrat çözeltisi dekantasyon tankına gönderilmektedir. Peletleme işlemi sonrasında

çözelti temizlenmiş olsa da çözelti tankına gönderilmesi esnasında kil çözelti ile birlikte sürüklenmektedir. Bu yüzden peletleme işleminden hemen sonra bu çözelti ilk olarak dekantasyon tankına alınarak içerisindeki kil bu tankın dibinde çöktürülmekte ve üsteki berrak kısım çözelti toplama tanklarına gönderilmektedir (Erkan, 2002; Handırı, 2010; Subaşı, 2014).

Filtreden gelen berrak çözeltinin sıcaklığı 80 °C'ye düşürülmekte ve kristalizöre gönderilmektedir. Çözeltinin sıcaklığı 40 °C'ye kadar kademeli olacak şekilde düşürülerek yavaş yavaş bir soğutma gerçekleştirilmektedir. Doymun çözeltilere hızlı bir soğutma işlemi gerçekleştirildiğinde küçük kristaller, uzun sürede yani yavaş bir soğutma uygulandığında büyük boyuta sahip kristaller meydana gelmektedir (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

Kristalizörden alınan doymun eriyik 35 °C'de santrifüje gönderilmekte ve burada kristaller birbirinden ayrılmaktadır. Ardından ana çözelti su buharı yardımıyla ısıtılan tanklara gönderilmektedir. Santrifüjden alınan % 5-7 nemli sodyum teraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kristalleri ilk önce bir ana depoya ardından elevatör ile kurutuculara beslenmektedir. Burada, döner bir kurutucuda yada tepsili kurutucularda 60-65 °C sıcaklıklarda kurutulmaktadır. Tepsilerden aşağı dökülen kurutulmuş ürün, alınarak kapalı ürün deposuna gönderilmekte ve burada kendiliğinden soğuyan ürün % 99,5 oranında saf hale gelmektedir (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

3.3.3. Sodyum Tetraborat Dekahidrat Kullanım Alanları

Sodyum tetraborat dekahidrat, endüstride sık kullanılan bor bileşikleri arasında yerini almaktadır. Ergimiş haldeki sodyum tetraborat dekahidrat cam ara ürün imalatında kullanıldığında akışkanlığı azaltmakta, yüzey sertlik ve dayanıklılık derecesini arttırmaktadır. Yalıtım cam elyafı üretiminde sodyum tetraborat dekahidrat kullanılmaktadır. Tarımda verimliliği arttırmak için katı ya da sıvı halde gübre veya yaprak gübre üretiminde kullanılmaktadır (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

Mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı özelliği ile sabun ve deterjanlarda sodyum tetraborat dekahidrat kullanılmaktadır. Çeşitli yüzeylerin ve ağır kirlerin temizlenmesi, kumaş ve dokulardaki yağ lekelerinin arındırılmasında uygulanmaktadır. Kozmetik endüstrisinde ürünlere kazandırdığı yumuşaklık, yapışkanlık ve dayanıklılık gibi özellikler sayesinde, kullanılan fondöten, kapaticı, ruj, oje, bakım kremi vb. kişisel bakım ve ilaç ürünlerinin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

Sodyum tetraborat dekahidrat gibi borat ürünleri bazı ürünlerin üretiminde kullanılması ile elde edilen ürünlerin alev alma katsayılarını arttırarak onların kolay tutuşmasını önlemektedir. Bu malzemelerin yüzeyini kaplayarak alev almasını önlemektedir. Alev geciktirici olarak görev yapmaktadırlar (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

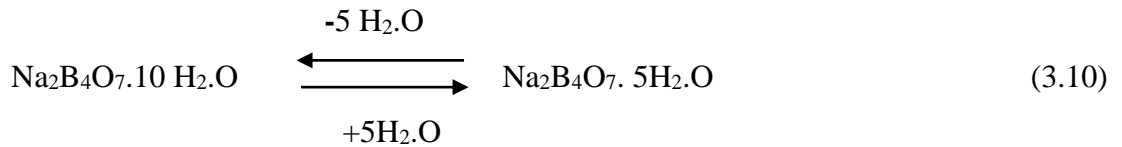
Seramik endüstrisinde emaye hammaddesi olması, demir üretiminde yüzey kaplaması olarak kullanılarak oksidasyonu önlemesi ayrıca saf metal imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca su yumuşatma, su arıtımı, sulu ortamın pH'nın ayarlanması gibi özelliklere sahip olduğu görülmektedir (<http://www.etimaden.gov.tr/>).

3.4. Sodyum Tetraborat Pentahidrat

Boraks pentahidrat olarakta adlandırılan, mineral ismi tinkalkonit olan bu bor ürünü fiziksel özellikleri ve melokül yapısı ile boraks mineraline benzediği görülmektedir. Dünya genelinde en çok üretilen bor ürünü olduğu bilinmektedir. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip sodyum tetraborat pentahidrat molekül yapısındaki suyun üçü hidrat suyu (H_2O), diğer ikisi ise hidroksil (HO) grubundadır. Ayrıntılı yapılan incelemelerde sodyum borat fazı pentahidrat adlandırılmasına rağmen, kristal yapısında boşlukların olduğu anlaşılmakta ve su miktarının üç yerine 2,67 olduğu görülmektedir. $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilmesi gerçeği daha iyi yansıttığı söylenebilmektedir (Erkan, 2002; Yünlü, 2016).

3.4.1. Sodyum Tetraborat Pentahidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tinkalkonit olarak bilinen bu ürün beyaz, tebeşir görünümüne sahip bir maddedir. Yoğunluğu $1,88 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde olup, mohs sertlik skalasında sertliği 2 dolaylarındadır. Boraks mineralinin yapısındaki suyu kaybetmesiyle meydana gelmektedir (Erkan, 2002; Yünlü, 2016).



Dehidrasyon ve hidrasyon tepkimelerine baktığımızda tinkal (boraks) 5 su molekülü kaybettiğinde tinkalkonite, tinkalonit bünyesine 5 su molekülü alması ile de tinkale dönüştüğü açıkça izlenmektedir. Denklem formülü 3.10'da dehidrasyon ve hidrasyon dönüşümleri görülmektedir (Erkan, 2002; Yünlü, 2016).

Çizelge 3.7. Sodyum tetraborat pentahidrat bazı çözücülerde çözünürlüğü (Yünlü, 2016)

Çözücü	Çözünürlük (25 °C)
Metanol	16,9
Etilenglikol	31,2
Dietilenglikol	10,0
Propilenglikol	21,9

Oda sıcaklığında sodyum tetraborat pentahidratın bazı çözücüler ile gerçekleştirdiği çözünürlük değerleri Çizelge 3.7.'de görülmektedir. Yapılan bir çalışmada sodyum tetraborat dekahidrat 95 °C sıcaklıkta suda ayrıştırıldıktan sonra, çözeltinin sıcaklığı 75 °C'ye düşürülüp sıcaklık sabit tutularak oluşturulan çözelti bir gece boyunca aynı sıcaklıkta ısıtılıp karıştırılmaktadır. Daha sonra karışım sıcaklığı 80 °C'ye getirilerek birkaç saat bu sıcaklıkta tutulmaktadır. Akabinde sıcaklık 75 °C'ye indirilerek bir gece daha bekletilmekte ve oluşan sodyum tetraborat pentahidrat kristalleri merkezkaç kuvvetinden faydalanılarak karışımın içerisinden ayrılıp çöktürülmesiyle elde edilmektedir (Erkan, 2002; Yünlü, 2016).

3.4.2. Sodyum Tetraborat Pentahidrat Üretimi

Sodyum tetraborat dekahidrat ve sodyum tetraborat pentahidratların üretimi genel anlamda sodyum borat cevherlerinden meydana gelmektedir. Ülkemizde Bandırma ve Kırka Eti Maden tesislerinde üretimi gerçekleştirilmektedir. Sodyum boratların üretimi, cevherin öğütülmesinin ardından su veya sodyum borat içeren ana çözelti içinde çözüldürülmesine dayanan yaş bir proses halinde gerçekleşmektedir. Ana çözeltide çözünen sodyum boratın etrafında bulunan değersiz minerallerden çöktürme ya da süzme işlemi yardımıyla ayrılmasının ardından, berrak çözeltinin kristalizasyonu ile sodyum boratların üretimi gerçekleşmektedir. Bileşik cevherin bünyesinde ihtiva eden suda çözünmeyen maddelerin montmorillonit cinsi kil ve dolomit oranlarının ise % 50 kil ve % 50 dolomit olduğu görülmektedir (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

İşlenmemiş tinkal cevheri ilk olarak konsantre haline getirilmek için zenginleştirilmektedir. Cevher önce aşamalı bir kırma-öğütme sisteminden geçirilerek, 1 mm'nin üstündeki tane boyutlarından, ardından yıkama ve sınıflandırma kademesi ile ince killerden ayrılmaktadır. Zenginleştirme esnasında yumuşak yapılı, kolay dağılan killer çözünerek çökmeden asılı halde kalacağı çözeltiye geçmektedir. Mekanik karıştırma ile kil

ile beraber dolomit ve tinkal de kısmen parçalanarak bu çözeltide asılı kalmaktadır (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

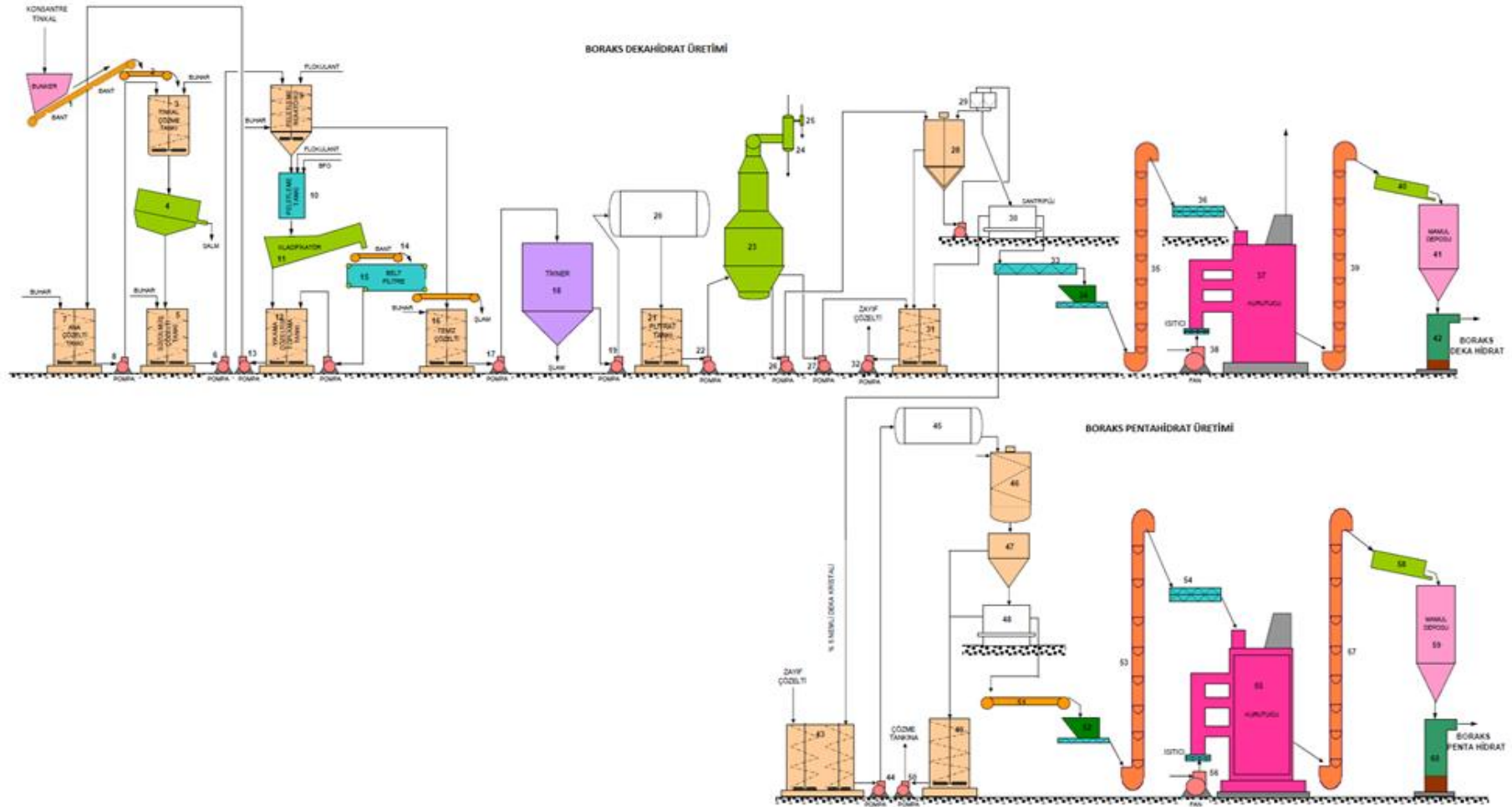
Çözelti 1 mm'den büyük tane boyutlarına sahip parçacıklar ile karıştırılarak, % 32-33 B₂O₃ tenörüne sahip % 6-8 nemli konsantre, sistemde devreden ana çözelti ile 98 °C sıcaklıkta çözünmektedir. Çözündürme işlemi sonrasında elde edilen ve tanklarda toplanan çözelti 98 °C de pentahidrat kristalizörüne alınmakta, 66 °C' ye kadar soğutulan çözelti sodyum tetraborat pentahidrat olarak kristallenmektedir (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

Oluşan kristaller hidrosiklonlardan geçirilerek alt akımı tanklarda toplanmakta ve buradan da sodyum tetraborat pentahidrat santrifüjüne gönderilmektedir. Filtre edilerek ana çözeltiden ayrılan % 95 oranında Na₂B₄O₇.5H₂O içeren sodyum tetraborat pentahidrat yaş keki kurutucuya beslenmekte, kurutucudan çıkan ürün depolanarak satışa hazır hale getirilmektedir (Erkan, 2002; Handırı, 2010).

3.4.3. Sodyum Tetraborat Pentahidratın Kullanım Alanları

Sodyum tetraborat pentahidrat metalürjide, yüksek sıcaklık gerektiren üretimlerde düzgün ve çapaksız özelliği sayesinde demir dışındaki metallerin imalatında, koruyucu bir cüruf oluşturucu ve eritmeyi hızlandıran katkı maddesi olduğu için tercih edilmektedir (Bayrak, 2016).

Sodyum tetraborat pentahidrat, inşaat sektöründe ısı ve ses yalıtımı için üretilen malzemede katkı maddesi olarak kullanılmakta, ayrıca seramikte sır hammaddesi olarak tercih edilmektedir. Cam sanayinde ısıya karşı izolasyonu istenilen ürünlerin imalatında ve tarımda ürün kalitesini ve toprak verimini arttırmak için kullanılmaktadır. Şekil 3.8.'de Sodyum tetraborat pentahidratın ve sodyum tetraborat dekahidratın üretim akım şeması görülmektedir (Bayrak, 2016).



Şekil 3.8. Sodyum tetraborat dekahidrat ve sodyum tetraborat pentahidrat üretim şeması (Handırı, 2010)

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Bor Özel Ürünlerinin Araştırılması ve Elde Edilmesi

4.1.1. Bor Karbür (B₄C)

Bor karbür sahip olduğu gelişmiş özellikleri ile malzeme biliminde tercih edilen önemli bor özel ürünüdür. Düşük yoğunluğu yüksek sertlik ve ergime derecesi, aşınmaya ve kimyasal etkilere dayanıklılığı, yüksek nötron absorpsiyon yeteneği ve yüksek sıcaklıklarda yarı iletkenlik özelliği bor karbürün savunma endüstrisi, havacılık, nükleer ve daha birçok endüstri sahasında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Bu özelliği ile askeri araçların zırh yapımında ve nükleer santrallerin reaktörlerinde kullanılmaktadır (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karahmet, 2018).

4.1.2. Bor Karbür (B₄C)'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor karbür, özel bor ürünleri içinde en çok kullanılan ürünlerden biridir. Siyah, parlak ve katı bir maddedir. Elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen sert malzemelerden biridir. Ancak 1300 °C üstündeki sıcaklıkta bu iki malzemeden de daha yüksek sertliğe sahiptir. En önemli endüstriyel bor ürünüdür ve dünya genelinde endüstri için büyük miktarlarda üretilen tek sert özel bor ürünüdür. Kimyasal aşınma ortamlarına karşı dayanıklı, mükemmel fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Çizelge 4.1.'de bor karbürün bazı fiziksel özellikleri görülmektedir. Sıcak presleme ile elde edilen bor karbür parçaları oksijen bulunan ortamda 600 °C'de tepkimeye giremekte ve bu parçaların yüzeyinde ince bir bor trioksit filmi meydana gelmektedir. Aşırı sert bir malzeme olan bor karbürün kırılğan olması dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Aşırı sertliği uygulama alanlarını etkilemekte ve geleneksel öğütme işlemleri dışında yüksek sertlik gerektiren işlemlerde kullanılmaktadır (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karahmet, 2018).

Çizelge 4.1. Bor karbürün bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)

Erime Noktası °C	2450
Kaynama Noktası °C	>3500
Yoğunluk (g/cm ³)	2,52
Sertlik (Knoop 100g)	2900-3580
Sertlik (Mohs)	9,3
Kopma (Çekme) Dayanımı (MPa)	2,9-3,7
Poisson Oranı	0,18
Elastisite Modülü (GPa)	471
Nötron Absorpsiyon Kesiti (barn)	600
Elektrik İletkenlik (S) (25 °C'de)	140

4.1.2.1. B₄C'ün Mekanik Özellikleri

B₄C normal şartlar altında ve atmosferik koşullarda en sert malzemeler arasında elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelmektedir. 1100 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda en sert malzemedir. B₄C'ün sertlik değerini, B₄C'ün yoğunluğu, tane boyutu ve B/C oranı gibi değişkenlerin etkilediği bilinmektedir. B₄C'ün yoğunluk artışına bağlı olarak sertliğinin arttığı ve B/C oranına göre ise değişiklik göstermektedir. B/C oranının >4'ten büyük olduğu zaman yani B₄C'ün yapısındaki C (karbon) sayısının artışı, bor karbürün molekül yapısındaki bağ sayısının artmasına, bağlar arasındaki yapının zayıflamasına ve buna bağlı olarak sertliğinin azalmasına neden olmaktadır (Yünlü,2016; Çiçek ve Karahmet, 2018).

Mekanik özellikleri açısından eğme dayanımı, malzemenin tane boyutuna ve porozitesine göre değişmektedir. İnce tane boyutuna ve düşük poroziteye sahip olan üründe teorik yoğunluğun yüksek ve dayanım değerlerinin arttığı görülmektedir. B₄C'ün elastisite modülü ortam sıcaklığı, empürite ve porozitenin artışına göre değişiklik göstermektedir. Bor karbür ürünlerinde porozite oranının artış eylemi gösterdiği durumlarda elastisite modülünde azalış görülmektedir. Ayrıca bor oranı artıp, karbon oranının azaldığı bor karbür malzemelerinde elastik yeteneğinin azaldığı bilinmektedir (Yünlü,2016; Çiçek ve Karahmet, 2018).

4.1.2.2. B₄C'ün Elektriksel Özellikleri

B₄C, karbon içeriğine bağlı olarak elektrik iletkenliği ve termal iletkenliği değişim göstermektedir. B₄C'ün yapısındaki C (karbon) içeriğinin artması elektrik iletkenliğinin azalmasına neden olurken, termal iletkenliğin arttığı görülmektedir. Sıcaklık faktörü, bor karbürün elektrik iletkenliğini arttırmakta olup, karbon oranının yüksek olduğu bir karbürde ise termal iletkenliği düşürmektedir (Yünlü,2016; Çiçek ve Karahmet, 2018).

4.1.2.3. B₄C'ün Nükleer Özellikleri

B₄C, ışınımına karşı yüksek yapısal kararlılığa sahip olması ve bor izotoplarının (¹⁰B) çok yüksek nötron absorpsiyon kabiliyetinden dolayı nükleer santrallerde kontrol çubuğu, kalkan malzemesi, nötron denetleyici ve radyoaktif bozunma kalorimetresinde kullanılmaktadır (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

4.1.2.4. B₄C'ün Kimyasal Özellikleri

Karmaşık bir yapıya sahip olan B₄C, bor elementinin elektron eksikliği olan bir element olduğundan, kararlı elektron sayısına ulaşabilmek için karışık şekiller oluşturmaktadır. B₄C, kimyasallara karşı dayanıklı bir bor özel ürünüdür. Bor karbür malzemeler, bor triklorür (BCl₃) gibi asit ve aşındırıcılığı yüksek kimyasallara karşı yüksek direnç gösterdiği bilinmektedir. Alkali grubunun sulu çözeltileri ile B₄C'ün tepkimeye girmesi durumunda B₄C çok az etkilenmekte ve küçük kayıplara maruz kalabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda eriyik halde alkalilerin bulunduğu ortamda B₄C metallere karşı kararsız bir durum sergilemekte ve B₄C'ün bozunarak alkali boratların oluşmasına sebep olduğu görülmektedir. B₄C'ün oksitlenme davranışı, tane boyutuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Bor karbür oksidasyonu, düşük sıcaklıklarda (<600 °C) kimyasal tepkimeye bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda ise difüzyona bağlı olarak denetlenmektedir (Yünlü,2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

4.1.3. Bor Karbür (B₄C) Üretim Metotları

4.1.3.1. Karbotermik İndirgeme İle Bor Karbür Elde Edilmesi

Bor karbür üretiminde karbotermik indirgeme metodu, hammadde maliyetlerinin ucuz olması, endüstriyel anlamda elverişli ekipman ve yüksek miktarlarda üretim yapılabilme olanakları sebebiyle ticari anlamda tercih edilen bir metottur. Bu metodla elde edilen ürünlerdeki yüksek tane boyutu, heterojen tane yapısı ve tepkimede meydana gelen yüksek indirgeme sıcaklığı metodun olumsuz yanları olarak görülebilmekte, buna istinaden üründe yüksek oranda serbest karbon oluşmasına ve düşük safsızlıkta ürün meydana gelmesine sebep olabilmektedir. Üretim için ideal hammadde ve başlangıç karışımlarının seçilmesi ile endüstriyel anlamda B₄C elde edilmesine olanak sağladığı bilinmektedir. Şekil 4.1.'de bor karbür tesis üretim akım şeması görülmektedir (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

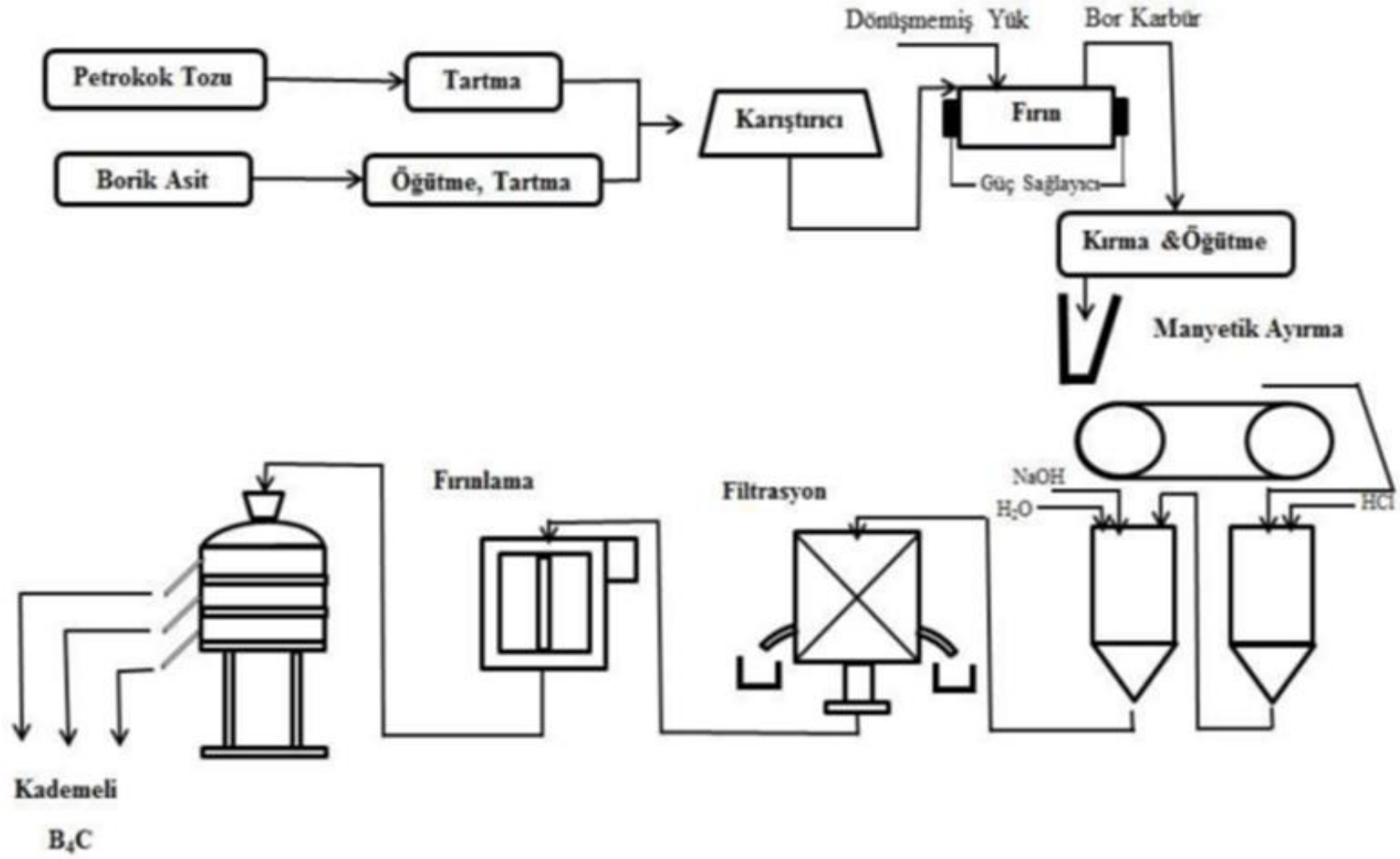
Karbotermik indirgeme endüstriyel olarak (>2000 °C) yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir işlemdir. Bu metotta hammadde olarak H₃BO₃ ve B₂O₃ tercih edilmektedir.

Bu metotta hammadde olarak H_3BO_3 seçildiği zaman oluşan tepkime sentezi denklem 4.1’de görülmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).



Karbotermik indirgeme işleminde ilk aşamada, denklem 4.2’de görüldüğü üzere H_3BO_3 yapısındaki H_2O ’un ayrılmasıyla B_2O_3 elde edilmekte daha sonra ikinci aşamada, denklem 4.3’te görüldüğü gibi $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ’nin üzerinde gerçekleşen sıcaklıkta B_2O_3 ’ın, karbonmonoksit (CO) ile redüklenmesi sonucu elementel bor oluşmaktadır. Üçüncü aşamada, denklem 4.4’e bakıldığında elementel bor ile karbon $1900\text{-}2500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında tepkimeye girerek bor karbür üretilebilmektedir. Hammadde olarak B_2O_3 seçildiği zaman elde edilen sentez aşağıdaki olduğu gibi B_2O_3 ’ün C ile indirgeme işlemi sonucunda sırasıyla ikinci ve üçüncü tepkimeler meydana gelmektedir. Şekil 4.2.’de karbotermik indirgeme yöntemi ile bor kabür üretim aşamaları görülmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).





Şekil 4.1. Bor karbür üretim akım şeması (Tombal ve ark., 2016, s. 91)

4.1.3.1.1. Elektrik Ark Fırını Kullanılarak Karbotermik İndirgeme ile Bor Karbür Üretimi

Elektrik ark fırınları son zamanlarda karbotermik indirgeme yönteminde B_4C elde edebilmek için ilk tercih edilen fırın çeşidi durumundadır. Elektrikli ark fırınları B_2O_3 'ün karbon kaynağı ile yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile değişik saflıkta ticari B_4C üretilmektedir. Fakat bu işlem sonucunda öğütme ve safsızlaştırma proseslerine ihtiyaç olduğu bilinmektedir (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Bu fırınlarda iki veya üç fazlı elektrot kullanılmakta, fırının alt bölümünde cevher karışımı bulunmaktadır. Elektrotlar sisteme yukarıdan indirilmekte ve bir elektrota akım verilip diğer elektrota akım geçmesiyle iki elektrot arasında ark oluşumu sağlanmaktadır. Elektrot ile karbon arasında bor karbür tomurcukları meydana gelmektedir. Elektrikli ark fırınlarındaki üretimde, dirençli fırınlara göre enerji tüketimleri daha düşük ve verimleri daha yüksek olmaktadır. Tek dezavantajları ise serbest karbon miktarı (% 10-12) daha yüksektir (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

4.1.3.1.2. Grafit Rezistanslı Fırın Kullanılarak Karbotermik İndirgeme İle Bor Karbür Üretimi

B_2O_3 ile karbonun grafit rezistanslı fırın kullanılarak karbotermik indirgeme yöntemi esnasında 1227 °C sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda borun buharlaşmaya başlamasından dolayı bor kaybı ve yüksek miktarda serbest karbon (% 10-12) ihtiva eden B_4C meydana gelmektedir. Bu durum endüstriyel anlamda istenmeyen ve üretimi sınırlandıran bir etkidir. Grafit rezistanslı fırınlar kullanılarak bu değişkenlerin kontrolünün sağlanabildiği görülebilmektedir. B_4C bileşiği B_2O_3 -petrol koku karışımının rezistans çevresinde şekillenmesi ile oluşmaktadır. Buradaki amaç B_4C üretiminde, istenmeyen elementlerin oluşmasını en az indirmek ve bor karbürün istenilen mukavemet ve dayanıma ulaşabilmesini sağlamaktır (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Bu yöntemde, yaklaşık 2400 °C sıcaklıkta B_2O_3 ile C arasında belirli element ölçüsü ile indirgeme işlemi gerçekleştirilmektedir. B/C bu ölçülerde tepkimeye girmediği takdirde, karışımda aşırı ölçülerde bor kaynağı mevcut ise tepkime sonunda oluşan üründe serbest bor, karbon kaynağı fazla ise elde edilen üründe istenmeyen miktarda serbest karbon bulunabileceği düşünülebilmektedir. Bu sıcaklıklarda elementel borun meydana getirdiği yüksek basınçtan dolayı elementel bor karbondan ayrılma eğilimi göstermektedir. Bu fırınlar içerisinde sıcaklık dağılımları farklılık gösterdiği için buharlaşan elementel bor fırının merkezinden uzaklaşmak istemekte ancak kimyasal reaksiyon karışımı tarafından

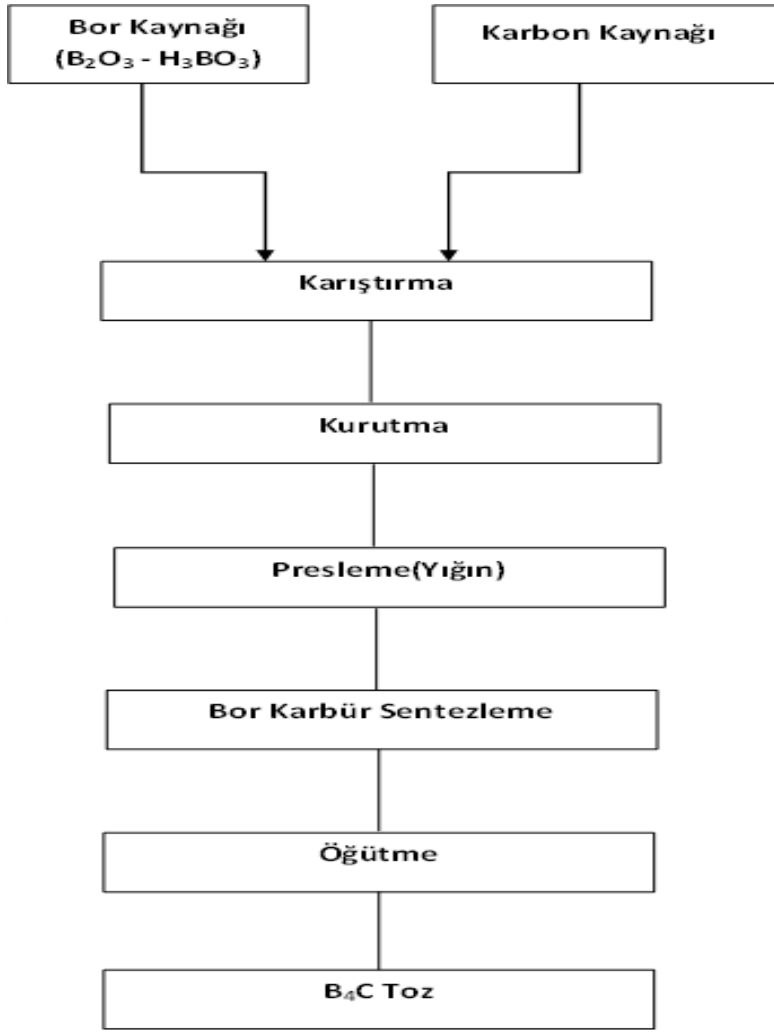
tutulurak karbon ile tepkimeye girerek B₄C meydana gelmektedir (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

4.1.3.1.3. Grafit Rezistanslı ve Elektrik Ark Fırınlarnının Karşılaştırılması

Rezistanslı elektrik fırınlarında indirgeme işlem sıcaklığı, elektrikli ark fırınlarına göre daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Elektrikli ark fırınlarında 2200-2500 °C sıcaklıkları arasında sentezlenen B₄C malzeme, indirgeme işlemi sonrasında istenilen boyutlara getirebilmek için kırma-öğütme işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir (Karaçay, 2008; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Öğütme işlemi sırasında istenmeyen empüriteler yapıya girerek kirlilik meydana getirmekte ve bu yüzden yapıdaki istenmeyen elementlerin uzaklaştırabilmesi için liç işlemine gerek duyulmaktadır. Bu durumun ortaya çıkarttığı sorun, endüstriyel anlamda B₄C üretimi gerçekleştirilirken ek bir proses işlemi gerekmekte ve bu da maliyet artışına neden olabilmektedir. Grafit dirençli fırınlarda indirgeme işlemi kontrollü atmosfer şartlarında 1700-1800 °C sıcaklıklar arasında gerçekleşmekte ve bu tip fırınlarda B/C oranı 1/4, tane boyutları küçük, serbest karbon oranı düşük olmaktadır. Lakin elektrikli ark fırınlarına nazaran oldukça düşük verimlidir (Karaçay, 2008; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Ayrıca bor kaynağı olarak borik asidin kullanıldığı üretim esnasında ortamda CO ile beraber H₂O gaz salınımı nedeniyle patlayıcı niteliğe sahip su gazı açığa çıkmakta ve bu yüzden üretim için grafit direnç tipli fırınlar seçilmektedir (Karaçay, 2008; Çiçek ve Karaahmet, 2018).



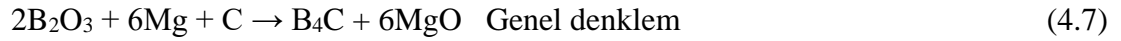
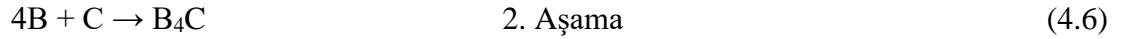
Şekil 4.2. Karbotermik indirgeme yöntemi ile B₄C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 40)

4.1.3.2. Magnezyotermik İndirgeme Yöntemi İle Bor Karbür Elde Edilmesi

Bu yöntem, bir bor kaynağı (H₃BO₃, B₂O₃, vb.) ve karbon kaynağı ile beraber oluşturulan karışıma, indirgeyici eleman olarak magnezyum ya da magnezyum alaşımı eklenerek yüksek sıcaklıklarda indirgeme tepkimesi oluşturularak B₄C elde edilmesine dayanmaktadır. Magnezyum kullanılması B₄C'ün ergime noktasından daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesine olanak sağlamaktadır. İndirgeme tepkimesinin sıcaklığına ve magnezyum tane boyutuna bağlı olarak B₄C tanelerinin boyut dağılımı belirlenebilmektedir. Fakat bu işlem sonrasında üretilen B₄C'ün saf hale getirilebilmesi için liç işlemine tabi tutulması gerekmektedir (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

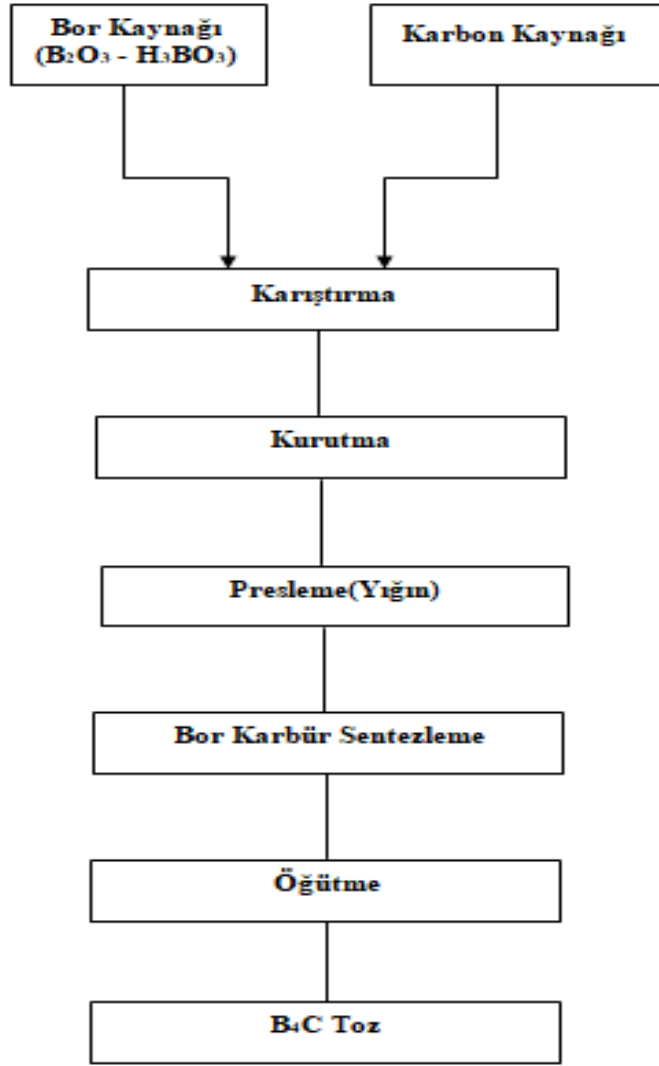
Magnezyotermik indirgeme işlemi dışarıya ısıveren tepkimeler olduğu bilinmektedir. Bu yöntemde fırın 1200 °C üzerindeki sıcaklıklarda ya da bir ateşleyici tepkime ile kendiliğinden ilerleyerek B₄C üretilebilmektedir. Mg ve katalizör (tepkimeyi hızlandıran

fakat kendisi değişmeden kalan organik veya inorganik molekül, potasyum sülfat/K₂SO₄ gibi) eklenmesi ile tepkime hızı artarken 1200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda magnezyotermik indirgeme oluşabilmektedir. Magnezyotermik indirgeme ile B₄C üretim tepkimeleri, denklemler 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).



Bu tepkime sonrası katı halde B ve MgO ortaya çıkmakta ve bor ile karbonun birleşmesi sonucunda B₄C elde edilmektedir. Ayrıca tepkime sonrasında çeşitli magnezyum boratlar, tepkimeye girmemiş B₂O₃ ve Mg bulanabilmektedir. Tepkimeye aşırı miktarda karbon eklenmesi durumunda serbest karbon artış göstermekte bu da ürünün saflığını etkilemektedir. Yüksek miktarda B₂O₃ ve yeteri kadar karbon yoksa magnezyum borat oluşumu artış göstermektedir. Mg'un kaynama noktası 1105 °C olduğu için bu sıcaklık üzerinde tepkime sıvı-buhar fazında gerçekleşmektedir. Mg oranının sıcaklığın etkisiyle karışımda giderek artması, MgO oluşmasına ve Mg'un bir kısmının uçucu hal almasına neden olmaktadır. Bu durumda B₄C oluşum hızı artmakta ve ortamda serbest karbon açığa çıkmaktadır. Şekil 4.3.'te magnezyotermik indirgeme yöntemi ile bor karbür üretim aşamaları verilmektedir (Alkan ve ark., 2012).

Mg tozları, indirgeme sıcaklığını ve elde edilecek ürünün tane boyutunu belirleyici özelliğe sahiptir (Gray, 1958; Çiçek ve Karaahmet, 2018).



Şekil 4.3. Magnezyotermik indirgeme yöntemi ile B₄C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s.50)

Eğer magnezyotermik indirgeme yönteminde bor kaynağı olarak susuz boraks (Na₂B₄O₇) tercih edilmesi durumunda tepkime sıcaklığı 930-2000 °C arasında değişiklik göstermektedir. Mg tozlarının tane boyutu azaldıkça tepkime ısı artmaktadır. Toz boyutu 149 µm'den büyük olan Mg kullanıldığında 2 µm'nin altında tane boyutuna sahip ürün elde etmek için karışım sıcaklığı 1450 °C altında olması gerekmektedir. Sıcaklık 1600-1700 °C olduğu zaman 5 µm altında tane boyutuna sahip ürün elde edilebilmektedir. Ayrıca sıcaklık 1850 °C veya üzerinde olursa ve ince Mg tozu kullanıldığı zaman ürünün tane boyutu 7-20 µm arasında değişiklik göstermektedir (Gray, 1958; Yünlü, 2016).

Buradan anlaşılacağı gibi istenilen tane boyutunda B₄C elde edebilmek için, değişiklik gösteren Mg tozlarının boyutu ve karışımın sıcaklığı önemli değişkenlerdir. Bu

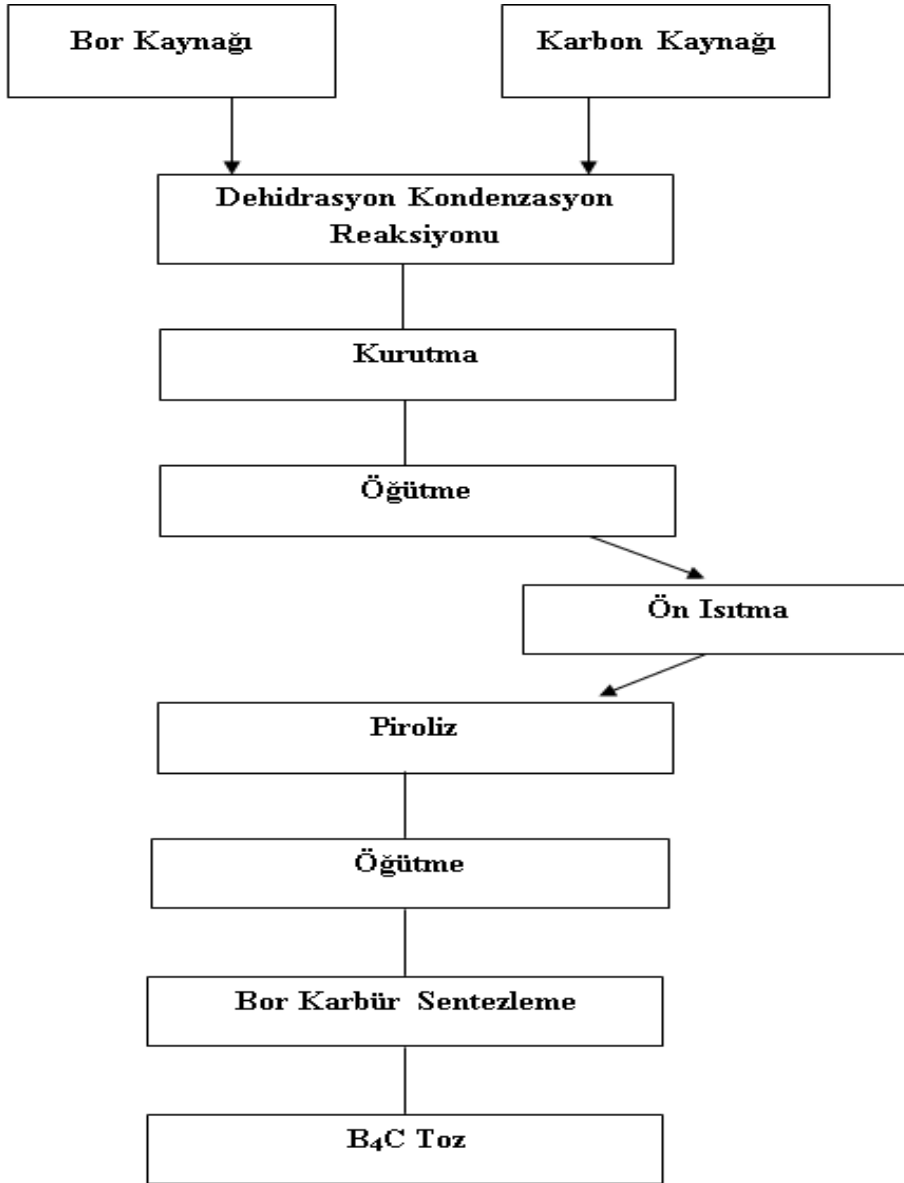
yöntem ile yüksek saflıkta B₄C üretebilmek için değişken değerlerinin en uygun oranlarda belirlenmesi gerekmektedir (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

4.1.3.3. Polimer Esaslı Malzeme Kullanılarak Bor Karbür Elde Edilmesi

Polimer esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak B₄C elde edebilme yöntemi ile bilenen karbotermik indirgeme işlemi ile B₄C elde edilmesi ile aynı ilkelere sahiptir. Bu metotta tercih edilen bor kaynakları ile karbon kaynakları arasında kimyasal maddelerin homojen olarak dağıtılması ve temas yüzeylerinin arttırılmasını sağlamak için ön işlemlere tabi tutulmakta, böylece kontrollü fırın atmosferinde B₄C elde edilmektedir. Bu metotta karbotermik indirgeme işlemine nazaran daha düşük sıcaklıklarda tepkime gerçekleştirilebilmektedir. B₄C üretim metotları içerisinde başlangıç maddesi polimer esaslı yöntemin tercih edilmesindeki en önemli etken düşük enerji sarfiyatıdır. Bunun ile birlikte, tepkimedeki element katsayılarının belirlenebilmesi, şekillendirilme yeteneği ve düşük sıcaklıklarda ayrışarak seramik oluşumu sağlanması, ucuz ve tehlikeli olmaması B₄C'ün üretilmesinde avantaj sağlamaktadır (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Bor kaynağı olarak H₃BO₃, B₂O₃, karboran, trimetilborat ve borazinler (B₃H₆N₃) kullanılabilen fakat bu başlangıç ürünlerinden borazinler (B₃H₆N₃) ve boratlar (BO₃⁻³), toksik ve pahalı olmaları sebebiyle tercih edilmeyen iki ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu metotta karbon ve enerji kaynağı olarak hidrokarbon esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzeme bor kaynağı ile dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu sonrasında polimerik başlangıç malzemesinin oluşmasını sağlamaktadır (Yünlü, 2016; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Karbotermik esaslara göre ilerleyen aşamalarda B₄C elde edilebilmesi için polivinilalkol (PVA), etilen glikol, gliserin, sitrik asit, karbonhidrat esaslı malzemeler kullanılarak meydana getirilen karışımlar piroliz işlemi sonucunda homojenliği ve bileşenlerin yüksek dağılım göstermesi tepkimenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olmaktadır. Şekil 4.4.'te polimer esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak indirgeme yöntem ile B₄C üretim aşamaları gösterilmektedir (Kakiage ve ark., 2012, 2013; Yünlü, 2016).



Şekil 4.4. Polimer esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak indirgeme yöntem ile B₄C üretim aşamaları (Çiçek ve Karahmet, 2018, s.81)

Bu metotta B₄C üretimi gerçekleştirilmeden önce polimerik malzeme sol-jel yöntemi kullanılarak dehidrasyon kondenzasyon tepkimesi oluşturulmaktadır. Sol-jel moleküler düzeyde polimerik başlangıç malzemesinin meydana getirilmesinde kullanılarak, ürünlerin saflık derecelerinin artmasına olanak sağlamaktadır (Çiçek ve Karahmet, 2018).

İlk başta karışımı oluşturan bor ve karbon kaynakları ile kimyasal maddelerin belirli sıcaklık ve sürede bir solüsyon oluşması sağlanmaktadır. Solüsyon ısıtılarak, çözeltideki kristal su buharlaştırılarak sistemden uzaklaştırılmakta ve daha sonra bu solüsyon, ısıtma ve sürekli karıştırma işlemi sonucu jel haline getirilmektedir. Akabinde bu jel kurutma

işlemine tabi tutulmakta ve bu yöntemde kullanılacak olan polimerik malzeme elde edilmiş olmaktadır (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Jelleşen malzeme kurutulup öğütülerek toz haline getirilmekte ve piroliz işlemi için hazırlanmaktadır. Bu evreden sonra belirli sıcaklık ve sürede piroliz işlemi ile karbon matris içerisinde B_2O_3 'in ayrıştığı bir yapı oluşmaktadır. Öğütme işlemi sonrasında belirli sıcaklık (1200-1800 °C) ve sürede (10 dk.-10 sa.) kimyasal reaksiyonun oluşmadığı hareketsiz bir ortam da ısıtılarak rombohedral kristal yapıda B_4C üretimi gerçekleştirilmektedir. Karbon yapıları karışım içinde B_2O_3 tanelerinin dağılmış olarak bulunduğu matriste, yapısal anlamda homojen dağılım göstermesi sebebiyle C- B_2O_3 piroliz ürünü tepkime sıcaklığının düşmesini olumlu yönde etkilediği görülmektedir (Kakiage ve ark., 2011, 2011a).

Piroliz işlemi süresince karbonizasyon (B_2O_3/C ikili ağ yapısının oluşması) gerçekleşmesi sonrasında, karbon ile B_2O_3 arasındaki yüzey alanının arttığı görülmektedir. Bu da difüzyon mesafesini kısaltarak daha düşük aktivasyon enerjisiyle indirgeme tepkimesi gerçekleşerek daha düşük sıcaklıklarda ürün sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Piroliz işlemi karbotermik indirgeme işlemi sonunda, yapıda yer alan serbest karbon ve istenmeyen elementlerin de en aza indirilmesini sağlamaktadır (Kakiage ve ark., 2011, 2011a).

4.1.3.4. Elementel Bor'dan Bor Karbür Elde Edilmesi

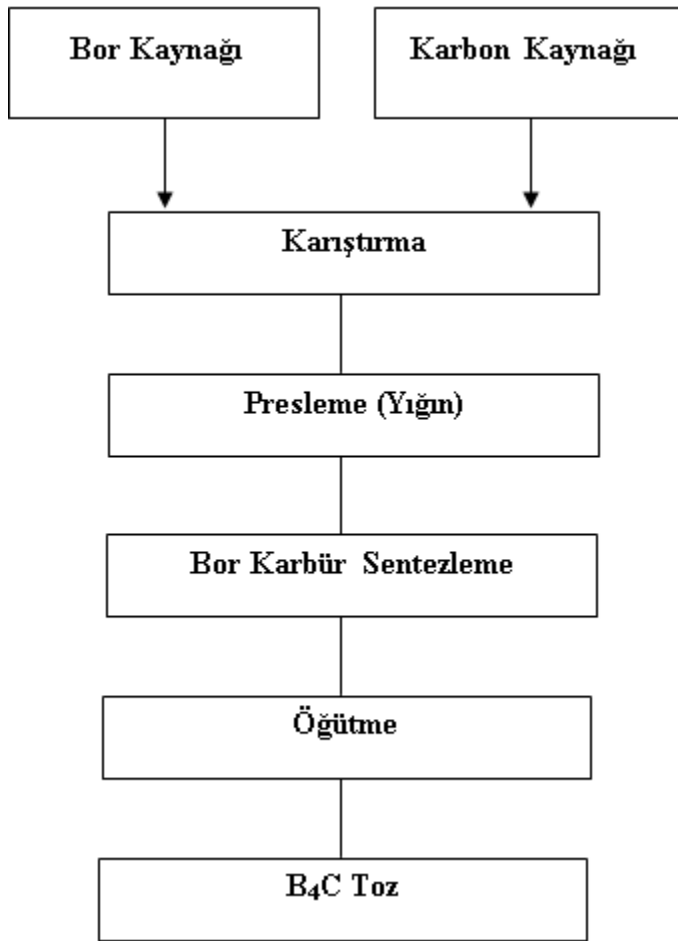
Elementel bordan bor karbür sentezlenmesi işlemi, bor ile karbon arasında katı-katı moleküllerin hareket enerjileriyle (sıcaklık ile) çok yoğun ortamdan az yoğun ortama hareket ederek gerçekleşen tepkime sonucu meydana gelmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Bu yöntem, karbotermik indirgeme işlemi ile üretimin aksine bor kaybı yaşanmadığı için özellikle ^{10}B izotopunu içeren bor karbür üretilebilmesinde kullanılmaktadır. Fakat tepkime esnasında meydana gelen serbest karbon tamamen bor karbürün yapısından ayrılmadığı için tamamen serbest karbonsuz bor karbür üretimi oldukça güç olmaktadır (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Bu yöntemde ilk olarak bor ve karbon karıştırılarak ısıtma işlemine tabi tutularak 1250-1500 °C sıcaklıkları arasında katı-katı difüzyon tepkimeleri sonucunda bor karbür sentezlenmektedir. Hareketsiz bir ortamda sentezlenen bor karbür, akabinde toz haline getirilmektedir. Elementel bordan bor karbür üretimi yapılmasındaki en önemli faktör,

gerçekleşen sentez sonrasında yoğunlaştırma işlemi olduğu bilinmektedir (Benton ve Masters, 1975; Krutskii ve ark., 2013).

Tepkimelerdeki katsayı miktarları ölçülü olan bor ve karbon elementlerinin sıcak presleme sonrasında kurumsal (teorik) yoğunluğa yakın değerler elde edilebilmektedir. Şekil 4.5.'te elementel bordan B₄C üretim aşamaları verilmektedir. Bu yöntemde elde edilen bor karbür yüksek saflıkta ve verimli olduğu bilinmektedir (Benton ve Masters, 1975; Krutskii ve ark., 2013).

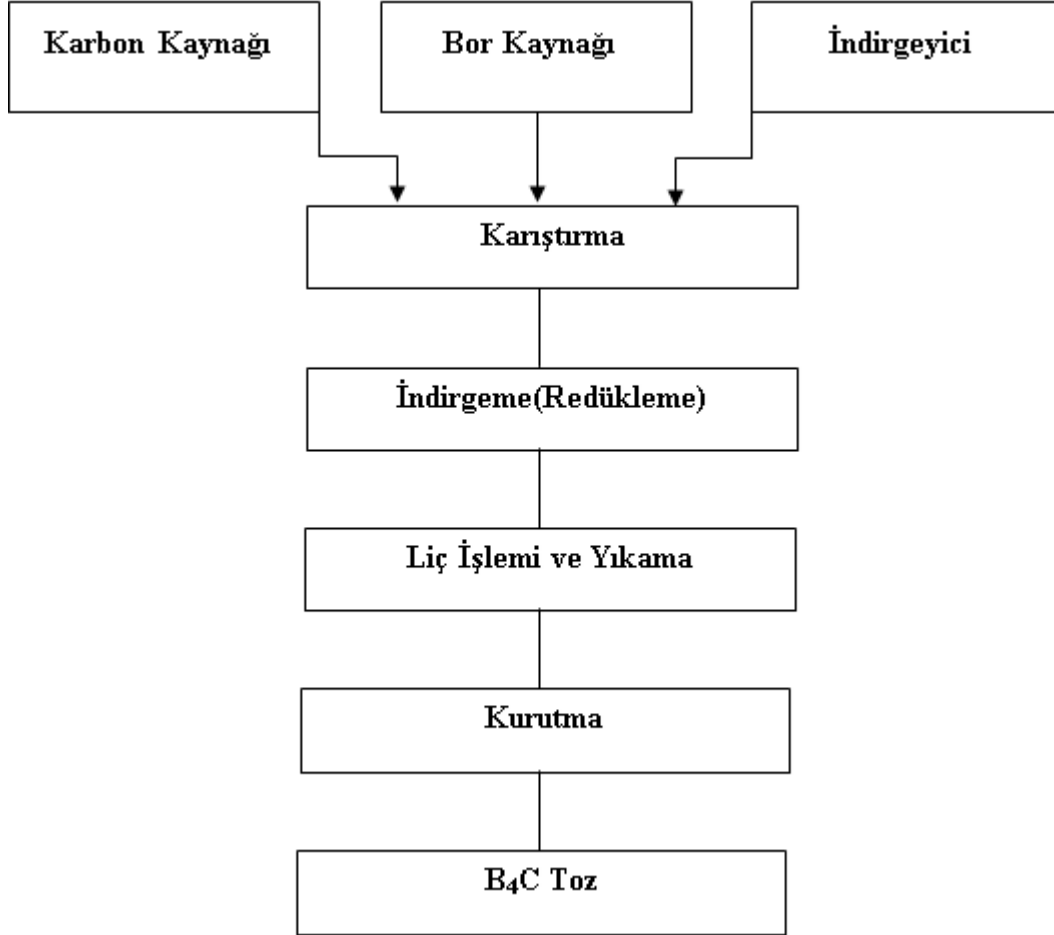


Şekil 4.5. Elementel bordan B₄C üretim aşamaları (Çiçek ve Karahmet, 2018, s. 170)

4.1.3.5. Sıvı Faz Tepkime Yöntemi İle Bor Karbür Elde Edilmesi

Bu metod kapalı bir sistemde yüksek basınç (1-10.000 atm arasında) ve belirli sıcaklıklarda (100-1000 °C) çözücü varlığında kimyasal tepkimeler yardımı ile gerçekleştirilen sentezleme yöntemidir. Bu metotta tepkimeye katılan kimyasal maddelere, aşırı doymuş çözeltiye ve tepkime kinetiğine (sıcaklık ve basınç) bağlı olarak elde edilen ürünün morfolojisi (küresel, çubuk vb.) ve geometrisi (toz vb.) belirlenebilmektedir. Sıvı

faz tepkimeleri ile B₄C sentezleme işleminde, diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta nano boyutlu, küresel veya çubuk şeklinde B₄C elde edilebilmektedir (Gersten, 2005; Demazeau, 2008).

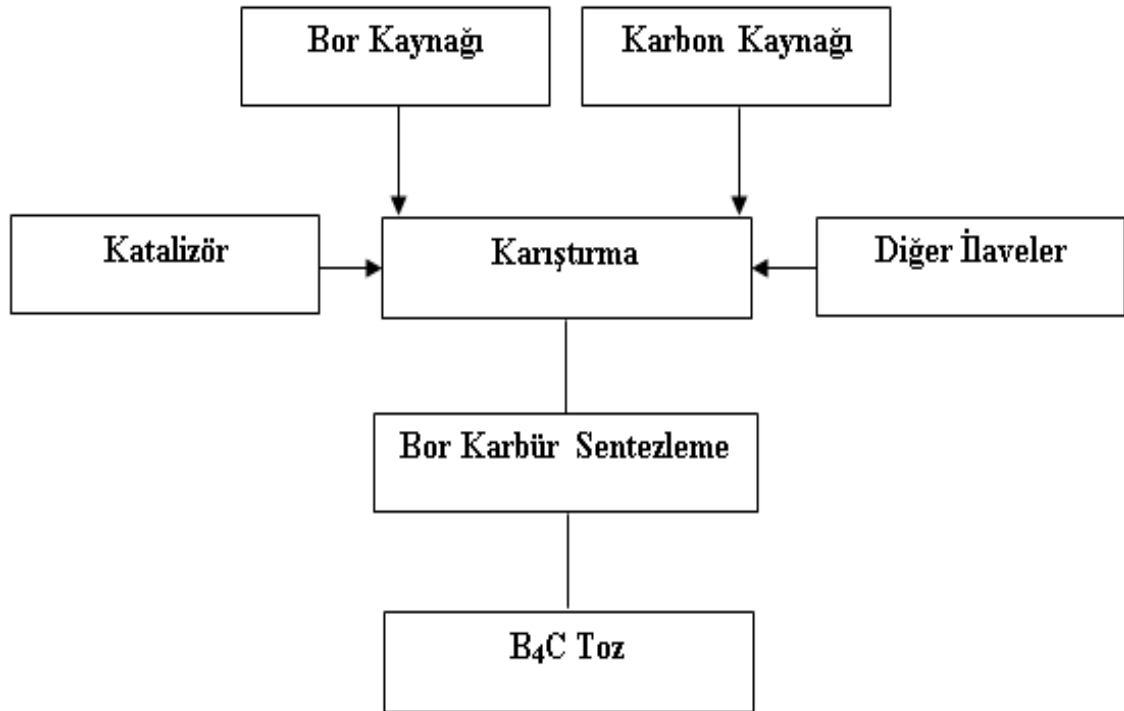


Şekil 4.6. Sıvı faz tepkime yöntemi ile B₄C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet,2018, s. 182)

İndirgeyici olarak kullanılan metaller B₄C sentezinde kimyasal maddeler ile tepkimeye girerek sıcaklığın belirli aralıklarda olmasını sağlamaktadırlar. Böylece B₄C oluşumunu hızlandırarak topaklaşmayı önleyici bir görev üstlendikleri anlaşılmaktadır.Şekil 4.6.'da sıvı faz tepkime yöntemi ile B₄C üretim aşamaları verilmektedir (Shi ve ark., 2003; Sun ve ark., 2009).

4.1.3.6. Buhar-Sıvı-Katı Büyüme Yöntemi İle Bor Karbür Elde Edilmesi

Bu yöntem nano tanelerin sentezlenmesinde uygulanmaktadır. Bu yöntemde tepkimeyi tetikleyici olarak kullanılan sıvı metal damlacıklarının ya da kümelerinin üzerine buhar halde bulunan kimyasal maddeler emdirilmektedir. Metal damlacıklarının üzerinde kimyasal maddenin aşırı doymuş hale gelmesiyle, damlacık yüzeyinde konsantrasyon oranı artmakta ve kimyasal maddelerden meydana gelen bileşik, sıvı-katı ara yüzeyinde çökmeye başlamaktadır. Bu durum buhar fazında yer alan kimyasallar bitene kadar devam etmektedir (Choi, 2012).



Şekil 4.7. Buhar-sıvı-katı yöntemi ile B₄C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 190)

Bu damlacık ile çökelti ara yüzeyinde büyüme gerçekleşmekte ve damlacık, büyüyerek gelişen nanopartikül ucunda bulunmaktadır. Bu metot ile nano tüp, nano çubuk veya nano belt sentezleme işlemi gerçekleştirilebilmektedir (Cheyssac ve ark., 2006; An ve ark., 2007).

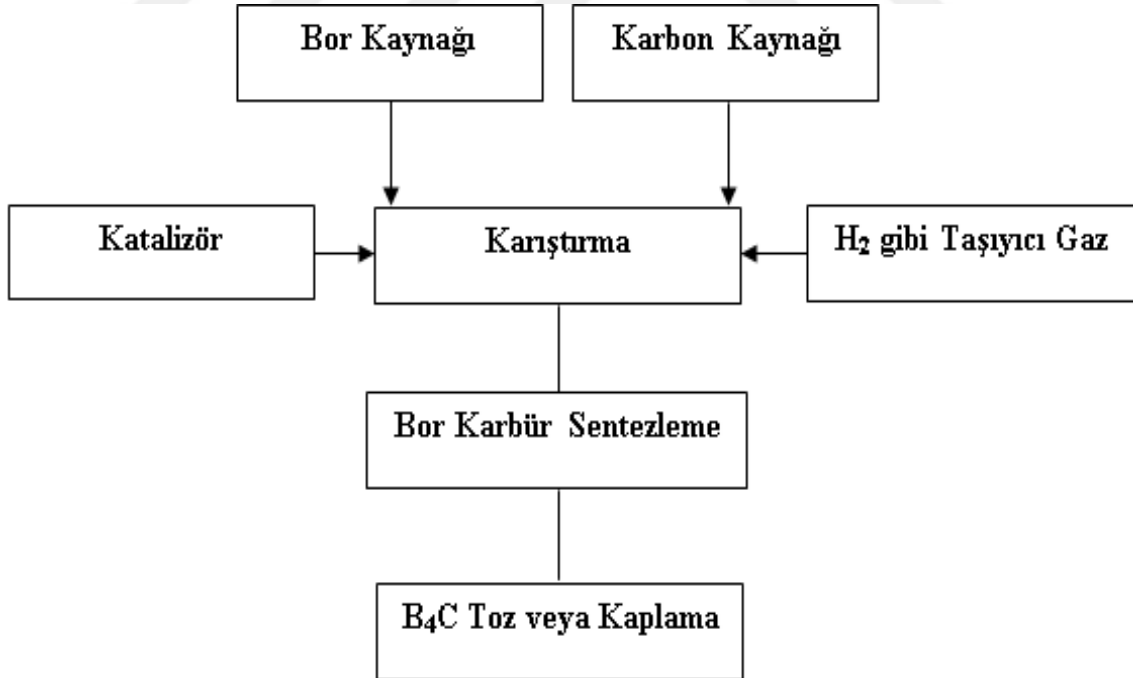
Bu yöntem ile bilinen karbotermik yöntemde kullanılan bor kaynağı ve karbon kaynağı ile birlikte karışıma haojenit tuzu (flor, klor, iyot tuzları) ve bir metalik katalizör (Co, Fe ve Ni vb.) eklenerek bor karbür sentezlenebilmektedir (Carlsson ve ark., 2002).

Şekil 4.7.'de buhar-sıvı-katı yöntemi ile B_4C üretim aşamaları görülmektedir. Karbotermik indirgeme işlemi esnasında H_3BO_3 'ün indirgenmesi ile meydana gelen gaz haldeki bor, sıvı haldeki katalizör metale doğru harekete geçmektedir. Bu işlem sırasında bor ve karbonun azalması nano tanelerin büyümesini durdurmaktadır. Katalizör metal tanelerinin boyutları kontrol altında tutularak nano ürünün çapı denetlenebilmektedir (An ve ark., 2007).

Katalizör, gaz haldeki karbon ve bor için taşıyıcı görevi üstlenerek bu gazların yoğunlaşip çökelmelerine uygun alanlar oluşturmaktadır. Bu sayede bor karbür büyüyerek oluşmaya başlamaktadır. Katalizör metali üstünde buhar halde olan karbon ve bor aşırı doymuş hale gelerek bor karbür sentezlenebilmektedir (An ve ark., 2007).

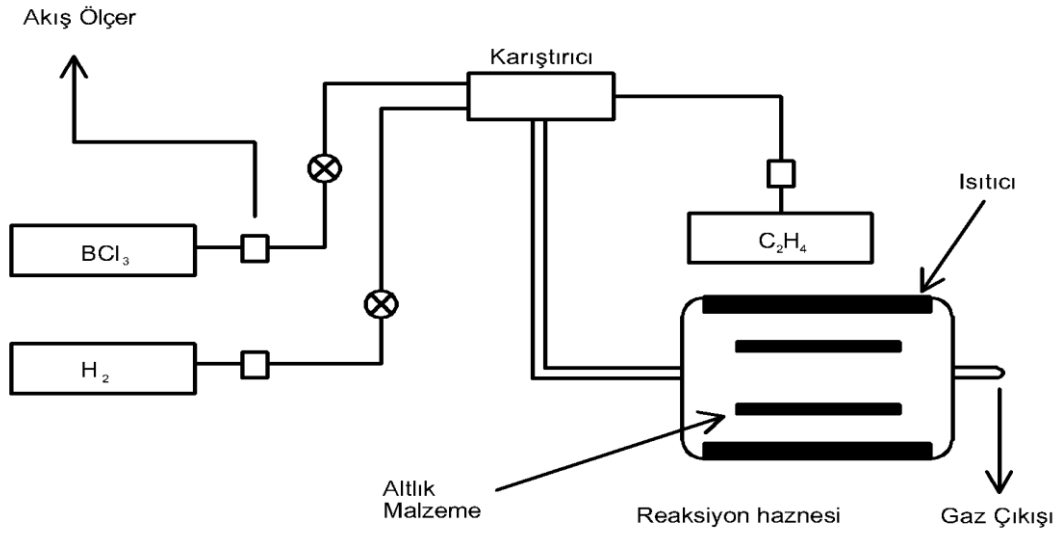
4.1.3.7. Buhar Fazı Biriktirme Tepkimesi İle Bor Karbür Elde Edilmesi

Bu yöntem, kullanılacak hammadde kaynaklarının buhar faza dönüştürülerek, belirli sıcaklık ve basınç altında bir altlık yüzeyine biriktirilerek toz, film veya kaplama olarak B_4C veya istenilen bor karbür ürünlerinin elde edilme işlemlerinin bir bütünü olarak tanımlanmaktadır (Çiçek ve Karaahmet, 2018).



Şekil 4.8. Buhar fazı biriktirme ile B_4C üretim aşamaları (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 202)

Bor kaynağı olarak BCl_3 , BBr_3 ve BI_3 gibi bor halidleri kullanılmakta ve çoğunlukla H_2 gazı ile indirgenmesi sonucu bor buhar faza dönüşebilmektedir. Şekil 4.8.'de buhar fazı biriktirme ile B_4C üretim aşamaları görülmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 202)



Şekil 4.9. Buhar fazında B_4C biriktirme sistemi (Çiçek ve Karaahmet, 2018, s. 203)

Buhar fazı biriktirme yönteminde, bor kaynağı gaz fazda bir bor halid ile karbon kaynağı olarak gaz fazda bir hidrokarbonun konvensiyonel bir fırın içerisinde, 1500-2500 °C sıcaklıkları arasında ve 0,1-200 mmHg basınç aralıklarında, kaplama olarak elde edilmesi durumunda bir altlık malzeme üzerinde ya da toz halde elde edilmesi durumunda ise biriktirme duvarının üzerinde bor karbür sentezlenmektedir. Şekil 4.9.'da buhar fazında B_4C biriktirme sistemi görülmektedir (Bourdeau, 1967; Cochran ve Stephenson, 1970).



Denklem 4.8 ve 4.9'da bor kaynağının H_2 gazı ile buhar faza dönüştüğü tepkime denklemleri görülmektedir. Buhar faz biriktirme ile B_4C üretimi için bor kaynağı olarak genellikle BCl_3 kullanılmaktadır. Diğer bor halidlere göre daha düşük kaynama derecesi, zengin bor içeriği, düşük fiyat ve kolay bulunabilir olması sebebiyle bu yöntemde tercih

edilmektedir. Karbon kaynağı olarakta CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 ve C_4H_{10} gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadır (Bourdeau, 1967; Cochran ve Stephenson, 1970).

4.1.4. Bor Karbür (B_4C)'ün Kullanım Alanları

Bor karbür yüksek sertlik ve ergime noktası, yüksek elastik modülü ve düşük yoğunluk özellikleri sayesinde, aşındırıcı kum veya toz halinde genellikle seramik ürünlerin öğütülmesi ve parlatılmasında; kireçlenmeye, paslanmaya vb. karşı, elektriksel, kimyasal ya da mekanik nedenlerle aşınmaya karşı dayanıklı malzemelerin üretiminde ve kesici malzeme olarak; fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı koruma yelekleri, helikopter, tank zırhları ve uçak imalatı vb. alanlarda kullanılmaktadır (Yünlü, 2016). Nükleer reaktörlerin kontrol çubuğu imalatında borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımlarında kullanılmaktadır. Paslanmaz borlu çeliğin nötron absorbanı olarak kullanımı bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ergimesi sayesinde, kimyasal reaksiyon ve radyasyona dayanıklı sert bir malzemedir. Yüksek nötron soğurma kapasitesi, yüksek erime sıcaklığı, düşük yoğunluğu ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal özelliğini kaybetmemesi nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak kullanılmaktadır. Bor karbürler, nükleer reaktörlerde dışarıya nötron sızdırmayan koruyucu kabuk inşasında ve atık nükleer yakıtın taşındığı paslanmaz çelik kapların yapımında, nükleer reaktörlerin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün acil kapatılması için kullanılmaktadır. Bor karbür, nükleer reaksiyonun ilk aşamasında yüksek sayıda ortaya çıkan nötronları absorbe edip, nükleer yakıtın reaktifliğini düşürmek adına nötron zehiri olarakta kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olması ve nötron soğurma yeteneği sayesinde, askeri araçların zırh yapımında ve nükleer santrallerin reaktörlerinde kullanılmaktadır (Poslu ve Çebi, 2001; Acarkan, 2002; Yünlü, 2016; Tombal ve ark., 2016).

4.2. Elementel Bor

Bor element olarak doğada bulunmamaktadır. Oksijene bağlı, borik asit veya sodyum ve kalsiyum borat gibi bileşikler şeklinde görülmektedir. 1808 yılında İngiliz kimyager Humphry Davy borik asitten elektroliz yöntemiyle, Fransız kimyagerler Gay Lussac ile Jacques Thenard bortioksitin potasyum ile indirgemesiyle birbirlerinden bağımsız olarak ilk defa elementel boru üretmişlerdir. 1909 yılında Weintraub'in bortioksit ve hidrojen kullanarak geliştirdiği üretim yöntemiyle % 99 seviyelerinde yüksek saflıkta elementel bor elde ettiği bilinmektedir (Yünlü, 2016, s.43).

4.2.1. Elementel Bor Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Elmasta (mohs 15) sonra en sert metal olduğu bilinmektedir. Elementel borun yüksek sertlik ve ergime sıcaklığı, yüksek fiziksel mukavemet ve kimyasal direnç, yarı iletken ve nükleer özellikleri (atom reaktörlerinde nötron absorpsiyonu, nükleer atıkların depolanması için kullanılması) sayesinde birçok sektörde kullanımını mevcuttur. Çizelge 4.2.'de elementel borun bazı fiziksel özellikleri görölmektedir (Yünlü, 2016). Bor izotoplarının nötron soğurma kesit alanı yüksek olup, yaklaşık % 20 oranında ¹⁰B ve % 80 oranında ¹¹B kararlı izotoplarından meydana gelmektedir (Balıcı, 2010).

Çizelge 4.2. Elementel borun bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)

Atom Ağırlığı	10,811
Erime Noktası °C	2190 ±20
Kaynama Noktası °C	3660
Yoğunluk (g/cm ³) (amorf) 20°C	2,3
Yoğunluk (g/cm ³) (β-rombohedral) 20°C	2,35
Yoğunluk (g/cm ³) (α-rombohedral) 20°C	2,46
Sertlik (Mohs)	11

Yarı metal olarak bilinen bor elementi ayrıca yarı iletkendir. Elementel bor, amorf yapısı ile α-rombohedral, tetragonal ve β-rombohedral kristal yapıları olarak sınıflandırılabilir. Sıcaklık hesaba katılmadığı takdirde β-rombohedral yapı termodinamik açıdan en istikrarlı elementel bor yapısı olduğu görölmektedir. Amorf yapıya sahip elementel bor yaklaşık 1200 °C civarında β-rombohedral haline, 1500 °C civarında α-rombohedral yapıya dönüşebilir. Tüm bor yapıları önce eritilip sonra soğutma işleminden sonra β-rombohedral kristal yapı halini almaktadır (Balıcı, 2010; Yünlü, 2016).

Elementel borun değişik varyasyonları arasında en istikrarlı hali β-rombohedral kristalin yapısında olan bordur. Örneğin, β-rombohedral borun, yaklaşık 30 GPa basınç ve 3227 °C sıcaklığa kadar istikrarlı bir yapı gösterdiği bilinmektedir (Balıcı, 2010). Borun amorf ve kristal yapı varyasyonlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında farklılıklar olduğu görölmektedir (Yünlü, 2016).

Elementel borun kimyasal tutumu, morfolojik yapısı ve tanecik boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Çizelge 4.3.'te kristalin ve amorf borun bazı kimyasallara karşı gösterdiği davranışlar verilmektedir. Borun değişik tüm varyasyonları oda

sıcaklığında kimyasal anlamda istikrarlı olmaktadır. Fakat amorf ve kristalin yapıları kıyaslandığında, amorf yapının daha kolay tepkimeye girdiği görülmektedir (Yünlü, 2016).

Çizelge 4.3. Kristalin ve amorf borun bazı kimyasallara karşı gösterdiği davranışlar (Yünlü, 2016)

Kimyasal	Kristal bor	Amorf Bor
Hidrojen		840 °C’de reaksiyona girmektedir.
Oksijen	750 °C’de halen kararlı	700 °C’de kendiliğinden yanmaya başlamaktadır.
Klor	550 °C’de reaksiyona girmektedir.	400 °C’de komple reaksiyon.
Su	100 °C’ye kadar tepkime görülmemektedir.	100 °C’de yavaş tepkime
HNO ₃ (seyreltik)	Tepkime görülmemektedir.	Yavaş tepkime
HNO ₃ (yoğunlaştırılmış)	Yavaş reaksiyon	Şiddetli reaksiyon
NaOH, erimiş	500 °C’de halen kararlı	
Na ₂ CO ₃	850 °C’de komple reaksiyon	850 °C’de komple reaksiyon

4.2.2. Elementel Bor Üretim Metotları

Çeşitli üretim yöntemleri nedeniyle, farklı saflık ve yapılarda elementel bor meydana gelmektedir. Elementel bor üretim yöntemleri 4’e ayrılmıştır.

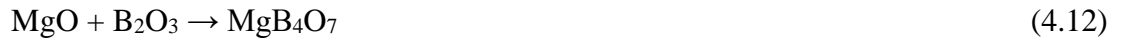
4.2.2.1. Bor Tuzlarının Metal Redüksiyon İle Üretimi

Genel olarak kullanılan üretim yöntemidir. Bu yöntemde ilk olarak, B₂O₃, H₃BO₃, HBO₂, NaBO₃.4H₂O, Na₂B₄O₇ vb. bor tuzlarının Be, Mg, Ca, Al, Fe, Zn, K, Na, Li, vs. redükleyici pozitif metaller ile yüksek sıcaklık ortamında (300-1200 °C) indirgenerek, saf olmayan elementel bor meydana getirilmektedir. Bazı indirgemeler basınç altında meydana gelmektedir. Daha sonra sıcak asit liçi yapılması ile ürün bünyesindeki metallerden arındırılmaktadır. Fakat bu üretim yöntemi ile elde edilen elementel borun saflık oranı % 95 altındadır (Balcı ve Duman, 2010; Yünlü, 2016).

Metal redüksiyon için en çok tercih edilen magnezyumdur. B₂O₃ kullanıldığı durumda gerçekleşen redüksiyon sentezi denklem 4.10’da görülmektedir (Balcı ve Duman, 2010).



Meydana gelen bor metalinin yanında, magnezyum oksit bortrioksitle tepkimeye girerek denklem 4.11.'de görüldüğü üzere magnezyum metaboratı, denklem 4.12'de ise magnezyum boratı meydana getirmektedir (Yünlü, 2010).



Hammadde 1 mm boyutuna getirilmek için ezilmekte ve hidroklorik asit ile banyo ettirilmektedir. Bunun sonucunda % 86-88 saflıkta amorf bor elde edilmektedir. Daha saf madde üretebilmek için, ürün çeşitli işlemlerden geçirilmektedir. Örneğin, biraz daha bor trioksit ve potasyum tetraflorborat ile tepkimeye sokularak, asitle yıkandıktan sonra kurutulup % 95-98'e kadar saflığa sahip ürün elde edilebilmektedir. Ayrıca $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin hidrokarbon, alkali metal, toprak alkali metal ya da metal hidrür gruplarından seçilen metal veya bileşikler ile indirgenmesiyle elementel bor ve sodyum üretimi gerçekleştirilmektedir. Bor bileşiğin bir redükleyici ile 300-1200 °C sıcaklıkları aralığında indirgenmesi ile ancak % 98 saflıkta elementel bor üretilmesi mümkün olmaktadır (Balcı ve Duman, 2010; Yünlü, 2016).

Bu yönteme aynı zaman da magnezyotermik redüksiyon yöntemi de denmektedir. 1959 yılında yapılan bir çalışmada, metal redüktant olarak Mg kullanılarak elementel bor üretimi gerçekleştirilmek istenmiştir (Kroll ve ark., 1959).

Kroll ve ark. 1959 yılında yapmış oldukları çalışmada, B_2O_3 'in Mg tozu ile ısıtılarak indirgenmesi sağlanmaktadır. Elde edilen ürünün sıcak asit liçi ile bünyesinde istenmeyen metallere arındırılmaktadır. Mg'un çözünebilmesi için tepkime sıcaklığının 300-1000 °C arasında olması sağlanmakta ve reaksiyona girebilecek kimyasal madde (KF , HF , BF_3 , KHF_2 ve KBF_4) ile ısıtılmaktadır. Sıcak asit liçi ile Mg'un ortamdan uzaklaştırılması sayesinde % 91 saflıkta elementel bor elde edilmektedir (Kroll ve ark., 1959).

1961 yılında patenti alınan başka bir çalışmada, alkali metallere, toprak alkali metallere, Ti, Zr, Hf ve Al metallere ile B_2O_3 'in redüksiyon tepkimesi ile yüksek saflıkta bor üretimi hedeflenmiştir. B_2O_3 , bu metallere kullanılmasıyla indirgenip HCl asit ile bozundurulmaktadır (Schumacher ve Baier, 1961).

Meydana gelen ürün içerisinde 650-900 °C sıcaklık aralığında, kapalı kuru bir ortamdan klor gazı geçirilerek ürün bünyesindeki istenmeyen metaller metal klorür olarak uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra soğutulan ürün, % 1-10'luk HCl ile sıcak asit liçi uygulamasına maruz tutulmakta ve yüksek saflıkta bor elde edilebilmektedir (Schumacher ve Baier, 1961).

4.2.2.2. Mekanokimyasal Sentezleme İle Üretim

Yüksek sıcaklık faktörlerine gerek duymayan bu sentez yöntemi, genellikle birçok bor mineralinin üretiminde tercih edilmektedir. Diğer adı 'Yüksek enerjili bilyalı öğütme' olan bu yöntem katı hal toz işleme tekniğidir. Bu üretim sentezinde hammadde, bilyalı değirmen veya bünyesinde bilya bulunan bir öğütücü ile mekanik etki sonucunda istenilen tane boyutlarına getirilmektedir (Gökdağ ve ark., 2016).

Öğütme esnasında kimyasal veya indirgeme reaksiyonları uygulanarak başlangıçtaki bileşenlerine göre kristal boyutu azaltılan katı haldeki toz ürün elde edilmektedir. Öğütmenin ardından bor minerali ile birlikte meydana gelen istenmeyen yan ürünlerden kurtarabilmek için liç işlemi gerçekleştirilmekte ve ürün daha saf hale getirilmektedir. Şekil 4.10.'da mekanokimyasal metot ile elementel bor üretim aşamaları görülmektedir (Gökdağ ve ark., 2016).

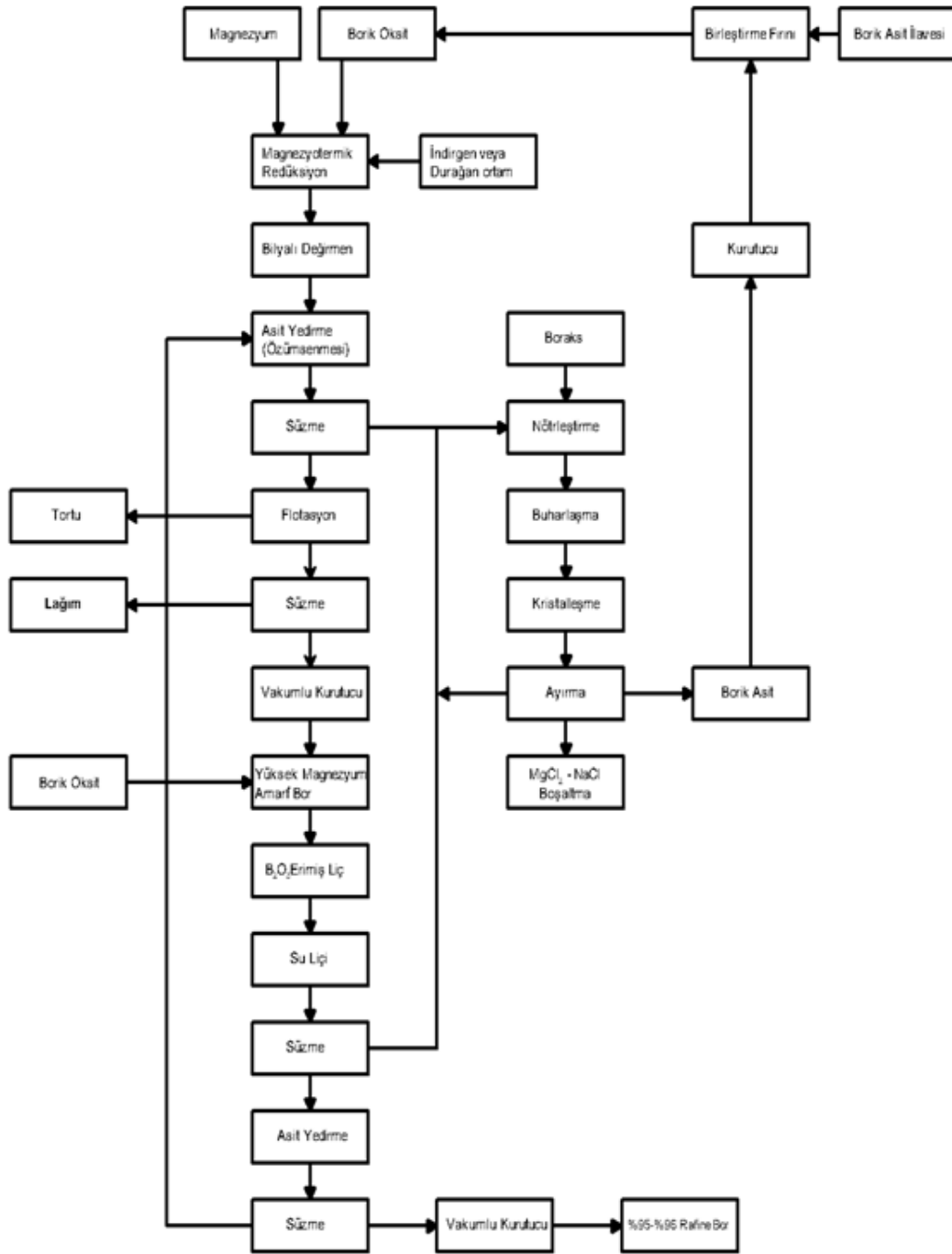
Mekanokimyasal sentezleme üretim yöntemi ile geçmişte yapılan çalışmalara bakılacak olunursa, Mazza, H. ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada yüksek saflıkta amorf bor ürünü elde edebilmek için B₂O₃ ve Mg tozlarını bilyalı öğütücü ortamında indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır (Mazza ve ark., 1958).

Ardından, HCl asitle yedirme yapılarak, suda çözünebilen Mg meydana getirilmektedir. Süzme işlemi sonrası, flotasyon işlemine tabi tutulan çözelti, köpüğe alınabilen istenmeyen yabancı maddelerden arındırılmaktadır. Meydana gelen ürün ile ergimiş borik oksite, 800 °C'de 1-2 saat liç işlemi uygulanarak, Mg içeriği zengin amorf bor elde edilmektedir. Geriye kalan borik oksidin giderilmesi amacıyla suda liç işlemi yapılarak, HCl asit ile yedirme işlemi yapılmaktadır. Bu aşamaların sonunda % 95 saflığa sahip elementel bor üretimi gerçekleştirilmektedir (Mazza ve ark., 1958).

Diğer bir çalışmada Boily ve ark. (2003), B₂O₃, H₃BO₃ ve Na₂B₄O₇ bileşiklerinin Mg, Al ve Ca tozları ile yüksek enerjili bilyalı değirmen yardımı ile mekanokimyasal yöntem ile indirgeme işlemi gerçekleştirmiştir. Meydana gelen üründen sıcak asit liçi ile MgO uzaklaştırılmaktadır (indirgeme elemanı olarak Mg tozu tercih edildiğinde HCl ile,

Al tozu tercih edildiğinde KOH veya NaOH ile, Ca tozu seçildiğinde H₂SO₄ veya HCl ile) (Boily ve ark., 2003).

Mekanik alaşım, Spex değirmende 300-1500 devir/dakika hızla gerçekleştirilmekte ve bu aşamada bilya-toz ağırlık oranı olarak 1:1 ve 20:1 arası oranlar kullanıldığı bilinmektedir. % 90-95 saflıkta elementel bor üretilmektedir (Boily ve ark., 2003).



Şekil 4.10. Mekanokimyasal metot ile elementel bor üretim aşamaları (Mazza ve ark., 1958)

Ricceri ve Matteazzi ise yaptıkları çalışmada, yüksek enerjili bilyalı değirmen yardımıyla B₂O₃'ün Mg ile öğütme işlemi sonucu indirgenmesi sağlanarak elementel bor üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bilya-toz ağırlık oranı olarak 8:1 ve 48:1 arası değişen oranlar kullanılarak, her oran için ayrı ayrı gerekli tepkime süreleri belirlenmiştir. Bu öğütme işlemlerinin tamamında stokiyometrik orandan ağırlıkça % 10 fazla Mg kullanılmıştır. Öğütme işlemleri akabinde HCl liçi uygulanarak istenmeyen ürünlerden arındırılan saf elementel bor elde edilmektedir (Ricceri ve Matteazzi, 2003).

Öğütme sonrası elde edilen bor mineral tozunun yapısını etkileyen değişkenler; değirmen tipi, öğütme kullanılan ekipmanlar, öğütme hızı, öğütme süresi, bilya/toz ağırlık oranı, ortam atmosferi ve proses kontrol elementidir. Liç işlemini etkileyen değişkenler ise şunlardır; liç süresi, asit çeşidi, liç konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve katı-sıvı oranıdır (Balci, 2010).

4.2.2.3. Ergimiş Bor Tuzlarının Elektroliz İle İndirgemesi

Elementel bor üretiminde kullanılan bir diğer yöntem olan ergimiş tuz elektrolizi kısaca, önce bor tuzları eriyik hale getirilerek tuz banyosu oluşturulmaktadır. Elde edilen bu eriyik banyoda, kullanılan metal ya da karbon elektrotlar ile uygulanan elektroliz işleminde, elektrotlar üzerinde elementel bor toplanmasıyla üretim gerçekleştirilmektedir. 1950 yılında Cooper elektrolitik yöntem ile bor üretmek için oksit içermeyen KCl ve KFB₄ tuzlarını kullanarak, 650-1000 °C sıcaklıkları arasında eriyik hale getirdiği karışıma uyguladığı elektroliz yöntemiyle, saflığı % 99,5 olan bor elde edilmektedir. Denklem 4.13'te sentez tepkimesi görülmektedir (Yünlü, 2016).



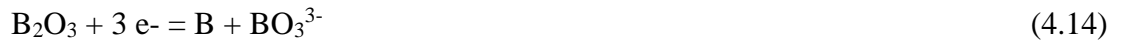
1951 yılında yapılan çalışmada KCl ve KFB₄ tuzlarının eriyik hale getirilerek yüksek ısıya dayanıklı grafit kap içinde eriyik tuz banyosuna B₂O₃ tozu eklenerek elektroliz gerçekleştirilmiştir. Molibden katot çubukta yüksek saflıkta elementel bor elde edilmiştir. 1959 yılında, aynı tuzları çok yüksek ısıya dayanıklı grafit kap içerisinde 800 °C'de eritilerek, saf demir katot üstünde bor mineralinin birikmesiyle elektroliz yapılmıştır. Tuz banyosunun içine farklı deneylerde, BCl₃ ve BF₃ gazlarını nüfuz ettirilerek, bor mineralinin elektrolizine ara verilmeden tekrar elde edilmesini sağlamışlardır. Katot üzerinde % 99 saflıkta elementel bor toplanmıştır. 1961 senesinde yapılan çalışmada ise, KBF₄ ve B₂O₃ tuzlarının yüksek ısıya dayanıklı grafit kap içerisinde eritilmesi ile elektroliz

işlemi uygulanmıştır. Tuz yoğunluğunun sabitlenmesi için, eriyik banyoya belli sıklıkta azalan madde ilavesi gerçekleştirilmiştir. Demir katot üstünde % 98 oranında saf elementel bor üretilmiştir (Cooper ve ark., 1951a, 1951b, 1959, 1961).

Nies ve arkadaşları (1954) yaptıkları çalışmada, B₂O₃, KCl ve KF tuzlarını, belirli miktarlarda yüksek ısıya dayanıklı grafit kap içerisinde eriterek, muayyen elektroliz zamanında, elektrolit pH'nın yükseldiği belirlenmiş ve eriyiğin daha çok alkalın olmasını engellemek için HF ve HCl asit gazları banyoya nüfuz ettirilmiştir. Elektroliz işlemi sonrasında katotta % 90-97,5 saflıkta elementel bor elde edilmiştir (Nies ve ark., 1958).

Stern ve Mckenna (1959) bor karbür bulunan yüksek ısıya dayanıklı grafit kap (anot olarak) içerisinde, alkali metal klorür (KCl, NaCl), alkali metal borflorür (KBF₄, NaBF₄, LiBF₄) ve borflorürleri 375-1000 °C arasında ısıtılarak eriyik banyo meydana getirmişlerdir. Elektrolizin ardından katot üstünde kristal parçacıklar şeklinde elementel bor birikmiştir. Elektroliz işlemi sonunda demir katot üstündeki elementel bor su ve HCl ile temizlenip, kurutulularak % 96,3 oranında saf elementel bor elde edilmiştir (Stern ve Mckenna, 1959).

Yıldıran ve Güler (2006) yapmış oldukları çalışmada, biçimsiz ve kristalin yapıda elementel bor üretimine erişmek istemişlerdir. Dirençli malzemelerin (bakır) içerisinde elektron akımı geçirilerek meydana gelen ısı sayesinde 1000 °C'ye ısıtılan yüksek ısıya dayanıklı grafit kap içindeki boraks (Na₂B₄O₇) eriyik hale getirilerek, demir katot sayesinde elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir (Yıldıran ve Güler, 2006).

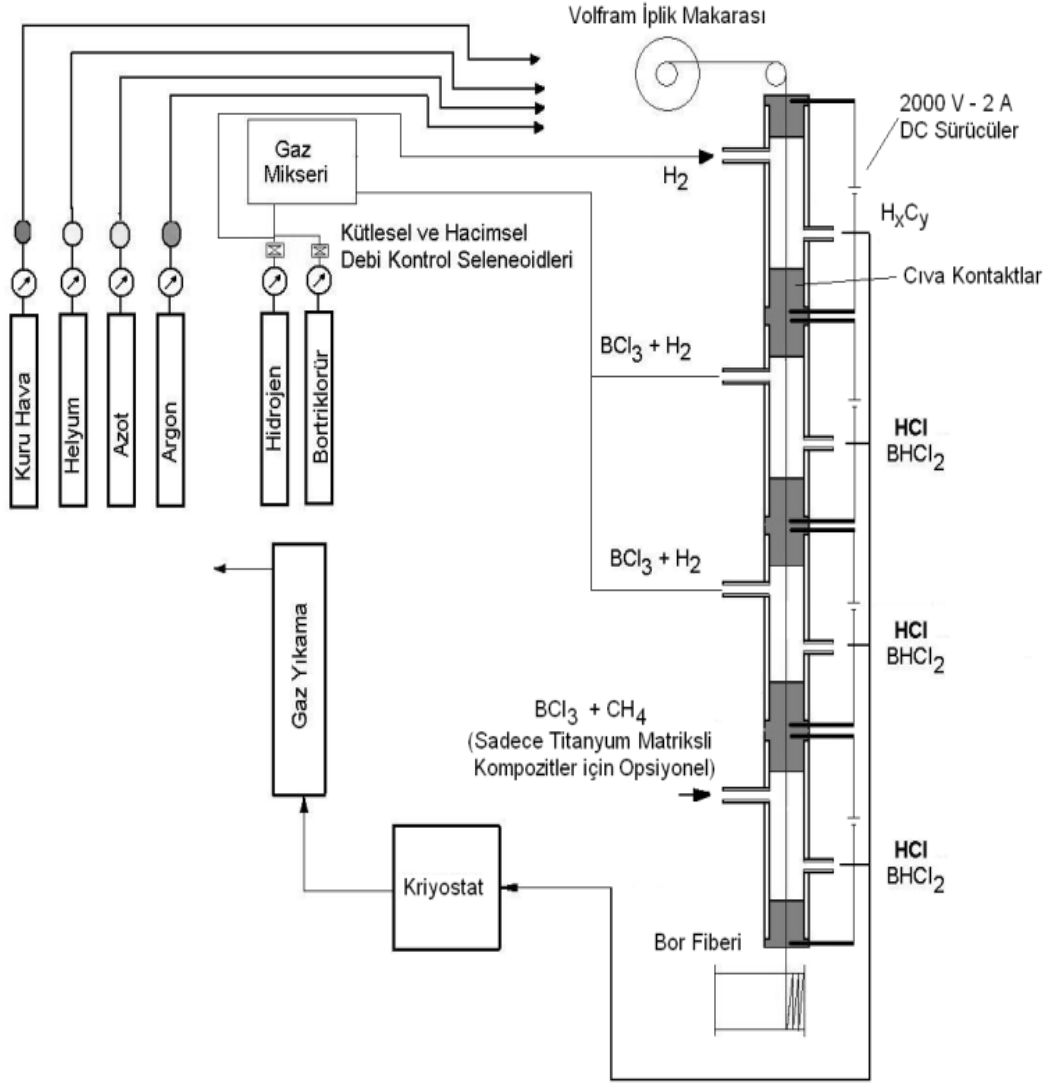


Denklem 4.14'teki katot reaksiyonunda görüldüğü üzere, demir katot üstünde birikmiş elementel bor su ile banyo yaptırılarak % 99 saflıkta amorf yapıda elementel bor elde edilmiştir (Yıldıran ve Güler, 2006).

4.2.2.4. Gaz Fazdan İndirgeme İle Üretim

Saf elementel bor elde edilmesinde en etkili yöntem, gaz fazındaki bileşik bor minerallerinin yüksek sıcaklıkta indirgenmesi ile üretimi olduğu görülmektedir. Bu yöntemde, elektrik yardımıyla ısıtılan altlık yüzeyine, bor ihtiva eden gaz haldeki bileşikler, indirgeyici bir gaz ile karıştırılıp gönderilmektedir. Karışımın sıcak yüzeyde gerçekleşen reaksiyonunun ardından bu yüzey üzerinde elementel bor birirmektedir. Bu yöntemin çalışma ilkesi, gaz karışımın ısıtılan yüzeyde ısıl işlem ile ayrışması sonucu,

tepkimenin sıcaklığına bağlı olarak biçimsiz yapıda ya da kristal yapıda saf elementel bor elde edilmesine dayanmaktadır. Çoğunlukla bor fiber üretiminde kullanılmaktadır (Yünlü, 2016; Balcı, 2010).



Şekil 4.11. Bor ve bor karbür fiberi üretiminde CVD kolonunun şematik yapısı (Balcı, 2010)

Weintraub (1913) yapmış olduğu çalışmada, BCl_3 'ün H_2 gazı bulunan tüp reaktör içine ulaştırılıp, bu gazlar kontrollü şekilde karıştırılarak silika tüpler aracılığıyla elektrik ark fırınına iletilmektedir. İndirgenmiş katı bor parçacıkları, üfleme sistemi ile sıcak bölgenin dışına uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir. Denklem 4.15'te BCl_3 ve H_2 gaz karışımı ile temin edilen elementel bor reaksiyon formülü görülmektedir (Weintraub, 1913).



Fetterley (1951) yapmış olduğu çalışmada, BCl_3 ve H_2 gazlarının belirli miktarlarda karıştırıp volfram tel üstüne yollayarak, tel yüzeyinde elementel bor birikmesi ile üretim gerçekleştirmiştir. Bir diğer çalışmada Stern (1958) 1050-1150 °C sıcaklıklar aralığında ısıtılmış titanyum filaman üzerine BCl_3 ve H_2 gazlarının olduğu karışımı ulaştırarak, filaman yüzeyinde kristal bor toplanmasını sağlamıştır. Bean ve Medcalf (1962) yapmış oldukları çalışmada, tantal filaman üzerinde metalik bor biriktirmeyi başarmışlardır. 1000 °C'ye kadar ısıtılan tantal filaman üzerine $\text{BBr}_3\text{-H}_2$ gaz karışımı yollanarak, yüzeyde α -rombohedral yapıda bor elde edilmiş ve tantal filamanın yüzeyindeki boru ayırma işlemi mekanik yol ile sağlanmıştır (Fetterley, 1951; Stern, 1958; Bean ve Medcalf, 1962).

Robb (1963)'un çalışmasında, BCl_3 ve B_2H_6 gazları yüksek basınç fırınında karıştırılıp tepkime tüpüne yollanarak, tüp içine yerleştirilen tantal tel 950-1000 °C'ye kadar ısıtılarak üzerinde bor biriktirilmesi hedeflenmiştir. Tepkime tüpü borosilikat camdan olup, gazların bu yüzeyde tutunmasını önlemek için, tüp çevresi su ile soğutulmaktadır. Sıcak tel üzerinde çöken bor, BCl_3 'ün H_2 gazı ile redüksiyonu ve B_2H_6 'nın parçalanması ile iki yoldan üretilmektedir. Tantal tel yüzeyinde metalik bor birikmekte, meydana gelen gazlar tepkime kulesinden alınarak uzaklaştırılmaktadır (Robb, 1963).

Kuehl (1970)'nin yapmış olduğu gaz fazda üretim çalışmasında, BCl_3 ve H_2 gazlarının kontrollü karıştırılması sağlanmaktadır. BCl_3 gazı ve sıvı BCl_3 bulunan BCl_3 gazlaştırma tankından, H_2 gazı geçirilerek, $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ gaz karışımı bor üretme reaktörüne ulaştırılmaktadır. H_2 gazının BCl_3 gazına hacimce oranı 1:6 olacak şekilde tutulmaktadır. Gazlaştırma tankının sıcaklığı uygun değerde tutularak bu oran korunmaktadır. BCl_3 gaz basıncı, gönderilen H_2 gazının hacmi ayarlanarak kontrol altına alınmaktadır. Ortamın tepkime sıcaklığı 700-1400 °C elektriksel olarak ısıtılıp, metalik altlık üzerinde elementel bor birikmesi gerçekleştirilmektedir (Kuehl, 1970).

Allen ve İbrahim (1991)'in çalışmalarında, akışkan yataklı sistemde kimyasal buhar biriktirme metodu ile yüksek saflıkta metalik bor elde edilmesi hedeflenmiştir. 500-600 °C tepkime sıcaklığında, bor kaynağı olarak, B_2H_6 (diboron) ya da $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (dekaboron) gazlarından birinin seçilip H_2 gazı ile karışımı sağlanarak, tepkime fırınının alt bölümünden verilmiş; yukarıdaki bölümden ise 150-200 μ tane boyutunda bor parçacıkları yollanmıştır. Gönderilen bor parçacıkları bir nevi buhar tutunma yüzeyi olurken, gazın

üstlerinde çökmesi sağlanmış ve % 99,9995 saflıkta metalik bor üretimi gerçekleştiği belirtilmektedir (Allen ve Ibrahim, 1991).

4.2.3. Elementel Borun Kullanım Alanları

Elementel bordan elde edilen, endüstride üretilen bor karbür, metal borür, bor nitrür, bor triklorür gibi çeşitli ara ürünlerin geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Bu ürünler, kullanıldıkları sektörlerde nihai ürün durumunda olup, her biri ayrı ayrı ileri teknolojik ürün olmaktadır. Katkı maddesi olarak eklendikleri üretimlerde ürünlerin dayanıklılığını artırarak uzun ömürlü olmalarını sağlamaktadır (Balcı, 2010; Yünlü, 2016).

Ferrobör üretiminde demir ile yapılan alaşımda yüksek sertlikte çelik elde edilmesinde, nükleer santrallerde kontrol çubuklarının üretimine ilave edilebilmekte ve burada reaktörlerde kullanılarak nötron soğurma özelliği sayesinde nötron taşıma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Elementel bor endüstride çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Sanayide yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerde katkı maddesi olarak kullanılması diğer ürünlere göre öne çıkmaktadır. Sert bir malzeme olması sebebiyle aşındırıcı olarak kullanılabilir. Metalurjide nikel alaşımlarının üretiminde, bakırın bünyesindeki oksijenin uzaklaştırılması işlemlerinde uygulanmaktadır (Wood, 1994).

Elementel bor elektronik ve elektrik akımını tam iletmeyen malzemelerin üretiminde, katı roket yakıtlarında katkı maddesi olarak kullanabilmektedir. Elementel bor gübre üretiminde yer alarak tarım ürünlerinde verimliliği arttırmaktadır (Uluişik ve ark., 2018).

Son yıllarda sağlık sektöründe kanserli hücrelerin tedavisinde elementel bor kullanılmaya başlanmıştır. ‘Bor Nötron Yakalama Tedavisi’ (BNCT) diye adlandırılan bu tedavi yönteminde, tehlikeli radyoaktif özelliği olmayan, sağlıklı hücrelere etki etmeden sadece kanserli hücreleri hedef alan ^{10}B izotopu taşıyan bir bor bileşiği ile kanserli hücrelerin yok edilmesini sağlamaktadır (Fantidis ve Nicolaou, 2018).

4.3. Ferrobor

Ferrobor, % 10 ile % 20 aralığında bor içeren çeşitli alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. Çelik ve demir alaşımları için sertlik arttırıcı özelliğinden dolayı düşük maliyetlere sahip bor özel ürünüdür (ETİ, 2003b).

Bor, yüksek iletkenlikte bakır üretiminde, metallerde oksijen uzaklaştırmada ayrıca çelikte sertlik derecesini yükseltmek için sınırlı miktarda kullanılmaktadır. Elektrik endüstrisinde ferroborun gözle görülür fayda sağlayan manyetik özellikleri sayesinde, kalıcı manyetik malzeme üretiminde ferrobor talebi artmıştır. Çünkü elektrik nakil hatlarında kullanılan silikon çelikten daha düşük enerji kayıpları (enerji kayıplarının % 75 oranında azaldığı) görülmektedir. Bu da manyetik alanda ferrobor kullanımını arttırmaktadır (De Cristofaro, 1986; Froes ve Carbonara, 1988).

Çeliğin bünyesine katılan küçük miktarlardaki bor, karbon ve alaşımlı çeliklerin sertliğini arttırdığı gibi, çelik üretimi için eklenen elementlerden molibden, karbon, krom ve magnezyum gibi metallerin sertleşme özelliklerini de arttırmaktadır. Borun, oksijen ve azota karşı yüksek ilgisinden dolayı çeliklerde ferrobor ilavesinden önce çeliğin bünyesindeki oksijen ve azot uzaklaştırılmalıdır. Çeliklerde bor ilavesi sertleşme yeteneğini artırmakta olup, paslanmaz çelik üretiminde kullanılması ile kaynak tutma yeteneğini, sürtünme direncini, korozyon direncini, sıcaklıkta yırtılmaları önlemektedir. Ferrobor, nükleer reaktörler de yer alan ayar çubukları üretiminde kullanılmaktadır (ETİ, 2003b; Çalık, 2004).

4.3.1. Ferrobor Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ferrobor, Fe ve B metalleri arasında oluşan bir alaşımdır. Fe_2B ve FeB molekül formüllerine sahip olan ferrobor bileşiklerinden meydana gelmektedir. Alaşımın konsantrasyonuna göre yoğunluğu farklılık göstermektedir (Yücel, 1992; Çalık, 2004).

Alaşımlarda ağırlıkça % 16,4 B, % 0,2 Al içermesi durumunda ferrobor yoğunluğu $6,45 \text{ g/cm}^3$; ferrobor % 20,2 B, % 2,7 Al ihtiva ettiğinde ise yoğunluk $6,02 \text{ g/cm}^3$ olmaktadır. Fe_2B , $\frac{1}{2}HCl$ ile çözüldüğü zaman hidrojen açığa çıkar ve boran oluşmaktadır (Yücel, 1992; Çalık, 2004).

FeB , kaynama ve oda sıcaklığında HCl ve H_2SO_4 ile oluşturulan bir çözelti de çözünmemekte ancak HNO_3 ile oluşturulan bir çözeltide tamamen çözünmektedir. FeB ve Fe_2B $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar azota karşı dirençlidir. Karışımın sıcaklığı $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstüne çıktığında azot ile yavaş yavaş etkileşime girerek bor nitür oluşmasına yol açmaktadır. Ağırlıkça % 0,04-42 B içeren ferrobor alaşımlarının atmosfer şartlarında ve yüksek

sıcaklıkta (800-1000 °C) oksitlenmeye karşı dayanıklı olduğu görülmektedir. Bor konsantrasyonunun % 0,32'den fazla olduğu alaşımlarda koruyucu etkiye sahip $Fe(BO_2)_2$ oluşmaktadır. Çizelge 4.4.'te ferrobor alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri verilmektedir (Yücel, 1992; Çalık, 2004).

Çizelge 4.4. Ferrobor alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)

	Fe ₂ B	FeB	Birim
Yoğunluk	7,3	6,3	g/cm ³
Kristal Yapısı	Tetragonal	Ortorombik	
Isı İletim Katsayısı	0,2-0,3	0,1-0,2	W/(cm°K)
Elektrik Öz Direnci	10	20	μΩ.cm

4.3.2. Ferrobor Üretim Metotları

Ferrobor, alüminotermik, silikotermik ve karbotermik (endotermik) olmak üzere 3 metot ile üretilmektedir. Genellikle karbotermik reaksiyon ve alüminotermik reaksiyon ile üretimi gerçekleştirilmektedir. Karbotermik reaksiyon yöntemi ile elektrik ark fırınlarında ferrobor üretimi yapılmaktadır. Ark fırınlarına beslenen hammaddeler; borik asit, kömür ve demir tozudur. Alüminotermik reaksiyon yöntemi ile ferrobor üretimi ise potalarda yapılmaktadır. Alüminotermik yönteminde potaya borik asit, demir cevheri, alüminyum tozu veya bazen magnezyum tozu yüklenmektedir (ETİ,2003b; Yünlü, 2016).

4.3.2.1. Alüminotermik Metot İle Üretim

Çelik üretiminde, çeliğin mekanik karakterini geliştirebilmek için bünyesine katılan ferrobor genellikle alüminotermik metot ile üretilmektedir. Henri Moissan, 1883 yılında karbon astarlı tek fazlı bir elektrik ark fırınında ferrobor üretimi gerçekleştirmiş ve bu fırına beslenen hammaddeler demir, borik asit ve kömürden oluşmaktaydı. 1898 yılında Goldschmidt'in termik reaksiyonu bulmasıyla borik asitin alüminotermik metod ile ferrobora indirgenebileceği keşfedilmiştir. 1919 yılında yapılan çalışmada, susuz borik asit, alüminyum tozu, demir ve cam suyu karışımının, alüminotermik pota üzerinde $KClO_3$ ısıtılarak, reaksiyona girmesi ile ferrobor elde edilmiştir. Bir başka çalışmada ise kolemanit ve ferro silis, cam suyu ile briketlenmesi ve daha sonra karbon astarlı elektrik fırınında borun indirgemesi tavsiye edilmektedir. Bu reaksiyonda bor, karbon tarafından indirgenmekte, silisyum banyoya geçerek karbonun çözülmesini engellemektedir (Yücel, 1992; ETİ, 2003b; Yünlü, 2016).

Bor oksit ve demir oksitin alüminotermik metotla indirgenmesi yüksek miktarda enerji açığa çıkarmaktadır. Tepkimenin kendiğinden sürdürülebilmesi için çok küçük miktarda enerji gerekmektedir. Tepkime hammaddeleri iyice karıştırıldıktan sonra yüksek ısıya ve basınca dayanıklı astara sahip bir potaya beslenmekte, ardından ateşleme yapılmaktadır (Karışımın ya hepsi potaya yüklenir tepeden ateşleme yapılır ya da az bir miktarı potaya beslenerek ateşleme işlemi yapılmakta ve geri kalanı tepkime gerçekleşirken birkaç dakika içinde ilave edilmektedir). Tepkime sonucunda meydana gelen sıvı ferrobör ve cürufun yoğunluk farkı sayesinde kolayca ayrılmaktadırlar (ETİ, 2003b).

Alüminotermik tepkime sırasında açığa çıkan ısı, oksitlerin indirgenmesine ve metal ile cürufun birbirinden ayrılması için yeterli olmasından dolayı tepkimeye ekseriyetle ısı verilmemektedir. Bu metot ile bor konsantrasyonu % 16-20 ve alüminyum konsantrasyonu % 1,5-6 oranları arasında olan ferrobör elde edilmektedir. Ark fırınında da gerçekleştirilebilen metotta, elektrik enerjisi kullanılarak tepkime süresi uzatılmakta, böylece hem indirgeme işlemi tamamlanmakta hem de iyi bir metal cüruf ayrımı yapılmaktadır. Şekil 4.12’de elektrikli ark fırını görülmektedir (Yücel, 1992).



Şekil 4.12. Elektrikli ark fırını

Uzun tutulan tepkime süresi sonucu, metal bünyesinde alüminyum, cüruf bünyesinde ise bor azalarak ferroborda bor içeriği % 20'ye kadar artabilmektedir. Alüminyum konsantrasyonu % 2-4, metalin bor içeriği yaklaşık % 50-70 olduğu görülmektedir. Bu yöntemde alüminotermik potası yerine elektrik fırın arkının kullanılması, alüminyum miktarında yaklaşık % 40 tasarruf sağladığı ortaya çıkmaktadır (Yücel, 1992).

4.3.2.2. Silikotermik Metot İle Üretim

Ferroborda elde edilirken, indirgeme elemanı olarak silisyum veya silisyum ihtiva eden hammadde kullanılarak yapılan bir üretim metotudur. Sussman ve arkadaşları tarafından yapılan indirgeme işlemi sonucunda bor içeren Fe-Si-B alaşımı elde edilmiştir (Sussman ve Evans, 1986).



Tepkimenin denklem 4.16'da görüldüğü gibi olduğu çalışmada, bor derişimi yaklaşık % 4, silisyum max. derişimi % 9 olarak ortaya çıktığı belirtilmektedir. İndirgeme reaksiyonunu kuvvetlendirmek için ortama alüminyum tozu ilave edilerek alaşım içerisinde % 3 bor derişimi sağlanmış ve cüruf bor konsantrasyonu % 18 seviyelerinde seyrettiği durumlarda elde edilmektedir (Sussman ve Evans, 1987).

Singhal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, borik asit bünyesindeki suyun uzaklaştırılması ile B₂O₃ elde edilmiş ve sıvı demir ortamına gönderilen B₂O₃ elektrik fırınında silisyum ve ferrosilisyum yardımı ile indirgenerek, % 10-20 B ve % 0.5-20 Si alaşımı üretildiği belirtilmektedir. Tepkime sırasında açığa çıkan SiO₂ yoğunluklu cüruf ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Singhal ve Moon, 1986).

4.3.2.3. Karbotermik (Endotermik) Metot İle Üretim

Ferroborda üretimi için kullanılan diğer metotlarda, ferroborda bünyesinde çok yüksek miktarda metal olmayan pislikler (Mn, Si, P ve Oksijen, Hidrojen Nitrojen) olması ve indirgeyicilerin ferroborda kullanımına engel olacak düzeyde seyretmesi, ferroborda üretiminde karbonun indirgeyici olduğu karbotermik metot kullanılmaktadır. Bu metotta ferroborda üretiminde fırına beslenen hammaddeler içinde borik asit, kömür ve demir tozu yer almaktadır. Elektrik ark fırınında yapılan bu işlem borik asitin karbon ile indirgenmesi işlemine dayanmaktadır (ETİ, 2003b).

Karbotermik metot ile ferroborda üretimi 2'ye ayrılmaktadır.

- a. Şaft Fırınında Ferrobor Üretimi
- b. Ark Fırınında Ferrobor Üretimi

4.3.2.3.1. Şaft Fırınında Karbotermik İle Ferrobor Üretimi

Şaft tipi fırında ferrobor üretmek için hammadde olarak bor oksit veya borik asit, demir cevheri ve kok kömürünün fırınlara beslenerek ergitme işlemleri sonucu, metalik cam üretimi için elverişli ferroborun elde edildiği üretim metodu olduğu görülmektedir. Şekil 4.13’de şaft tipi fırın görülmektedir (Hamada ve ark., 1983, 1985).



Şekil 4.13. Şaft tipi fırın

4.3.2.3.1.1. Ön Redüksiyon İle Ferrobor Üretimi

Şaft fırını içerisinde demir cevherinin ön indirgeme işleminde kullanılan bir akışkan ile bir araya getirilmesi ile ferrobor üretilmektedir. Bor oksitin alt taraftan sıcak hava veren boru ile ön redüklenmiş demir cevherinin ise üst tarafta sıcak hava veren boru ile şaft fırın haznesine beslendiği, kok kömürünün fırına üstten şarj edilmesiyle ferroborun üretilmesine dayanmaktadır. Bu üretimin tek olumsuz koşulu ise alaşımın yüksek karbon içeriği olduğu görülmektedir. Bu yüzden sistemde karbon uzaklaştırma işlemi gerektirmekte ve bu işlem sırasında bor, karbona benzer termodinamik özellikler gösterdiği için maliyetlerin yükselmesi bu metotta bir diğer olumsuz durumu oluşturmaktadır (Hamada ve ark., 1985).

4.3.2.3.1.2. Direkt Redüksiyon İle Ferrobor Üretimi

Şaft fırınının tepesinden demir cevherinin sinterlenerek kok ile birlikte beslenmesi ile yapılan üretim şekline dayanmaktadır. Bu yöntemde bor hammaddesi olarak borik asit kullanılarak sıcak hava verilen borular ile sisteme gönderilmektedir. Direkt indirgeme yöntemi, ön redüksiyon yöntemine göre yüksek miktar da bor elde edilmesini sağlasa da, bu yöntemde ergitme hızı ön redüksiyon yöntemine göre oldukça yavaş olduğu görülmektedir (Yücel, 1992).

4.3.2.3.2. Ark Fırınında Ferrobor Üretimi

Elektrik ark fırınında borik asit, karbon ve demirin bir arada ergitme işlemine tabi tutularak ferrobor üretildiği metottur. İlk elektrikli ark fırınında üretim 1893 yılında Henri Moissan tarafından gerçekleştirilmiştir. Ferroborun doğrudan ark fırınında veya farklı tiplerde ön indirgeme cihazları kullanılarak ark fırınında da üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Yücel, 1992).

4.3.2.3.2.1. Ark Fırınında Ön İndirgeme İle Ferrobor Üretimi

Bu üretim şeklinde borik asit, demir veya demir oksit, kömür ve şeker, farklı miktarlarda karıştırılmaktadır. Karışım döner fırında sırasıyla, ön ısıtma, ön indirgeme ve elektrikli ark fırınında ergitme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Döner fırında 300 °C sıcaklıkta uygulanan ön ısıtma işlemi ile karışımın sinterlenmesi sağlanmaktadır. 1000 °C ve 1300 °C sıcaklıklarda iki kademe olacak şekilde indirgenerek ark fırınına gönderilmesi sağlanarak ferrobor üretiminin olduğu görülmektedir. Bu üretimde peletlenmiş karışımın kullanılması sistemin devamlı çalışabileceğini göstermektedir (Hildebrand ve Wong, 1984).

4.3.2.3.2.2. Ark Fırınında Doğrudan Ferrobor Üretimi

Ferrobor üretiminde, alaşıma yüksek miktarlarda bor kazanılmasını sağlayan karbon astarlı elektrikli ark fırının kullanıldığı bir metottur. Ark fırınında gerçekleştirilen bor üretimi, yüksek enerji maliyetleri nedeniyle ekonomik anlamda olumsuzluk teşkil etmektedir (Yücel, 1992).

Ferrobor üretimi için ark fırınında yapılan bir çalışmada, borik asit ve bor oksit kullanılmış ve ortamda oluşan bor karbür, ferrobor üretimini engellemektedir. Bor karbür oluşumunu engellemek için karışıma CaO ilave edilmekte bu da bor kayıplarına neden olmaktadır. Meydana gelen alaşımda % 10,5 B, % 0,07 Al, % 0,12 P, % 0,8-1 C ve % 2,2

Si içerirken bor kazanım verimi % 76-82 ferrobordaki kilogram bor başına harcanan elektrik enerjisi 44 kw/h olarak kaydedilmiştir (Haehn ve Retelsdorf, 1985).

Hamada ve ekibinin yaptığı çalışmada ferrobör üretimi için 80 kw/h elektrik enerjisine sahip ark fırınında ergitilen bor oksit, demir tozu, silis kumu ve kok kömürü karışımından % 10,3 B, % 13,4 Si, % 0,2 C oranlarına sahip alaşım yaklaşık % 82 bor kazanım verimiyle üretilmektedir (Hamada ve ark.,1985).

Haehn ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir diğer çalışmada, elektrikli ark fırınının şaft tipi fırına dönüştürülmesiyle beslemenin, fırın içinde yüksek bir sütun şeklinde kalması amaçlanmaktadır. Üretim hammaddesi olarak borik asit, demir oksit, indirgeme elemanı olarak odun kömürü kullanılmakta ve besleme sütununda gözenekli bir yapı oluşturmak için odun talaşı eklenmektedir. Yaklaşık 280-330 kw/h güç uygulanarak yapılan indirgeme ve eritme işlemi ile % 18-20 B, % 0,2-0,5 Si, % 0,1-0,2 C, % 0,02-0,05 Al içeren ferrobör elde edilmektedir. Bu işlemde saatte 43 kg/m² hız ile 35,5 kWh/kg enerji sarfiyatı ile % 95 oranında bor kazanım verimi oluşmaktadır (Haehn ve Retelsdorf, 1985; Yücel, 1992).

4.3.3. Ferrobör Kullanım Alanları

Ferrobör genellikle metal alaşımlarının üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan bir bor özel ürünüdür. Çelik sanayinde, amorf metal ve magnetik malzeme üretiminde kullanımı geniş yer tutmaktadır (Yünlü, 2016).

4.3.3.1. Çelik Üretiminde Ferrobör Kullanımı

Çelik endüstrisi ferrobörün en çok kullanıldığı alandır. Küçük oranlarda çelik imalatında alaşıma eklenen bor, karbon çelikleri ve çelik alaşımlarının sertliklerini arttırmaktadır. Çelik üretiminde 5-15 ppm (max. 30 ppm) oranları arasında ilave edilen bor, çeliğin sertliğini arttırmaktadır. Bor, diğer sertleştirici elemanları olan karbon, manganez, krom, molibdenyum gibi elementlere nazaran daha iyi sertlik derecesi elde edilmesini sağlamaktadır (ETİ, 2003b).

Çelik üretiminde çok düşük miktardaki bor kullanımı, diğer sertleştirici elementlerin etki derecelerini de yükseltmektedir. Böylece, çelik üretiminde kullanılan yüksek fiyat endeksine sahip alaşım elementlerinin maliyetlerinden tasarruf edilebilmektedir. Ayrıca alaşımlı çeliklere % 0,001-0,003 oranları aralığında bor eklenmesi üretilen bu çelik malzemelerin yapısı için istenilen Ni, Cr, ve Mo miktarlarını azaltmaktadır (ETİ, 2003b).

Ferrobör yaklaşık 1930'lu yıllardan itibaren karbon ve alaşımlı çeliklerin sertlik derecelerini yükseltmek için kullanılmaktadır. % 0,003-0,004 oranlarında çeliğe eklenen

bor, tane boyutunu küçültmeden çeliğin sertliğini arttırılabilmektedir. Düşük miktarlardaki bor ilavesi ile yüksek miktarlarda manganez, nikel, krom metaller ile oluşturulan alaşımlar ile aynı sertlikte üretim yapılmaktadır. Çizelge 4.5.'te bor içeriğine sahip, ısıya karşı dayanımı olan bazı çeliklerin kompozisyonları görülmektedir (Yücel, 1992; ETİ, 2003b).

Çizelge 4.5. Bor içeren ısıya karşı dayanımı olan bazı çeliklerin kompozisyonları (ETİ, 2003b)

Çeliğin AISI Sınıfı	% Cr	% Mo	% Ni	% Fe	% Ti	% Co	% W	% Al	% B
662	13,50	2,75	26,0	Bal.	1,75	-	-	0,07	0,005
664	14,90	4,05	44,3	Bal.	3,00	-	3,65	1,05	0,010
665	13,50	1,75	26,0	Bal.	3,00	-	-	0,15	0,020
681	12,50	6,00	42,5	Bal.	2,50	-	-	0,20	0,015
682	12,50	5,70	42,5	Bal.	2,85	-	-	0,20	0,015
683	19,00	10,00	Bal.	1,80	3,10	11,00	0,60	1,50	0,005
684	17,50	4,25	Bal.	0,50	3,00	18,45	-	3,00	0,005
685	19,75	4,25	Bal.	0,75	3,00	13,00	-	1,40	0,005
687	15,00	5,25	Bal.	0,50	3,50	18,50	-	4,25	0,030
689	2000	10,00	Bal.	-	2,60	10,00	-	1,00	0,005

Bor, çeliğin bünyesine katılarak meydana gelen karbür ile sertliğini arttırmaktadır. Diğer karbür oluşturan elementlere nazaran, benzer sıcaklık değerlerinde sertliğini arttırmak için çeliğe az miktarlarda bor ilave edilebilmektedir. Bor, ostenitik (manyetik özelliği olmayan) çeliklere yüksek sıcaklık ve sürünme dayanımlarını arttırmak için % 0,0005 oranında ilave edilmektedir. Ayrıca çeliklerin kesme performansını arttırmak içinde bor kullanılmaktadır. Kullanımda sertleşebilen ve ısı işleme tabi tutulabilen çeliklere bor eklenerek sürünme dayanımı arttırılabilmektedir (ETİ, 2003b; Öz, 2016).

Krom nikelli ostenitik paslanmaz çeliklerin üretiminde bor kullanılmasıyla çökme sertleşmesi yaparak çeliğin elastik limiti artmaktadır. Yalnız bu da çeliğin oksitlenme direncini düşürmektedir. Ostenitik ısıya dayanıklı paslanmaz çeliklerde ve ferritik çeliklerin üretiminde düşük miktarlarda ilave edilen bor; niobium, titanyum ve molibdenyum ile beraber çeliğin sürünme özelliğini arttırmaktadır. Bünyesinde % 2,5'e kadar bor ihtiva eden çelikler, nükleer santrallerin reaktörlerinde kontrol çubuğu şeklinde görev yapabilmektedirler. Haddelenmiş veya tavllanmış şekildeki çeliklerde karbür yapıcı elementler, çeliğin sertliğini arttıramazlar. Bor ile işleme tabi tutulan sertleşmiş çeliklere

ısıtım işlem yapılması gerekmemektedir. Avantaj teşkil eden borun bu özelliği maliyetleri aşağı çekmektedir (Yücel, 1992; ETİ, 2003b).

Paslanmaz çelik imalatında bor kullanılması kaynak kabiliyetini, sürünme direncini, taneler arası korozyon direncini arttırarak, dökümün katılaşması sırasında meydana gelen sıcak yırtılmaları önlemektedir. Krom, krom-nikel ve krom-nikel-kobalt gibi yüksek sıcaklık çeliklerinde bor kullanılması bu malzemelerin kullanım ömrünü uzatmaktadır (Bebbington, 1992; ETİ, 2003b).

Ferrobordan kullanılması ile çelikte istenilen bileşim kolaylıkla elde edilebilmektedir. Borun oksijen ve azota karşı duyarlı olmasından dolayı çeliğe ferrobordan ilave edilmeden önce çeliğin bünyesindeki azotun deokside işlemi ile ortamdan uzaklaştırılması tavsiye edilmektedir (Bebbington, 1992; ETİ, 2003b; Öz, 2016).

4.3.3.2. Sürekli Manyet Sanayinde Ferrobordan Kullanımı

Ferrobordan kullanıldığı bir diğer alan ise 'Nd-Fe-B esaslı sürekli manyetik malzeme' imalatıdır. Bor ihtiva eden alaşımlarında iyi magnetik özelliklerinin keşfedilmesi ile elektrik sektöründe büyük bir kullanım alanı bulmuşlardır. Özellikle % 3 B, % 5 Si içeren demir esaslı alaşımların, amorf metal (metalik cam) olarak sac şekline dönüştürülüp trafolarda kullanılması, silisyum içeren sacılara göre 1/3 oranında kayıpları azaltmaktadır. Bu sacaların ilk hammaddesi ferrobordur ve bünyesinde % 3,0 B, % 3,7 Si, % 0,026 Cu, % 0,077 Ni, % 0,066 Cr, % 0,035 Al, % 0,042 Co ihtiva etmektedir. Nd-Fe-B sürekli manyetleri diğer manyetlere göre 'maksimum enerji ürünleri' daha yüksektir. Belirli bir enerjiyi elde etmek için Nd-Fe-B manyetinden küçük ebatlarda kullanılması yeterlidir. Kısaca diğer manyetlere nazaran bu manyetler daha güçlüdürler. Nd-Fe-B manyetleri, Sm-Co manyetlerine nazaran maliyeti daha düşük olduğu görülmektedir (Froes ve Carbonara, 1988; ETİ, 2003b; Öz, 2016, s. 17).

Sm-Co manyetlerinin termal ve korozyon özellikleri, Nd-Fe-B manyetlerine göre daha iyi ve maliyetleri daha düşüktür. Yüksek 'Manyetik Kuvvet/Ağırlık' oranının gerekli olduğu, çalışma sıcaklığının 150 °C'yi aşmadığı alanlarda, Nd-Fe-B manyetleri tercih edilmektedir. Çok sayıda aritmetiksel ve mantıksal işlemlerin yapıldığı sürücülerde (mesela disket sürücülerinde), kamera motorlarında, personel üç boyutlu ses cihazlarında ve disk çalarda Nd-Fe-B manyetleri, Sm-Co manyetlerinin yerine kullanılmaktadır (Froes ve Carbonara, 1988; ETİ, 2003b).

Sürekli manyetler günlük hayatta birçok kez farkında olmadan kullanılmaktadır. Sanayi ve ulaşımda kullanılan motorlarda ve enerji jeneratörlerinde, tıbbi malzemelerde,

oyuncaklarda ve küçük ev eşyalarında kullanılmaktadır. Elektronik cihazların içinde, bilgisayarlar, video çalar, sensörler, hoparlörler de kullanılmaktadır. Bu manyetler ölçüm ve test ekipmanlarında, mikro motorlar ile küçük doğru akım motorlarında yer almaktadır. Nd-Fe-B manyetleri, bilgisayarlarda, elektronik eşyalarda kullanılan küçük boyutlu ve düşük ağırlıklı motorların üretiminde de kullanılmaktadır. Otomotiv sektöründe en çok otomobil marş (starter) motorlarında, araç ağırlığını azaltmak, araçlarda emniyeti sağlamak, daha konforlu olması için iyileştirme işlemlerinde, yakıt tüketimi ve egzoz gazı emisyonunu azaltmak için sürekli manyetler tercih edilmektedir (ETİ, 2003b, s. 11-12).

Bor, Fe-R-B (R: Nadir toprak elementi) esaslı sürekli mıknatısların imalatında önemli bir elemanıdır. Mesela $Fe_{14}Nd_2B$ mıknatısların imalatında, bor elemanı olarak ferrobör kullanılmaktadır (Yücel, 1992, s. 6).

4.3.3.3. Dökme Demirde Ferrobör Kullanımı

Dökme demir üretiminde, alaşıma ferrobör ilave edilerek bünyesinde bor ihtiva etmesi sağlanmaktadır. Kullanılan bor dökme demire birçok kazanım katmaktadır. Borun dökme demirde karbür yapıcı özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Katılma sırasında oluşmaya başlayan karbürler dökme demirin beyaz renkli olmasını sağlamaktadır. % 0,03 oranında bor eklenmesi dökme demirin aşınma direncini kuvvetlendirmektedir (ETİ, 2003b, s. 16).

Yaklaşık % 1 oranında bor eklenmesi, sinterlenmiş dökme demirin sinterlenme sıcaklığını önemli derecede düşürmektedir. % 0,02-0,1 arasında oranlarda dökme demirlere eklenen bor, yapıdaki grafitleşmeyi önlemekte, yüzey sertliğini arttırmakta ve su alma derinliğini de iletirmektedir. % 0,001 oranında bor ilavesi temper (beyaz) dökme demirin tavlanmasını hızlandırmaktadır (ETİ, 2003b, s. 16).

4.3.3.4. Amorf Metallerde Ferrobör Kullanımı

Ferrobör, silisyum ve demir karışımının eritilerek meydana gelen alaşımın hızlı katılması ile amorf metal bantlar üretilmektedir. Metalik cam yada camsı metal olarak nitelendirilen amorf metaller, kristal yapıya sahip değildirler. Amorf metal, ergimiş haldeki metalin saniye de 1 milyon kelvin derece hızla soğutulması ile elde edilmektedir. Bu yüksek hızda soğuyan metal kristalleşmeden amorf metal halde katılmaktadır. Eriyik haldeki metal, hareket halindeki bakır silindir üstüne devamlı akıtılarak hızlı soğuma gerçekleştirilmektedir (ETİ, 2003b).

Amorf alaşımların kimyasal oluşumları değişiklik gösterse de, genelde bu alaşımlar bor içeren demir olarak tanımlanmaktadır. Bor, alaşımın amorf halde katılaşması için gerekli olmaktadır. Bu alaşımların kimyasal molekül bileşimi, formüller 4.17, 4.18 ve 4.19’da verilmektedir (ETİ, 2003b).



Amorf metal alaşımı yapraklarından üretilen ve elektrik nakil sisteminde kullanılan gbelerde (ekirdeklerde) enerji kayıpları daha az olmaktadır. Amorf metal alaşımlarından üretilen çekirdeklerde kaybolan enerji, klasik silisyumlu çelikten yapılan dönüştürücülerde kaybolan enerjinin dörtte biri ile üçte biri arasındadır (Yücel, 1992; ETİ, 2003b, s. 16-17).

4.3.3.5. Ferroborun Diğer Kullanım Alanları

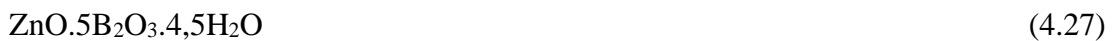
Ağırlıkça % 96’sını nikel, demir veya kobaltın meydana getirdiği bor alaşımları, hava boşaltma sistemlerinde lehim ve sızdırmazlık donanımı olarakta kullanılmaktadır. Demir harici metallerin ferrobor ile yapılan alaşımları da geniş yer tutmaktadır. Manganez, krom, nikel ve kobalt bazlı kristal yapılı bor alaşımlarından, döküm metodu ile kap ve saat kayışı gibi ürünler imal edilmektedir. Atomik olarak % 60-70 Ni, % 20-30 B ve % 5-20 Al içeren amorf demir harici bor alaşımlarından tıraş bıçağı, yarı iletken ve otomobil lastiği için metalik kayış imal edilebilmektedir (Susman ve Evans, 1986; Yücel, 1992).

4.4. Çinko Borat

Günümüzde plastik tüketiminin artması, bu malzemelerin alev almasını önlemek için birçok araştırmanın yolunu açmaktadır. Plastik imalatında yaşanan kolay alev alma, dayanıksız olmaları ve yandığında açığa çıkan zehirli maddelerin meydana getirdiği olumsuz koşullar yüzünden evre dostu katkı maddelerinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Çinko borat, bu plastik malzemelerin üretiminde, son zamanlarda alev geciktirici olarak kullanılmakta ve bileşiminde bor ihtiva eden kimyasal bir maddedir. Çinko borat, sodyum ve kalsiyum boratlardan sonra en fazla ticari değeri olan bir borattır. Borik asit (H_3BO_3) ve

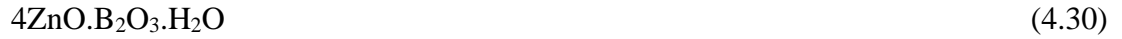
çinko oksitin (ZnO) reaksiyona girmesi sonucu elde edilmektedir. Biçimsiz beyaz toz halde ya da triklinik kristaller şeklinde bulunabilmektedir. Yaygın olarak kullanıma sahip çinko borat'ın formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Çeşitli kimyasal formüllere sahip çinko boratlar mevcuttur (ETİ, 2003a; Özpek, 2010; N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Sanayi endüstrisinde ilk olarak 1940 yıllarında kullanılmaya başlayan çinko boratın, son 50 yılda farklı hidrat ürünleri geliştirilmiştir. Bu ürünler formül 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'de verilmektedir (Yünlü, 2016, s. 245).



Günümüzde endüstride en çok kullanılan çinko borat $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Alev geciktirme ve yanmaya karşı önleyici olması nedeniyle, tercih edilmesi öne çıkan özelliklerinden biridir. Ticari değere ve öneme sahip bazı çinko boratların kimyasal formülleri sırasıyla formül 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de görülmektedir (Yünlü, 2016, s. 246).



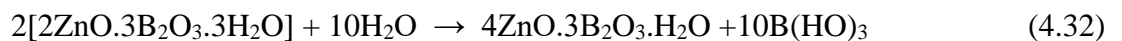


Ticari öneme sahip alev geciktiricilerin bazıları; alüminyum trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit, bromin, antimon bileşikleri, fosfat ve klorür bileşikleridir. Çinko borat, ATH ile bağlantılı olarak artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu iki bileşik ürün, halojen olmayan bir yapıya sahip olup, yandığında daha az zehirli madde ve duman açığa çıkmaktadır. Ayrıca çinko borat, çinko borat-antimon oksit karışımı ile birlikte ya da tek başına da kullanılabilir (ETİ, 2003a).

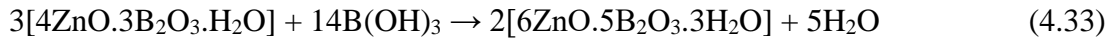
4.4.1. Çinko Boratın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Çinko boratlar genel itibariyle nem çekmez, akışkanlığı az, şekilsiz ve kristalin yapılara sahip beyaz renkli bor özel ürünlerindedir. Endüstride yaygın olarak kullanılan bu ürünün mol ağırlığı 383,42 gram olup, ergime noktası 980 °C ve yoğunluğu 4,22 g/cm³'tür. Kırılma indisi 1,58, özgül ağırlığı 2,77, ortalama tane boyutu 7-12 µm, çözünürlüğü (oda sıcaklığında) <% 0,28'dir. Suda çözünürlükleri düşüktür. Teorik olarak çinko borat bünyesinde, % 46,80-49,20 B₂O₃ ve % 36,30-38,70 ZnO'ya sahiptir. 2ZnO.3B₂O₃.5H₂O formülüne sahip çinko borat ürününün 25 °C sıcaklıkta, 100 g suda çözünürlüğü 0,007 g olmaktadır. Günümüzde tercih edilen ve en yaygın kullanılan çinko borat 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O ise, 20 °C sıcaklıkta 100 g suda 0,005 g çözülmeye uğramaktadır. Çinko borat su ortamında kararlıdır (ETİ, 2003a; Yünlü, 2016; N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

2ZnO.3B₂O₃.3H₂O formüllü çinko boratın sulu ortam da yüksek derişime sahip bulamaçları devamlı kararlıdır. Çözünürlükleri düşük olduğu için kimyasal reaktiflikleri de aynı oranda düşüktür. Oda sıcaklığında seyreltik su çözeltileri hidroliz meydana getirerek borik asit ve Zn(HO)₂ vermektedir. Aynı tepkime yüksek sıcaklıklarda, kaynar su ortamında devam ettirildiğinde borik asit ve ZnO oluşmaktadır. Belirli şartlar altında farklı formüle sahip çinko boratlara dönüşebilmektedirler. Örneğin, % 5 çinko borat bulamaçları iki hafta daha kaynatıldığında denklem 4.32'de görülen 4ZnO.3B₂O₃.H₂O formülüne sahip çinko borata dönüşmektedir (ETİ, 2003a; Yünlü, 2016; N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).



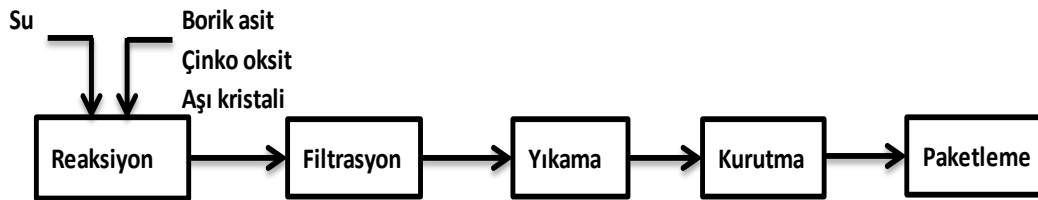
Tepkime iki hafta daha aynı şartlara sahip ortam da kaynatılırsa, denklem 4.33'te verilen $6\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ürününe dönüşmektedir.



Çinko borat, hidrasyon suyunu 290-300 °C'ye kadar koruyarak yüksek sıcaklıktaki polimer süreçlerine yardımcı olmaktadır. Kuvvetli asit ve bazlar ile hidrolize girebilmektedir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğundan, sıcak bir polimer karışımına eklenebilmektedir. Çinko borat, polimer sistemlerin kırılma indisine benzeyen bir indise sahip olduğundan düşük pigment yüküne izin vermekte, yani yarı şeffaflığını korumaktadır (Yünlü, 2016; N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

4.4.2. Çinko Borat Üretimi

Çinko boratlar, çözünebilen çinko ve bor tuzlarının sulu çözeltilerde, çözeltinin kaynama sıcaklığında meydana gelen tepkimesiyle veya katı çinko oksidin borik asit ile sulu ortamda yüksek sıcaklıkta tepkime olayı sonucu üretilmektedir. Amorf beyaz toz halinde veya triklinik kristaller halinde bulunmaktadır. ZnO ve B₂O₃'ün birlikte ergitilerek elde edilmektedir. Şekil 4.14.'te Çinko borat üretim akım şeması verilmektedir (ETİ, 2003a; Yünlü, 2016).



Şekil 4.14. Çinko borat üretimi akım şeması (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12. 2018)

Çinko borat, borik asit (H₃BO₃) ve çinko oksitin (ZnO) reaksiyona girmesi sonucu elde edilmektedir. Reaktöre alınan su, borik asit, çinko oksit ve aşı kristali arasındaki tepkime sonrası oluşan çinko borat çözeltisi filtre edilmektedir. Filtrasyon sonrası oluşan ürün keki sıcak hava ile kurutulurken, ürün paketlenmektedir (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

4.4.2.1. Çinko Boratların Üretim Metotları

Çinko borat ($2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7/2\text{H}_2\text{O}$) borik asit ve çinko oksit hammaddeleri kullanılarak üretilen bor özel ürünüdür. Borik asit 95-98 °C sıcaklıkları arasında su ortamında ayrılmakta, katı ve toz halde olan çinko oksit ile aşırı billuru şeklinde uygulanan çinko borat ($2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7/2\text{H}_2\text{O}$) eklenmektedir. Meydana gelen karışım tepkime süresince karıştırılmakta ve tepkime sonunda meydana gelen katı halde çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisine katı-sıvı ayırımı yapılmaktadır. Çözeltinin aşamalı şekilde sıcak ve soğuk yıkanması ile katı haldeki çinko borat bünyesindeki borik asit uzaklaştırılarak elde edilmekte ve zayıf borik asit çözeltisi tekrar sisteme geri gönderilmektedir. Nemli çinko borat, bir kurutucu eşliğinde kurutularak üretimi gerçekleştirilmektedir (ETİ, 2003a; Yünlü, 2016).

Çinko boratların üretim metotları ile ilgili günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bazılarına değinilecek olunursa;

Yapılan bir patent çalışmasında, tercih edilen $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7/2\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip kristal yapılı çinko borat eldesi için borik asit ve çinko oksit, çinko klorür ve çinko sülfat gibi bileşiklerden biri ile en az 70 °C sıcaklıkta sulu ortamda tepkimeye girmesi sağlanmaktadır. Tepkime 90-100 °C sıcaklık arasında sürdürülerek çinko borat üretilmektedir. Üretilen bu çinko boratın polimer katkı malzemesi için uygun olacağı belirtilmektedir. Bu patent çalışmasında seçilen değerler ile yapılan örnekler aşağıda verilmektedir (Yüce,2009).

Bu çalışmanın ilk örneğinde, 252 gr boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.5\text{H}_2\text{O}$), 541 gr borik asit (H_3BO_3), 3500 ml su içeren bir çözelti ile 71,4 gr çinko oksit (ZnO), 87 gr % 96'lık sülfürik asit (H_2SO_4) ve 520 ml su içeren ikinci bir çözelti yavaş bir şekilde birbiri ile karıştırılmaktadır. Hazırlanan bu karışıma 5,5 gr çinko borat kristali ilave edilerek 40 °C'de bir gece karıştırılarak, meydana gelen bu kristallere süzme işlemi uygulanmakta ve ardından su ve aseton ile yıkanmaktadır. Molekül formüllü $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.9\text{H}_2\text{O}$ olan ticari çinko borat elde edilmektedir (Yüce, 2009).

Yukarıda verilen örnekte gece boyunca bekletilen karışımların sıcaklıkları değiştirilmektedir. Değişen parametreler ile yapılan ikinci örnekte, 252 gr boraks, 541 gr borik asit ve 3500 ml su ile 95 °C'de hazırlanan karışıma, 126 gr çinko klorür (ZnCl_2) ve 500 ml su içeren başka bir çözelti ve 0,25 gr aşırı billuru ile karıştırılmaktadır. Karışım bir gece boyunca 100 °C'de karıştırılmakta, ardından kristaller 95 °C'ye soğutulduktan sonra

süzülmektedir. Süzülen kristaller su ve aseton ile yıkanarak kurutulmaktadır. İşlem sonunda $2,07\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,71\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat üretilmiştir (Yüce, 2009).

Yukarıdaki işlemler temel alınarak yapılan bir başka çalışmada, çözelti gece boyunca $99\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bekletilmekte ve kristallerin süzme işlemi öncesi soğutma sıcaklığı $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye indirilerek çözümleme yapılmaktadır. İşlemler sonunda $2,05\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,58\text{H}_2\text{O}$ molekül formülüne sahip çinko borat elde edilmektedir (Yüce, 2009).

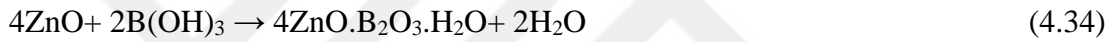
Farklı değişkenler seçilerek yapılan başka bir çalışmada 3400 gr kaynayan suya 600 gr borik asit ilave edilerek, çözelti karıştırılırken $95\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıp, 12 gr aşırı billuru eklenmektedir. Hatta bu çözeltiye 371 gr borik asit ve $162,8\text{ gr}$ ZnO bir saatlik süre zarfında eklenmektedir. Bu toplam karışım yaklaşık $95\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece karıştırılmaktadır. Kristaller süzme işleminden sonra metanol ile yıkanarak, kurutulmaktadır. İşlem sonunda kütlece % $37,98\text{ ZnO}$, % $47,13\text{ B}_2\text{O}_3$ ve % $14,89\text{ H}_2\text{O}$ bileşimleri sonunda $2,07\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,66\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat üretilmektedir. Bu deney parametreleri temel alınarak yapılan başka bir çalışmada ilave edilen su, borik asit ve çinko oksit oranları değiştirilmekte karışım 20 saat aralıksız $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmaktadır. Oluşan çözülme sonrası $2,04\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,51\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat elde edilmektedir (Yüce, 2009).

Çinko borat üretimi için yapılan farklı bir çalışmada, çinko boratlar, alkali metal boratların sulu çözeltisinin suda çözünebilir çinko tuzları ile birlikte en düşük $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, tercihen $90-100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında tepkimesi sonucu elde edilmektedir. Kristaller çözeltideki sudan süzme işlemi ile uzaklaştırılıp, santrifüjle ayrılmaktadır. Bu süreçte kullanılan suda ayrışabilen çinko bromür (ZnBr_2), çinko klorür (ZnCl_2), çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) gibi inorganik çinko tuzları tercih edilmektedir. Alkali metal borat olarak sodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve potasyum tetraborat ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$) seçilmektedir. İstenilen çinko borat bileşimini üretmek için, çinko tuzunun borat bileşiğine oranı önemlidir. Çinko tuzunun, sodyum ve potasyum tetraborata molar oranı $1-1,5$ olması gerekmektedir. Tepkimeye çinko kristali, billur kristali olarak ilave edilmektedir. Bu işlem sonunda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formüllü çinko borat üretimi gerçekleştirilmektedir (Nies ve Hulbert, 1970).

Myhnen'nin yapmış olduğu çalışmada çinko sülfat çözeltisi, $659,3\text{ gr}$ ZnO 'in, 828 gr % 96 'lık H_2SO_4 'a ilave edilip, ardından 4613 ml 'ye seyreltilerek hazırlanmaktadır. Çözeltinin 270 ml 'si 948 gr suya ilave edildikten sonra, 2476 gr boraks 146 gr 'lık ölçüler halinde her 7 dakikada bir oda sıcaklığında karışıma eklenmektedir. Akabinde karışıma 225 gr % 50 'lik NaOH ve 429 gr su yarım saatte bir eklenerek, karışım bir gece

karıştırılarak bekletilmektedir. Katı ürün, bünyesinden süzme işlemi ile ayrılıp, su ve metanol ile yıkanıp, kurutulmaktadır. Çözümleme sonucunda % 29,29 ZnO, % 37,76 B₂O₃ içeren ve 2,03ZnO.3B₂O₃.9,93H₂O molekül formülüne sahip çinko borat elde edilmektedir. Üretilen çinko boratlar, halojenli polimerler için (poliolefinler, poliesterler, poliepoksilere, polivinil klorürler) alev geciktirici özelliği olan katkı malzemesi özelliği taşımaktadır (Myhren ve Nelson, 1946).

Schubert'in yaptığı çalışmada, hidrat yapılı 4ZnO.B₂O₃.H₂O çinko borat üretimi gerçekleştirilmektedir. Suda az çözüldüğü bilinen bu çinko borat 415-425 °C gibi yüksek dehidratasyon sıcaklığı sayesinde, polimer malzemeleri işlemek için kullanılan bor katkı maddesidir. Stokiyometrik oranlardaki çinko oksit ve borik asit çözeltilerinin tepkimelerindeki yüksek sıcaklığa dayanıklılığından dolayı en çok seçilen metot olmaktadır. Denklem 4.34'teki tepkimede, oluşan çinko borat çözeltisi görülmektedir (Schubert, 1994).

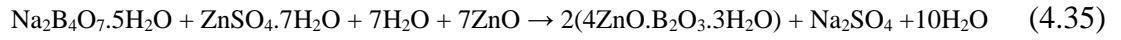


Bu tepkime, ortamda aşırı billuru varlığında ve kaynama noktası yakınlarında gerçekleştirilmektedir. Yüksek tepkime hızına ulaşmak ve çinko boratın üretilebilmesi için bu üretim metodunda, tepkime karışımında bulunan maddelerin konsantrasyonunun ağırlıkça % 5'den fazla ve % 10-20 aralıklarında olması istenmektedir. Tüm çinko boratın tepkimeye girebilmesi için, borik asidin molar olarak % 5 fazlasının gerektiği bilgisi verilmektedir. Çinko boratın tepkime çözeltisi soğutulduktan sonra karışımdan süzme işlemi ile kolayca uzaklaştırılarak, kurutulmaktadır. Yeterli miktardaki borik asidin, çinko oksit ihtiva eden kaynayan suya, iki parça şeklinde düzenli aralıklar ile eklenmesi, ayrı yeten tepkimenin hızlı ve etkin bir şekilde karıştırılması gerekmektedir (Schubert, 1995).

Schubert, ayrıca 2ZnO.3B₂O₃.7/2H₂O bileşimli çinko boratın, sulu bir süspansiyon içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak üretilebildiğini belirtmektedir. Bu metotta tepkimenin başlangıç maddesi 2ZnO.3B₂O₃.7/2H₂O'nun sulu süspansiyondaki konsantrasyonunun % 5'ten az olması gerektiği ve % 5'lik bir süspansiyonda ise, atmosfer basıncı altında devamlı rektifikasyon uygulaması sonucu hidroliz işlemi ile üretim tamamlanmaktadır (Schubert, 1994).

4ZnO.B₂O₃.H₂O'ın üretimi için bir başka metotta bor kaynağı için boraks pentahidrat, çinko kaynağı için çinko sülfat, çinko oksit vb. çinko bileşiğinin kullanıldığı, tepkimenin sulu ortam da ve karışımın kaynama sıcaklığında gerçekleştirildiği

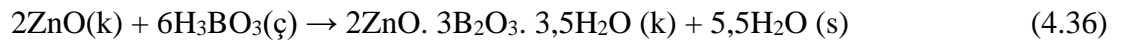
belirtilmektedir. Ortam da aşu billurunun olması tepkimenin birkaç saatte tamamlanmasını sağlamaktadır. Denklem 4.35'te oluşan tepkime görölmektedir (Schubert, 1995).



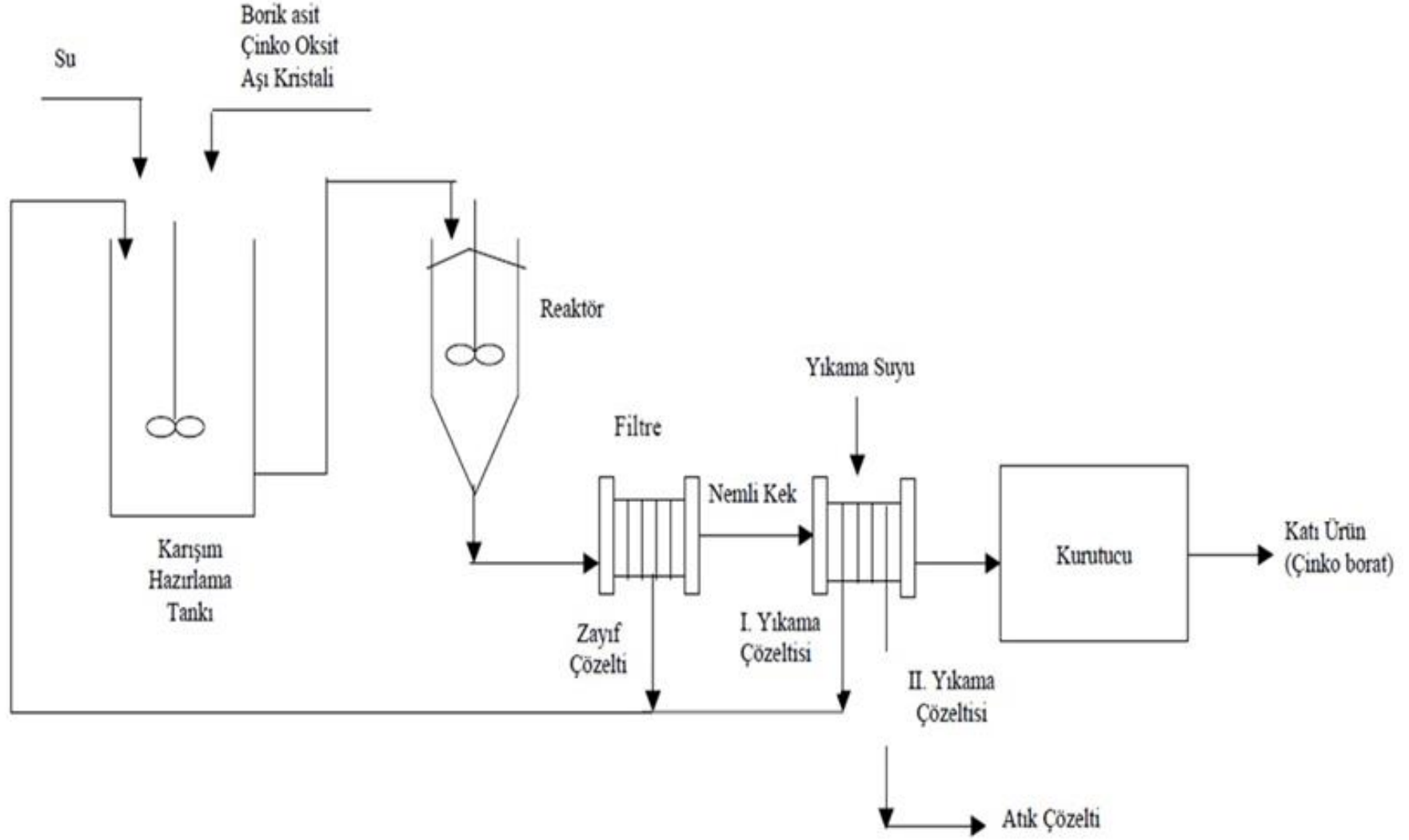
Sawada ve ark. (2004) yaptığı çalışmada borik asit ve boraks pentahidrat karışımlarının sülfürik asitli çözeltiler içinde ve aşu billuru varlığında, çinko oksit ile tepkimesi sonucunda çinko borat elde edilmektedir. Bu çalışma da borik asidin su ile çözdürölüp çözeltili halindeki bu karışıma katı çinko oksit ve ek olarak borik asit eklenmesiyle 60 °C'de 90 dakika karıştırmanın ardından 90 °C'de 4 saat karıştırılarak gerçekleştirilen tepkime sonunda çinko borat üretildiği belirtilmektedir. Çöken çinko borat bileşiminin çözeltiden süzölüp, yıkanıp ve akabinde 105 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu son üretim metodun da aşu billur eklenmesiyle üretim gerçekleşmektedir (Sawada ve ark., 2004).

Schubert ve ark. (2003), 95 °C sıcaklıkta borik asit ve çinko klorür çözeltileri kullanılarak tek kristal büyütmesini sağlayarak, yaptığı ayrıntılı incelemeler ışığında meydana gelen bileşimin monoklinik yapısal formunda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olduğunu keşfetmiştir. Araştırma sonunda daha önce bileşimi $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ olarak tanımlanan çinko boratın kristal suyunun 3 olması gerektiği tavsiye edilmektedir (Schubert ve ark., 2003).

Çinko boratların üretimi için yapılan çalışmalarda çinko boratlar, borik asitin sulu çözeltilerine, üretilmek istenen çinko boratın yapısal formölünün ihtiyaç duyduğu stokiyometrik oranlarda çinko oksit ve çinko borat kristallerinin aşu billuru olarak eklenmesiyle; sabit sıcaklıkta (70-90 °C) süspansiyonun belirli süre karıştırılmasından sonra denklem 4.36'da verilen katı-sıvı tepkimesinin gerçekleşmesiyle üretilmektedir (Eltepe ve ark., 2007).



Üretimde, çinko oksitin sistemde tam olarak dönüştürölmesi için borik asitten arta kalanın kullanımı sağlanmaktadır. Reaktörde üretilen çinko borat içindeki serbest borik asidin uzaklaştırılması için yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmaktadır. Şekil 4.15.'te çinko borat üretim akım şeması gösterilmektedir (Eltepe ve ark., 2007).



Şekil 4.15. Çinko borat üretim akım şeması (ETİ, 2003a)

4.4.3. Çinko Borat Kullanım Alanları

Çinko boratlar, duman bastırıcı, alev ve korozyon geciktirici olarak, polimer ve kaplamalarda, bilhassa PVC, halojenli polyester ve naylonlarda kullanılmaktadır. Çinko boratlar, kablolarda, kumaşlarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, halı kaplamalarında, elektrik/elektronik ekipmanlarda, otomobil ve uçakların iç aksamalarında, kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler arasında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer geciktiricilere nazaran uygun maliyette olması nedeniyle, bazı alev geciktiriciler yerine kısmen (Sb_2O_3 'in kullanıldığı alanlarda onun yerine) kullanılmaktadır. Çinko borat, kısmi ya da tamamen antimon oksit gibi bazı alev durdurucuların yerine kullanılabilir. Antimon oksit ile birlikte kullanıldığı zaman tesiri daha kuvvetli olmaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Çinko boratların halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte kullanılma özelliği nedeniyle, son zamanlarda diğer alev geciktiriciler ile çeşitli alanlarda birlikte kullanılabilir. Bor silikat ile cam hammadde kaynak girdisi olarak, seramik endüstrisinde erime noktasını düşürmek için, mantar ve böcek ilaçlamada, tekstil ve kağıt endüstrisinde, ahşap aksamaların korunmasında da kullanılmaktadır. Dehidrasyon sıcaklığı yüksek olduğundan yüksek sıcaklıklarda (290-300 °C gibi) dayanıklı plastik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Çinko Borat, çeşitli polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahip olduğundan pigment yüküne izin vermekte ve yarı şeffaflığı korumaktadır. Metaller ile plastik malzemeler arasındaki yapışma özelliğini arttıran çinko borat, ayrıca yalıtım malzemesi olan PVC kaplamaları, mdf, eva (etilen vinil asetat) ürünlerinin dayanıklılığını arttırmaktadır (N. Öz, naciyeoz@etimaden.gov.tr, ETİ, 26.12.2018).

Yapılan bir çalışma da çinko boratların yanma esnasında polimerlerin bozunmasını yavaşlatarak, polietilen zinciri için hareketli camsı yapıda koruyucu bir tabaka oluştuğu belirtilmektedir (Carpentier ve ark., 2000).

Başka bir çalışmada çinko boratların etilen vinil asetat (EVA)-alüminyum trihidroksit (ATH) ve etilen vinil asetat (EVA)-Magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) karışımlarında duman bastırıcı ve alev geciktirici bir eleman olduğu belirtilmektedir (Bourbigot ve ark., 1999).

Çinko boratın tropikal odunlar üzerinde alev geciktirici etkisini araştıran bir çalışmada, seçilen odunların termal karakterleri göz önünde bulundurularak çinko borat aşılacaktır. Uygulama sonunda odunlardaki alev yayılma hızında ve alev sıcaklığında kayda değer bir azalma meydana gelmektedir (Garba, 1999).

Yanmaya dayanıklı boyalarda çinko boratların kullanılabilme yetisinin araştırıldığı bir çalışmada, antimon oksidin yerine çinko borat kullanıldığı zaman, daha düşük performans ortaya çıkmasına rağmen daha iyi fiyat/verim oranı elde edildiğinden, alev geciktirici boyaların üretiminde çinko boratın kullanılabileceği belirtilmektedir (Giúdice ve Benítez, 2001).

4.4.3.1. Çinko Borat Kullanımın Avantajları

- Ortam da daha az duman oluşturmakta ve kömürleşmeyi hızlandırmaktadır.
- Alev geciktirici olarak plastik üretiminde kullanılmaktadır. Bünyesinde bulunan bor minerali sayesinde etkili bir alev bastırıcıdır.
 - Antimon ile birlikte etkin bir alev geciktiricidir.
 - ATH ile birlikte kullanıldığında güçlü bir duman bastırıcıdır.
 - Renk verme özelliği zayıftır.
 - Antimondan daha ucuz maliyettedir.
 - Metaller ile plastikler arasında yapışmayı artırmaktadır.
 - Anti-ark özelliği ile malzemelere elektriksel dayanıklılık sağlar.
 - Antimon oksidin aksine reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir.
 - Nem tutmaz ve suda çözünmeye karşı dayanıklıdır.
 - Zehirli olmadığı için, reçinelere ilave edilebilir (ETİ, 2003a; Yünlü, 2016).

Karbon monoksit oluşumunu azaltmaları, yüksek sıcaklıklarda kararlılık özelliklerini koruyabilmeleri, fiyat/verim oranlarının uygun olması çinko boratların diğer alev geciktiriciler yerine tercih edilmelerine neden olmaktadır. Çinko boratların diğer alev geciktirici antimonlara göre daha fazla miktarlarda kullanılması tek dezavantajları olarak görülmektedir (ETİ, 2003a).

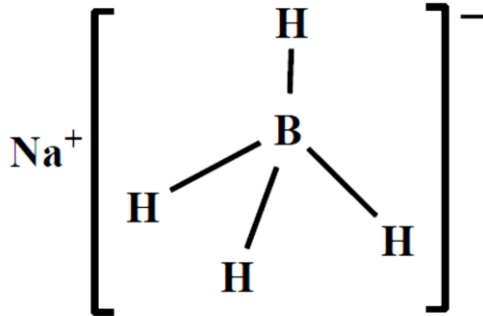
4.5. Sodyum Tetrahidroborat (Sodyum Borhidrür)

Sodyum tetrahidroborat (NaBH_4) diğer bir tanımıyla sodyum borhidrür, alkali metal borhidrürler içinde ticari değere sahip ve sanayide yaygın olarak kullanılan önemli bir bor özel ürünüdür. Bor hidrürler, tepkimelerde indirgen özelliğine sahip birçok kimyasal tepkimede hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Borhidrürler arasında en çok kullanılanı ise sodyum tetrahidroborat (sodyum borhidrür)'tir. Bor özel ürünleri arasında önemli bir potansiyele sahip olan NaBH_4 farklı metodlar ile elde edilebilmektedir. NaBH_4 , çeşitli organik ve inorganik süreçler için indirgeyici özelliğe sahip, selüloz ağartmada ve metal yüzeyleri temizlemede, yüksek miktarda yoğunlaştırılan hidrojenin güvenli bir

şekilde taşınması ve depolanması için kullanılan özel bor bileşiğidir (Bilici, 2004a; Yünlü, 2016).

4.5.1. Sodyum Tetrahidroborat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Günümüzde yapılan çalışmalar gösteriyor ki alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen enerjisi gelecek vaat etmektedir. Bu amaçla hidrojen üretimi, depolanması ve taşınması, uyumlu yakıt pili imalatı, kullanılacağı devrelere uygunluğu için yürütülen çalışmaların devam ettiği bilinmektedir. Sodyum tetrahidroboratın hidrojen verme ve taşıma kabiliyeti ön plana çıkmakta ve gün geçtikçe önemi artmaktadır. Molekül yapısına bakılırsa, sodyum tetrahidroboratın hidrojen taşıma ortam potansiyeli oldukça yüksek olduğu için bu olumlu yanı tercih edilmesinin bir sebebidir. Şekil 4.16.'da Sodyum tetrahidroboratın kimyasal yapısı görülmektedir. NaBH_4 teorik olarak bünyesinde % 10,6 hidrojen barındırmakta ve alkali çözeltilerde katalitik reaksiyon sonrası hidrojen salınımı meydana gelmektedir (Fakioğlu ve ark., 2004; Kayacan, 2009).



Şekil 4.16. Sodyum tetrahidroborat kimyasal yapısı

Sodyum tetrahidroborat (NaBH_4), nemli havada yavaş bir tepkime gerçekleştirirken kuru havada ise karardır. 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ya da vakum altında sıcaklığı artırıldığında yapısında kayda değer bir bozunma görülmemektedir. Su ile gerçekleştirilen tepkimede molekül yapısındaki hidrojen açığa çıkmakta ve su, oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığının altında olduğu durumlarda hidrojen salınımının yavaşladığı gözlenmektedir (Bilici, 2004a; Kantürk, 2006; Baydaroğlu, 2013; Yünlü, 2016).

Çizelge 4.6. NaBH₄'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Yamamoto, 2003; Bilici, 2004a; Kantürk, 2006)

Formülü	NaBH ₄
Molekül ağırlığı	37,84 g/mol
Yoğunluğu (25 °C)	1,074 g/cm ³
Renk	Beyaz
Teorik H ₂ içeriği (ağırlıkça)	%10,6
Erime noktası (10 atm H ₂)	500 °C
Kaynama noktası	505 °C
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Bozunma sıcaklığı	315 °C
Ergime sıcaklığı	400 °C
Oluşum entalpisi (25 °C), kJ.mol ⁻¹	-188,6
Oluşum Gibbs enerjisi (25°C), kJ.mol ⁻¹	-123,9
Entropi (25 °C), J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	101,3
Sudaki çözünürlüğü (25 °C)	550 g/L (ağ. % 35)
Termal ayrışma sıcaklığı	>220 °C
Isı kapasitesi (25 °C), J.K ⁻¹ .h	86,8

Sodyum tetrahidroboratın yüzey merkez kübik kristal yapısı katı fazda beyazdır. Çoğunlukla toz ya da granül şekilde mevcut olan, çok fazla nem çekme kabiliyetine sahip kimyasal madde olduğu bilinmektedir. Çizelge 4.6.'da sodyum tetrahidroboratın kimyasal ve fiziksel özellikleri görülmektedir (Yamamoto, 2003).

Sodyum tetrahidroboratın 25 °C'deki çözünürlüğünü sağlamak amacıyla en çok kullanılan çözücü sıvı amonyak olup, endüstride ise hem ekonomik hem de kolay temin edilmesi sebebiyle en uygun çözücü sudur. Susuz ortamda hidroksil veya amin grubu içeren polar bileşikler ile birlikte çözünebilmektedir. Glikol eter ile gerçekleştirilen çözünürlük işlemlerinde farklı olarak sıcaklığın artması ile sodyum tetrahidroboratın çözünürlüğü azalmaktadır (Yamamoto, 2003; Kantürk, 2006; Özer Gögce, 2009).

Çizelge 4.7. Sodyum tetrahidroboratın farklı çözücüler ile gerçekleştirdiği çözünlükler (Yamamoto, 2003)

Çözücü	Çözücünün kaynama sıcaklığı (°C)	Sıcaklık (°C)	Çözünlük (g/100 g çözücü)
Su	100	0	25
Sıvı Amonyak	-33,3	-33,3	104
Metil amin	-6,3	-20	27,6
Etil amin	16,6	17	20,9
n-Bütilamin	77,8	28	4,9
Pridin	115,3	25	3,1
Dimetilformamid	153	20	18
Etilendiamin	118	75	22
Asetonitril	80,1	28	2
Etanol	78,5	20	4
Etilen glikol mono etil eter	125	25	16,7
Dietilen glikol mono etil eter	193	25	16,3
Etilen glikol dimetil eter	85	20	0,8
Dietilen glikol dimetil eter	162	25	5,5
Trieten glikol dimetil eter	216	25	8,7
Tetrahidrofuran	65	20	0,1
Dimetil sülfoksit	189	25	5,8

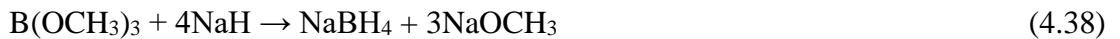
Çizelge 4.7.'de sodyum tetrahidroboratın farklı çözücüler ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çözünlük verileri gösterilmektedir. Sodyum tetrahidroboratın çözünmeye uğramadığı zaman, uygulanan organik çözücünün içine çok az ölçüde su veya molekül ağırlığı küçük alkoller eklenebilmektedir. Birçok çalışmada NaBH_4 'ün bünyesinde bulundurduğu yüksek H_2 'den ötürü hidrojen depolamak için uygun bir mineral olduğu açıklanmaktadır. Oda sıcaklığında, kurumsal H_2 miktarının az bir bölümü ile H_2 üretimi elde edilebilmektedir. Hidroliz tepkimesinin hızı katalizör ile artırılarak H_2 üretimi yapılabilir (Sharke, 2002; Çakanyıldırım ve Gürü, 2008; Liu ve Li, 2009).

4.5.2. Sodyum Tetrahidroboratın Üretim Yöntemleri

NaBH_4 1950 yıllarında endüstride imal edilmeye başlanmış, ticari değere sahip önemli bir bor özel ürünüdür. Sodyum tetrahidroborat pek çok metot ile eldesi gerçekleşmekte ve Schlesinger ve Bayer üretim süreçleri, sürekli olarak sanayide kullanılan ve bilinen metotlardır (Amendola ve Kelly, 2002; Amendola ve ark., 2003).

Sodyum tetrahidroboratın üretimi için yapılan ilk çalışmalardan biri sıvı-katı tepkimesi olarak bilinen Schlesinger prosesidir. Sodyum hidrür, hava ile teması engellenen bir reaktöre konularak ortamdan inert (tepkimeye girmeden kalan) bir gaz geçirilmektedir. Akabinde sodyum hidrür 200-275 °C'ye usulca ısıtılmakta ve yaklaşık 40-60 dakika boyunca belirli periyotlar ile trimetil borat yavaşça ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen ürün soğutularak, sıvı amonyak, metilamin, etilamin, birincil aminler, etilendiamin, izopropil amin gibi çözücülerden biri kullanılarak ekstraksiyon ile sodyum tetrahidroborat elde edilmektedir. Bu metot kullanılarak yaklaşık % 94 verim ile sodyum tetrahidroborat üretilebildiği bilinmektedir (Schlesinger ve Brown, 1950).

Schlesinger prosesinde borik asit B(OH)_3 kullanılmakta ve borik asit önce metanol (CH_3OH) ile tepkimeye girerek denklem 4.37'deki verilen reaksiyonda olduğu gibi trimetil borata dönüşmekte, akabinde denklem 4.38'de verilen reaksiyonda trimetil borat $[\text{B(OCH}_3)_3]$ sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmesi sonucunda sodyum tetrahidroborat sentezlenmektedir (Schlesinger ve ark., 1953a).



Bortrimetilester ile tepkime sırasında çözücü olarak kaynama noktası yüksek olan bir maden yağı kullanılmaktadır. Sodyum hidrür genelde maden yağı içerisinde dağıtılmaktadır. Tepkimeye NaBH_4 ve NaOCH_3 karışımı ortaya çıkmakta, uygun çözücüler ile sodyum borhidrürün çözücüden ayrılması sağlanmaktadır. Sodyum borhidrürün çözünürlüğü yüksek fakat sodyum metilatin çözünürlüğü düşük çözücüler tercih edilmektedir. Sodyum borhidrürün su çözeltisi şeklinde üretiminin gerçekleştiği durumlarda dengeleyici olarak sodyum hidroksit içermesi sağlanmaktadır. NaOCH_3 - NaBH_4 -maden yağı karışımına biraz su ilave edilmekte ve elde edilen çözelti sodyum borhidrür, sodyum hidroksit ve metanol içermektedir (Yünlü, 2016).



Bu sayede elde edilen su çözeltisi % 12 NaBH₄ ve % 42 NaOH içermekte ve ticari bir malzeme olarak satılabilmektedir. Tepkime sonunda açığa çıkan NaBH₄ ve NaOCH₃ karışımı içerisinde mineral yağının homojen bir şekilde dağılması sağlanmaktadır. İki fazlı sulu NaOH-NaBH₄-CH₃OH karışımını elde edilmesi için su eklenerek hidroliz işlemine tabi tutulmakta ve ardından CH₃OH, damıtma sonrası karışımdan uzaklaştırılmaktadır. Katı NaBH₄'ın açığa çıkması için ise sırasıyla ekstraksiyon, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Denklem 4.39'da oluşan tepkime verilmektedir. Bu yöntem dünya genelinde endüstride kullanılmakta olup, yüksek maliyeti ve süreçlerin karmaşıklığı dezavantajı olmaktadır (Kantürk 2006; Yünlü, 2016).

Sodyum Tetrahidroborat (NaBH₄) üretimi genel olarak şu aşamalar ile gerçekleştirilmektedir.

4.5.2.1. Buhar Yapılandırması İle Metan Gazından H₂ Elde Edilmesi



Bu metod H₂ üretimi için en kullanışlı ve en ekonomik metottur. İstenilen hidrojen gazı, sodyum tetrahidroborat üretimi yapılan tesislerde gerçekleştirilmektedir. Gerçekleşen reaksiyon, denklem 4.40'ta verilmektedir (Yünlü, 2016, s. 537).

4.5.2.2. Elektroliz Metodu İle Sodyum Klorürden Sodyum Metal Elde Edilmesi



Gelişmiş fakat daha fazla geliştirilmesi gerekli olan bu metotta, sodyum klorür elektrolizi için kullanılan elektrik enerjisinin, farklı Na⁺ tuzlarının elektrolizinde kullanılan enerjiden fazla olduğu için maliyeti arttırmaktadır. Ayrıca bu tuzun sodyum tetrahidroborat üreten tesislerde üretilmemesi ve sodyum metalinin suya karşı hassas oluşu, bu metalin nakliye maliyetlerini yükseltmektedir. Gerçekleşen elektroliz tepkimesi denklem 4.41'de verilmektedir (Yünlü, 2016, s. 537).

4.5.2.3. Borakstan Borik Asit Elde Edilmesi



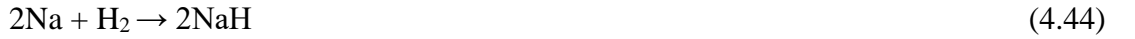
Borakstan borik asit üretiminde genellikle sülfürik asit kullanılması yan ürün olarak endüstride ekonomik değeri çok az olan sodyum sülfat açığa çıkarmaktadır. Denklem 4.42’de sentez tepkimesi verilmektedir. İstenmeyen bu ürün yerine borik asit eldesi için farklı asitler ile tepkimenin denenmesi tavsiye edilmektedir (Yünlü, 2016, s. 538).

4.5.2.4. Borik Asit ve Metanol Tepkimesi Sonucu Trimetilborat Elde Edilmesi



Borik asit üretiminden sonra metanol kullanılarak oluşturulan denklem 4.43’teki tepkime sonucu trimetilborat elde edilmektedir. Oluşan trimetilboratı metanolden ayırmak için ekstradan işlem uygulamak gerekmektedir. Trimetilboratın yüksek verim ile doğrudan borakstan üretiminin gerçekleştirilmesi daha uygun olacağı düşünülmektedir (Yünlü, 2016, s. 538).

4.5.2.5. Metalik Sodyum ve Hidrojen Kullanılarak Sodyum Hidrür Üretimi



4.5.2.6. Sodyum Hidrür ve Trimetilborat Kullanılarak Sodyum Tetrahidroborat Elde Edilmesi



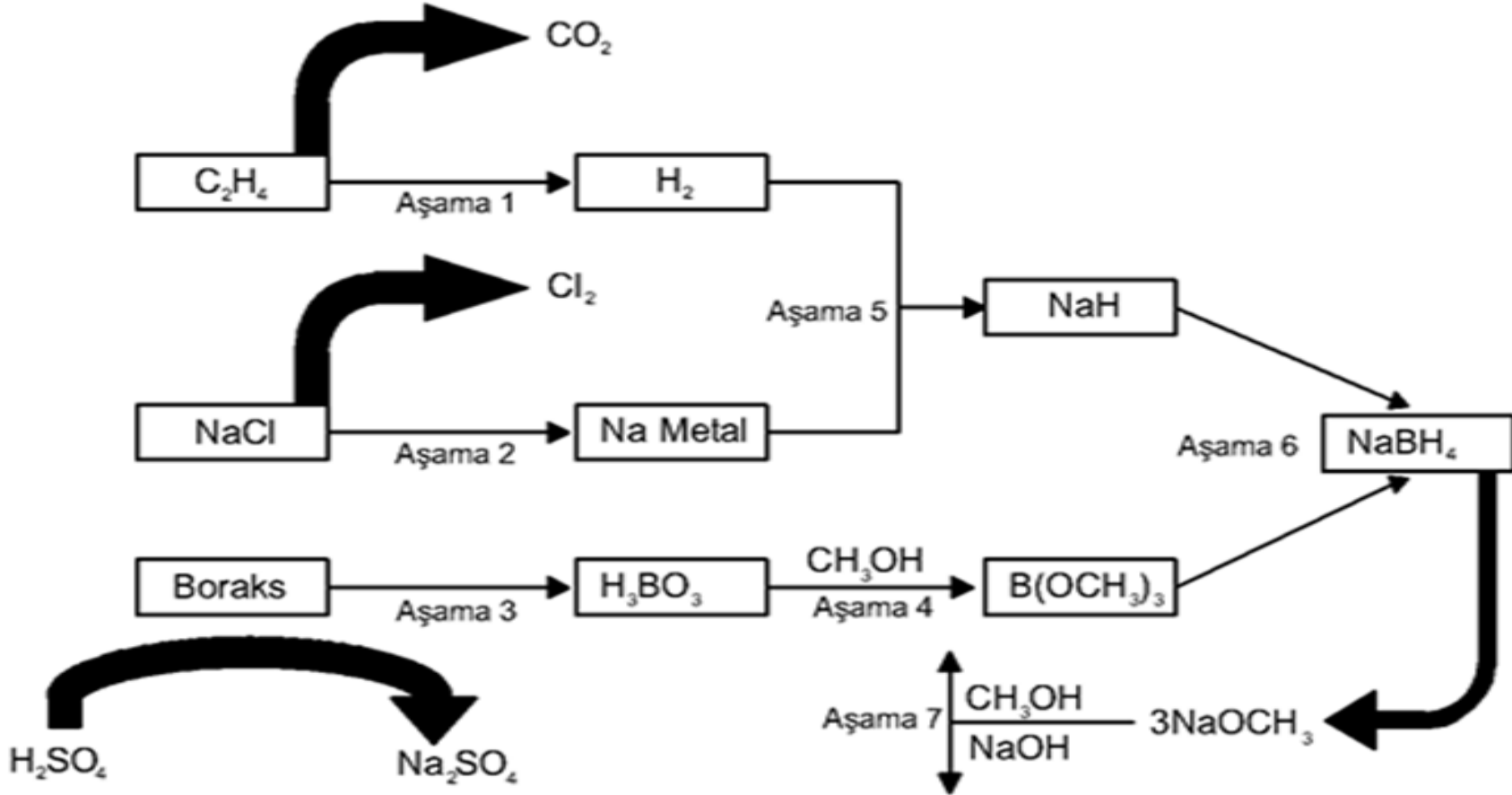
Bu aşamaya kadar oluşturulan tepkimeler ile gerçekleştirilen bu proseste sodyum tetrahidroboratın yaklaşık % 94 verim ile üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin sodyum tetrahidroborat üretimi için endüstride bilinen en uygun yöntem olduğu açıkça görülmektedir. Denklem 4.45’te sentez tepkimesi verilmektedir (Yünlü, 2016, s. 538).

4.5.2.7. Yan Ürün Sodyum Metoksitmetanole Dönüştürmek

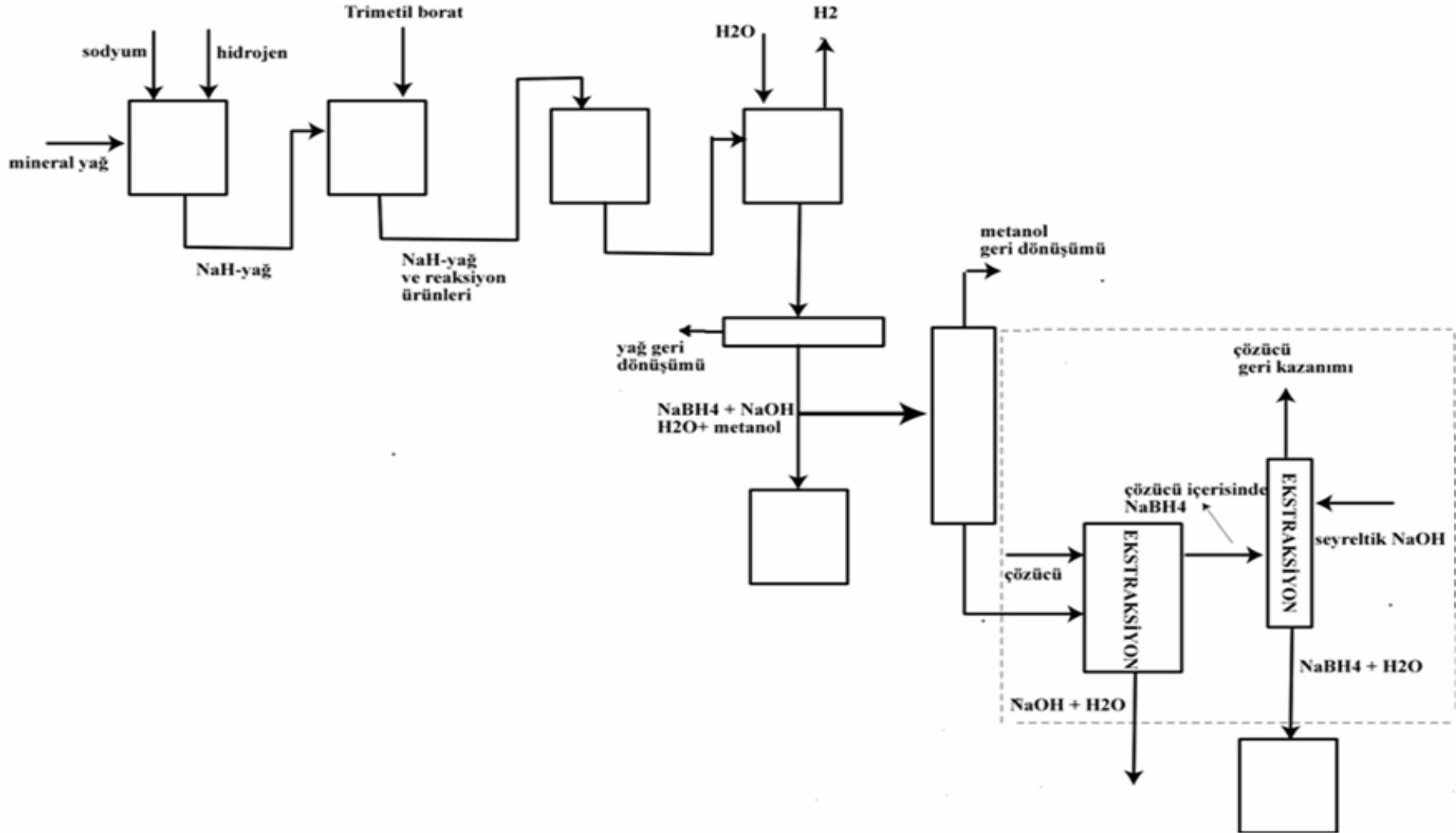


Sodyum tetrahidroborat elde edildikten sonra karışım içinde sodyum tetrahidroborat ve sodyum metoksit bulunmaktadır. Yüksek kaynama noktasına sahip bir madeni yağ, çözücü olarak seçilmektedir. Fakat bu iki bileşikte madeni yağ içinde çözünmezler. Karışıma su ilave edilip, sodyum metoksit, su yardımı ile çözünerek sodyum hidroksit ve metanole dönüşmektedir. NaOH/NaBH₄/CH₃OH içeren sulu çözeltide bulunan metanol damıtma ile karışımdan uzaklaştırılarak geriye kalan NaBH₄/NaOH sulu çözeltisi endüstride kullanılmaktadır. Denklem 4.46'da üretim reaksiyonu görülmektedir (Özer Gögce, 2009; Yünlü, 2016, s. 538).

Bu redükleyici tepkimeye dikkat edilirse, 1 mol NaBH₄ üretimi için 4 mol Na'ya ihtiyaç olmaktadır. Yüksek miktarda metalik Na⁺ ihtiyacının ve yan ürün oluşma ihtimalinin yüksek olması sürecin maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca, metalik Na⁺ ve NaH'ın su ile hızlı bir tepkime vermesi H₂ açığa çıkarmakta, bu sebepten dolayı su ile temaslarının engellenmesi ve inert gaz atmosferinde korunmaları ön görülmektedir. Şekil 4.17 ve 4.18'de Schlesinger prosesi ile NaBH₄ üretim aşamaları görülmektedir (Ortega ve ark., 2003; Wu ve ark., 2004; Kantürk, 2006; Kayacan, 2009).



Şekil 4.17. Schlesinger prosesi ile NaBH₄ üretim akım şeması (Wu ve ark., 2004)



Şekil 4.18. Schlesinger prosesi ile NaBH_4 üretim akım şeması (Olgun, 2008)

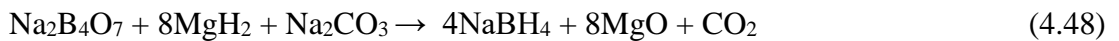
4.5.2.8. Bayer Prosesi İle NaBH₄ Elde Edilmesi

Schlesinger prosesinde gözlemlenen üretim maliyetini düşürmek için Bayer AG. tarafından kendi ihtiyaçları doğrultusunda sodyum tetrahidroborat üretimi için gerçekleştirilen bu metotta; susuz boraks (Na₂B₄O₇), kuvars (SiO₂) 200-350 °C civarlarında eritme işlemine tabi tutularak metalik Na⁺ ve H₂ gazı eşliğinde tepkimeye sokularak NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmektedir. Sodyum tetrahidroboratın bozunma sıcaklığının 450-500 °C olduğu bilindiği için sıcaklığın 450 °C'yi geçmemesi istenmektedir. Lakin düşük sıcaklıklarda da tepkimenin veriminin düştüğü görülmektedir. Tepkime sonunda elde edilen çözelti de NaBH₄ sıvı amonyak ile ayrılmakta ve daha sonra amonyak buharlaştırılarak NaBH₄ katı fazda üretilmektedir. Bu metotta 1 mol NaBH₄ üretimini gerçekleştirmek için 4 mol metalik sodyuma ihtiyaç olmaktadır. Denklem 4.47'de sentez tepkimesi verilmektedir (Amendola ve ark., 2003; Yünlü, 2016).



Bayer yönteminin tek aşamada gerçekleştirilmesi ve ucuz olan boraks ve silisyum dioksit kimyasallarının kullanılması bu metodun olumlu bir tarafıdır. Fakat yüksek verim elde edebilmek için 500 °C'ye kadar sıcaklıklar ısıtılarak çalıştırmak istendiği zamanda, sodyum tetrahidroboratın patlayarak ayrışabileceği ve endüstride pek kabul görmeyen sodyum silikat oluşumu bu metodun olumsuz tarafı olarak görülmektedir (Wu ve ark., 2004; Yünlü, 2016).

Yapılan bazı çalışmalarda sodyum hidrür yerine magnezyum hidrürün tercih edildiği görülmektedir. Çünkü magnezyum metal fiyatlarının sodyum fiyatından düşük olması, bu seçeneği ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca tepkimenin oda sıcaklığında bile yürütüldüğü bilinmekte ve böylece yüksek sıcaklıklarda patlayarak ayrışmaların yaşanmadığı bir durum ortaya çıkmaktadır. Denklem 4.48 ve 4.49'da sentez tepkimeleri görülmektedir (Wu ve ark., 2004; Yünlü, 2016).



Bu tepkimelerde görülen olumsuz yönler ise, verimin düşük olması, tepkimenin hızının yavaş oluşu, magnezyum metalinin hidrojen ile tepkime verebilmesi için

hazırlanarak ince toz haline getirilmesi olumsuz yanları olmaktadır. Mekanik öğütmenin burada gerekli olacağı düşünülmekte ama bu da proseste ek bir aşama ve maliyet olarak karşımıza çıkmaktadır. Sodyum hidrür yerine magnezyum hidrürün kullanımının daha güvenli olduğu düşünülmektedir. Çünkü tepkime yüksek sıcaklık yerine oda sıcaklığında bile gerçekleştirilebilmektedir. Böylece yüksek sıcaklığın neden olduğu ayrışmaların karşımıza çıkması önlenmektedir. Burada bizlere mekanik öğütmenin faydalı olacağı ön görülebilir. Ancak mekanik öğütmenin maliyetleri göz önünde bulundurulmalıdır (Wu ve ark., 2004; Yünlü, 2016).

4.5.2.9. Bor-Hidrojen Bileşiklerinden NaBH₄ Elde Edilmesine Yönelik Metotlar

4.5.2.9.1. Diborandan NaBH₄ Elde Edilmesi

a) Diboran (B₂H₆) ve sodyum amalgamın (Na), dietil eter içerisinde 24 saat boyunca devamlı tepkimesi ile NaBH₄ sentezlenmektedir. Denklem 4.50'de sentez tepkimesi verilmektedir (Bilici, 2004a).



b) B₂H₆ ve sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözeltisinde denklem 4.51'deki tepkimeye göre NaBH₄ ve sodyum metaborat dihidrat (NaB(OH)₄) elde edilmektedir (Bilici, 2004a).



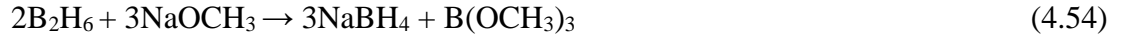
c) Diglimli (yüksek kaynama noktasına sahip organik bir çözücü) çözücü ile hazırlanan ortamda, denklem 4.52'de verilen tepkimede görüldüğü üzere, sodyum hidrür (NaH) ve diborandan (B₂H₆), NaBH₄ üretilebilmektedir (Schlesinger ve ark., 1953b; Brown ve ark., 1955).



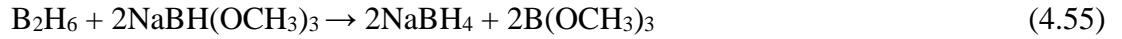
d) NaBH₄, diboran (B₂H₆) ile sodyum tetrametoksiboratın (NaB(OCH₃)₄) tepkimesiyle üretilebilmektedir. Denklem 4.53'te sentez tepkimesi görülmektedir (Schlesinger ve ark., 1953b).



e) Diboran (B_2H_6) ile sodyum metoksitein ($NaOCH_3$) denklem 4.54'teki reaksiyonu sonucunda $NaBH_4$ elde edilmektedir (Schlesinger ve ark., 1953b).



f) $NaBH_4$, diboran (B_2H_6) ve sodyum trimetoksihidroboratın ($NaBH(OCH_3)_3$) denklem 4.55'te oluşan tepkime sonucu üretilmektedir (Schlesinger ve ark., 1953b).



4.5.2.9.2. Borhalojenürlerden $NaBH_4$ Elde Edilmesi

a) $NaBH_4$, metalik Na'nın, H_2 ve bortriflorür (BF_3) içerisine atomize edilip püskürtülmesi ile üretilmektedir. Sentez tepkimesi denklem 4.56'da verilmektedir (Jackson, 1956).



b) $-70^\circ C$ 'de BF_3 dietil eter fazında NaH ile denklem 4.57'de gerçekleşen reaksiyon sonucunda trifluorohidroborat ($NaHBF_3$) üretilmektedir.



Açığa çıkan bu ara ürün oldukça saf halde üretilmekte ve $200^\circ C$ 'nin üzerinde ayrışmaya başladığı gözlenmektedir. BF_3 gaz halde, sıcaklığın $200^\circ C$ dolaylarında olduğunda NaH ile kuvvetli bir şekilde tepkimeye girmekte ancak $180-190^\circ C$ 'de bu tepkime kontrol altına alınabilmektedir (Schlesinger ve ark., 1953a).



Denklem 4.58'deki istenmeyen tepkimenin yerine;



Denklem 4.59’da tercih edilen reaksiyonunun meydana gelmesi için sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, amino boran ve metil boranlar gibi sodyum hidrür etkinleştiricileri ile birlikte sarfedilmektedir (Pryde, 1954, 1955).

c) Bilyalı bir değirmene kekleşmeyi engelleyici, sodyum hidrür (NaH) ve gaz halde bortriflorür (BF₃) eklenerek oluşan denklem 4.60’daki tepkime sonrası NaBH₄ üretilmektedir (Hansley ve Pryde, 1960).



d) Bor halojenürleri, H₂ ve Na ile çok ince toz halinde öğütülmüş sodyum klorür (NaCl) ortamında reaksiyona sokularak NaBH₄ üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Peterson, 1961).

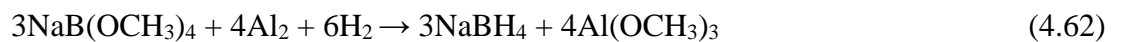
4.5.2.9.3. Alkoxi Bor Bileşiklerinden ve Bor Trimetil Esterlerden NaBH₄ Elde Edilmesi

Borhidrürlerin, alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden elde edilmesi için kullanılan üretim metotlarında çoğunlukla metil borat (B(OCH₃)₃) tercih edilmektedir (Schlesinger ve ark., 1953a).

a) H₂ yardımıyla NaBH₄ üretimi, denklem 4.61’deki tepkime ile gerçekleştirilmekte ve verimin düşük olması nedeniyle, hidrürlerden elde edilen üretimin daha iyi olanak sunduğu görülmektedir (Schlesinger ve ark., 1953a).

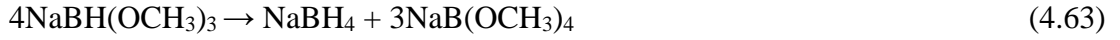


b) NaBH₄, tetrametoksiboratin (NaB(OCH₃)₄) aktif alüminyum üstünde, H₂ gazı yardımıyla denklem 4.62’de meydana gelen redükleme işlemi sonrasında elde edilmektedir (Ashby ve Foster, 1962).

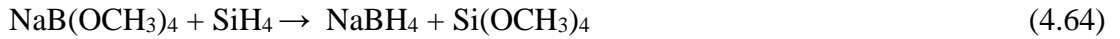


c) Bir diğer proste trimetoksihidroborat (NaBH(OCH₃)₃)’ın 230 °C’de bozunma sonrası NaBH₄ ve tetrametoksiborata NaB(OCH₃)₄ oluşmaktadır. Ürüne sıvı amonyak eklenerek ekstraksiyon işlemi sonucunda NaBH₄, çözünerek kazanılmakta ve

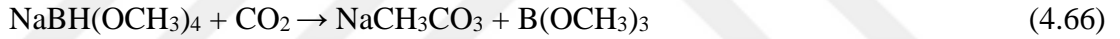
kristalizasyon yardımıyla saflaştırılmaktadır. Gerçekleştirilen sentez denklem 4.63'te görülmektedir (Schlesinger ve ark., 1953a).



d) Tetrahidrofuran ve glimli (dimetoksietan olarak da bilinen organik çözücü) çözücülerden birinin bulunduğu ortamda denklem 4.64'teki tepkimeye göre NaBH_4 elde edilmektedir (Edwards, 1962).



e) NaBH_4 , tetrahidrofuran fazda döngü halindeki bir süreçte düşük sıcaklıkta üretilmektedir. Bu sürecin oluşturduğu denklemler 4.65, 4.66, 4.67, 4.68 ve 4.69'da görülmektedir (Kyllonen, 1961).

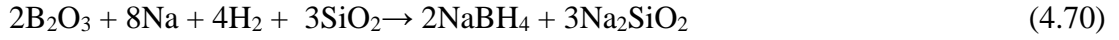


Toplam Reaksiyon:

$8\text{NaH} + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ olacak şekilde NaBH_4 üretimi gerçekleşmektedir (Kyllonen, 1961).

4.5.2.9.4. Bor Oksitten NaBH₄ Elde Edilmesi

a) Yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmayan bir diğer metotta denklem 4.70'te verilen tepkime, yaklaşık 350-450 °C arasında ve 4-100 atm H₂ gaz basıncı altında, basınca ve sıcaklığa dayanıklı bir kap içinde karıştırılarak elde edilmektedir (Schlesinger ve Brown, 1950).



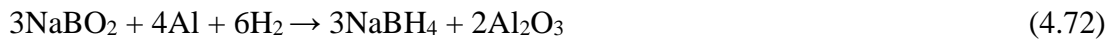
b) Sodyum hidrür (NaH) ve bor oksit (B₂O₃) 300-350 °C'de, 20-48 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülerek denklem 4.71'de verilen tepkime ile NaBH₄ elde edildiği görülmektedir (Schlesinger ve Brown, 1950).



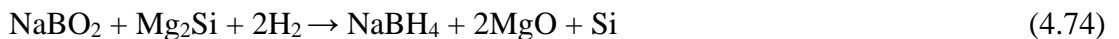
Bu metodun olumsuz yanları ise tepkimenin havadan arındırılmış bir ortamda istenmesi ve yüksek sıcaklık gerektirmesidir (Schlesinger ve Brown, 1950).

4.5.2.9.5. Bor Minerallerinden Yüksek Sıcaklık ve Basınç İle NaBH₄ Elde Edilmesi

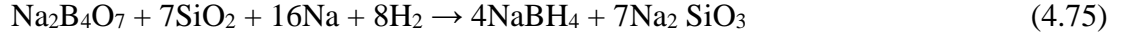
a) NaBO₂, 100 atm hidrojen basıncı altında alüminyum (Al) ya da silisyum dioksit (SiO₂) eşliğinde denklem 4.72'de verilen tepkime ile sodyum (NaBH₄) tetrahidroborata reduklenmektedir (Bilici, 2004a).



b) NaBH₄, sodyum metaborat (NaBO₂)'ın magnezyum hidrür (MgH₂) veya magnezyum silisit (Mg₂Si) ile 350-750 °C sıcaklıkları arasında H₂ gaz basıncı altında 2 ila 4 saat boyunca sıcaklığa ve basınca dayanıklı kap içerisinde ısıtılarak denklem 4.73 ve denklem 4.74'te gerçekleşen tepkimeler ile elde edilmektedir. Ayrıca NaBO₂, kok veya metan kullanılarak tekrar NaBH₄'e dönüştürülebilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).



c) NaBH₄, metalik Na, H₂ ve SiO₂ kullanılarak 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda susuz borakstan (Na₂B₄O₇) elde edilmektedir. NaBH₄ tepkimede kullanılan elemanlardan sıvı amonyakla çözünerek ayrılmakta ve amonyakın buharlaştırılması sonucu denklem 4.75'te oluşan tepkime ile saf NaBH₄ üretildiği görülmektedir (Schubert ve ark., 1963).



Tepkime iki basamak ile gerçekleşmektedir. İlk basamakta, Na ve boroksit (B₂O₃) basınca ve sıcaklığa dayanıklı bir kap içinde 300 °C'de 4 atm H₂ basıncı altında 2,5 saat karıştırılıp NaH-B₂O₃ karışımı elde edilmekte, ikinci basamakta karışım deniz kumu ile 450 °C sıcaklık ve 4 atm basınç altında 3 saat basınca ve sıcaklığa dayanıklı bir kap içinde tepkimeye girmekte ve böylece NaBH₄ üretilebilmektedir (Bilici, 2004).

d) NaBH₄ elde edilmesinde farklı bir çalışmada ise susuz üleksit (NaCaB₅O₉), kuvars tozu ile 1000 °C'de sinterlenerek borsilikat camı oluşturulmaktadır. Borsilikat camı Na ile 450-500 °C sıcaklıkları arasında 4 atm H₂ gaz basıncı altında, 4 saat sıcaklığa ve basınca dayanıklı kap içerisinde tepkimeye sokularak NaBH₄ temin edilmektedir. Denklem 4.76'da gerçekleşen tepkime ile üretilen NaBH₄ sıvı amonyakla ayrılmaktadır (Schubert ve ark., 1963).



e) Sodyum tetrahidroborat üretiminde oda sıcaklığında susuz boraks ve MgH₂ kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada, susuz sodyum oranı sabit tutulmakta ve tepkime de magnezyum hidrür kullanıldığı için Na oranı istenilen düzeyde olmamaktadır. Bu sebeple tepkimeye sodyum bileşikleri eklendiği görülmektedir. Bu metotta tepkimeye giren maddeler oda sıcaklığında 60 dakika 2750 devir/dakika süresince öğütüldüğü bildirilmektedir. Ardından etilendiamin ile süspansiyon oluşturulmakta, bu çözelti içinde MgO ve diğer tepkimeye giren kimyasallar çözelti halini alırken, NaBH₄ katı fazda kaldığı görülmektedir. Tepkime çözeltisinden süzme işlemi ile NaBH₄ ve etilendiamin alındıktan sonra buharlaştırma işlemi ile katı NaBH₄ üretilmektedir (Morigazaki ve ark., 2002).

f) Bir başka metotta ise boraks minerali tercih edilerek yüksek ve düşük basınç süreçleri eşliğinde NaBH₄ üretilmektedir. Elde edilen borsilikat camı metalik Na ile hem

yüksek hem de düşük H₂ gaz basıncına maruz bırakılarak NaBH₄ elde edilmektedir (Kantürk, 2006; Kantürk ve Pişkin, 2007).

4.5.2.9.6. Termal Redükleme Metotları İle NaBH₄ Elde Edilmesi

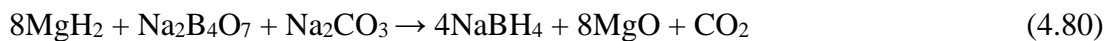
Bu metodun amacı, endüstride çok tercih edilen diğer metotlarda kullanılan redüktant maddelerin maliyeti yüksek sodyum hidrür yerine maliyeti daha düşük metan (CH₄), hidrojen (H₂) veya karbon (C) gibi redüktant gazlarının kullanılmasıdır (Yünlü, 2016).



Denklemler 4.77, 4.78 ve 4.79'da gerçekleşen tepkimelerin olumlu yanları, hem tepkimelerin tek aşamalı olması hem de kullanılan redüktantların nispeten daha ucuz olduğu görülmektedir. Tek aşamalı bu tepkimelerin serbest enerjileri (ısı) yaklaşık 1000 °C'lere kadar arttığı için düşük sıcaklıklarda çözünen sodyum tetrahidroboratın bu karışımlardan ayrıştırılmasının, tepkime maliyetlerini artırabileceği ön görülmektedir (Yünlü, 2016).

4.5.2.9.7. Mekanik-Kimyasal Metot İle NaBH₄ Elde Edilmesi

MgH₂ ve Na₂B₄O₇ oda sıcaklığında bilyalı öğütücü ortamında meydana gelen mekanik-kimyasal tepkime ile NaBH₄ üretilme esasına dayanmaktadır. Tepkimede NaH'ın yerine redükleyici olarak MgH₂ kullanılmış ve bunun sonucunda sodyum yetersizliğini önleyebilmek ve Na₂B₄O₇'nin NaBH₄'e dönüşüm hızını arttırabilmek için karışıma Na₂CO₃ ilave edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. NaBH₄'ün, argon atmosferi altında % 99 saflıktaki susuz etilendiamin ile çözünerek ayrılması sağlanmaktadır. Ayrılan çözelti 0,05 MPa basınç altında ve oda sıcaklığında buharlaştırılarak saf katı halde ürün elde edilmektedir. Denklem 4.80'de NaBH₄ üretimi için gerçekleşen tepkime görülmektedir (Li ve ark., 2003).



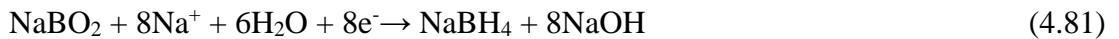
4.5.2.9.8. Elektrokimyasal Metot İle NaBH₄ Elde Edilmesi

İlk aşamada bu metotun sodyum tetrahidroborat üretilmesinde olumlu yanları olduğu görülmektedir. Başlangıç maddelerinin diğer yöntemlere göre ucuz oluşu, organik tepkime ortamı, diğer metotlara göre kısa süren tepkime gibi olumlu yanları olsa da bu yöntemde sodyum tetrahidroborat alkali su ortamında kolayca bozunmamaktadır. Su ortamında elektrokimyasal üretimin gerçekleştirilmesinin uygun olduğu düşünülmekte fakat suyun katotta hidrojene ve anotta oksijene ayrışması için ihtiyaç duyulan enerji, katotta borhidrür ve anotta oksijen üretebilmek için harcanan enerjiden daha azdır. Buradan da anlaşılacağı üzere elektrokimyasal metot ile NaBH₄ üretimi, su ortamında mümkün olmamaktadır (Yünlü, 2016).

Bu metotta, alkali borhidrür barındıran bir çözelti elde edebilmek için katot ve anot kısımlarının katyon seçici membran ile ayrılan elektroliz hücresi içinde su katkılı sodyum borat çözeltilerinden, borat iyonunun katot kısmında redüklenmesi ile NaBH₄ çözeltisinin üretildiği görülmektedir (Cooper, 1973; Yünlü, 2016).

Borat iyonlarını bünyesinde barındıran çözelti katot kısmında, alkali metal katyonlarını içeren çözelti ise anot kısmında bulunmaktadır. Katyonlar, membrandan aşarak borat anyonlarının borhidrür iyonlarına indirgendiği katot alanına doğru ilerlemektedirler. Bu sürecin amacı, çözeltinin katot kısmında alkali ortamın devamlılığını sağlamak, alkali metal borhidrürü dengeli hale getirmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayıp alkali metal borat ve hidrojene dönüşmesini olabildiğince aza indirmek olduğu düşünülmektedir. Bu yöntemde oluşturulan tepkime sentezi denklemler 4.81, 4.82, 4.83, 4.84 ve 4.85'te görülmektedir (Bilici, 2004a).

a) Katot Reaksiyonu:



b) Anot Reaksiyonu:





Toplam Reaksiyon:



Elektrokimyasal metodun en belirgin özelliği, katot çözeltisi içindeki borat iyonlarının sulu NaBO_2 çözeltisinden, anot çözeltisi içindeki alkali metal katyonların ise sulu NaOH çözeltisinden sağlandığı bilinmektedir (Cooper, 1973).

4.5.3. Sodyum Tetrahidroborat (NaBH_4)'ın Kullanım Alanları

Sodyum tetrahidroborat, organik sentetik reaksiyonlarda redüktan madde olarak kullanıldığı bilinmektedir (Patnaik, 2001). Sulu çözeltilerde sodyum tetrahidroborat hidrojen kaynağı olarak birçok kimyasal tepkimenin meydana gelmesine olanak sağlamaktadır. Kimyasal tepkimelerde kullanılan sodyum tetrahidroboratların zararlı fiziksel ve kimyasal etkilerinin olmayışı olumlu bir durumdur. Organik kimyasal işlemlerde redüktan niteliği seçici özellik göstermektedir. Kullanım miktarının ve ortam şartlarının amaca uygun belirlenmesi gerekmektedir (Yünlü, 2016).

Sodyum Tetrahidroborat (sodyum borhidrür) ticari öneme sahip, diğer bor hidrürler içinde üretimi gerçekleştirilen ve daha çok tercih edilen önemli bir bor özel ürünüdür. Sodyum tetrahidroboratın en belirgin uygulama alanları, kâğıt hamurunun ağartılması, tekstil sanayi, alkol saflaştırılması ve atıklardaki ağır metallerin ayrılması işlemleri olmaktadır (MMO, 2005).

Kâğıt hamurunun ağartılması ve tekstil endüstrisinde sodyum tetrahidroborat, sodyum hidrosülfid eldesinde sarf edilmektedir. Sodyum hidrosülfid, sodyum tetrahidroborat ve sodyum bisulfitten üretilmektedir. Hidrosülfid, öğütülmüş ağaç hamurunu, termo mekanik ağaç hamurunu ve rafine kâğıt hamurunu ağartmada uygulanmaktadır. Sodyum tetrahidroboratın en çok kullanım alanı kâğıt endüstrisidir (Kayacan, 2009).

Tekstil endüstrisinde meydana gelen atıkları redükleme işleminde, renklerin dengelenmesinde, boyama sürecinin rahat kontrol edilebilmesinde, işlemin rahatlığı ve daha ekonomik olması sebebiyle tercih edilmektedir (Kayacan, 2009).

Seramik ve porselen endüstrisinde porselen hamurunu ve dericilik işlemlerinde deri ağartmada uygulanmaktadır. Alkol imalatında sodyum tetrahidroborat katalizör görevi görmektedir. Alkol imalatında keton ve aldehitten ileri seviyelerdeki safsızlıkları hidrojen

yardımı ile redükleyerek daha fazla ve saf alkol imalatına olanak sağladığı bilinmektedir. Bu sayede alkolde istenmeyen kötü kokuların oluşmasını engellemektedir (Kayacan, 2009).

Sodyum tetrahidroborat ticari olarak ilk defa, vitamin, antibiyotik, parfümeri ve diğer özel kimyasalların imalatında redükten ve hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır. Yüksek enerjili jet motorları ve roketler için yakıt ve saf hidrojen kaynağı, füze katı yakıtları içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gözenekli plastik malzeme imalatında köpürtücü, aseton gibi maddelerde ve yüksek alkollerde renk ve koku giderici olarak kullanılmaktadır (Özer Gögce, 2009; Yünlü, 2016).

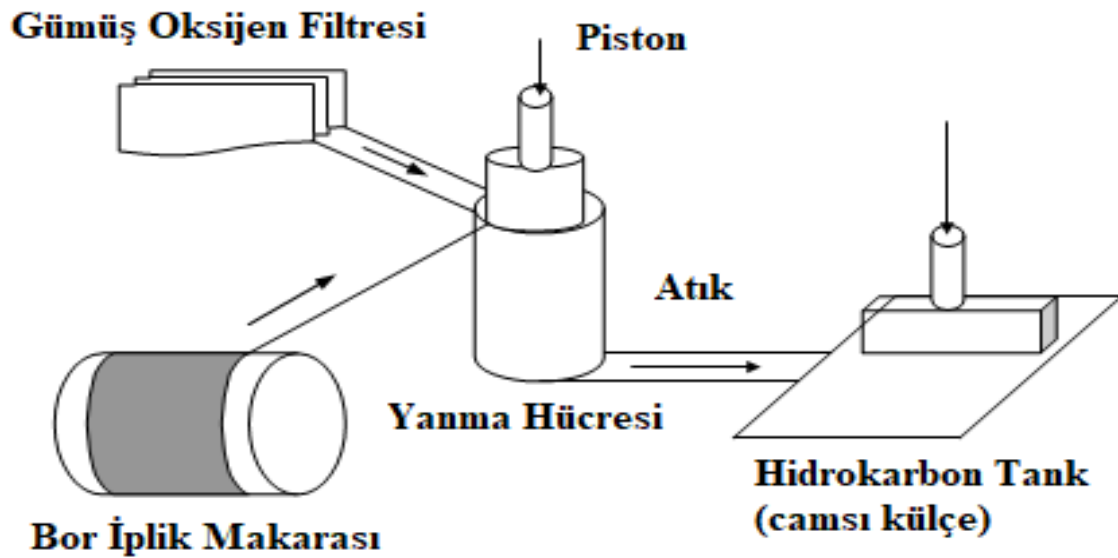
Kirli ve atık sularda redükten durumunda kullanılarak zehirli ağır metalleri (kurşun, cıva) uzaklaştırmayı sağlamaktadır. Bu sayede bor hidrür ağır metallerin çökmesini sağlayarak çamur şeklinde atık sulardan uzaklaştırmaktadır. Kamera ve fotoğrafçılık sektöründe meydana gelen atık çözeltilerde bulunan altın ve gümüş gibi değerli metalleri geri kazanmak için, metallerin bütün yüzeylere elektroliz metodu uygulanmadan kaplama işleminde, kozmetik endüstrisinde saç kıvrıma çözeltilerinde ve bazı özel biyokimyasal analizlerde bor hidrür kullanılmaktadır. Sodyum tetrahidroborat, içten yanmalı motorlarda ve yakıt pillerinde hidrojen kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Özer Gögce, 2009; Yünlü, 2016).

4.5.4. Sodyum Tetrahidroborat (NaBH_4)'ın Enerji Kaynağı ve Hidrojen Deposu Olarak Kullanılması

Genellikle fosil yakıtların kullanıldığı günümüzde, azalan enerji kaynaklarından ihtiyacı karşılamakta sıkıntılar yaşanabileceği ön görüldüğünden alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır. Özellikle temiz enerji kaynaklarına yönelmiş olan araştırmacılar hidrotermal, rüzgâr, güneş enerji sistemlerinin yanı sıra hidrojen enerjisi konusunu da göz önünde bulundurmaktadırlar. Hidrojen enerjisi, gün geçtikçe dünyada azalan fosil yakıtların aksine sera gazı oluşturmayan, ozon tabakasını delmeyen, küresel çapta kirlilik yaratmayan ve yüksek ısı enerjisine sahip temiz bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Hidrojen gazının hafif oluşu ve yüksek maliyetlerde depolama sistemlerine ihtiyaç duyulması sebebiyle şimdilik ekonomik gözükmemektedir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2008; Yünlü, 2016).

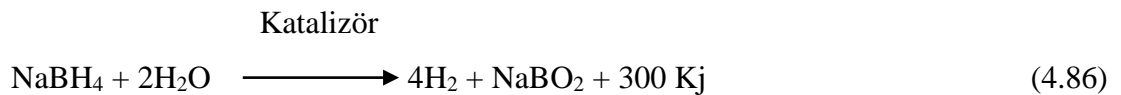
Yapılan araştırmalarda bünyesinde bor bulunan birçok bileşik içinde, hidrojen enerjisinin depolanmasındaki en uygun bileşik sodyum tetrahidroborattır. NaBH_4 'ın belirli katalizörler yardımıyla bünyesindeki hidrojeni kolaylıkla bırakması ve diğer borhidrüllere

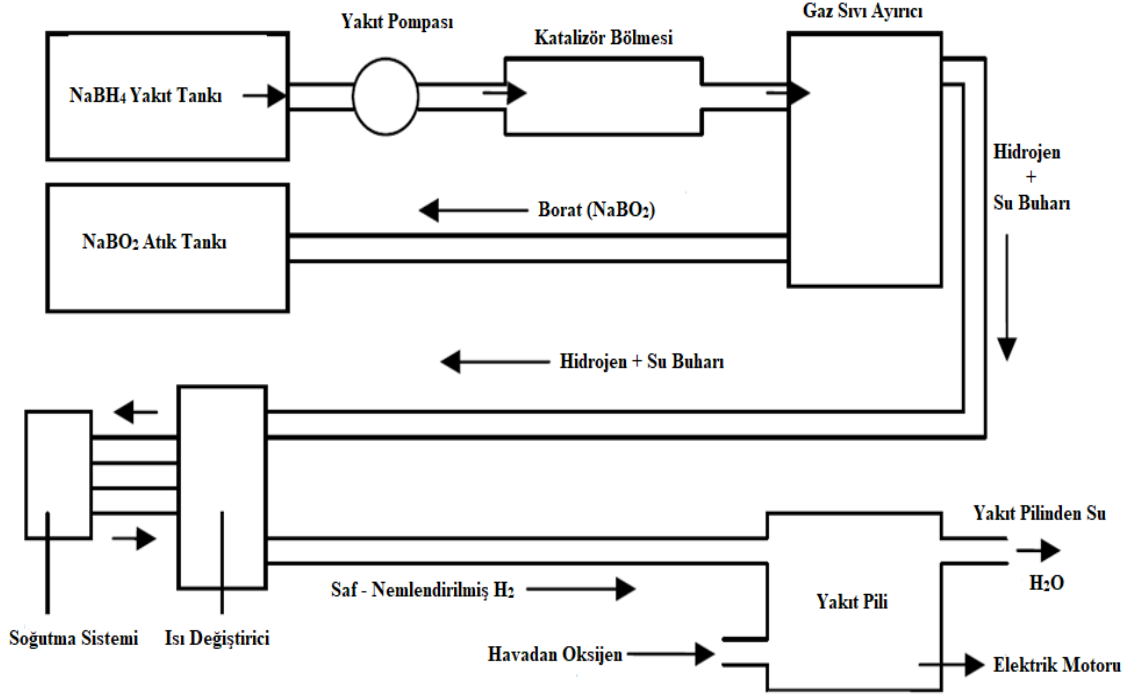
nazaran daha kararlı olduğu görülmektedir. Diğer bileşiklere bakıldığında sodyum tetrahidroboratın daha çok hidrojen tutabilmesi ve rahat denetlenebilen bir hidroliz tepkimesi ile saf hidrojen elde edilebilmesi, yakıt hücreleri için güvenli bir hidrojen kaynağı olduğu görülmektedir. Sodyum tetrahidroboratın yakıt pillerinde kullanılmasında ilk olarak, NaBH₄ molekülünde bulunan hidrojen atomlarının tepkime şartlarının sağlanması ile ayrılarak yakıt pillerinde depolanması ve ikinci olarak ise NaBH₄'ün oksijen ile direkt tepkimeye girerek oksidasyonu sonucunda açığa çıkan elektronlardan yayılan enerjinin yakıt pillerinde kullanılması gibi durumlar ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.19.'da yakıt olarak bor kullanılan temsili yakma sistemi görülmektedir (Yünlü, 2016; Yılmaz ve Şevik, 2017).



Şekil 4.19. Yakıtı bor olan yakma sistemi temsili şeması (Uslu, 2007)

Yakıt pilleri konusunda ön plana çıkan çalışmalardan Millennium Cell firmasının geliştirdiği 'Hydrogen on Demand' sistemi ile sodyum tetrahidroborat ticari bir ürüne dönüşmektedir. Sistem, sodyum tetrahidroboratın su ile oda sıcaklığında yüksek basınç olmayan bir ortamda tepkimeye girerek hidrojen üretilmesine dayanmaktadır. Denklem 4.86'da bu sistemin sentez tepkimesi görülmektedir (Uslu, 2007).





Şekil 4.20. Hydrogen on Demand sistemiyle hidrojen üretimi (Uslu, 2007)

Hydrogen on Demand sisteminde sodyum tetrahidroboratın sulu çözeltisi bir yakıt tankında depolanmakta ve kimyasal tepkimenin gerçekleşeceği tankta hidrojene dönüştürülmektedir. Hidrojen üretimi, sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemlerine gerek duyulmadan katalizör ile kontrollü bir şekilde tepkimeye sokulması ile sağlanmaktadır. Tepkime sonrası meydana gelen yan ürün olan sodyum metaborat hidrojenden ayrılmaktadır. Tepkime ısısı nedeniyle suyun bir kısmının buharlaştığı bilinmekte ve bu yüzden hidrojen akımı daima nemli tutulmaktadır. Hidrojen/su buharı akımı, ısı değiştirici yardımıyla nem miktarı ayarlanmakta ve ardından yakıt pili güç ünitesine gönderilmektedir. Yan ürün olarak meydana gelen sodyum metaboratın geri kazanılmasıyla da sistemden uzaklaştırılması için, kullanılmış yakıt sahasına gönderilmektedir. Depolanan sodyum tetrahidroborat çözeltisi, metal katalizör bulunan bir ortamdan sıvı halde ilerlemesiyle hidrojen açığa çıkmaktadır. Şekil 4.20. ve 4.21.'de Hydrogen on Demand sistemi proses akım şemaları görülmektedir. (Gyenge ve Oloman, 1998; Uslu, 2007; Yünlü, 2016).

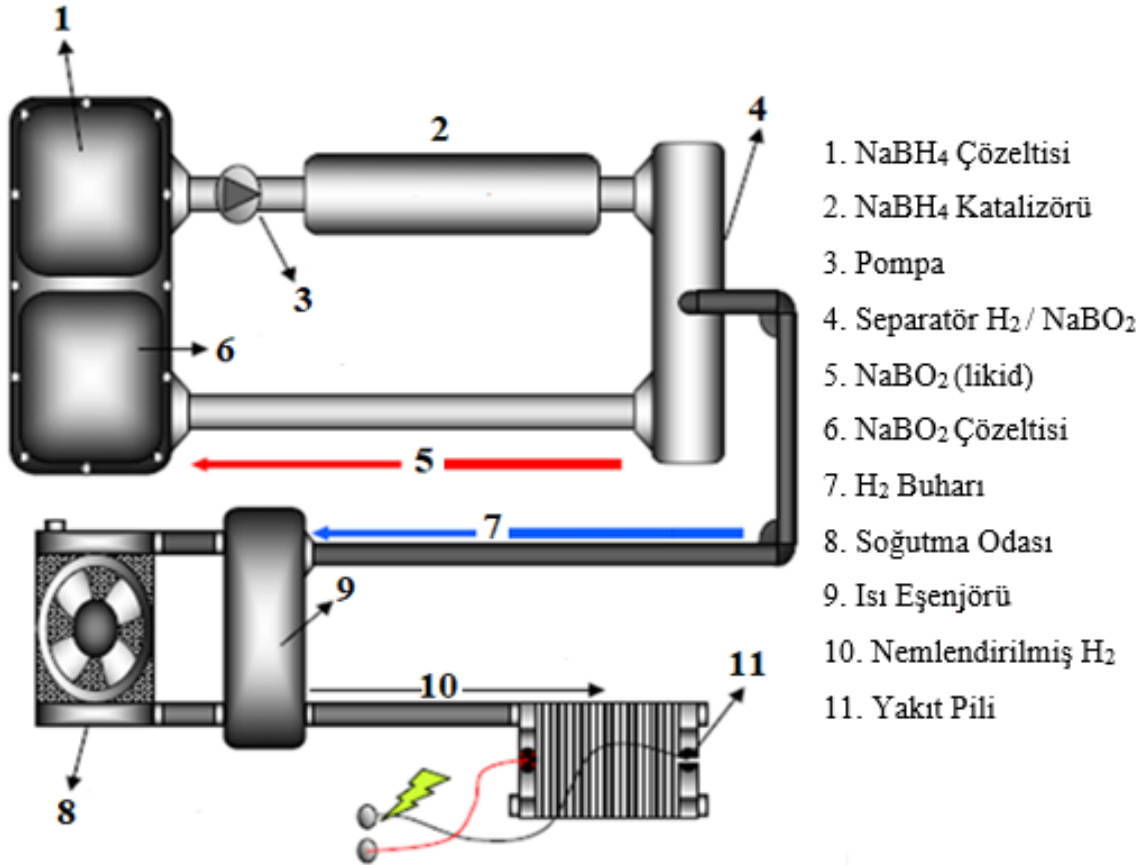
Hydrogen on Demand sisteminin avantajları;

- Yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir.
- Sodyum tetrahidroborat çözeltisi çevre dostu, yanıcı ya da patlayıcı değildir.
- Hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir.

- Maliyeti düşüktür, hidrojen üretimi basit bir süreç ile gerçekleştirilebilmektedir.
- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir.
- Reaksiyon ürünleri çevre için zararsızdır.
- Gaz halindeki yan ürün sadece su buharıdır.
- Hidrojen üretimi sadece katalizör varsa yapılmaktadır (Ay ve ark., 2006; Uslu, 2007; Özer Gögce, 2009).

Hydrogen on Demand sisteminin olumsuz yanları;

- Kullanılan NaBH_4 katalizörü pahalıdır.
- Sodyum tetrahidroborat pahalı olup bu yöntemin ekonomik olabilmesi için sodyum tetrahidroboratın üretim maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir.
- 1 mol sodyum tetrahidroboratın üretmesi için 4 mol sodyum metaline ihtiyaç vardır.
- Yakıt pili ile çalışan bir araç için sodyum tetrahidroboratın maliyeti benzin maliyetinin yaklaşık 40 katı kadardır (Bilici, 2004b; Uslu, 2007; Özer Gögce, 2009).



Şekil 4.21. Hydrogen on Demand sistemi proses akım şeması (Özer Gögce, 2009)

4.6. Bor Nitrür

Bor ve azot elementlerinin reaksiyonu ile üretilebilen bir bileşendir. Bor elementinin, azot elementine göre oksijen ile birleşimi daha yüksektir ve bu yüzden doğada çoğunlukla oksijen ile güçlü bağlar oluşturan bor elementleri oluşmaktadır. Bor nitrür, buna bağlı olarak doğada serbest halde ve saf bir şekilde bulunmamaktadır. Hegzagonal ve kübik bor nitrür endüstriyel açıdan önemli iki bor nitrür bileşiği olarak karşımıza çıkmaktadır (Yünlü, 2016).

4.6.1. Bor Nitrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ticari öneme sahip iki bor nitrür türünün özelliklerine göz atacak olursak, hegzagonal bor nitrür, beyaz grafit olarak adlandırılmaktadır. Toz halinde en çok üretilen ve basınçlı üretim teknikleri ile daha yoğun ve şekillenebilen ürün halinde üretilmektedir. Yüksek ısıya dayanıklı ve oksidasyona karşı direnci yüksek bir bor özel ürünüdür. Kübik bor nitrür ise, sertliği ile elmasa benzeyen bir üründür. Suni elmasta denilebilmektedir. Yaklaşık 1400 °C'ye kadar kararlı, yani özelliklerini kaybetmemektedir. Çizelge 4.8.'de hegzagonal ve kübik bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri verilmektedir (Acarkan, 2002; Addemir, 2002; Yünlü, 2016).

Çizelge 4.8. Hegzagonal ve kübik bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri (Yünlü, 2016)

H- Bor Nitrür		C-Bor Nitrür	
Yumuşak		Sert	
Yağlayıcı		Aşındırıcı	
Elektrik Yalıtkan		Elektrik Yalıtkan	
Isıl İletken		Isıl İletken	Mükemmel
Sıcaklığa ve oksidasyona karşı dirençli		Sıcaklığa ve oksidasyona karşı dirençli	
Yoğunluğu (g/cm ³) :	2,2	Yoğunluğu (g/cm ³) :	3,5
Sertlik (Mohr) :	1-2	Sertlik (Mohr) :	9,5
Ergime noktası :	~3000°C	Ergime noktası :	~2973 °C
Kristal Yapısı :	Hegzagonal, laminer	Kristal Yapısı :	Kübik, zinc blende (Çinko sülfür)

Kimyasal açıdan hegzagonal bor nitrür, yapısında bulunan tabakaları arasında zayıf van der Waals bağlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu da tabakaların hegzagonal düzeyde hareket etmesini sağlamak ve bu özelliğinden dolayı yağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Grafit gibi yağlama kabiliyetinin ortaya çıkması için su moleküllerine gerek yoktur. Bu yeteneğinden dolayı grafit yerine birçok alanda tercih edilmektedir (Yünlü, 2016).

Kübik bor nitrür, zinc blende (çinko sülfür, formülü: α -ZnS) kristal yapısına sahip, kübik kristal sistemini dörtyüzlü atom bağları oluşturmaktadır. Bu moleküler yapısı elmas ile benzerlik göstermektedir. Kübik bor nitrür, açık havada 1400 °C'ye kadar kararlı, kırılma ve çatlamaya karşı dirençli, 850 °C'den itibaren karbondioksit oluşması ile yanabilmektedir (Yünlü, 2016).

4.6.2. Bor Nitrür Üretim Metotları

1842 yılında W.H. Balmain, borik asit ve potasyum siyanür (KCN) ya da kükürt/cıva siyanür [S/Hg(CN)₂] kullanarak yapmış olduğu çalışma ile doğa da saf halde bulunmayan hegzagonal bor nitrür üretimini gerçekleştirmiştir. Geçmişe baktığımızda endüstriyel üretimi 1950'li yıllara dayanmaktadır. 1957 yılında Carborandum firmasının yaptığı çalışmada, sıcak presleme yöntemlerinin kullanıldığı uygulamalar ile geliştirdikleri teknolojiye göre yüksek miktarlarda bor nitrür tozunun elde edildiği belirtilmektedir (Çelik, 2010; Yünlü, 2016).

4.6.2.1. Hegzagonal Bor Nitrür Üretimi İçin Uygulanan Metotlar

4.6.2.1.1. Nitrürlenme Metodu İle Üretim

a) Nitrürlenme metodunun endüstride tercih edilen daha yaygın bir üretim metodu olduğu görülmektedir. Nitrürlenme metodunda bor nitrür, karbon, azot gazı ve bor oksitin 1450-1650 °C sıcaklıkları aralığında tepkimeye girmesiyle meydana gelmektedir (ETİ, 2003c).

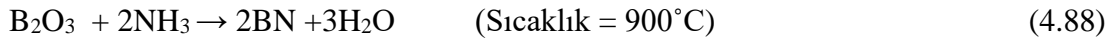
Bu yöntem, dünya genelinde bor nitrür eldesi için kullanılan en yaygın tepkime süreci olarak bilinmektedir. İlk olarak B₂O₃ ve kömür tozları harmanlanıp peletleme diski yardımıyla peletlenmektedir. Ardından elektrik fırınlarına koyularak azot gazı bulunan ortamda 1450-1650 °C aralıklarında yaklaşık 2 saat ısıtılmaktadır. Denklem 4.87'de verilen sentez ile bor oksit, karbon tarafından indirgenmekte ve açığa çıkan bor elementi, azot ile tepkime oluşturularak bor nitrür meydana gelmektedir (ETİ, 2003c).



Oksijenden ayrılma işleminden sonra hemen hemen % 92 bor nitrür ve oluşan eriyikte B₂O₃ ve kül mevcut olmaktadır. Fırından alındıktan sonra oluşan ürün istenmeyen

maddelerin uzaklaştırılması için hidroklorik asit ve su ile oluşan çözelti ise liç işlemine tabi tutulmaktadır. Liç işleminden çıkan çözelti süzülmekte ve bor nitrür elde edilmektedir (ETİ, 2003c).

b) Boroksitin, amonyak gazı ile tepkimesi sayesinde oluşan nitrürleme işleminde, bor trioksit ve amonyak gazı genellikle trikalsiyum ortofosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ile $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona girmektedir. ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) kullanılmadığı zaman tepkime sıcaklığında bor trioksit eriyerek kümeleşmekte ve etkin yüzey alanı azalarak tepkimeye istenildiği kadar girememektedir. Meydana gelen üründen tepkimeye girmeyen fosfat seyreltik hidroklorik asit ile uzaklaştırılmakta ve % 80-90 verim aralığında ürün elde edilmektedir. Nitrürlenmesi ve tepkime sonrası saflaştırma ve kristalizasyon ile katı hal alması için ısıtılma işlemine tabi tutulmaktadır. Denklem 4.88'de amonyak ile meydana gelen tepkime görülmektedir (ETİ, 2003c; Yünlü, 2016).



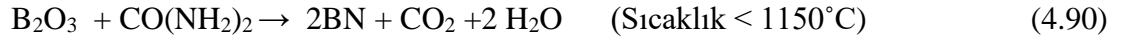
c) Kalsiyum hegzaborürün, boroksit eşliğinde azot gazı ile en az $900\text{ }^\circ\text{C}$, en fazla $2000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında meydana gelen tepkime sonucunda nitrürlenmesi ile gerçekleşmektedir (ETİ, 2003c).



Bu uygulama amonyak kullanılarak yapılan üretime göre daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü amonyak kullanılan reaksiyon ortamında su miktarının az olması istenmekte yoksa bor nitrür üretimi gerçekleştirilen reaksiyonun veriminin düştüğü görülmektedir. Ayrıca amonyak kullanılarak yapılan üretimde ilk aşamada % 80-90 saflıkta bor nitrür üretimi gerçekleştirilmekte ve daha sonra ekstra saflaştırma aşamaları gerektirdiği için maliyetin yükseldiği görülmektedir. Denklem 4.89'da bu uygulamanın sentez formülü verilmektedir (ETİ, 2003c; Yünlü, 2016).

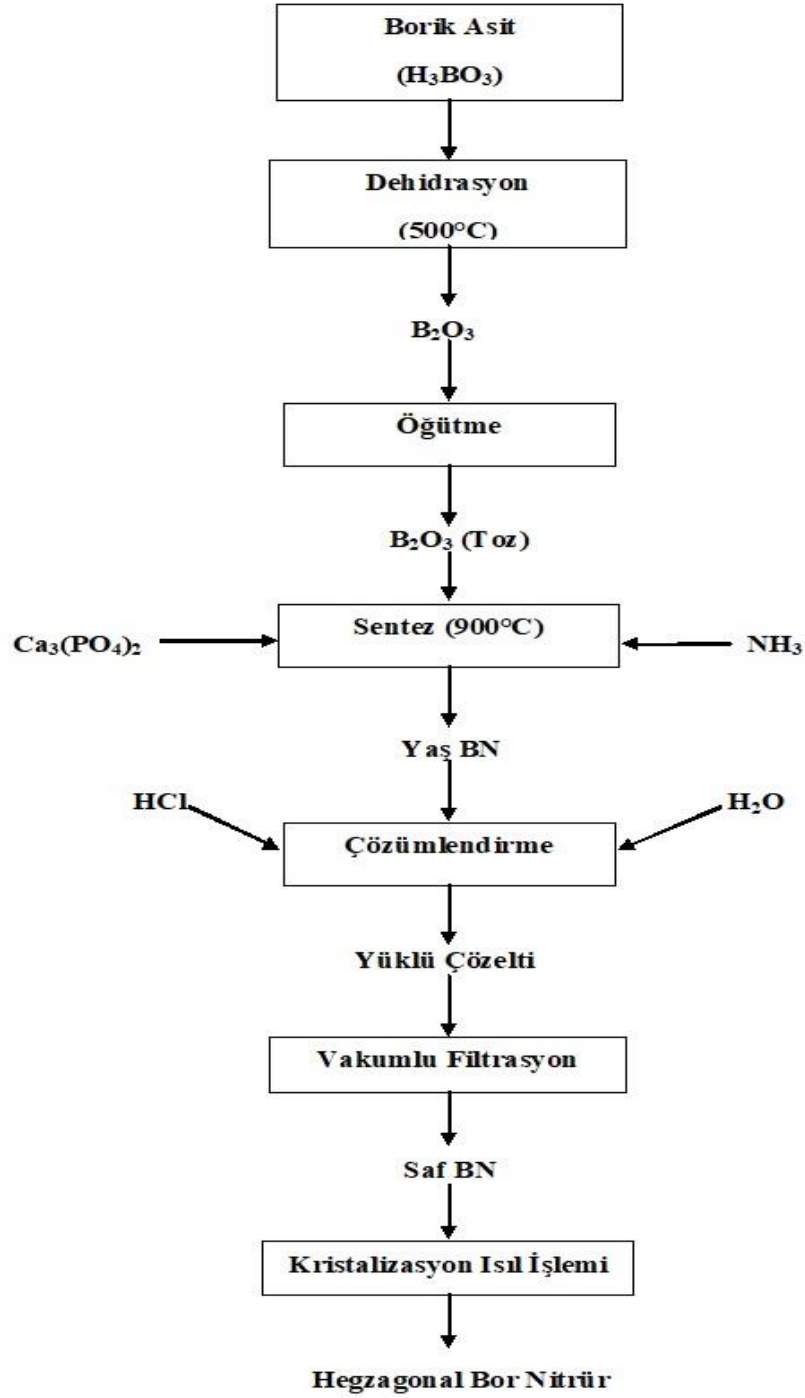
Oysaki bu kalsiyum hegzaborürün, bor oksit eşliğinde azot gazı ile oluşturduğu nitrürleşme tepkimesi sayesinde tek seferde yüksek verimde yaklaşık % 94 dolaylarında bor nitrür elde edilebilmektedir (ETİ, 2003c; Yünlü, 2016).

d) Borik asit veya boraksın organik azot bileşikleri, üre veya melamin ile $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında sıcaklıkta reaksiyonu sonucunda, nitrürlenmesiyle üretilebilmektedir. Denklem 4.90'da bu sentez formülü görülmektedir (ETİ, 2003c; Yünlü, 2016).



Burada nihai ürünün saflaştırılması daha kolay ve imalat sıcaklığının diğer uygulamalara nazaran daha düşük olması üretiminin olumlu yanını teşkil etmektedir. Nitrürleme olarak tarif ettiğimiz bu uygulamalarda elde edilebilen malzemenin fiziksel özelliklerini etkileyen değişkenin sıcaklık faktörü olduğu bilinmektedir. Üretim sıcaklığının etkisiyle, bor nitrürün yüzey alanı, kristal yapısı, sürtünme katsayısı veya bünyesindeki oksijen miktarı istenilene uygun belirlenebilmektedir. Meydana gelen ürün düzensiz hegzagonal yapıda toz halde üretilen bor nitrür beyaz pudra şeklinde, grafit tabaka yapısına sahip olduğu görülmektedir. Nitrürleme metodu ile üretim aşamaları genel olarak Şekil 4.22.'de verilmektedir (ETİ, 2003c; Yünlü, 2016).





Şekil 4.22. Hegzagonal bor nitrürün nitrüleme işlemi ile üretim akım şeması (Addemir, 2002)

4.6.2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu İle Üretim

Kimyasal buhar biriktirme metodu ile sıcaklık altında oluşan pirolitik bor nitrür üretimi olarak bilinmektedir. Bor triklorür ve amonyak gazlarının kimyasal buhar biriktirme reaktöründe yüksek sıcaklığa maruz bırakılarak reaksiyona girmesiyle bor nitrür

grafit altlıklarına çöktürülerek çoğu zaman ince bir film tabakası şeklinde üretilmektedir. Bu üretim metodunun tepkimeleri, denklem 4.91 ve 4.92'de görülmektedir (Çelik, 2010; Yünlü, 2016).

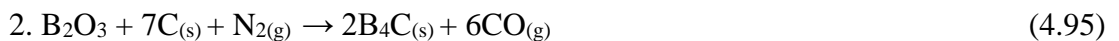
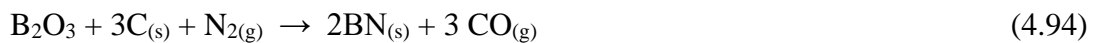


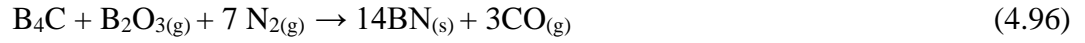
Bu metodun özelliklerinden biri üretim sırasında yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 1400-2300 °C arasında amonyak gazı, atom şeklinde azot ve hidrojene dönüştüğü görülmekte, normal azot ve hidrojene kıyasla daha kolay tepkimeye girebilmektedir. Bir diğer faydalı yanı ise, fiziksel ve yapı özellikleri sayesinde yüksek saflığa sahip pirolitik bor nitrür üretilmektedir. Üretim sırasında uygulanan yüksek sıcaklık (~1400-2300 °C) nedeniyle amonyak gazının atomik azot (N) ve hidrojene (H) dönüştüğü ve bunların normal hidrojen (H₂) ve azot (N₂) moleküllerinden daha reaktif oldukları belirtilmektedir (Yünlü, 2016).

Bu metodun avantajlarından biri ise pirolitik bor nitrür üretim sırasında meydana gelen hidrojen klorürün (HCl), metal bazlı safsızlıkları uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Pirolitik bor nitrür, sıcak potalarda ve fırın ekipmanlarında, farklı tipte kalıp şekilleri ve kapların kaplanmasında, ayrıca elektrik kablolarının ısı izolasyonunda, ısı kalkanı, elektrik dirençleri ve yüksek sıcaklık kondansatörlerinin üretiminde kullanılmaktadır (ETİ, 2003c).

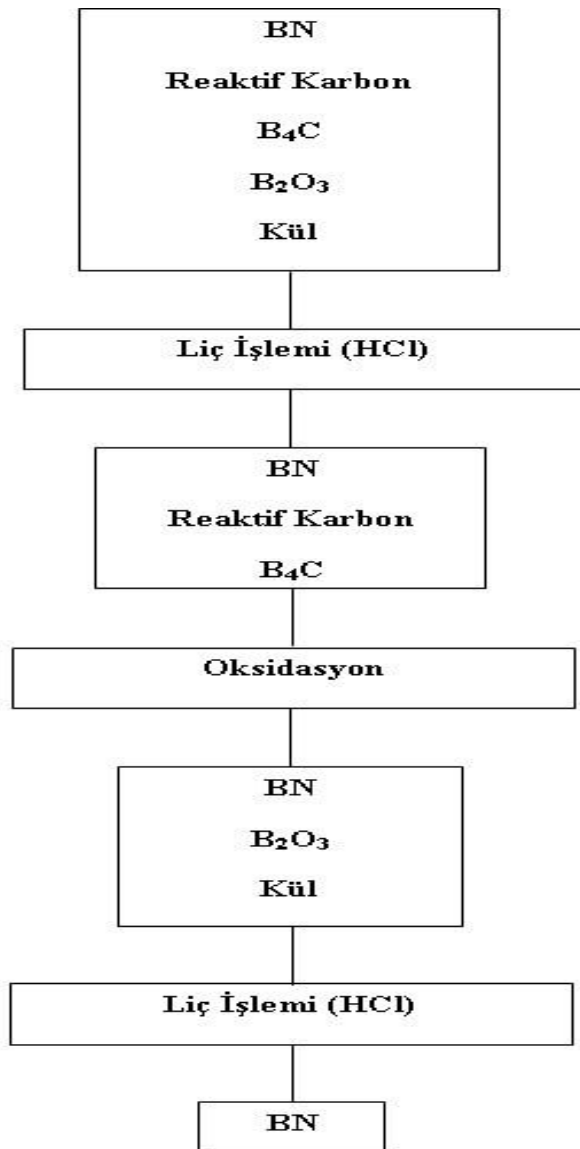
4.6.2.1.3. Bor Asitin Karbotermik İndirgenmesi Metodu İle Üretim

1500 °C'de kurutulan sıvı haldeki borik asit, susuz olarak sırasıyla karbon ve azot ile tepkimeye girerek, ilk olarak susuz borik asit karbon yardımıyla indirgenmektedir. Daha sonra ikinci aşamada bor, azot ile tepkimeye girerek hegzagonal bor nitrür oluşmaktadır. Tepkimenin meydana geldiği aşamalar denklemler 4.93, 4.94, 4.95 ve 4.96'da sırasıyla verilmektedir (Çelik, 2010).





Şekil 4.23.'te susuz borik asidin karbotermik indirgemesiyle h-BN üretim akım şeması görülmektedir. Tepkime sonucu meydana gelen B_2O_3 ve karbon miktarları tepkime süresince azalmakta ve sıcaklık artarak $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye gelindiğinde iki saat gibi kısa sürede, karbonun tamamen tükendiği bilinmektedir. $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonun tükendiği zaman zarfında geçen bu sürede meydana gelen bor nitrür kütlesi artmakta ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir (Çelik, 2010).



Şekil 4.23. Susuz borik asidin karbotermik indirgemesiyle h-BN üretim akım şeması (Çelik, 2010)

4.6.2.2. Kübik Bor Nitrür Üretim Metodu

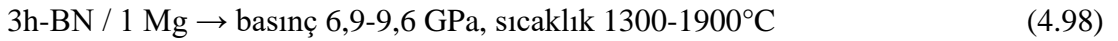
Kübik bor nitrürün elde edilmesinde iki temel üretim yönteminin olduğu bilinmektedir.

4.6.2.2.1. Yüksek Basınç ve Yüksek Sıcaklık Yöntemi

Kübik bor nitrür üretiminde kaynak madde olarak hegzagonal bor nitrür kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç uygulanarak, alkali (Li) veya toprak alkali (Mg, Ca) metaller, bunların nitrür ya da bor nitrür türü bileşikleri [Li_3N , Li_3BN_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$, LiMBN_2 (M= Ca, S, Ba, Ra, Be, Mg)], melanin, üre, gibi katalizörler eşliğinde kristalin yapısının kübik hale getirilmesiyle elde edilmektedir. Katalizörler arasında Li (lityum) içeren katalizörlerden, Li_3N (lityum nitrür) ve Li_3BN_2 (lityum bor nitrür) bileşiklerinin daha uygun olduğu belirtilmektedir (ETİ, 2003c; Yünlü, 2016).

Katalizör kullanılmadığı zaman basınç, yaklaşık 18 GPa ve üretim sıcaklığı 1730-3230 °C sıcaklıkları arasında, uygun seçilen bir katalizör eşliğinde ise 4-6 GPa ve 1400-1600 °C sıcaklıkları arasında üretim gerçekleştirilmektedir. Hegzagonal bor nitrürden kübik bor nitrür üretimi için yapılan araştırmalarda yüksek sıcaklığın etkisiyle Li_3BN_2 (lityum bor nitrür) türü katalizörler eriyerek meydana gelen eriyik içinde hegzagonal bor nitrür çözülmemektedir. Sıcaklığın yüksek tutulmasına devam edilerek eriyiğin içerisinde kübik bor nitrür partikülleri meydana gelmeye başlamaktadır. Eriyik içerisindeki kübik bor nitrürün çözünürlüğü, hegzagonal bor nitrüre göre daha düşük olduğundan, bu ortam üretim için elverişli olmaktadır (Yünlü, 2016).

Günümüzde kullanılan ve General Electric firmasının kübik bor nitrür üretimi için yaptığı araştırmalarda meydana gelen karışımlar ve parametreleri formüller 4.97, 4.98, 4.99 ve 4.100'de görülmektedir (Yünlü, 2016).



Sıcaklıklar arasında çeşitli tepkimeler eşliğinde doğrudan kübik bor nitrür elde edilememektedir. Katalizörün cinsine ve bileşimine göre ara tepkimelerden geçirilerek, LiCaBN₂ ya da benzer malzemeler oluştuktan sonra kübik bor nitrür elde edilebilmektedir (Yünlü, 2016).

4.6.2.2.2. Buhar Biriktirme Yöntemleri

Kübik bor nitrürün termik kararlılık, yüksek sertlik, kırılma/çatlamaya karşı dirençli olması, ince film şeklinde üretilebilmesine ve kaplama uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Demir ve demir alaşımlarına karşı tepkimeye girmeden kalabilmesi, kaplamalarda kübik bor nitrürün alternatif olabileceği öngörülmektedir (Yünlü, 2016).

Kübik bor nitrür, film şeklinde iki çeşit biriktirme metodu ile üretilebilmektedir.

4.6.2.2.2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme İle Üretim

Buhar ya da gaz halde kullanılacak ana kimyasalların substrat (tepkimenin gerçekleştiği yüzey) yüzeyinde tepkimeye girerek katı ürünün meydana gelmesi sağlanmaktadır. Bu üretimde kimyasal tepkimeler büyük önem teşkil etmektedir (Yünlü, 2016).

Düşük sıcaklıklarda ve substrat sıcaklığının düşük olmasını gerektiren çalışmalarda kübik bor nitrür film üretimini gerçekleştirebilmek için plazma destekli kimyasal buhar biriktirme adı altında bu metot uygulanmaktadır. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme ana kimyasal madde ve gaz tertipleri 4.101, 4.102, 4.103, 4.104, 4.105 ve 4.106'daki formüllerde görülmektedir (Yünlü, 2016).

B₂H₆ / N₂ (Diboran) (4.101)

B₂H₆ / NH₃ (Diboran) (4.102)

BH₃NH₃ / H₂ (Amonyak boran) (4.103)

NaBH₄ / NH₃ (Sodyum borhidrür) (4.104)

HBN(CH₃)₃ / N₂ (Trimetilamin boran) (4.105)

B₃H₃N₃(CH₃)₃ / N₂ (N- Trimetilborazin) (4.106)

Bu yöntemde genellikle bor kaynağı olarak kolay tutuşabilen diboran gazı tercih edilmektedir. Substrat sıcaklığı oldukça düşük bir değer olan 400 °C dolayında olmasına ihtiyaç duyulmakta ve kübik bor nitrür oranı % 60 civarında olan filmler elde edilebilmektedir (Yünlü, 2016).

4.6.2.2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İle Üretim

Bu metotta istenilen bor nitrür film tabakası, kimyasal tepkimeler oluşturularak elde edilmemektedir. Aksine film büyümesi, kaynak malzemedan gelen atomların bir araya gelerek çekirdekleşmesi ile oluşmaktadır. Buharlaştırma ve saçırma olarak iki farklı seçenekte üretim gerçekleştirilmektedir (Yünlü, 2016).

Buharlaştırma da hedef kaynak, vakum altında bulunan bir hücre içerisinde yerini almakta ve lazer ışınları, iyon veya elektronlarla ya da gaz boşalımı ile buhar hale geçmektedir. Buharlaşmış madde, hücrenin içinde substrata doğru hareket etmekte ve yüzeye çarpıp yoğunlaşmakta böylece film tabakası olarak çökmektedir. Buharlaştırma metodunda,

Amorf B / NH₃

B₃N₃H₆ (borazen)

B / N₂

B₂H₆ / N₂, ana kaynak maddeleri kullanılabilir (Yünlü, 2016).

Saçırma metodunda ise, hedef kaynak yüksek enerji parçacıkları ile bombardıman edilmekte ve kaynak yüzeyinden kopartılan iyonik ve atomik partiküller gaz faza geçmektedir. Bu partiküller yüksek vakum altında 300 °C dolaylarındaki sıcaklıkta bir substrat yüzeyine çarpıp yoğunlaşması sonucu kübik bor nitrür film tabakası üretilmektedir. Saçırma işleminde ana kaynak madde olarak elementel bor, hegzagonal bor nitrür ya da bor karbür kullanılmaktadır (Yünlü, 2016).

4.6.2.3. Elektroliz Yöntemi

Atmosferik basınç ve oda sıcaklığında plazma elektrolizi ile yapılan araştırmada, organik çözelti içerisinde plazma elektrolizi uygulanmaktadır. Elektroliz için % 99 saflıkta borik asit (H₃BO₃)⁻ ve % 99,5 saflıkta dimetilformamid [HCON(CH₃)₂]⁻ kullanılmaktadır. Bor atomu ve azot atomu mol oranları 1:1 olması sağlanmaktadır. Katot olarak 0,5 mm kalınlığında tungsten tel, anot olarak titanyum levha seçilmektedir. Tungsten tel yüzeyi 5 µm yüksekliğinde çıkıntı özelliği vardır. Tungsten tel ile Titanyum plaka arasındaki mesafe

10 mm olması sağlanmakta ve elektroliz için doğru akım 4000 V seviyesinde olmaktadır (Telli, 2008).

Tepkime sürecinin sonunda artan çözeltide yüzlerce iğnemi sarı renkli çökeltinin kaldığı görülmektedir. Kurutma işlemine geçilmeden önce çökeltiler ayrılmakta, safsızlıkların temizlenmesi için saf etanol, hidroflorik asit ve saf su ile yıkanmaktadır. 60 °C'de kurutma sonrasında, yoğunlaşma ve birikimin katot çevresinde olduğu görülmektedir. Tepkime sırasında 2000 V'tan itibaren kübik bor nitrür oluştuğu gözlenmekte ve kübik bor nitrür üretimi için yapılacak olan yeni çalışmalar ile gelecekte sanayi üretiminde yerini alacağı vurgulanmaktadır (Telli, 2008).

4.6.3. Bor Nitrürün Kullanım Alanları

Hegzagonal bor nitrür, kimya, metalurji, elektrik, elektroteknik, elektronik mühendisliği, yüksek sıcaklıklara sahip teknoloji alanlarında, kozmetik ürünlerde, boya sanayinde sprey katkı maddesi olarak yer almaktadır. Fiziksel ve mekanik dayanıklılığı artırıcı özelliği ile yüksek sıcaklıklarda kullanılan fırınların ve kalıpların kaplamalarında kullanılmaktadır (Yünlü, 2016).

Hegzagonal bor nitrür tozu, kaygan ve yumuşak bir özel üründür. Bor nitrür tozu ileri teknolojik malzemelerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. İlave edildikleri malzemelerin termal şok direncini ve serbest bırakma yeteneğini güçlendirmekte, elektrik özelliklerini ve termal iletkenliğini arttırmakta, ürünlerin sürtünme katsayılarını azaltmaktadır. Katkı maddesi olarak kullanıldığı ve özelliklerini arttırdığı malzemeler arasında, türbin ekipmanlarında kullanılan silisyum nitrür yapısına ilave edilerek ısıl gerilime karşı direnci, alüminyum oksit yapısına eklenerek termal şok direncini ya da işlenebilirlik kabiliyetini, titanyum borür yapısında ise aşındırıcı buharlara karşı direnci arttırmaktadır (Yünlü, 2016).

Bor nitrür, grafit ve molibden disülfür (MoS_2) gibi yağlayıcı malzemelerin düşük kayma mukavemeti, düşük aşındırıcı, termokimyasal kararlılık gibi özelliklerini bünyesinde barındırmaktadır. Yağlayıcı malzemeler olan grafit ve molibden disülfür tozlarının 400-500 °C sıcaklık aralığında ve daha yüksek sıcaklıklarda kayganlıklarının azaldığı fakat bor nitrür tozunun 900 °C üzerinde bu özelliğini kaybetmediği görülmektedir (Yünlü, 2016).

Kozmetik sanayinde ruj, maskara, fondeten gibi ürünlerin elde edilmesinde katkı maddesi olarak eklenerek, bu ürünlerin cilde rahat bir şekilde bağlanıp, düzgün tatbik

edilmelerine yardımcı olarak parlaklığını ve kullanım sürelerini arttırmaktadır (Yünlü, 2016).

Polimer kompozitlerin üretiminde de kullanılarak, grafitte göre daha üstün elektrik dayanımına sahip oluşu, yüksek sıcaklık iletimi, yüksek sıcaklık kararlılığı veya kimyasal kararlılığı gibi faydalı yanları olduğu görülmekte fakat sıcaklık uzaklaştırmak için tercih edildiği zaman fiyatının yüksek olması olumsuz bir özelliği olmaktadır. Sprey üretiminde kullanılarak sürüldüğü kalıpların, fırınların ve kaplamalarında fiziksel ve mekanik yetisini arttırmaktadırlar (Yünlü, 2016).

Kübik bor nitrür, aşırı sertliğe sahip bir malzeme olduğunda demir ve demir alaşımları ile reaksiyona girmediği için bazı alanlarda elmasın yerine kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Yünlü, 2016; Acarkan, 2002; Addemir, 2002).

Kübik bor nitrür, kesme aletlerinde, taşlama çarklarında, sertleşmiş çeliklerin öğütülmesinde, aşındırıcı disk, işleme ve delme işlemlerinde, çeşitli metallerin şekillenmesi gibi endüstriyel alanlarda elmasın yerine tercih edilmektedir. Bu uygulamalarda elmas, yüksek sıcaklıklarda demir ile tepkimeye girerek malzemelerin yumuşamasına neden olmaktadır. Yüksek ısıya dayanıklılığı ile demir ve nikel alaşımlarının öğütülmesinde kullanılmaktadır (Yünlü, 2016; Poslu ve Çebi, 2001).

4.7. Bor Özel Ürün Teknolojilerini Değerlendirme ve Tartışma

Endüstriyel çapta bor karbür, elementel bor, ferrobör, çinko borat, sodyum borhidrür ve bor nitrür gibi bor özel ürünlerinin üretim teknolojilerine ait bilgiler ve akım şemaları incelenmiş olup ve en uygun yöntemler hakkında düşüncelerim aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Ülkemizde bol miktarda rezervleri olan bor mineral ve türevlerinden katma değeri yüksek, endüstri alanında talep edilen bor özel ürünlerinin üretilmesi, iç ve dış piyasa taleplerine yönelik teknolojik yatırımların yapılması gerekmektedir.

Bor özel ürünlerinin üretiminde ülkemizin yurtdışı kuruluşlar ile rekabet edebilmesi için yatırım projelerine öncelik verilmesi gerekmektedir. Nükleer enerji santrallerinde kullanılan bor nitrür, ferrobör, elementel bor vb. bor özel ürünlerinin katkı maddesi olarak kullanıldığı nötron absorpsiyon özelliğine sahip nötron çubukları üretimi için ülke içinde üniversite ve sanayi kuruluşlarıyla işbirliği yapılması ve endüstride planlanan yatırımların seçilerek faaliyete geçirilmesi sağlanabilir. Bunun için Sanayi ve Kalkınma Bakanlığı, özel sektör ve üniversitelerdeki Ar-Ge birimleri ortaklığı kurularak birlikte hareket edilmeli ve kalkınma planları sadece ülke içi piyasalarına göre değil, ülke dışı piyasalarda katma

değeri yüksek bor özel ürünleri üretebilecek farklı üretim metodları geliştirilip patentleri alınarak ülke ekonomisine katkısının yolları aranmalıdır.

Ülkelerin kendi iç piyasalarına göre üretimini gerçekleştirdiği bor özel ürünleri çeşitlilik göstermekte ve sahip oldukları sanayi kuruluşları bu ürünlerin gelişmesine olanak sağlamaktadır. Enerji, savunma, uzay ve uçak endüstrisi kuruluşlarına sahip olan ülkelerin bor özel ürünleri taleplerinde farklılıklar vardır.

Ülkemizde sanayi kuruluşlarımızın ve tüketicilerin talebi doğrultusunda deterjan, gübre, cam ve cam elyafı endüstrisi ihtiyaçlarına göre bor özel ürünleri üretilmektedir. Dünya geneline bakınca bu bor özel ürünlerinin katma değerinin düşük olduğu görülmektedir. Ülkemiz bor rezervinin stratejik alanlarda etkili bir şekilde kullanılması için enerji, savunma, uzay ve uçak sanayi kuruluşlarına önem verilmeli ve bu sektörlerin ihtiyaç duyduğu bor katkılı özel malzemeler üretilmelidir.

Elmasta en sert malzeme özelliğine sahip bor nitrür üretimine önem verilebilir ya da kurulmakta olan Mersin-Akkuyu nükleer santralinde ihtiyaç duyulacak nötron çubukları üretimine öncelik verilebilir. Ülkemiz de ve dünyada ihtiyaç duyulan, katma değeri yüksek bor karbür, bor nitrür, elementel bor vb. ürünlerin üretildiği ve bu bor özel ürünlerinin kullanıldığı bir endüstri meydana getirebilirsek dünya genelinde bu sektörde tek söz sahibi konumuna yükselebilir, ülke ekonomisinin güçlenmesi ve kişi başına düşen gelirin artmasını sağlayabiliriz.

Dünya da ülkelerin gereksinimlerinin başında enerji gelmektedir. Ülkemizde enerji sektöründe yapılan çalışmalar dikkatle incelendiğinde, özel bor ürünlerinin bu sektörde önemli bir yerinin olduğu görülmektedir.

Geleceğin enerji kaynağı olarak tanımlanan hidrojen enerjisinin depolanmasında sodyum borhidrür çok önemli bir yere sahiptir. Hidrojen enerjisi için gerekli olan sodyum borhidrür elde edilmesinde kullanılan hammaddenin ülkemizde olması hidrojen enerjisi üretiminde diğer ülkelere göre bir adım önde olmamızı sağlar.

Ülkemizin dünya toplam bor rezervlerinin yaklaşık % 73'üne sahip olduğunu düşünürsek, bor özel ürünlerinin hammadde olarak değil de pazarda, istenilen bor özel ürünlerinin üretilerek ekonomiye kazandırılmasına yönelik çalışmaların yapılması büyük önem arz etmektedir. Az maliyet çok verim anlayışıyla yeni teknolojilerin tasarlanması ve katma değeri yüksek bor özel ürünleri üretilmelidir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bor mineralleri, bor konsantreleri, rafine bor bileşikleri ve bor özel ürünlerini kullanmanın etkili ve verimli yolları ülkemizde bor maden endüstrisinin yıllardır temel tartışma konusunu oluşturmaktadır. Ülkemizdeki mevcut bor teknolojisi bugüne kadar rafine bor bileşiklerini ve bunların konsantrelerinin ihracatına yönelik bir gelişme göstermiştir.

Ülkemizde bor özel ürünlerinin üretimi ve teknolojisi son yıllarda öneminin farkına varılarak gündeme daha sık gelmektedir. Genel olarak rafine bor bileşiklerinin üretimi ülkemizde ve bir çok ülkede eskiden beri yapılmaktadır. ETİ Maden A.Ş. 2003 yılından beri bor karbür ve bor nitrür üretim teknolojilerinin denemesini ve ekonomik fizibilitesini sağlamak için ön fizibilite çalışmaları yapmış olup, halen yeni üretim teknolojilerinin ülkemizde kurulması için Ar-Ge çalışmalarına devam etmektedir. Bor özel ürünlerinin kârlılığına rağmen, ülkemizde hala bor özel ürün üretimine uygun bir üretim tesisi kurulamamıştır.

Ülkemizde üniversite, ETİ Maden, BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü) ve endüstri kuruluşlarının bor özel ürünleri üretimi konusunda işbirliği yaparak bir an evvel endüstriyel ölçekte tesislerin kurulması gerekmektedir.

Bu detaylı literatür çalışmasında; bor özel ürünleri, bor karbür, elementel bor, ferrobor, çinko borat, sodyum borhidrür ve bor nitrürün üretimi için detaylı akım şemaları derlendi ve çalışma sonunda bir araya getirildi. Bu araştırmanın, bundan sonra bor özel ürünleri hakkında yapılacak çalışmalara yardımcı bir kaynak olması mümkündür.

Literatür çalışması sonunda üretim teknolojileri arasında ulaşılmış sonuçlar özetle aşağıdaki gibidir:

1) Bor karbür üretiminde; karbotermik indirgeme metodunda kullanılacak hammadde maliyetlerinin ucuz olması, endüstriyel anlamda elverişli ekipman ve yüksek miktarlarda üretim gerçekleştirildiği için bu yöntemi seçmek daha avantajlıdır.

Karbotermik indirgeme metodunda elektrik ark fırınlarının kullanılması ile meydana gelen ürünün ekstra öğütme ve safsızlaştırma proseslerinin gerekliliği, istenmeyen empüritelere için ürünün liç işlemine tabi tutulması endüstriyel anlamda B₄C üretimi gerçekleştirilirken ek bir proses işlemi gerekmekte ve bu da maliyet artışına neden olmaktadır.

B_2O_3 ile karbonun grafit rezistanslı fırınlarda kullanılarak karbotermik indirgeme yönteminin uygulanması $1227\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar değişik sıcaklıklarda borun buharlaşmaya başlaması, bor kaybı ve yüksek miktarda serbest karbon içeren B_4C 'ün meydana gelmesi, patlayıcı su gazı açığa çıkması endüstriyel anlamda istenmeyen ve üretimi sınırlı ve sorun oluşturur. Bu yüzden üretim için grafit direnç tipli fırınlar seçilirse değişkenler kontrol edilebilir. Fakat elektrikli ark fırınlarına nazaran veriminin düşük olması tek dezavantajdır.

Magnezyotermik indirgeme ile bor kaynağı ve magnezyum kullanılarak B_4C 'ün ergime noktasından daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesine olanak sağlamakta, Mg'un maliyetinin düşük oluşu ve düşük sıcaklıklarda tepkimeye girebilmesi nedeniyle kısa sürede üretimin gerçekleşmesi endüstriyel anlamda kullanılmasını tavsiye ederim. Tek dezavantajı karbotermik metotta olduğu gibi büyük miktarlarda üretim gerçekleşmeme ihtimali vardır. Bu yöntem seçilirken üretim ve maliyet karşılaştırmaların iyi yapılması gereklidir.

Polimer esaslı malzeme kullanılarak B_4C üretim metodu ile diğer yöntemler karşılaştırılacak olursa, düşük enerji sarfiyatı, ucuz ve tehlikeli olmaması, B_4C 'ün üretilmesinde avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemde uygulanan piroliz işleminde düşük sıcaklıklarda ürün sentezlenmekte serbest karbon ve istenmeyen elementler en aza indirilmektedir. Endüstriyel alanda kullanılması en uygun metottur. Tek sorun piroliz işlemi bu metotta ek bir süreç olarak dâhil olduğundan işlem diğerlerine nazaran uzun sürebilmektedir. Bu metot seçilirken ayrıntılı bir ön fizibilite çalışması yapılmalıdır.

2) Endüstriyel anlamda büyük miktarlarda elementel bor üretebilmek için, bor tuzları kullanılarak metal redüksiyonu ile üretim yönteminde Mg'un kullanılması ile düşük sıcaklıklarda sentez tepkimesi gerçekleşmekte ve Mg fiyatının ucuz olması nedeniyle bu yöntemin tercih edilmesi daha ekonomiktir.

Katı halde toz elementel bor üretimi gerçekleştirilebilmek için mekanokimyasal sentezleme ile üretim yöntemi seçilmelidir. Öğütme esnasında kimyasal veya indirgeme reaksiyonları aynı anda gerçekleşmektedir. % 95 saflıkta ürünün elde edildiği bu yöntemde, ekstra işlem olarak ürünün bünyesindeki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için liç işlemi gerekmekte ve bu işlemin ekonomikliği hesaplanıp araştırılarak tercih edilebilir. Elementel bor üretiminde kullanılan ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile $650-1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında bor tuzları eriyik hale getirilerek karışıma uygulanan elektroliz işlemiyle metal ya da karbon elektrotlar üzerinde toplanan, saflığı %

99,5 olan bor elde edilmektedir. Saflığı yüksek olmasına rağmen bu yöntemin kullanılmasında yüksek elektrik enerjisi sarfiyatının olması maliyetleri arttırmaktadır.

Gaz fazdan indirgeme yönteminin elementel bor üretiminde en etkili yöntem olduğu laboratuvar çalışmalarından anlaşılmaktadır. Fakat bileşik bor minerallerinin yüksek sıcaklıkta indirgenerek elementel bor üretildiği bu yöntemin büyük çapta endüstriyel tesislere uygulanması güç olmaktadır.

3) Çeliklerin imalatında ferrobor üretimi için alüminotermik indirgeme metodu uygundur. Bu yöntemde tepkime sırasında yüksek miktarlarda enerji açığa çıktığından tepkime başlangıcında küçük miktarda enerji verilerek tepkimenin kendiliğinden sürdürülebilmesi sağlanır. Bu da üretimde enerji maliyetleri açısından bu yöntemin tercih edilmesinde büyük avantaj sağlar.

Ferrobor üretiminin sürekli olması ve maliyetinin düşük olması, ark fırınında ön indirgeme ile karbotermik metodun kullanıldığı üretim şekli endüstride tercih edilmesi gereken en iyi yöntemdir. Bu üretimde peletlenmiş karışımın kullanılması sistemin devamlı çalışmasını sağlar.

Ark Fırınında doğrudan ferrobor üretiminde alışıma yüksek miktarlarda bor kazanılması amaçlanmış fakat gerçekleştirilen bor üretimi, yüksek enerji maliyetleri nedeniyle ekonomik anlamda olumsuz bir durum oluşturur. Ayrıca bu üretim yöntemi bor kayıplarına neden olduğu için tercih edilmemelidir.

Şaft fırınlarının seçilerek karbotermik metot ile ferrobor üretimi gerçekleştirmek istenirse yüksek karbon içeriği oluşmaktadır. Sistemden karbonu uzaklaştırılması için ek bir işlem gerekir, bu da maliyetleri yükseltir. Ayrıca ergitme hızı, şaft fırınında ön redüksiyon işlemine göre daha yavaş olduğu için üretim odaklı çalışan ve en kısa zamanda kaliteli ve güvenilir ürün üretmek isteyen endüstri tesislerinde kullanılmamalıdır.

4) Çinko borat üretimi; borik asitin sulu çözeltilerine, istenenilen çinko boratın yapısal formülüne gerekli stokiometrik oranlarda çinko oksit ve çinko borat kristallerinin aşısı billuru şeklinde eklenerek üretimi gerçekleştirilir. Schubert'in yapmış olduğu üretim reaksiyonu endüstride en çok kullanılan sentezdir. $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ molekül formülü ile üretilen çinko borat yüksek dehidratasyon sıcaklığı sayesinde, polimer malzemelerde kullanılmakta, yüksek sıcaklığa dayanıklılığından dolayı tercih edilir.

5) Nitrürleme metodunda, amonyak kullanılarak üretilen hegzagonal bor nitrür üretiminde verim düşüktür. Kalsiyum hegzaborürün kullanılmasıyla bor oksit eşliğinde azot gazı ile oluşturduğu nitrürleşme üretimin ise verimi yüksek olsa da daha saf bor nitrür

üretimi gerçekleştirmek için ekstra saflaştırma (liç) işleminin uygulanması maliyeti arttırır. Endüstriyel anlamda istenmeyen bir durumdur.

Bor asitin karbotermik indirgenmesi metodu ile hegzagonal bor nitrür üretiminde ise sıvı haldeki borik asit, karbon ve azot ile tepkimeye girmesiyle karbon tamamen tükenir ve böylece bir zenginleştirme işlemi gerektirmeden saf hegzagonal bor nitrür üretilir.

Kübik bor nitrür üretiminde ise yüksek basınç ve yüksek sıcaklık yöntemi ile üretimde tepkime sonrası çözünürlük farkından dolayı kolay bir üretim gerçekleşmektedir. Elektroliz yöntemine göre saflık derecesi düşük olsa da üretim maliyeti açısından kabul edilebilir düzeyde bir yöntemdir.

Kübik bor nitrür üretiminde elektroliz yönteminin kullanılması laboratuvar ortamında diğer yöntemlere göre daha verimli fakat büyük ölçekte üretimin gerçekleştiği endüstride yüksek sentez maliyetlerinden dolayı diğer yöntemlere göre daha az tavsiye edilebilir.

6) Sodyum Tetrahidraborat Üretimi; Schlesinger prosesinde borik asit $B(OH)_3$ kullanılmakta tepkime sonrasında. Katı $NaBH_4$ 'in açığa çıkması için sırasıyla ekstraksiyon, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Bu yöntemde tepkime aşamalarının fazla ve prosesin karmaşık olmasından dolayı maliyet artışına neden olmasından dolayı tercih edilmesi mümkün değildir.

Bayer prosesi ile $NaBH_4$ üretiminin tek aşamada gerçekleştirilebilmesi ve magnezyum hidrürün kullanılabilmesi ve magnezyum metal fiyatlarının sodyum fiyatından düşük olması, tepkimenin oda sıcaklığında bile yürütülebilmesi ile Schlesinger prosesine göre daha avantajlıdır.

Yukarıda bahsedilen bor özel ürünleri dışında kalan, diğer bor özel ürünlerinin de önem derecesine göre sonraki çalışmalarda araştırılması ve birkaç tez çalışmasının daha yapılmasında yarar vardır. Çünkü, bor özel ürünleri oldukça geniş bir ürün çeşitliliğine sahiptir.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, yukarıda adı geçen altı adet bor özel ürününe ait üretim teknolojileri, üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları, üretim metotlarının akım şemaları ve aşamaları yorumlanmış olup, bundan sonraki çalışmalara ışık tutması hedeflenmiştir.

KAYNAKLAR

- Acarkan N., 2002. Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya. 1-5.
- Addemir O., 2002. Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya. 15-21.
- Akçıl A., Tuncuk A., Deveci H., 2000. Borik Asit Üretiminde Amonyum Tuzları, İnorganik ve Organik Asit Liç Sistemlerinin İncelenmesi. Madencilik Dergisi, 48 (1): 3-16.
- Alkan M., Sönmez M.Ş., Derin B., Yücel O., 2012. Effect Of İntial Composition On Boron Carbide Production by SHS Process Followed by Acid Leaching. Solid State Sciences, 14 (11-12), 1688-1691.
- Allen R.H., İbrahim J., 1991. Preparation of High Purity Boron. Patent No: 5013604. United States.
- Amendola S.C., Kelly M.T., 2002. Compositions And Processes For Synthesizing Borohydride Compounds. Patent No: 6433129. United States.
- Amendola S.C., Kelly M.T., Wu, Y., 2003. Processes For Synthesizing Borohydride Compounds. Patent No: 6524542. United States.
- An X. Q., Zhai H. Z., Cao C. B., Zhu H.S., 2007. Synthesis and Characterization of Boron Carbide Nanobelts. Key Engineering Materials, 336-338: 2166-2168.
- Arslan M., 2007. Emet Borik Asit Ürününün Üretim Sürecinin İyileştirme Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Türkiye.
- Arslan V., Bayat O., 2016. Kolemanit Cevherinden Oksalik Asit Liçi ile Borik Asit Eldesi. Yer Altı Kaynakları Dergisi, 5 (10): 11-20.
- Ashby E. C., Foster W.E., 1962. A New Convenient Route to the Amine-Boranes. Journal of American Chemical Society, 84 (17): 3407-3408.
- Ay M., Midilli A., Dinçer İ., 2006. Investigation Of Hydrogen Production From Boron Compounds For Pem Fuel Cells. Journal of Power Sources, 157 (1): 104-113.

- Balcı Ö., Duman İ., 2010. Bor Üretim Proseslerine Genel Bakış. TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, 156: 11-17.
- Balcı Ö., 2010. Termal Dissosiasyon Yoluyla Gaz Fazdan Elementer Bor Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Bay K., 2002. Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Baydaroğlu F.O., 2013. Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Eldesi İçin Etkin Katalizörlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Türkiye.
- Bayrak S., (2016). Boraks Pentahidrat. 12 Aralık 2018, https://prezi.com/s53wu_pwysda/boraks-pentahidrat/
- Bean K.E., Medcalf W.E., 1962. Boron Deposition Method. Patent No: 3053636. United States.
- Bebbington R.W., 1992. The Role of Ferrobore and Ferrotitanium in Steels: Production Methods, Quality Aspects and Addition Techniques. Proceedings of the 1st International Chromium Steels and Alloys Congress, Cape Town, South Africa. 11: 263-267.
- Benton S.T., Masters D.R., 1975. Method For Preparing Boron-Carbide Articles. Patent No: 3914371. United States.
- Bıykoğlu A., Yeksan E., 2008. Production of Anhydrous Borax from Borax Pentahydrate. International Journal of Hydrogen Energy, 33 (23): 7103-7109.
- Bilal C., 2003. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Bilici U., 2004a. Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir. 119-125.
- Bilici U., 2004b. Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Bor Hidrür. Madencilik Bülteni, 67: 43-47.
- Bircan H., Battal O., 2018. Borik Asitin Yüzey Neminin Mikrodalga ile Kurutulması.

- Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(1): 53-61.
- Boily S., Alamdari H.D., Dubuc R., Gaudet J., 2003. Process For The Production Of Elementel Boron By Solid State Reaction. Publishing No: WO/2003/051773. World Intellectual Property Organization.
- Borasit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mindat.org/min-721.html>.
- Borasit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <http://webmineral.com/data/Boracite.shtml#.XB5TvVwzbIU>.
- Borasit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Boracit>.
- Borik Asit ve Üretimi. (b.t.) 1 Ocak 2018, http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:0K51A0YrQZgJ:content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/36778/41113/5._hafta.doc+&cd=5&hl=tr&ct=clnk&gl=tr.
- Bourbigot S., Bras M.L., Leeuwendal R., Shen K.K., Schubert D., 1999. Recent Advances in The Use of Zinc Borates in Flame Retardancy of EVA. *Polymer Degradation and Stability*, 64 (3): 419-425.
- Bourdeau R.G., 1967. Process of Preparing Boron Carbide From Boron Halide And A Hydrocarbon. Patent No: 3334967. United States.
- Brown H.C., Mead E.J., Rao B.C.S., 1955. A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reduction. *Journal of American Chemical Society*, 77 (23): 6209-6213.
- Bulutçu A.N., Ertekin C.O., Kuşay Çelikoyan M. B., 2008. Impurity Control in the Production of Boric Acid from Colemanite in the Presence of Propionic Acid. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (12): 2270-2274.
- Carlsson M., Garcia-Garcia F. J., Johnsson M., 2002. Synthesis And Characterisation Of Boron Carbide Whiskers And Thin Elongated Platelets. *Journal Of Crystal Growth*, 236 (1-3): 466-476.
- Carpentier F., Bourbigot S., Bras M.L., Delobel R., Foulon M., 2000. Charring of Fire

- Retarded Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Magnesium Hydroxide/Zinc Borate Formulations. *Polymer Degradation and Stability*, 69 (1): 83-92.
- Cheyssac P., Sacilotti M., Patriarche G., 2006. Vapor-Liquid-Solid Mechanisms: Challenges For Nanosized Quantum Cluster/Dot/Wire Materials. *Journal of Applied Physics*, 100 (4), 1-12.
- Choi H.J., 2012. Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *NanoScience and Technology*, 58: 1-36.
- Cochran A.A., Stephenson J.B., 1970. Boron and Boron Carbide Coatings by Vapor Deposition. *Metallurgical Transactions*, 1 (10): 2875-2880.
- Cooper H.B.H., 1973. Elektrolytic Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides. Patent No:3734842. United States.
- Cooper H.S., Heights S., 1951a. Electrolytic Method Of Making Boron. Patent No: 2572248. United States.
- Cooper H.S., Heights S., 1951b. Electrolytic Production Of Elemental Boron. Patent No: 2572249. United States.
- Cooper H.S., Heights S., 1961. Deposition Of Boron From Fused Salt Baths, Patent No: 2984605. United States.
- Cooper H.S., Heights S., Schaefer J.C., 1959. Production Of Boron By Fused Salt Bath Electrolysis. Patent No: 2918417. United States.
- Çakal G.Ö., Erdoğan A., Eroğlu İ. 2004. Comparison of the Particle Sizes of Gypsum Crystals Obtained in the Production of Boric Acid by Batch and Continuous Flow Systems. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir. 311-318.
- Çakanyıldırım Ç., Gürü M., 2008. Hydrogen Cycle With Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (17): 4634–4639.
- Çalık A., 2004. Makine ve Metalurji Sanayinde Bor Kullanımı. 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara. 249-257.
- Çebi H., Demircan E., Mordoğan H., 1997. Kırka'da Üretilen Tinkal Kaba Konsantresinin İyileştirilmesi. Türkiye 15. Madencilik Kongresi, Ankara. 311-318.

- Çelik Ç., 2010. Nano Boyutta Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Hegzagonal Bor Nitür-Titanyum Diborür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Çiçek B., Karaahmet O., 2018. Bor Karbür ve Düşük Sıcaklık Bor Sentezleme Yöntemleri(1. Baskı). Nobel Akademik Yayınları, Ankara. 248 s.
- Datolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mindat.org/min-1340.html>.
- Datolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <http://webmineral.com/data/Datolite.shtml#.XB5TvVwzbIU>.
- Datolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/datolite.html>.
- Datolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Datolit>.
- Demazeau G., 2008. Solvothermal Reactions: An Original Route For The Synthesis Of Novel Materials. Journal of Materials Science, 43 (7): 2104-2114.
- De Cristofaro, N., 1986. Transformer Market Considerations. Journal Of Metals, 38 (1): 17.
- Demir C., 2006. Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Türkiye.
- Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı (DPT), 2007. Madencilik, Özel İhtisas Komisyon Raporu. Ankara.
- Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı (DPT), 2008. Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu. Ankara.
- Devlet Planlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (DPT), 2001. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri. Ankara.
- Ediz N., Özdağ H., 2001. Bor Mineralleri ve Ekonomisi. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2 (2):133-151.
- Edwards L.J., (1962). Preparation of Metal Borohydrides. Patent No: 3042485. United States.

- Ekmekyapar A., Baysal A., Künkül A., 1997. Dehydration kinetics of tincal and borax by thermal analysis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36 (9): 3487-3490.
- Electric Arc Furnace Picture. (n.d.). Retrieved August 18, 2018, from <https://www.indiamart.com/proddetail/electric-arc-furnace-4776267233.html>.
- Eltepe H.E., Balköse D., Üikü S., 2007. Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (8): 2367-2371.
- Emir B.D., 1979. Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Erkan N., 2002. Boraks Dekahidrat Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Ertekin C.Ö., 2005. Kolemanitten Propionik Asitle Borik Asit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü (ETİ), 2003a. Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü. Ankara.
- Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü (ETİ), 2003b. Ferro Bor Ön Fizibilite Etüdü. Ankara.
- Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü (ETİ), 2003c. Bor Nitür Ön Fizibilite Etüdü. Ankara.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (ETİ), 2012. Bor Sektör Raporu. Ankara.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (b.t.), Borun Kullanım Alanları. 2 Haziran 2017, <http://www.etimaden.gov.tr/>.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Boraks Dekahidrat Ürün Teknik Bilgisi. (b.t.). 12 Şubat 2018, <http://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/March2019/3-boraks-dekahidrat1.pdf>.
- Fakioğlu E., Yürüm Y., Veziroğlu T.N., 2004. A Review Of Hydrogen Storage Systems Based On Boron And Its Compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (13): 1371-1376.
- Fantidis J. G., Nicolaou G., 2018. Optimization of Beam Shaping Assembly Design for Boron Neutron Capture Therapy Based on a Transportable Proton Accelerator.

- Alexandria Engineering Journal, 57 (4): 2333-2342.
- Fetterley G.H., 1951. Apparatus for The Production of Boron. Patent No: 2542916. United States.
- Froes F.H., Carbonara R., 1988. Applications of Rapid Solidification. Journal Of Metals, 40 (2): 20-27.
- Garba B., 1999. Effect of Zinc Borate as Flame Retardant Formulation on Some Tropical Wood. Polymer Degradation and Stability, 64 (3): 517-522.
- Gersten B., (2005). Solvothermal Synthesis of Nanoparticles. Retrieved August 17, 2018, from <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/solvothermal-synthesis.html>.
- Giúdice C.A., Benítez J.C., 2001. Zinc Borates as Flame-Retardant Pigments in Chlorine Containing Coatings. Progress in Organic Coatings, 42 (1-2): 82-88.
- Gökdağ D., Gürü M., Toğrul T., 2016. Mekanokimyasal Yöntemle Bor Oksitten Elementel Bor Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakülte Dergisi, 31 (2): 425-433.
- Gray E.G., 1958. Process For The Production Of Boron Carbide. Patent No:2834651. United States.
- Güler H., (b.t.). Bor Elementi, Bileşikleri ve Mineralleri İle İlgili Genel Bilgiler. 18 Mart 2018, http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor_kimyasi.htm#BOR%20ELEMENT.
- Güyağüler T., (2001). Türkiye Bor Potansiyeli. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir. 18-27.
- Gyenge E.L., Oloman C.W., 1998. Electrosynthesis Attempts of Tetrahydridoborates. Journal of Applied Electrochemistry, 28 (10): 1147-1151.
- Haehn R., Retelsdorf H.J., 1985. Borlegierungen für amorphe Legierungen. Internationale Zeitschrift fuer Technik und Wirtschaft, 39 (12): 1148-1150.
- Hamada T., Tsuchiya N., Inatani T., Takada Y., Sumito M., 1983. Method For Producing Fe-B Molten Metal. Patent No: 4397691. United States.
- Hamada T., Tsuchiya N., Ito Y., Inatani T., Takada, Y., Sumito, M., 1985. Methods of

- Producing and Using Amorphous Mother Alloy. Patent No: 4505745. United States.
- Handırı İ., 2010. Kolemanitten Amonyum Tuzları, İnorganik ve Organik Asitler Kullanılarak Borik Asit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.
- Hansley V.L., Pryde E.H., 1960. Preparation of Sodium Borohydride. Patent No: 2934401. United States.
- Helvacı C., 2003. Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 5 (1): 4-41.
- Hildebrand C.E., Wong F.S., 1984. Multistage Process for Preparing Ferroboron. Patent No: 143947. United States.
- İpekoğlu Ü., Polat M., 1987. Bor Endüstrisine Genel Bakış. Bilimsel Madencilik Dergisi, 26 (1): 5-16.
- Jackson C.B., 1956. Production of Compounds Containing Boron and Hydrogen. Patent No: 2744810. United States.
- Jeoloji Mühendisleri Odası (JMO), 2010. Özelleştirmenin Odağındaki Bor, Ankara.https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/f4065d8aeed6955_ek.pdf?tipi=58&туру=R&sube=0.
- Kakiage M.,Tahara N., Yanagıdanı S., Yanase I., Kobayashi H., 2011. Effect Of Boron Oxide/Carbon Arrangement Of Precursor Derived From Condensed Polymer-Boric Acid Product On Low-Temperature Synthesis Of Boron Carbide Powder. Journal Of The Ceramic Society Of Japan, 119 (1390): 422-425.
- Kakiage M.,Tahara N., Yanase I., Kobayashi H., 2011a. Low-Temperature Synthesis Of Boron Carbide Powder From Condensed Boric Acid–Glycerin Product. Materials Letters, 65 (12): 1839-1841.
- Kakiage M.,Tahara, N., Tominaga, Y., Yanagıdanı, S., Yanase, I., Kobayashi, H., (2013). Effect of Molecular Structure of Polyols with Different Molecular Characteristics on Synthesis of Boron Carbide Powder. S. Hosaka, Key Engineering Materials, 534: 61-65.
- Kakiage M., Tominaga Y., Yanase I., Kobayashi H., 2012. Synthesis of Boron Carbide

- Powder in Relation to Composition and Structural Homogeneity of Precursor Using Condensed Boric Acid-Polyol Product. *Powder Technology*, 221: 257-263.
- Kantürk A., 2006. Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Kantürk A., Pişkin S., 2007. Innovation in Sodium Borohydride Production Process from Borosilicate Glass with Sodium Under Hydrogen Atmosphere: “High Pressure Process”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (16): 3981-3986.
- Karaçay E., 2008. Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Türkiye.
- Kayacan İ., 2009. Magnezyum Varlığında Susuz Boraksın Yüksek Sıcaklık ve Basıncıta Hidrojenlenmesiyle Sodyum Borhidrür Üretimi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Türkiye.
- Kılıç A.M., 2004. Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir. 31-41.
- Kocakuşak S., Akçay K., Ayok T., Köroğlu H.J., Savaşçı Ö.T., Tolun R., 1996. Production of Anhydrous, Crystalline Borax in a Fluidized Bed. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 35 (4): 1424–1428.
- Kojima Y., Haga T., 2003. Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 989-993.
- Kroll W.J., Oreg C., Nies N.P., Fajans E.W., 1959. Production of Elemental Boron. Patent No: 2893842. United States.
- Krutskii Y.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Y., Solov’ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G., 2013. Synthesis Of Highly Dispersed Boron Carbide From Nanofibrous Carbon. *Nanotechnologies in Russia*, 8 (3-4): 191-198.
- Kuehl D.K., 1970. Boron Production. Patent No:3488152. United States.
- Kuşkay B., Bulutçu A.N., 2011. Design Parameters of Boric Acid Production Process From Colemanite Ore in The Presence of Propionic Acid. *Chemical Engineering and*

- Processing: Process Intensification, 50 (4): 377-383.
- Kuşkay Çelikoyan B.,2008. Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Kyllonen D.M., 1961. Cyclic Process For Production of Sodium Borohydride. Patent No: 2969274. United States.
- Li Z.P., Morigazaki N., Liu B.H., Suda, S., 2003. Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrate Borax Through Ball Milling at Room Temperature. Journal of Alloys and Compounds, 349 (1-2): 232-236.
- Liu, B.H., Li, Z.P., 2009. A Review: Hydrogen Generation From Borohydride Hydrolysis Reaction. Journal of Power Sources, 187 (2): 527-534.
- Maden Mühendisleri Odası (MMO), 2005. Bor Raporu. 3 Mart 2018, http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=109&tipi=5&sube=0.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), (b.t.). Bor. 13 Mart 2018, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bor>.
- Mazza H., Sawyer D.L., Baier R.W., 1958. Process For Producing Amorphous Boron of High Purity. Patent No: 2866688. United States.
- Mergen A., Demirhan H., Bilen M., Çebi H., Gündüz M., 2001. Tinkalden Borik Asit Üretimi. Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Ankara. 145-152.
- Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası (MMMO), 2003. Bor Raporu. Ankara. https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf.
- Myhren A.J., Nelson E.W., 1946. Manufacture Of Zinc Borate. Patent No:2405366. United States.
- Öz N., naciyeoz@etimaden.gov.tr, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Sektör Araştırma Birimi/Sektör Araştırma Sorumlusu, 26.12.2018.
- Nezhad B.Z., 2004. Direct Production of Crystalline Boric Acid through Heterogeneous Reaction of Solid Borax with Propionic Acid: Operation and Simulation. Korean Journal of Chemical Engineering, 21 (5): 956-962.

- Nies N.P., Hulbert R.W., 1970. Zinc Borate of Low Hydration and Method of Preparing Same. Patent No: 3549316. United States.
- Nies P.N., Fajans E.W., Thomas L.L., Hiebert L.E., Morgan V., 1958. Electrolytic Production Of Elemental Boron. Patent No: 2832730. United States.
- Olgun E., 2008. Alkali Çözeltilerden Sodyum Borhidrür Ekstraksiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Türkiye.
- Ortega J.V., Wu Y., Amendola S.C., Kelly M.T., 2003. Process For Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds. Patent No: 6586563. United States.
- Önal G., 2015. Türkiye'nin Maden Kaynakları ve Ekonomiye Katkısı. İstanbul Teknik Üniversitesi Vakfı Yayını, 69: 18-21.
- Öz Y., 2016. Yerli Kaynaklar Kullanılarak Karbotermik Yöntemle Ferrobor Üretiminde Alüminyumun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Çankırı Karatekin Üniversitesi, Türkiye.
- Özer Gögce Ö., 2009. Hidrojen Üretiminde Kullanılan Sodyum Borhidrürün Geri Kazanımı. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Türkiye.
- Özpek E., 2010. Oksitli Çinko Cevherlerinin Değerlendirilme Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
- Peterson W.D., 1961. Preparation of Borohydrides and Their Intermediates. Patent No: 2974015. United States.
- Poslu K., Çebi H., 2001. Özel Bor Kimyasalları Ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler. Madencilik Bülteni, 62: 25-28.
- Pryde E.H., 1954. Catalytic Reaction of Alkali Metal Hydride And Boron Trihalide. Patent No: 2684888. United States.
- Pryde E.H., 1955. Catalyzed Reaction Between Metallic Hydrides And Boric Oxide. Patent No: 2715057. United States.
- Ricceri R., Matteazzi P., 2003. Mechanochemical Synthesis of Elemental Boron. The International Journal of Powder Metallurgy, 39 (3): 48-52.
- Robb W.L., 1963. Process For Boron Production. Patent No: 3115393. United States.
- Sarı M., 2008. Değişik Minerallerin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği. Yüksek

- Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Sarıalioğlu B. 2005. Kalsiyum Boratlardan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Sarıkavak K.T., 2015. Türkiye'nin Maden Kaynakları ve Ekonomiye Katkısı. İstanbul Teknik Üniversitesi Vakfı Yayını, 69: 22-27.
- Sasolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mindat.org/min-3540.html>.
- Sasolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <http://webmineral.com/data/Sassolite.shtml#.XNwVq8gzbIX>.
- Sasolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Sassolite>.
- Sasolit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/sassolite.html>.
- Sawada H., Igarashi H., Tatebe A., Sakao K., 2004. Zinc Borate And Production Method and Use Thereof. Patent, No: 6780913. United States.
- Saygılı R., 2016. Coğrafya Haritası. 17 Ocak 2018, <http://cografyaharita.com/haritalarim/4fturkiye-bor-madeni-haritasi2.png>.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., 1953a. The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters. Journal of American Chemical Society, 75 (1): 205-209.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Hoekstra H.R., Rapp L.R., 1953b. Reactions of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Compounds. New Syntheses of Borohydrides. Sodium and Potassium Borohydrides. Journal of American Chemical Society, 75 (1): 199-204.
- Schlesinger H.I., Brown H., 1950. Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides. Patent No: 2534533. United States.
- Schubert F., Lang K., Schabacher W., Bürger A., 1963. Method for Preparing Alkali-Metal Borohydrides. Patent No: 3077376. United States.

- Schubert D.M., 1995. Zinc borate. Patent, No:5472644. United States.
- Schubert D.M., 1994. Process of Making Zinc Borate and Fire-Retarding Compositions Thereof. Patent No: 5342553. United States.
- Schubert D.M., Alam F., Visi M.Z., Knobler C.B., 2003. Structural Characterization and Chemistry Of The Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Chemical Material, 15 (4): 866-871.
- Schumacher J.C., Baier R.W., 1961. Production of High Quality Boron. Patent No: 3001855. United States.
- Sharke P., 2002. Better Storage Through Chemistry. Mechanical Engineering Magazine, 124 (2): 40-43.
- Shi L., Gua Y., Chena L., Qiana Y., Yang, Z., Ma J., 2003. A Low Temperature Synthesis of Crystalline B_4C Ultrafine Powders. Solid State Communications, 128 (1): 5-7.
- Singhal S.C., Moon D.M., 1986. Production of Ferroboron By The Silicon Reduction of Boric Acid. Patent No: 4602950. United States.
- Stern D.R., 1958. Preparation of Crystalline Boron. Patent No: 2839367. United States.
- Stern D.R., Mckenna Q.H., 1959. Production of Elemental Boron Electrolytically. Patent No: 2892762. United States.
- Subaşı N., 2014. Boraks Dekahidratın Kekleşmesinin Önlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstnabul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Sun G., Li Y.W., Hu Q.K., Wu Q.H., Yu D.L., 2009. Non-Stoichiometric Boron Carbide Synthesized In Moderate Temperature Conditions. Journal of Materials Science, 27 (4); 1033-1039.
- Sussman R.C., Evans L.G., 1986. Method of Producing Boron Alloy. Patent No: 4572747. United States.
- Sussman R.C., Evans, L.G., 1987. Development of a New Method to Produce Melts, Suitable for The Production of Amorphous Fe-Si-B Materials. Metallurgical Transactions B, 18 (1): 71-79.
- Szaybelit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from

- <http://webmineral.com/data/Szaibelyite.shtml#.XB5HdlwzbiW>.
- Szaybelit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mindat.org/min-3857.html>.
- Szaybelit, (n.d.). Retrieved April 4, 2018, from <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Szaibelyit>.
- Şaft Tipi Fırın Resmi. (n.d.). 18 Ağustos 2018, <http://www.endustriyelfirinimalati.com/firinlar.html#prettyPhoto>.
- Şahin Ö., Bulutçu A.N., 2002a. Production of High Bulk Density Anhydrous Borax in Fluidized Bed Granulator. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 41 (2): 135-141.
- Şahin Ö., Bulutçu A.N., 2002b. Dehydration Behaviour of Borax Pentahydrate to Anhydrous Borax by MultiStage Heating in a Fluidized. *Turkish Journal Of Chemistry*, 26 (1): 89-96.
- Taylor D.S., 1953. Production and Separation of Anhydrous Alkali Metal Sulfate and Boric Acid. Patent No: 2637626. United States.
- Taylor D.S., 1956. Production of Boric Acid and Anhydrous Sodium Sulfate. Patent No: 2746841. United States.
- Telli Ö.F.G., 2008. Bor Uç Ürünleri Ve Üretim Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Türkiye.
- Tombal T.D., Özkan Ş.G., Ünver İ., Osmanlıoğlu A.E., 2016. Bor Bileşiklerinin Özellikleri, Üretimi, Kullanımı ve Nükleer Reaktör Teknolojisinde Önemi. *Bor Dergisi*, 1 (2): 86-95
- Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği (TMMOB), 2016. Bor Raporu. Ankara. http://www.spo.org.tr/resimler/ekler/65448651842b40f_ek.pdf.
- Uluşık İ., Karakaya H.Ç., Koç A., 2018. The Importance Of Boron In Biological Systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45: 156-162.
- Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), (b.t.). Bor Kullanım Alanları. 25 Mayıs 2017, <https://www.boren.gov.tr/>.
- Uslu T., 2007. Bor Madeninin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması. TMMOB Türkiye VI.

- Enerji Sempozyumu. Küresel Enerji Politikaları ve Türkiye Gerçeği, Ankara. 414-431.
- Weintraub E., 1913. Metalloidal Material. Patent No: 1074672. United States.
- Woods W. G., 1994. An Introduction to Boron: History, Sources, Uses and Chemistry. Environmental Health Perspectives, 102 (7): 5-11.
- Wu Y., Kelly M.T., Ortega J.V., (August, 2004). Millennium Cell Inc. ~ Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride. Retrieved December 4, 2018, from https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review_chemical_processes.pdf.
- Yamamoto J., (October, 2003). Rohm and Haas ~ The Sodium Borohydride Digest. Retrieved September 8, 2018, from https://www.dow.com/assets/attachments/industry/pharma_medical/chemical_reagents/reducing_agents/sodium_borohydride_digest.pdf.
- Yıldırım H., Güler S.D., 2006. The Production of Elemental Boron (Amorphous and Crystalline) in a Simple and Economical Method. Patent No:135350. World Intellectual Property Organization.
- Yılmaz A., Şevik S., 2017. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) Destekli Bir Hidrojen/Hava PEM Yakıt Hücresi İle Elektrik Üretiminin Deneysel Analizi. Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Derg., 7 (2/2): 216-227.
- Yorulmaz A., 2014. Tinkal Cevherinden Nitrik Asit Kullanarak Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Yüce S., 2009. Çinko Borat Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Yücel O., 1992. Karbotermik Ferrobor Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Yünlü K., 2016. Bor Bileşikleri Sentez Yöntemleri Özellikleri Uygulamaları(1. baskı). Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) , İstanbul. 820 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Halil TALİGACI

Doğum Yeri : Çan

Doğum Tarihi : 02.06.1986

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Maden Mühendisliği Bölümü (2005-2009)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, (2015-2019)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce –Upper – Intermediate

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Trakya Üniversitesi, IV. Uluslararası Katılımlı Anadolu Enerji Sempozyumu, Poster
Bildiri, 2018 Mart, “Bor Özel Ürünleri ve Teknolojileri”

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Çanakkale Devlet Hava Meydanları İşletmesi, Teknik
Hizmetler Birimi, Ocak 2017 - Halen Çalışmaktayım.

Stone World International Mad. Nak. İnşaat Orman Ür. Mob. San. Ve Tic. Ltd. Şti. / Nisan
2012- Şubat 2015

Aytaş Akın Mermer Sanayi Ve Ticaret A.Ş. / Ağustos 2011- Nisan 2012

Adk Traverten A.Ş. / Şubat 2011- Mayıs 2011

İLETİŞİM

E-posta Adresi: haliltaligaci@windowslive.com