

21695

AMONYUM PENTABORAT VE BORİK ASİTİN KALSİYASYONU İLE
BOR OKSİT ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Kim.Yük.Müh. Ülker GÜRBÜZ BEKER

Tezin Teslim Edildiği Tarih : 27 MAYIS 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 TEMMUZ 1992

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Oğuz RECEPOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Nusret BULUTÇU
Prof.Dr. İsmet GÜRGEY

TEMMUZ 1992

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

Çalışmamızda amonyum pentaborat ve borik asitin sabit yatakta ve akışkan yatakta termal olarak bozundurulmasıyla bor oksit üretimi araştırılmıştır. Bu çalışmanın yürütülmesinde her türlü olanağı sağlayan, değerli yardım ve desteklerini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof.Dr. Oğuz RECEPOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında gösterdiği yakın ilgi ve yardımlarından dolayı, Hocam Prof.Dr. Nusret BULUTÇU'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı'ndaki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma ayrıca, Doç.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a, Deneylerimin yürütülmesi sırasında X-ray analizlerimin yapılmasındaki yardımlarından dolayı, Sayın Metalurji Yük.Müh. Suat CANOĞULLARI'na, Tezimin yazılmasında gösterdiği özen ve gayretlerinden dolayı Sayın Zeynep KILIÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, yaşantımda olduğu gibi bu çalışma süresince desteklerini gördüğüm aileme bu vesile ile teşekkürlerimi sunarım.

MAYIS, 1992.

Kim.Yük.Müh.Ülker GÜRBÜZ BEKER

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1. Bor Oksitin Kullanım Alanları.....	2
BÖLÜM 2. BOR OKSİTİN ÖZELLİKLERİ.....	5
2.1. Bor Oksitin Fiziksel Özellikleri.....	5
2.2. Bor Oksitin Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3. Bor Oksitin Yapısı.....	11
BÖLÜM 3. BOR OKSİTİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	13
3.1. Borik Asitten Bor Oksit Üretimi.....	13
3.2. Metal Boratlardan Bor Oksit Üretimi..	23
3.3. Amonyum Pentaborattan Bor Oksit Üretimi.....	25
3.4. Bor Esterlerinden Bor Oksit Üretimi...	26
BÖLÜM 4. ANALİTİK YÖNTEMLER.....	27
4.1. Kullanılan Ham Maddelerin Eldesi ve Karakterizasyonu.....	27
4.2. Analitik Yöntemler.....	30
4.2.1. Bor Tayini.....	30
4.2.2. Amonyum Tayini.....	30
4.2.3. Sodyum Tayini.....	31
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
5.1. Amonyum Pentaboratın Termogravimetrik İncelenmesi.....	32
5.2. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma İle Boroksite Dönüşümünün İncelenmesi.	34
5.3. Termal Bozunmaya Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi.....	45
5.3.1. Tane Dağılımının Etkisi.....	45

5.3.2. Kröze Şekli ve Tabaka Yüksekliğinin Etkisi.....	45
5.4. Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonu.....	48
5.4.1. Akışkan Yatak ve Uygulaması.....	48
5.5. Akışkan Yatak Deney Düzeneği.....	49
5.5.1. Akışkan Yatakta Amonyum Pentaboratın Sabit Sıcaklıklarda Kalsinasyonunun İncelenmesi.....	51
5.5.2. Kısmen Dehidrate Olmuş Amonyum Pentaboratın Kalsinasyonunun İncelenmesi.....	54
5.5.3. Akışkan Yatakta Kalsinasyonun Yürüyüşü.....	57
5.6. Akışkanlaşma Havasının Şartlarının Değiştirilmesinin Amonyum Pentaborat Kalsinasyonuna Etkileri.....	58
5.7. Akışkan Yatakta Boraks İlavesi İle Amonyum Pentaboratın Kalsinasyonu.....	66
5.7.1. Amonyum Pentaborat Kalsinasyonunda Boraks Miktarlarının Etkilerinin İncelenmesi.....	68
5.8. % 10 ve % 5 Boraks İlaveli Karışımdan Amonyak Giderilmesi.....	72
5.8.1. Potasyum Pentaborat İlavesi İle Amonyum Pentaboratın Kalsinasyonu...	78
5.9. Borik Asitten Bor Oksit Elde Edilmesi.	79
5.9.1. Borik Asitin Boraks Pentahidrat İlavesi İle Dehidratasyonu.....	79
5.9.2. Borik Asitin Boraks Dihidrat İlavesi İle Dehidratasyonu.....	80
5.9.3. Borik Asitin Akışkan Yatakta Sabit Sıcaklıklarda Dehidratasyonunun İncelenmesi.....	82
5.9.4. Akışkan Yatakta Borik Asit Dehidratasyonuna Tane Dağılımının Etkisi...	83
5.9.5. Boraks Pentahidratın Tane Dağılımının Kalsinasyona Etkileri.....	85
5.10. Borik Asitin Kademeli Dehidratasyonu İle Bor Oksit Üretimi.....	87

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	92
KAYNAKLAR.....	98
EKLER.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	111



ÖZET

Bu çalışma, sabit ve akışkan yatakta amonyum pentaborat ve borik asitin termal bozundurulması ile boroksit eldesini incelemek amacıyla yapılmıştır. Borik asit, özellikle 150°C den sonra hızlı bir şekilde aşırı bir köpürme ile dehidrate olduğundan, daha stabil bir bor bileşiği olan amonyum pentaboratın da boroksit üretiminde kullanımı incelenmiştir.

Amonyum pentaborat sabit yatakta kalsine edildiğinde, 350°C de kuvvetli sinterleşme sonucu partiküller birbirine yapışmakta ve geri kalan su ve amonyağın tamamen giderilmesi ancak 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklar ve uzun sürelerde gerçekleşmektedir. Bu nedenlerle partiküllerin serbestçe hareket edebileceği, akışkan yataklı bir kalsinatör kullanmanın daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Akışkan yatakta sabit yatağa nazaran daha hızlı bir dönüşümle elde edilen bor oksitin amorf yapıda olması ve 350°C de sinterleşmesi sebebiyle, akışkanlaşan karışımın ergime noktasını düşürmek ve kalan son amonyak miktarını gidermek üzere akışkan yataktaki tanelerin üzerini yüksek sıcaklıkta ergiyen ince bir tabaka ile kaplanması koşulları incelenmiştir. Buna göre, akışkanlaşan kütleyle boraks ilavesi ile partiküllerin yüzeyinde $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3$ yüzeysel reaksiyonu sonucu ergime noktası yüksek bir zarf oluşarak ergime ve sinterleşme sıcaklığının yükseltilebileceği belirlenmiş ve prosesin her kademesi incelenerek, amonyum pentaborat ve borik asitten % 99.5 saflıkta boroksit ve % 0.15-0.20 oranında Na_2O içeren bir ürün elde edilebileceği saptanmıştır.

Borik asitten bor oksit üretimini sürekli bir proses haline getirmek üzere, uygun tane dağılımı ve oranındaki boraks ve borik asit karışımlarının iki kademe- li kalsinasyonu da incelenmiştir. Bu işleme göre, karışım birinci kademedeki 150°C a ısıtılmış akışkan yatakta 30 dakika süreyle kalsine edildikten sonra 375°C'a ısıtılmış akışkan yatağa beslenerek 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Böyle bir proses ile % 99.8 saflıkta bor oksit üretimi mümkün görülmektedir.

BORON OXIDE BY CALCINATION OF AMMONIUM PENTABORATE AND BORIC ACID

SUMMARY

In this study, production methods of boric oxide from boric acid and ammonium pentaborate are investigated.

Turkey, an important boron-producing country of great significance besides the United States of America, is likely to gain importance as a competitor for international markets.

Although boric oxide is a well known substance, its potentially rich chemistry has been discovered recently. This is certainly due to its high viscosity of the molten form.

Boric oxide exists in three distinct forms. The glassy or vitreous form, prepared by dehydration of boric acid at high temperatures, is a clear and very hard glass. It has no definite melting or boiling point. It shows noticeable volatility around 1000°C and its temperature of vaporization lies above 1500°C .

Crystalline boric oxide is prepared by gradually heating of glassy boron oxide at low temperatures. It is very fine crystalline lump or cake. Its melting point has been reported to be between $450-460^{\circ}\text{C}$.

A reactive form of boron oxide can be made by slowly heating finely ground boric acid in vacuo to a temperature of $260-270^{\circ}\text{C}$. The product formed is nearly anhydrous and dissolves very rapidly in water.

Boric oxide finds many uses in industry, especially in applications in which a high boric oxide content material, containing little or no oxides of alkaline

earth metals, is desired. Thus, the oxide is used in the production of many special glass compositions, enamels, alloys, in the preparation of fluxes, and as a catalyst in organic reactions.

The production methods of boric oxide can be classified in four main groups:

1- Dehydration of boric acid: Baccaradde et. all, produced boric oxide by azeotropic distillation of boric acid in organic medium. In other method Fedyskin et. all, boric acid was dehydrated in a stream of air or other gases, in three stages, each at various temperature ranges.

2- Boric oxide production from metal borate: The main reaction of metal borates with sulfuric acid and separation at high temperatures with sodium tetraborate pentahydrate as a metal borate the reaction is as follows:



The resultant mixture of this reaction is fed in a furnace and heated to obtain two molten layers. The upper layer which is boric oxide, and lower layer which is sodium sulfate, are separated and cooled to provide the granular products.

3- Boric oxide from ammonium pentaborate: The aim is to develop a process of converting boron ores to boric oxide without using sulfuric acid. Wilson et. all, have separated ammonium pentaborate $[(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ from reaction of borax and aqueous NH_4Cl , and heated it to $800-900^\circ\text{C}$. Thus, NH_3 and H_2O is liberated and boron oxide left as a residue.

4- Another method consist of esterification of boric acid with ethanol followed by rectification, hydrolysis, and vacuum dehydration.

PREPARATION AND PROPERTIES OF EXPERIMENTAL SUBSTANCES

Ammonium pentaborate: Ammonium pentaborate is a very stable compound, having no ammonia odor. When ammonium pentaborate is heated to 150°C , three-fourths of the its water content and less than 1 % of its ammonia content are liberated. Ammonium pentaborate

used in this investigation is prepared by introduction of ammonia solution in a saturated boric acid solution at 90°C and by cooling the reaction mixture to 20°C.

Boric Acid: Technical and analytical grade boric acid are used in experiments.

CALCINATION BEHAVIOR OF AMMONIUM PENTABORATE

In order to investigate the conversion of ammonium pentaborate to boric oxide in a fixed bed, an equipment consisting of a temperature controlled furnace, a computer, and a computer compatible digital top loading single pan balance is developed. The platinum crucible containing the sample are placed on the top of a bar inserted into the furnace through the hole at the bottom of the furnace. Samples are treated at constant temperature for several hours. Weight losses versus definite time intervals are determined continuously by means of the computer.

Thermal decomposition of ammonium pentaborate to boric oxide is investigated at 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C. In order to follow dehydration and conversion to boric oxide, the samples are retained for 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 minutes at above mentioned temperatures. According to the results obtained from these experiments, dehydration rates increased above 300°C. Boric oxide content of the samples increase rapidly with increasing calcination temperature. Sintering begins at 300°C and at 450°C the melting is completed. At 400°C some boric oxide loss also occurs. The first 5 moles of crystal water is liberated between 150-200°C.

The results of DTA measurements show that the water and ammonia left are released between 270-300°C and decomposition is completed at 450°C.

The height of the bed also effects the decomposition of ammonium pentaborate. The sintering reduce the reaction surface and so decomposition is hindered.

CALCINATION BEHAVIOR OF AMMONIUM PENTABORATE IN FLUIDIZED BED

Fluidized bed shown in Figure 10 a is made of a heat resistant 70 cm high glass column with 30 mm inner diameter. The fluidization air is heated by a temperature controlled furnace and then fed to the fluidized bed at a constant flow rates.

The calcination behavior of ammonium pentaborate is investigated for temperatures lying between 150-350°C. Samples are fed directly in the preheated bed and treated for 8 hours.

Results show that the calcination in a fluidized bed develops more rapidly than in a fixed bed. The product of 85.62 % boric oxide content which is obtained in one hour at 350°C in the fixed bed can be withdrawn at 250°C after treatment of one hour from fluidized bed.

The operation can not be run over 350°C, as fluidized bed sintered in 20 minutes. An adhesion of the fluidized particles on the glass column wall is also observed. The precalcination of the ammonium pentaborate between 200-400°C in the fixed bed furnace, before the calcination in fluidized bed, can avoid the occurrence of this adherence.

According to the obtained results, precalcination accelerates the calcination without varying the sintering temperature. The best result obtained by this treatment is a product containing 96 % boric oxide and 2 % ammonia [as $(\text{NH}_4)_2\text{O}$].

Introduction of NaCl to the fluidized bed and HCl vapour or CO_2 gas in fluidizing air, show no effect on the liberation of left ammonia.

CALCINATION BEHAVIOR OF BORAX ADDED BORIC ACID AND AMMONIUM PENTABORATE

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ phase diagram of Figure 23 shows that a compound ($\text{Na}_2\text{O}.9\text{B}_2\text{O}_3$) with a high boric oxide percentage and a high melting point of approximately 700-800°C, can be obtained. If this compound produced in situ

covers the preformed boric oxide particles, the sintering can be avoided.

Fluidized bed experiments with an addition of 2, 4, 5, 10 % borax dihydrate results in the elevation of sintering temperatures of the bed to values lying between 440-540°C. With an addition of 5 % borax dihydrate the sintering temperature is approximately 525°C and under this temperature, fluidizing can be carried out properly.

An important result of this experiment is that the added borax forms some popcorn like particles which can be easily removed by simply blowing. The end product contains 0.5 % ammonia and 0.5 % Na₂O, the rest being boric oxide.

Similar experiments with boric acid as starting substance, show better results. For this purpose, a series of experiments are carried out by adding various amounts of borax as borax pentahydrate and borax dihydrate. The addition of 5.5 % borax pentahydrate to the fluidized system rises the sintering point to 450°C. In the case of borax dihydrate fluidized bed can be operated up to 525°C resulting in a product with 99.5 % boric oxide.

Particle size distribution of borax and boric acid crystals show also a marked effect on the sintering behavior of the fluidized bed. Experiments carried out with mixtures of particles at various sizes show that the ratio of the mean particle diameters of borax and boric acid crystals must be between 1 and 2.

A two stages process is also investigated to minimize the calcination time and to make the process continuous. In the first stage the mixture consisting of boric acid and 5.5 % borax pentahydrate is fed to fluidized bed and dehydrated at 150°C for 30 minutes, and in the second stage, dehydration is completed at 375-400°C. It is determined that the first stage dehydration must be 30 minutes long in order to provide a smooth fluidization without sintering in the second stage dehydration. In the second stage, after a treatment of 1 hour the obtained product contains 99.5% boric oxide. The tendency of sintering increases only at temperatures above 400°C.

RESULTS:

The results obtained from the experiments are as follows:

1- In fixed bed, the decomposition of ammonium pentaborate is incomplete upto 500°C . Above 400°C , some sintering and elevated boric oxide loss is observed.

2- In fluidized bed, the maximum temperature at which the ammonium pentaborate works without sintering, is about 350°C . The product obtained under these conditions contains 96 % boric oxide.

3- The addition of 5% borax dihydrate to ammonium pentaborate decreases the sintering tendency of the fluidized mixture and the working temperature can be raised up to 500°C .

4- After fluidized bed treatment, the added borax pentahydrate forms large popcorn like spherical particles which can be easily removed by blowing. The products contain only a small percentage Na_2O ranging at approximately 0.15-0.20 %.

5- The same procedure can also be applied to boric acid. In this case, 5.5 % borax pentahydrate addition to boric acid increases the sintering temperature of the fluidized bed upto 475°C and a product with 99.5% boric oxide and 0.15-0.20 % Na_2O can be obtained.

6- The addition of borax in the form of readily dispersible dihydrate instead of pentahydrate increases the sintering point of the bed from 450°C to 525°C and well formed fluidized bed can be operated upto 500°C .

7- A solid phase reaction occurs between boric acid and borax particles and a cover with high melting point is formed on the surfaces of boric acid or boric oxide which hinders the sintering of the system. Particle size of boric acid and borax play an important role in the sintering tendency of the bed. The ratio of mean particle sizes of borax and boric acid crystals must be between 1 and 2.

8- Dehydration of boric acid and borax mixture can be best performed in a two stages operation. In the first stage, the mixture containing 5.5 % borax pentahydrate will be treated at 150°C to form metaboric acid and in the second the dehydration will be completed at 375°C in 1 hour.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bor türevleri cam, demir çelik, seramik, yıkama maddeleri gibi çeşitli endüstri dallarında kullanılmaktadır. Bu kullanımlarında genellikle sodyum, potasyum, amonyum halinde işleme sokulan bor bileşiklerinde, bazı hallerde, herhangi bir katyonun bulunmaması proseslerin daha kontrollü ve ekonomik yürütülmesini sağlayabilecektir. Buna karşılık ürün olarak amaçlanan boroksit'in üretilmesinde ve ürünün belirli fiziksel özelliklere sahip olmasının temelinde bazı güçlükler vardır.

Boroksit üretiminde akla gelebilecek en basit hammadde borik asit olmaktadır. Bu bileşiğin yüksek sıcaklıkta dehidratasyonu ile boroksite dönüşmesi teorik olarak mümkün olmakta beraber, gerek prosesin yürütülmesi ve gerek elde edilen ürünün kalitesi bakımından birçok zorluklar göstermektedir.

$2 \text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ toplu reaksiyonuna göre, ısı altında dehidrate olacağı beklenen borik asit dönüşümün pratik olarak tamamlandığı 450°C 'de yüksek viskoziteli bir ergimiş faz veren boroksit nedeniyle rahat bir şekilde kullanılamamaktadır. Viskozitenin yüksek olması nedeniyle, reaksiyon ancak uzun süreli bir ısıtma işleminden sonra tamamlanmakta ve bu arada tüm kütle ergiyerek kullanım zorlukları gösteren ve öğütülmesi gereken bir ürün elde edilebilmektedir.

U.S. Borax'ın 1967 yılında boraks ve sülfürik asitten oluşan bir kütlenin $800-900^\circ\text{C}$ 'de ergitilmesi ve

faz ayrımı yapılarak boroksit üretilmesini öngören ve % 95-96 saflıkta bir ürün veren prosesi de malzeme sorunları, yüksek enerji sarfiyeti ve camsı bir kütle vermesi nedeniyle başarılı olamamıştır.

Çalışmanın amacı uçucu bir katyon içeren bor bileşiklerinin bozunma ve dehidratasyonu ile granüle boroksit üretmektedir. Bu işlem için ham madde olarak amonyum pentaborat alınmıştır. Bunun yanında gerek amonyum pentaboratın gerek borik asidin bir katkı çerçevesinde bozunma ve dehidratasyonları da incelenmiştir. Esas amaç boroksiti granüle bir ürün olarak elde etmektir.

1.1. Bor Oksitin Kullanım Alanları

Bor oksit, çeşitli metalik ve bazik oksitlere olan ilgisi nedeniyle kaynak işlemlerinde, lehim ve metal temizlenmesinde, özel cam bileşimlerinde, borat esterleri, ferro-bor, bor katkılı alaşımları gibi bileşiklerin sentez ve üretimlerinde kullanılmaktadır.

Bor oksit, cama ısıl şoklara direnci ve ısıl genleşme katsayısını artırmak için ilave edilmektedir. Bu tip camlar özel fırın kapları, laboratuvar malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Ecza sanayinde de kan plâzması gibi hassas maddeler daha dengeli olan borosilikat cam kaplarda korunmaktadır. Bu camların kullanımı da ekonomik büyüme ve endüstriyel gelişmeler ile orantılı olarak artmaktadır.

Borosilikat camlardaki bor oksit oranı, camda aranan özelliklere göre % 0.5'ten % 23'e kadar değişmektedir. Boroksit camın renk ve parlaklığını da geliştirmekte, çizilme, asite dayanıklılık ve direncini arttırmaktadır.

1975'deki dünya enerji krizi sonucu, yalıtımda kullanılan cam yünü sanayindeki bor oksit kullanımında da büyük artış olmuştur. Bu artışı etkileyen faktörler:

1)- Yeni yapılan ev sayısındaki artış ve bunlarda yalıtıma önem verilmesi,

2)- Yapılmış evlerde enerji korunumu için yalıtıma başlanılmasıdır.

Yalıtımda kullanılan cam yününde bor oksit oranı % 5-7 arasındadır. Amerika Birleşik Devletlerinde, yalıtım cam yünü'nün 7.5 cm olan standart kalınlığının son yıllarda 15 cm'e kadar arttığı görülmektedir [1].

Plastiklerin, sanayi tekstillerinin, oto lastiklerinin ve kağıtların takviyesinde kullanılan tekstil türü cam ipliğinde ise, bor oksit oranı % 8-9'dur. Tekstil türü cam elyafının sodyum ihtiva etmesi istenmediğinden, borat bileşikleri yerine bor oksit kullanılması tercih edilmektedir. Cam sanayiinde de saflık ve bileşimin kontrolü amacı ile, önemli bir bor oksit kaynağı olan ~~boraks~~ pentahidrat yerine bor oksit kullanılmaktadır.

Bor oksit, seramik eşyalarda sırların akışkanlığını ve pişirme sıcaklığını düşürmekte, parlaklığını artırmakta ve yapışma kolaylığı sağlamaktadır. Çömlekçilikte ise renklerin tonunu belirlemede kullanılmaktadır.

Amerika Birleşik Devletlerde 1972 yılı bor oksit üretim miktarı 20.910 ton olarak verilmiştir [2]. Bor oksitin kullanım yerlerine göre Amerika Birleşik Devletlerindeki 1980 yılındaki dağılımı Tablo 1.1'de verilmiştir.

TABLO: 1.1. Bor Oksitin Kullanım Yerleri

Kullanım Yerleri	Bor Oksit Tüketimi (bin ton)
Cam	9
Cam. Fiber, Tekstil	2
Seramik Camları	4
Çeşitli	1
Toplam İç Tüketim	16
İhracat	4
Toplam	20

BÖLÜM 2. BOR OKSİTİN ÖZELLİKLERİ

2.1. Bor Oksitin Fiziksel Özellikleri

Bor oksit (bortrioksit veya borik anhidrit) oldukça higroskopik, kokusuz ve hafif acımsı tattadır. Genelde camsı halde bulunmasına rağmen kristal şekilleri de mevcuttur.

Camsı şekli, şeffaf, kırılğan, oldukça higroskopik ve çok sert bir maddedir. Camsı olduğu için belirli bir ergime noktası yoktur, fakat 325°C'da yumuşamaya başlayarak 500°C'de tam akıcı hale gelmektedir. 1000°C'deki viskozitesi 20°C'deki gliserinin yaklaşık iki katıdır. Genelde borik asidin havada ergitilmesi ile elde edilmektedir. Ergitme şartları ve sıcaklığına göre % 0.5'e kadar su içerebilmektedir. 1300°C'de ise hemen hemen susuz olmaktadır. Bor oksitin pratik olarak susuz olan şekli, çok ince öğütülmüş borik asidin 1-2 mmHg basınç altında 260-270°C'a yavaşça ısıtılması ve bu sıcaklıkta 6 saat tutulmasıyla elde edilmektedir. 40 mmHg üzerindeki basınç veya hızlı ısıtma, sinterleşmeye ve dehidratasyonun tamamlanmasına neden olmaktadır [3].

Kristal bor oksidin α formu (hekzagonal, spesifik gravitesi 2,46) ilk olarak 1937'de, borikasidin 225-250°C'de, kapatılmış bir kapta, birkaç gün ısıtılmasıyla hazırlanmıştır. Bu şartlar altında boroksit % 8-15 su içeren viskoz bir çözelti halinde, ergimiş ve kısmen dehidrate halde bulunmaktadır.

TABLO: 2.1. Viskoz Boroksitin Fiziksel Özellikleri

Buhar basıncı, 1331-1808 ⁰ K	$\text{Log} p_{\text{mm}} = 6.742 - 16960/T$
Buharlaşma ısısı, Kcal/mole	89.4
Kaynama noktası(Ekstrapolasyon ile), ⁰ C	2250
Viskozite, P	
750 ⁰ C	436
902 ⁰ C	115
1115 ⁰ C	35
Spesifik Gravite	
0 ⁰ C	1.8766
18-25 ⁰ C	1.844
80 ⁰ C	1.6988
1000 ⁰ C	1.508
Kırılma indisi, 14.4 ⁰ C	1.463
Isı Kapasitesi, Cp, cal/(⁰ K)(mole)	
298 ⁰ C	14.6
400 ⁰ K	17.9
500 ⁰ K	21.7
600 ⁰ K	32.2
1000 ⁰ K	30.8
1100-1700 ⁰ K	30.0-30.6
Oluşum ısısı, Hf _{298.15} , Kcal/mole	
2B((c)+3/2(g)=B ₂ O ₃ (Amorf)	-300.98 ± 0.75
Elektriksel İletkenlik, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	
777 ⁰ C	0.06×10^{-4}
900 ⁰ C	0.21×10^{-4}
1034 ⁰ C	0.554×10^{-4}
Dielektrik sabiti	
Düşük sıcaklıklar	3.5
400-500 ⁰ C	25 (yaklaşık)

Bor oksitin bu gözeltiden kristalizasyonu başlangıçta çok yavaştır. Fakat kristalleşen kütle miktarı arttıkça kristalizasyon da hızlanmaktadır. Elde edilen kristallen kristaller oldukça küçük, beyaz, sert ve camsı boroksite nazaran daha higroskopik bir yapıdadır. Kristalizasyon $\text{HBO}_2(\text{I})$ veya $\alpha\text{-B}_2\text{O}_3$ aşırı kristali ilavesi ile başlatılabilmektedir. Kristal haldeki α -boroksitin ergime noktası 450°C dir.

β - Boroksit (monoklinik, spesifik gravitesi 2,95) camsı boroksitten 600°C 'de ve 40 atmosferde veya α -formundaki boroksitten 400°C de 22 atmosferde elde edilebilmektedir [4]. Su ve sulu hidroflorik asit α -formu ve camsı boroksitin aksine, β -boroksite daha yavaş etki etmektedir [5]. Kristal haldeki β -boroksitin ergime noktası 510°C dir. Kristal form uzun bir süre yüksek sıcaklığa maruz bırakılmasına rağmen ergimeden kalabilmektedir. Bazı araştırmacılar tarafından ergime aralığının $455\text{-}475^\circ\text{C}$ arasında olduğu saptanmıştır [3].

Amorf boroksitin kristal forma geçiş ısısı 4.36 Kcal/mol olarak Southard tarafından ölçülmüştür [6]. Bor oksidin oluşum entropisi ve serbest enerjisi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Isı kapasitesi ile termodinamik fonksiyonları $200\text{-}300^\circ\text{K}$ [7] ve $1000\text{-}2200^\circ\text{K}$ [8] arasında tespit edilmiştir.

Yoğunluk, kristal form için 2.46 g/cm^3 [9], camsı boroksit için $1.801\text{-}1.844 \text{ g/cm}^3$ [10] değerleri arasında saptanmıştır. $600\text{-}800^\circ\text{C}$ arasındaki yoğunluğu $9/\text{cm}^3$ olarak $d=1.3388+288/T^\circ\text{K}$ bağıntısına göre hesaplanmıştır. 1000°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise bağıntı $d=1.3947+157.9/T^\circ\text{K}$ şeklinde verilmektedir [11]. Ergimiş borikasit aniden soğutulduğunda, camsı formun yoğunluğu tavlanmış formunkinden daha düşük olmaktadır [8].

Speiser ve Soulen 1000°C'in üzerindeki sıcaklıklarda boroksidin buharlaşmasını incelemişlerdir. Bu araştırmacılar 1331-1808°K arasındaki bölgede buhar basıncını $\log p = 6.742 - (16.960)/T$ eşitliği ile ifade etmişler ve buradan buharlaşma ısısını 89.4 kcal/mol olarak hesaplamışlardır [12]. Kaynama noktası, buhar basıncı verilerinin ekstrapolasyonuna göre yaklaşık 2250°C dir. Gaz karışımında boroksit içeren alevlerde görülen yeşil renk gaz halindeki boroksit molekülündeki elektron alışverişiinden meydana gelmektedir.

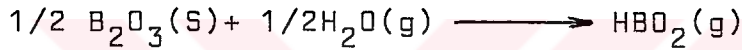
2.2. Bor Oksidin Kimyasal Özellikleri

Bor oksit eski çağlardan beri bilinmesine rağmen, kısmen yüksek ergime noktası (450°C), ergimiş şeklin yüksek viskozitesi ve sonuç olarak da kimyasal yapısını incelemedeki teknik zorluklardan dolayı kimyasal yapısı zorlukla anlaşılabilmiştir.

1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, ergimiş boroksit metal ve alaşımların çoğuna, özellikle de demir, kobalt esaslı alaşımlara korozyif etki göstermektedir. [13]. 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda korrozyona direnç gösterebilen tek malzeme silisyum karbürdür. Boroksit, yüksek sıcaklıklarda alkali metaller, alüminyum ve magnezyum tarafından kolaylıkla saf olmayan elementel bora indirgenmektedir. 950°C'nin altındaki sıcaklıklarda karbon yalnız başına boroksitle reaksiyona girmemekte fakat azot atmosferinde boroksit, bor nitrüre indirgeyebilmektedir. 600°C de boroksit ve amonyak bor nitrür oluşturmaktadır [14]. Kalsiyumhidrür, boroksiti 500°C-750°C'ta daha hızlı bir şekilde kalsiyum hekzaborüre indirgemektedir. Kalsiyum hekzaborür, boroksitin CaAl_2 ile reaksiyonu ile de elde edilmektedir.

Boroksitin kimyasal özelliklerinde, BO_3 gruplarının Lewis-asit karakteri etkindir. Bor oksitin özellikle cam endüstrisinde ve yüksek sıcaklık eritkeni olarak kullanımı gibi birçok uygulama alanlarındaki davranışı onun Lewis-bazı iyon yada molekülleri ile bağ yapabilme yeteneğiyle doğrudan bağlantılı olarak kabul edilebilir.

Bor oksit, suda önemli miktarda ısı çıkışı ile çözünerek borik asit çözeltisi oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda da nemli bir gaz akımının etkisiyle de aşağıdaki denkleme göre uçucu metaborik asit oluşmaktadır.



Ergimiş boroksitin yüksek dielektrik sabiti değeri ve boroksit gruplarının Lewis-asit karakteri, boroksit ve boraksın metaloksitlere karşı gösterdiği çözünürlük ve akıcılık karakterini açıklamaktadır. Bu esaslara göre boroksit, yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlar için uygun bir susuz çözücüdür.

Foex ve Guertler çeşitli metal oksitlerin bor oksitteki çözünürlüklerini incelemişler ve M_2O ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ve Tl) tipindeki kuvvetli bazik oksitlerin ve arsenik, antimon, bizmuttrioksitlerin 1200°C ta bor oksit ile her oranda karışabildiğini belirtmişlerdir[15]. İki değerli ve daha yüksek değerli metallerin oksitlerinin birçoğu ise bu sıcaklıkta bor oksit içerisinde kısmen çözünmektedirler.

Bor oksitin saf kurşun titanatların eldesinde reaksiyon ortamı olarak kullanılması Sholokhavich tarafından incelenmiştir ve PbO-TiO_2 sisteminden, ergimiş bor oksit içerisinde, diğer oksitlere ilâveten PbTiO_2 ve

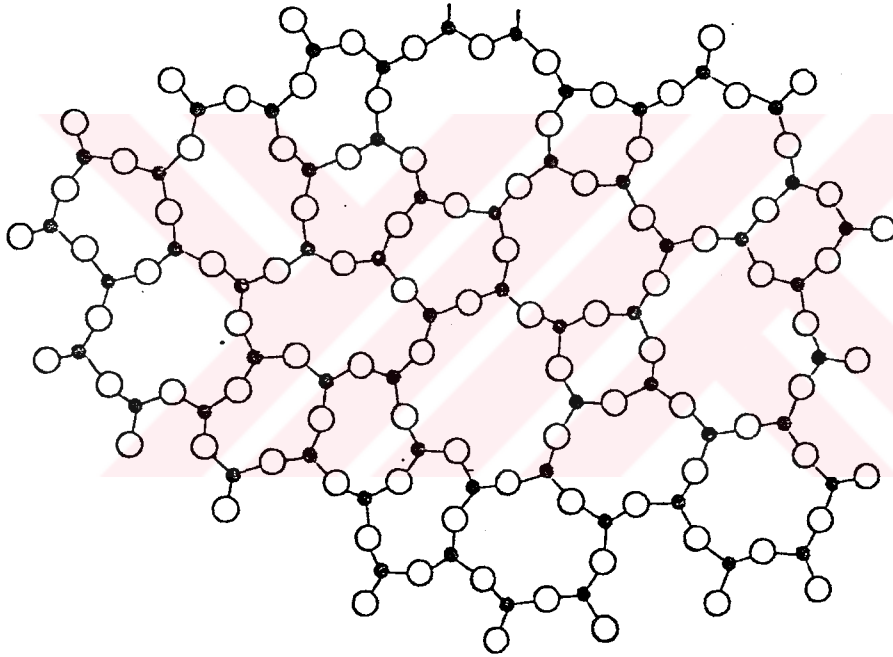
Pb_2TiO_4 'ün kristallenebileceği belirtilmiştir [16]. Ayrıca 900-1200°C'de kalsiyum karbonatzirkonyum dioksit-bor oksit karışımından $CaZrO_3$ oluşumunu hızlandırmada bor oksitin gözücü özellikleri de önem kazanmaktadır.

Bor oksit, cam endüstrisinde de etkili olmaktadır. Bor oksit camındaki düzlemsel BO_3 grupları oksit iyonlarına karşı reaktiftir. Soda-bor oksit camının x-ışınları difraksiyonları ile incelenmesi, sodyumoksit eklenmesi ile düzlemsel BO_3 gruplarının tetrahedral BO_4 'e dönüştüğünü göstermiştir.

Silikat camlarında bor oksitin asit karakteri önemli olmaktadır. Silisyumdioksit içerisinde bütün oksijen atomları iki tetrahedra ile birbirine bağlı durumdadır. Bunun yanında silisin yüksek ve oldukça belirgin bir erime sıcaklığı aralığı bulunmasından dolayı cam üretimine pek uygun olmamaktadır. Na_2O ve CaO gibi bazik oksitlerin silise eklenmesi daha kolay işlenen camın oluşumunu sağlar. Buna karşılık oksit iyonları kafesi kısmen bozmakta ve "serbest oksijen köşeleri" bırakmaktadır. Soda-silis veya kireç-silis camına boroksit ilâve edilmesi, sistemdeki "serbest oksijen iyonları"nın sayısını azaltmakta ve bir ölçüde silisin yapısını muhafaza etmektedir. Bu nedenle, borosilikat camının özellikleri kuvars camınıninkine çok yakın olmaktadır. Özellikle genleşme katsayısı ve erime sıcaklığı aralığı daha düşük olduğundan işlenebilirliği de kuvars camına göre çok daha iyidir [17,18]. Boroksitin ergimiş halojen tuzlarıyla bunlara karşılık gelen bortrihalojenür oluşturduğu bilinmektedir [3].

2.3. Bor Oksitin Yapısı

Sıvı ve camsı boroksitin yapısı hakkında oldukça tartışmalı görüşler öne sürülmüştür. X-ışınları difraksiyonu ile yapılan son çalışmalara göre, her bor atomunun üç oksijenle çevrelendiği tespit edilmiştir [19]. Ayrıca nükleer manyetik rezonans çalışmaları da, her bor atomunun üç oksijen atomu ile çevrelendiğini ve her oksijen atomunun iki bor atomu tarafından paylaşıldığını göstermektedir.



(.) : Bor atomu

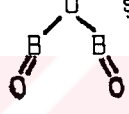
(o) : Oksijen atomu

ŞEKİL: 2.1. Camsı Boroksitin Atomik Düzeni [20].

Şekil 2.1 camsı boroksit için önerilen atomik düzenini göstermektedir. Camsı boroksitin yapısındaki düzen derecesi Richter tarafından X-ışınları difraksiyonları ile incelenmiş, trigonal B_2O_3 gruplarının yarı düzenli çift ve tek katlı bir yapıda olduğu ileri sürülmüştür [21]. Düz boroksit grupları katlarda hegzagonal yapılar

oluşturma eğilimindedir. Tek tek katların boyutları 15 Å civarındadır. Ergimiş durumda yapı daha da düzensizdir. BO_3 gruplarının yapısı dağılmıştır ve düzlemsel yapı söz konusu değildir.

Ergimiş trigonal BO_3 , birimlerinin camsı halde yarı düzenli bir şebekesidir. Bu şebeke içinde altı üyeli boroksin halkası çoğunluktadır. 450°C in üzerindeki sıcaklıklarda yapı düzensizdir ve sıcaklığın artması ile polar $-B=O$ grupları oluşmaktadır.

1000°C nin üzerindeki sıcaklıklarda bor oksidin buhar hali kütle ve IR spektrometresi ile incelenmiştir. Buna göre, gaz halindeki bor oksitin yapısı  şeklinde saptanmıştır [3].

BÖLÜM 3. BOR OKSİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Bor oksit üretim yöntemleri kullanılan başlangıç maddelerine göre 4 grupta toplanabilir.

- 1- Borik asitten bor oksit Üretimi
- 2- Metal boratlardan bor oksit Üretimi
- 3- Amonyum pentaborattan bor oksit Üretimi
- 4- Bor esterlerinden bor oksit Üretimi

3.1. Borik Asitten Bor Oksit Üretimi

Bor oksit, sıcaklık ve ergitme şartlarına bağlı olarak borik asidin ergitilmesiyle elde edilebilmektedir. Bu şekilde elde edilen bor oksitin su içeriği % 0.5 civarında olmaktadır. 1300°C civarında ise hemen hemen susuz hale gelmektedir. Pratik olarak susuz olan bor oksidin reaktif şekli, çok ince öğütülmüş borik asidin $260-270^{\circ}\text{C}$ ye 1-2 mm Hg vakum altında çok yavaş ısıtılmasıyla hazırlanabilmektedir [22].

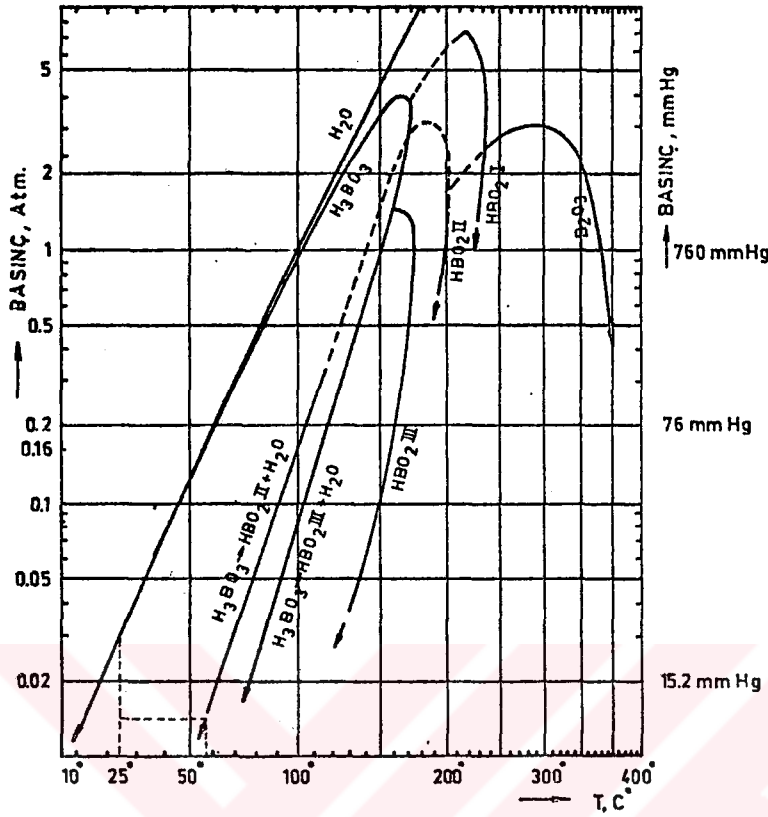
Borik asit 100°C 'nin üzerine ısıtıldığında suyunu kaybederek metaborik aside (HBO_2) dönüşmektedir. İlk araştırmacıların metaborik asidin birkaç şekilde kristallenebilen bir madde olduğunu farkına varmamış olmalarına rağmen Kracek ve arkadaşlarının su-boroksit sistemi üzerindeki çalışmaları metaborik asidin üç farklı şeklini ortaya çıkarmıştır [9].

Ortoborik asit 130°C 'ta veya daha düşük sıcaklıklarda dehidrate edildiğinde HBO_2 (III) kristalleri ve dönüşmemiş borik asitten oluşan bir karışım elde edilmektedir. Dehidratasyon kademeli olarak devam

TABLO: 3.1. $H_2O-B_2O_3$ Sistemindeki Fiziksel Büyüklükler

	Ağırlıkça % B_2O_3	En. °C	Kristal yapı
H_2O	0.00	0.0	
$H_2O+H_3BO_3$	1.20	-0.76(Ötektik)	
H_3BO_3	56.30	170.9	
$H_3BO_3 \rightleftharpoons HBO_2(I)+Su$	51.0	169(İnkongurent)	
$H_3BO_3+HBO_2(II)$	51.6	169.6(Ötektik)	
$H_3BO_3+HBO_2(III)$	69.8	158.8(Ötektik)	
$HBO_2(I)$	79.45	236	Ortorombik
$HBO_2(II)$	79.45	200.9	Monoklinik
$HBO_2(III)$	79.45	176 [±] 0.2	Ortorombik
$HBO_2(III)+B_2O_3$	82.5	235 (Ötektik)	
B_2O_3	100.00	450	

$H_3BO_3(katı) \rightleftharpoons HBO_2(II)+H_2O(gaz)$ reaksiyonunun denge basıncı (P_{II}), ortamdaki havanın su buharı kısmı basıncından (P_{H_2O}) daha yüksek olduğundan $HBO_2(II)$ oluşabilmektedir. Bu denge basıncının, doyum H_3BO_3 çözeltilerinin ve suyun subuharı basıncının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 3.2'de görülmektedir. Buradanda anlaşılabacağı gibi katı H_3BO_3 'in termal dehidratasyonu ortamdaki havanın su buharı basıncına (bağıl nem oranına) bağlıdır. Bu özelliğinden dolayı da, nemli borik asit dehidratasyonunda kurutma ortamının havasının bağıl nemi, kurutma sıcaklığını belirleyen etken olmaktadır. Böylece ortam hava sıcaklığının 25°C'nin üstünde ve bağıl neminin % 40'in üstünde olduğu koşullarda en düşük kuru borik asit bozunma sıcaklığının 55°C olduğu görülmektedir [24].



ŞEKİL: 3.2. Doymuş Borik Asit Çözeltilerinin Buhar Basıncı ve Borik Asidin Bozunma Basıncı [24].

Tazaki'ye göre , borik asit açık bir kapta 130°C de ısıtıldığında önce pul şeklinde kristallere sahip $\text{HBO}_2(\text{III})$ oluşmaktadır [23]. Stackelberg ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada borik asit bir etüvde 100°C 'ın üzerinde çok dikkatli olarak dehidrate edildiğinde çok küçük kristalli HBO_2 olduğu ve bu ürünün daha yüksek sıcaklıkta veya daha düşük su buharı kısmi basınçlarında tekrar dehidrate edilebildiğini belirtilmiştir [24]. Ancak bu ürünün hangi monotrop olduğu çalışmalarında açıklanmamıştır.

Tchijewski'ye göre borik asit dehidrate edilirken uçan su ağırlığının % 10-15'i kadar bor sürüklemektedir. Bor oksit üzerine 110°C ve 760 mmHg basıncında su buharı

etki ettirilirse H_3BO_3 ve $150^\circ C$ da da HBO_2 elde edilmektedir [3]. Riepenkröger'e göre borik asit üzerinden $150-180^\circ C$ arasında kızgın su buharı geçirildiğinde önemli ölçüde HBO_2 sürüklenmektedir [3].

Siebencek'e göre H_3BO_3 'ün $104^\circ C$ 'daki uçuculuğu, şaşırtıcı şekilde buhar hızı ile orantılıdır. Borik asit ve HBO_2 , 100° ve $200^\circ C$ 'larda uçucu olmalarına rağmen, bor oksit ancak çok yüksek sıcaklıklarda ($1300^\circ C$) uçucudur [25].

Paul Mollard tarafından yapılan çalışmada, borik asidin $150-250^\circ C$ 'ta kuru hava ile dehidratasyonu sonucu granüle bor oksit elde edilmektedir. Bu çalışmada gözlenekli bir levha üzerinde bulunan borik asidin geçirilen havanın sıcaklığına ve süreye bağlı olarak bor oksite dönüşümü incelenmiştir [26]. Örneğin $162^\circ C$ 'ta 15 dk. süre ile kuru hava geçirildiğinde % 77 B_2O_3 içeren bir ürün, $200^\circ C$ de ve 78 dakika süreyle kuru hava geçirildiğinde % 96 boroksit içeren bir ürün elde edilmektedir. Sıcaklığın $245^\circ C$ 'a çıkarılması ve 40 dakikalık bir çalışma süresi sonunda ise % 98'lik bir ürün elde edilmektedir.

Fedyuskin ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, B_2O_3 üretimi üç bölümden oluşan bir akışkan yatakta incelenmiştir. Borik asit $130^\circ C$ 'ta ilk dehidratasyon sonucunda metaborik asit haline dönüştürülmüştür. İkinci ve üçüncü dehidratasyonlar $170-180^\circ C$ ve $215-225^\circ C$ 'larda yapılarak, saflık derecesi sadece başlangıçtaki asidin kalitesine bağlı olan kristal bor oksit elde edilmiştir [27].

Elektrotermik bir proses ile ticari kalitedeki borik asitten başlayarak % 99 saflıktaki bor oksit üretimi Stern ve Uchiyama tarafından incelenmiştir.

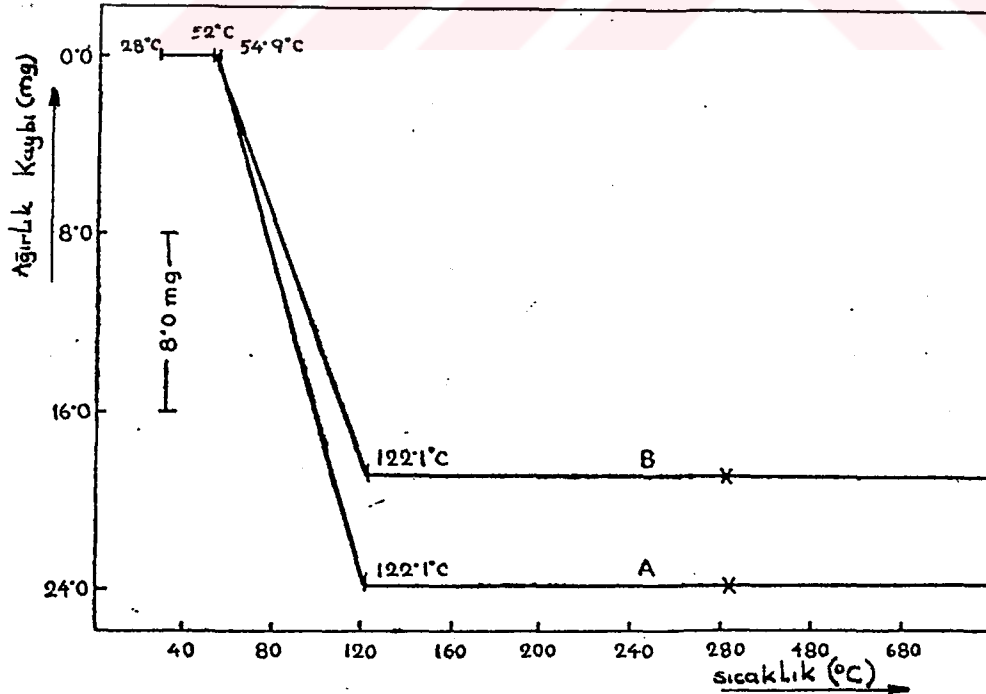
Elektrotermik yöntemde dehidratasyon süresi kısa, enerji gereksinimi yüksektir. 320-1000°C sıcaklık aralığında 1-7 saat çalışma süresinde istenilen dönüşüm sağlanmaktadır. Bu proseste, borik asit hızla metaborik aside dehidrate olurken bu maddenin yüksek viskozitesi, akmasına izin vermemektedir. Bu nedenle ısı transferi güçleşmektedir. Bu viskoz madde siyah cisim gibi davranarak radyant enerji emmektedir. Bu çalışmada operasyon sıcaklığı ve akış oranı arasındaki bağıntı ile enerji sarfiyatı optimize edilmiştir [28].

M.Baccaredda ve çalışma arkadaşları 35-40, 100-115 ve <200 mesh elek aralığındaki borik asidin organik ortamda bor okside dönüşümünü incelemişlerdir. Borik asidin, ksilen ve 180-200°C da kaynayan petrol fraksiyonları ile bor okside dönüşümü sonucu açığa çıkan suyu azeotropik olarak uzaklaştırarak 12 saatlik bir süre sonunda % 95-97 saflıkta bor oksit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Borik asidin uçucu özelliğinden dolayı kayıp % 1-1,5 civarındadır ve borik asidin partikül büyüklüğünün önemli bir etkisi gözlenmemiştir [29].

Borik asitten doğrudan bor oksit eldesinde, borik asidin yüksek buhar basıncı, buharlaşma ile borik asit kaybına neden olduğundan verimi düşürmektedir. Bu nedenle, metaborik asit daha az uçucu olduğundan minimum buharlaşmayı sağlamak üzere ortoborik asit önce yeterince yüksek bir sıcaklıkta metaborik asite dönüştürülmektedir. Daha sonra suyun geri kalanını gidermek üzere metaborik asit 10^{-4} atmosfer ve 1000-1500°C sıcaklık aralığına ısıtılarak bor oksit elde edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan cihaz bir ergitme ve bir rafinasyon bölgesi olan bir reaksiyon hücresinden ibarettir. Borik asit reaksiyon hücresinin eritme bölgesi son duvarındaki besleme yerinden, küçük açılı bir yığın oluşturacak şekilde reaksiyon hücresine

beslenmektedir. Borik asit yığınının paralel olarak yerleştirilen eritme bölgesi tavanı üzerine, borik asiti eritmek üzere, bir bek yerleştirilerek radyasyon yolu ile tavanın iç kısmının ısıtılması sağlanmaktadır. Elde edilen bor oksit, rafinasyon bölgesinin alt kısmından alınmaktadır [30].

Khrasani ve Kasen tarafından saf ortoborik asidin pirolizi, 28-850°C arasında 10^{-2} mmHg' basıncında ve 1.99-2.21°C/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. Bu çalışmada, 28°C'de vakumda başlatılan deneyde sıcaklığa karşı ağırlık kaybını sürekli olarak kaydeden cihaz yardımıyla dehidratasyonun 52-55°C civarında başladığı 122.1°C'de tamamlandığı saptanmıştır. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara (850°C) çıkıldığı halde ağırlık kaybı olmaması da dehidratasyonun tamamlandığını göstermektedir. Deneyler değişik madde miktarlarıyla da tekrarlanmış dehidratasyonun 122.1°C'de tamamlandığı bulunmuştur [31].



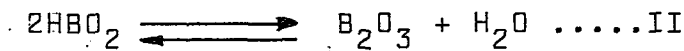
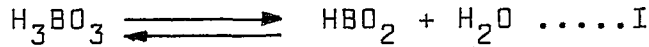
ŞEKİL: 3.3. Düşük Basıncıta Borik Asidin Pirolizi.

Haladjian ve Carpéni, ortoborik asitten metaborik asit dönüşümüne (dehidratasyona) etki eden faktörler termogravimetrik analiz yöntemleri ile incelenmişlerdir. Buna göre, ağırlık ve zaman eğrilerinin genel şekilleri ısıtma hızı, tane büyüklüğü, tabaka kalınlığı, kuru veya nemli ortamın etkileri gibi faktörlere bağlıdır.

Isıtma hızının fazla olması halinde metaborik asite dönüşüm dengeli olmamakta ve gözenekli bir yapısı olan düşük yoğunluklu $B_2O_3 \cdot nH_2O$ bileşiminde bir madde oluşmaktadır.

Tane büyüklüğü ve tabaka yüksekliğinin de dehidratasyona etkisi olmaktadır. Tabaka kalınlığı fazla olduğunda dehidratasyon daha zor gerçekleşmektedir.

Haladjian ve Carpéni'ye göre atmosferdeki nem miktarındaki değişmeler borik asidin termal dehidratasyonunu etkilemektedir. Borik asidin dehidratasyonunda havanın kısmi su buharı basıncı P_{H_2O} belirli bir kritik su buharı basıncı $P_{c(H_2O)}$ değerinden yüksek ise, dehidratasyon bütün sıcaklıklarda stokiometrik olarak I ve II denklemlerinde olduğu gibi yürümektedir.



$P_{(H_2O)}$ 'nin sürekli $P_{c(H_2O)}$ den küçük olması durumunda ise dehidratasyonun $B_2O_3 \cdot nH_2O$ bileşiği oluşturarak anormal yürüdüğü belirtilmektedir. Buna göre dehidratasyon ortamında su buharının varlığı dehidratasyon için gerekli temperaturu düşürerek önemli bir ölçüde katalitik etki yapmaktadır [32].

Borik asidin saflık derecesinin bor oksit kristallenme süresine etkisi Leon Mc Culloch tarafından incelenmiştir. Teknik kalitedeki bor oksit, atmosfere bir musluk ile açık bir kap içerisinde, borik asidin ergime noktası üzerinde, bor oksidin ergime noktası altındaki sıcaklıkta ($220-250^{\circ}\text{C}$) 1-30 gün süreyle bekletilerek ağırlıkça % 8-14 su içeren ilk bor oksit kristal nüveleri elde edilmiştir. Bu ilk kristal nüveleri veya katılaştan kütlelerin öğütülmesiyle elde edilen tane-cikler bundan sonraki büyük miktardaki üretim için aşırı kristali olarak viskoz çözeltinin içine %1-0.1'i kadar ilâve edilerek kullanılmıştır.

Bu yöntemle elde edilen bor oksit beyaz ve opak haldedir ve yoğunluğu 2.42 g/cm^3 , ergime noktası $400-470^{\circ}\text{C}$ arasındadır [33].

Youchu ve arkadaşları tarafından akışkan yatakta yapılan borik asit dehidratasyonunda kurutma ortamı olarak, belirli bağıl nem içeren sıcak hava kullanılmıştır. Prosesin birinci safhasında $130-150^{\circ}\text{C}$ daki ön dehidratasyon ile % 55-60'lık B_2O_3 elde edilmektedir. İkinci safhasında ise $200-230^{\circ}\text{C}$ de akışkan yatakta çalışılmaktadır ve % 99.2-99.6 B_2O_3 ihtiva eden toz halde bir ürün elde edilmektedir. Bu yöntemin yatırım maliyetinin ve enerji gereksinimin az olduğundan da bahsedilmektedir [34].

Nakazato tarafından yapılan çalışmada, birbirine bir boru ile bağlı iki fırının ilk kısmında borik asit ergitilmektedir. Ara boru yardımıyla ikinci fırına geçirilen eriyik burada daha yüksek sıcaklığa ısıtılmaktadır. Toz halde elde edilen ürün % 2-10 su içermektedir [35].

Mitake, duvarları eğri olan seramik bir fırın içerisine platin bir kroze yerleştirmiştir. Fırın bir veya birden fazla elektrikli ısıtıcı yardımıyla sağlanan sıcak hava akımıyla, aşağıdan yukarıya doğru fırının eğri olan iç duvarlarından itibaren ısıtılmaktadır. 150-200°C'ye ısıtılan platin kroze de oluşan boroksit, sıvı halde iken taşarak fırının eğri duvarlarına akmaktadır. Bu yöntem ile % 98 saflıkta bor oksit üretilmektedir ve işlem süresi kısadır [36].

Myauchi, % 5-30 oranında nemli haldeki borik asiti 0.5-2.0°C/dk ısıtma hızıyla vakumda (10 torr) 180-250°C'a kadar ısıtmıştır. Bu sıcaklıkta 1.5-2.5 saat tutulan borik asitten % 99.999 saflıkta bor oksit elde edilmektedir [37].

Vasconi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada borik asit iki kademe de dehidrate edilmektedir. Birinci kademe de borik asit 10-30 mmHg basıncı altında 150°C'a kadar ısıtılarak metaborik asite dönüştürülmektedir. İkinci kademe de ise metaborik asitten aynı basınçta 400°C'a kadar ısıtılarak, reaktör duvarından mekanik bir işlem gerektirmeden kolaylıkla alınabilen % 99 saflıkta, hafif, süngerimsi ve kırılğan bor oksit elde edilmektedir [38].

Berlin ve arkadaşları borik asitten üç kademeli akışkan yatakta toz halinde bor oksit elde etmişlerdir. Birinci kademe borik asit 100-130°C'de dehidrate edilerek ergime noktası 176°C olan metaborik asit elde edilmektedir. İkinci ve üçüncü dehidratasyon kademelerinde 170-180°C ve 215-225°C lerde çalışılmaktadır. Elde edilen bir oksitin kalitesinin, başlangıçta kullanılan borik asit kalitesine bağlı olduğu belirtilmektedir [39].

Pavlichenko ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise başlangıç nem içeriği % 7-8 ve partikül boyutu 0.1 mm olan borik asit titreşimli akışkan yatakta kurutulmuştur. Daha sonra titreşimli akışkan yatak yerine döner kurutucu kullanıldığında, kurutma hızının 1.5-2 kez daha fazla olduğunu saptamışlardır. Titreşimli akışkan yatakta çalışıldığında kekleşmenin olmadığından bahsedilmektedir [40].

3.2. Metal Boratlardan Bor Oksit Üretimi

Metal boratlar ile yapılan çalışmada, ekimolar miktarlardaki sülfürik asit ile alkali borat karışımı 100-250°C'da ısıtılarak su içeriğinin % 50'si giderilmektedir. Daha sonra 1000 C de ergitilen karışım yoğunlukları farklı olan iki tabakaya ayrılmaktadır. Üst tabakanın % 94.5 B₂O₃ ve % 3.6 Na₂O içerdiği tesbit edilmiştir. Başlangıçtaki kurutma yapılmadığı takdirde B₂O₃ içeriği % 93.3 Na₂O içeriği % 3.8 olmaktadır. Alttaki tabaka ise Na₂SO₄ dan oluşmaktadır [41].

Spragne tarafından yapılan çalışmada, % 99'luk boraks cevheri, ekimolar miktarda % 95'lik H₂SO₄ ile karıştırılmış ve bu karışım 12 saat 100°C de tutulmuştur. 750°C'nin üzerinde ergitilen karışım, yoğunlukları farklı olan iki tabakaya ayrılmış ve üstteki tabakanın % 94.5 B₂O₃ ve % 3.5 Na₂O içerdiği saptanmıştır [42].

Schumacher tarafından yapılan benzer bir çalışmada, Na₂B₄O₇ · 5H₂O ile H₂SO₄ ekimolar oranda karıştırılmakta, açığa çıkan ısı, ortam sıcaklığını 100°C'a yükselterek suyun önemli bir miktarını gidermektedir. Bu karışım 950°C a ısıtıldığında, ergime sonucu iki tabaka ayrılmaktadır. Üst kısmı ayrılıp soğutulduğunda, % 97 B₂O₃, % 1.6 Na₂O, % 0.7 SO₃ ve % 0.7 H₂O dan

ibaret ince tabakalar meydana gelmektedir. Kükürtlü bileşikler, tabakaların 950°C da 3 saat ısıtılması ile giderilmekte ve B_2O_3 içeriği % 98.3 değerine yükselirken SO_3 içeriği % 0.1 değerine düşürülmektedir. Suyun ise tamamı giderilmiştir [43].

Margrau ve Sterling, bir metal borat ile HCl 'i $500-1400^{\circ}\text{C}$ de muamele ederek bor oksit üretmişlerdir. Kullanılan metal borat kolemonit, kernit, boraks veya uleksit gibi cevher veya NaBO_2 , $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gibi sentetik ürünlerde olabilmektedir. HCl tek başına ya da N, Ar gibi inert taşıyıcı ile karışık olarak kullanılabilir. Gaz akımı kuru ve su soğutmalı bir kondenserden geçirilerek yüksek saflıkta bor oksit üretilmektedir [44].

Sawyer tarafından yapılan çalışmada $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve H_2SO_4 ten oluşan besleme karışımının işlemin ilk safhasında lapalaşmasını önlemek üzere, partikül büyüklüğü 100 meshin altında olan veya en az % 80'i 100 mesh ve daha küçük partiküllerden oluşan boraks pentahidrat kullanılması önerilmektedir. % 90-95'lik H_2SO_4 karıştırma yapılarak boraks pentahidrat kristallerinin üzerine püskürtülmektedir.

Besleme karışımı önce döner kurutucularda kurutulmakta ve daha sonra ergimiş 2 faz elde etmek üzere fırında 750°C 'ın üzerine ısıtılmaktadır. Daha sonra bor oksitten oluşan üst faz Na_2SO_4 alt fazından ayrılarak soğutulmakta ve granüle edilmektedir [45].

Saint-Louis ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise besleme karışımının lapalaşmasını önlemek için boraks pentahidrat ağırlıkça % 2-15 oranında su ile karıştırıldıktan sonra % 95'lik sülfürik asitle muamele edilmektedir. Hazırlanan bu karışım önce

300°C da kurutulduktan sonra 750°C veya daha yüksek sıcaklıklarda ergitilmektedir [46].

3.3. Amonyum Pentaborattan Bor Oksit Üretimi

Bu yöntemle, bor mineralleri sülfürik asit kullanılmadan bor oksit ve türevlerine dönüştürülebilmektedir. Prosesin temelinde solvey prosesinden çıkan amonyum klorürlü gözeltielerin kullanılması yatmaktadır. Boraks ve amonyum klorürür reaksiyonu ile elde edilen amonyum pentaboratın termal olarak bozundurulması sonucu amonyak ve bor oksit meydana gelmektedir. Bu yöntemde problem, başlangıçta NaCl ve amonyum pentaborat tuzlarını birbirinden ayırmaktır. Bunun için Charles Wilson ve arkadaşları, alkol+ester karışımının gözeltiye ilâvesini önermişlerdir. Alkol+ester karışımı, amonyum pentaboratın çözünürlüğünü artırıp, NaCl'nin çözünürlüğünü azaltmaktadır. NaCl den temizlenen kütleden Alkol + ester karışımı distillendikten sonra amonyum pentaborat elde edilmektedir.

Bu prosesteki diğer bir problem de amonyum pentaboratın çöken NaCl ile kısmen kaybedilmesidir. Bu problem iyi bir ayırma tekniğinin uygulanması ile çözümlenebilir. Filtre kekinin iyi yıkanmasının mümkün olmadığı durumlarda ise tuzdaki amonyum pentaborat trimetilborata dönüştürülerek geri kazanılmaktadır. Böylece trimetil boratın hidrolizinden de borik asit elde edilmektedir.

Amonyum penta borat ise 500-900°C arasında ısıtıldığında amonyak ve suyunu vererek bor oksite dönüşmektedir [47].

Strange ve arkadaşları da amonyum klorür ve boraksın reaksiyonu ile hazırladıkları amonyum pentaboratın sıcakta bozundurulması ile bor oksit elde etmişlerdir.

Bu yöntemde, NaCl'ün çöktürülmesi ana çözeltiye 2-4 karbon atomlu alifatik monohidrik alkollerin ilavesi ile yapılmaktadır. Amonyum pentaborat 600-1000°C arasında sıcaklık etkisiyle bozundurulularak bor oksit elde edilmektedir [48].

Bir Fransız patentinde, Strange ve arkadaşlarının yöntemlerinden mahzurları arasında, amonyum klorür ve sodyum boratların birlikte kaynatılması ile oluşan amonyumborat reaksiyonunun geri dönmesini önlemek için hızlı bir filtre işlemini gerektirmesi gösterilmektedir. Ayrıca kristalizasyon ana çözeltilerindeki NaCl artığının ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için alkol kullanılması ve alkolün de distilasyon ile geri kazanılması nedeniyle prosesin kayıpları artmaktadır.

Bu çalışmada ise, filtre çözeltileri sodyum borat ile reaksiyona sokularak amonyum borat, sodyum klorür ve bir miktar amonyum klorür içeren bir çözelti fazı ve amonyak, karbondioksit, su buharı içeren gaz fazı elde edilmektedir. Çözelti fazı soğutularak kristallendirilen amonyum pentaborat ve/veya borik asit sıcakta bozundurulularak bor oksit üretilmiştir. Sistemden amonyum borat kristallendirilecek ise pratik olarak 10-30°C arasında, borik asit kristallendirilecek ise 10-60°C arasında çalışılmaktadır [49].

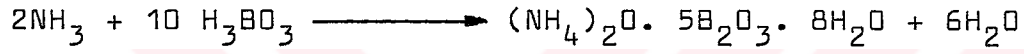
3.4. Bor Esterlerinden Bor Oksit Üretimi

Zaborski tarafından yapılan çalışmada, borik asitin etil alkol ile esterleştirilmesini takip eden rektifikasyon, hidroliz ve vakum dehidratasyonu işlemleri ile yüksek saflıkta bor oksit elde edilmiştir [50]. Konu bu şekliyle sadece akademik bir araştırma niteliğinde olup, herhangi bir üretim söz konusu değildir.

BÖLÜM 4. ANALİTİK YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Ham Maddelerin Eldesi ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan amonyum pentaborat borik asit, amonyak ve suyun 90°C ta hazırlanan doymuş çözeltisinin 20°C'a soğutulularak kristallendirilmesi ile elde edilmiştir.



Elde edilen amonyum pentaboratın teorik ve analiz ile belirlenen bileşimi Tablo 4.1'de verilmiştir.

TABLO:4.1. Amonyum Pentaboratın Deneysel ve Teorik Bileşimleri

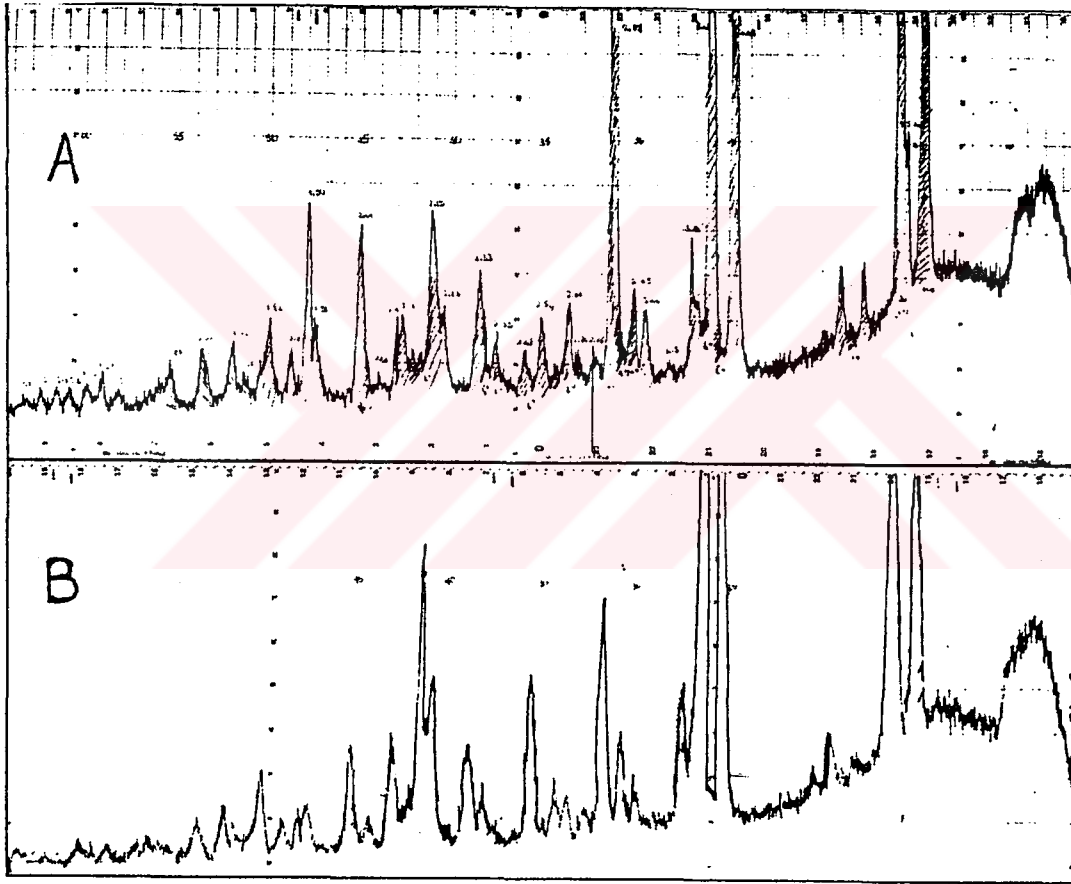
	%(NH ₄) ₂ O	% B ₂ O ₃	%H ₂ O
Teorik Bileşim	9.56	63.97	26.47
Analiz İle Bulunan	9.56	63.81	26.63

Üretilen ve Merck firmasının ürettiği amonyum pentaboratın x-ışınları difraksiyon analiz sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir.

Amonyum pentaborat oldukça stabil ve amonyak kokusu vermeyen bir maddedir. Ortorombik kristaller halindedir ve yoğunluğu 1.567 g/cm³'tür. Adams tarafından yapılan amonyum pentaboratın x-ışınları difraksiyonu incelemesinde potasyum pentaborata benzediği saptanmıştır. Bu iki

tuz izomorftur ve pentaborat iyonu $[B_5O_6(OH)_4]$ içermektedir.

Amonyum pentaborat $150^{\circ}C$ 'a ısıtıldığında su içeriğinin dörtte üçünü ve amonyak içeriğinin ise yaklaşık % 1' den daha az kısmını kaybetmektedir. $200^{\circ}C$ ve 1 atmosfer basınçta ise su içeriği 1.15 mole (% 4.85) düşmekte, amonyak içeriğinin ise % 2'si giderilmektedir.



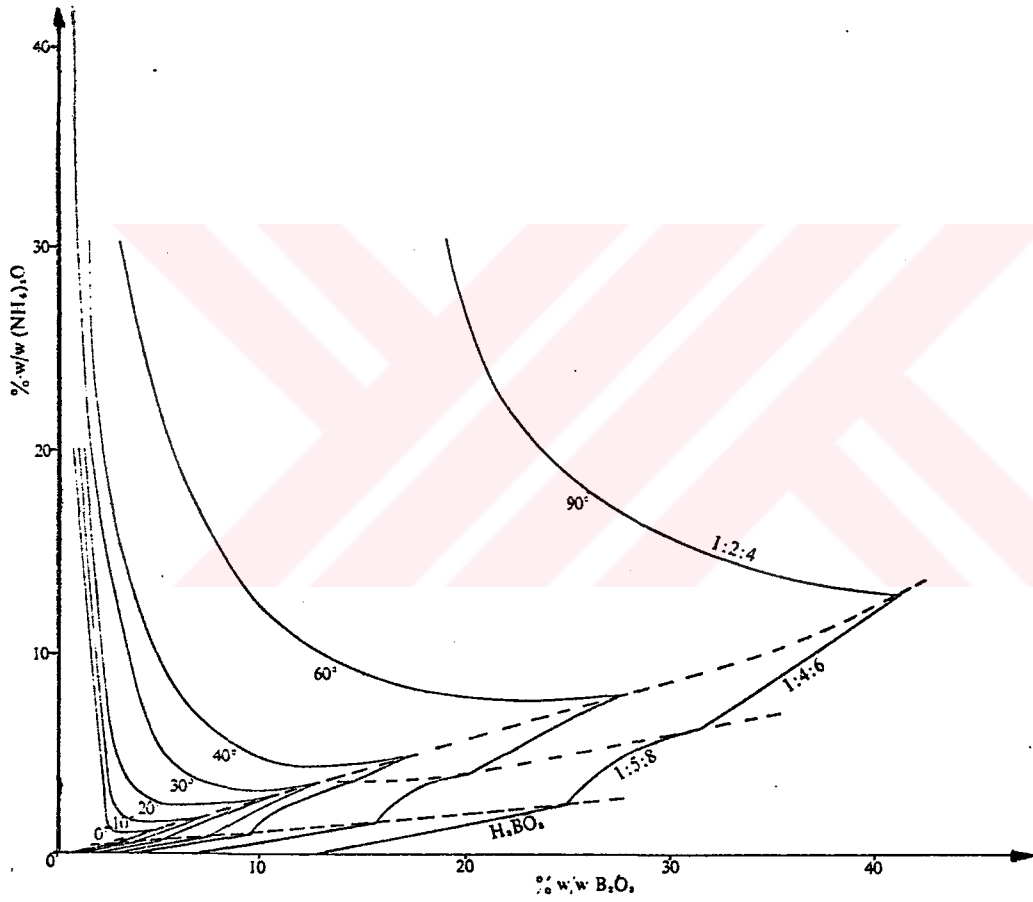
ŞEKİL: 4.1. Amonyum Pentaboratın x-ışınları Difraksiyonları

A- Üretilen Amonyum Pentaboratın x-ışınları Difraksiyonu.

B- Merck Amonyum Pentaboratın x-ışınları Difraksiyonu.

Sborgi ve arkadaşlarının $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerindeki çalışmalarına göre, Amonyum 1:4 borat hekzahidrat $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 31.5°C 'in üzerindeki her bir bölgede kendi çözeltisi ile inkongurent iken, amonyum 1:5 borat oktaahidrat $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kendi çözeltileri ile 0°C ve 90°C arasında kongurent halde bulunmaktadır.

Şekil 4.2.'de Sborgi'ye göre sistemin çeşitli izotermi verilmektedir.



ŞEKİL: 4.2. $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ Sistemi

Deneylerde kullanılan borik asit, Merck firmasından veya Etibank tarafından üretilen teknik borik asittir.

4.2. Analitik Yöntemler

Hammaddelerin karakterizasyonu ve deney sonuçlarının değerlendirilmesi için sürekli olarak amonyak ve bor tayini gerekmektedir. Numuneler destile su ile çözülüp gözeltiye alındıktan sonra gerekli analizler yapılmıştır.

4.2.1. Bor Tayini

Bor tayini, borun mannitolle verdiği asidik kompleksin, sodyumhidroksit gözeltisiyle geri titrasyonu ile yapılmıştır. Gözeltide amonyum iyonunun bulunması analizleri etkileyebileceğinden, öncelikle konsantrasyonları bilinen gözeltiyle denemeler yapılmış ve bunun sonunda aşağıda açıklanan yöntemin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Hafifçe asitlendirilip kaynatılarak karbondioksiti giderilen numuneler soğutulduktan sonra pH 6.5'a kadar sodyumhidroksitle nötralize edilmiştir. Daha sonra mannitol ilave edilmesiyle oluşan asidik kompleks, pH 7.6'ya kadar ayarlı sodyumhidroksit ile geri titre edilerek bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

4.2.2. Amonyum Tayini

Bor tayini yapılan numune üzerine pH'ı 7.0 ye ayarlanmış sulu formaldehit gözeltisi (1+1) ilave edilerek 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra hekzametilen tetramin oluşumu ile açığa çıkan H^+ iyonu, sodyum hidroksitle pH 8.2'ye kadar titre edilerek amonyum konsantrasyonu saptanmıştır [4].

4.2.3. Sodyum Tayini

Çözelti fazına alınan numunelere, 20°C'de doygun borik asit çözeltisi ve sodyum radyasyon tamponu ilave edildikten sonra, okumalar flame fotometre ile yapılmıştır.



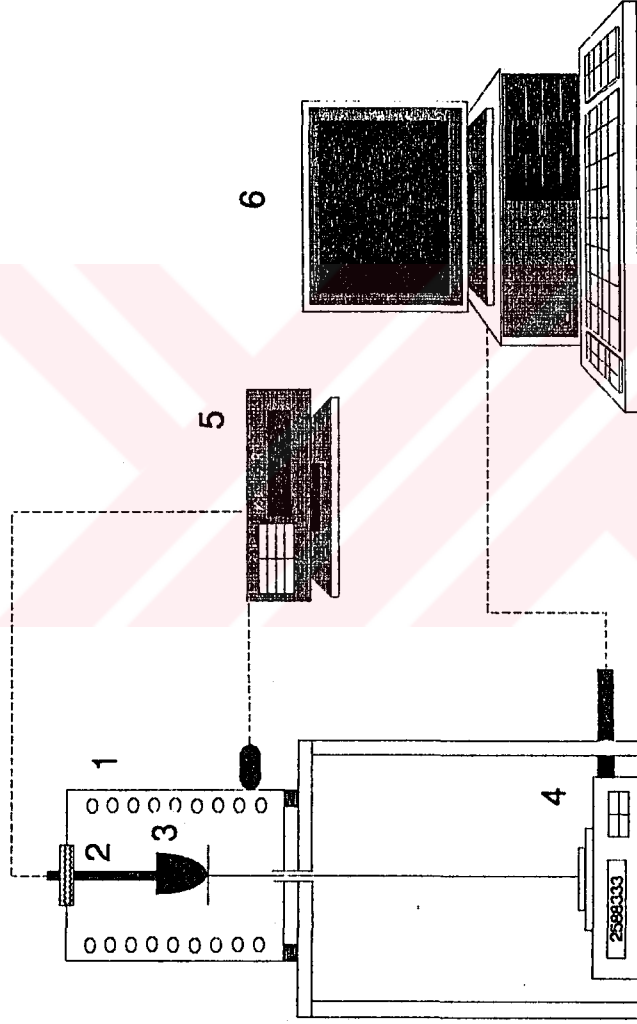
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Amonyum Pentaboratın Termogravimetrik İncelenmesi

Amonyum pentaborat,
 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$
denkleminde göre bozunarak boroksiti vermektedir. Amonyum pentaboratın bozunmasını sürekli takip edebilmek amacıyla, termogravimetrik analiz cihazına benzer bir sistem kurulmuştur. Sistem ısıtma kontrollü bir fırın bilgisayar uyumlu üstten keşeli dijital bir terazi, Hawlett Packard markalı bir bilgisayar, keşenin üzerine oturtulmuş ve fırın içerisine girebilecek şekilde uzatılmış, numunenin fırın içerisinde yerleştirilebildiği bir çubuktan ibarettir. Yazılan bir program sayesinde sürekli olarak ölçüm değerlerinin zamana karşı kaydedilme olanağı sağlanmıştır. Ağırlık kaybı ölçüm değerlerini zamana karşı kaydetmek için yazılan program EK-1'de verilmiştir. Fırının ısıtılması ve sıcaklık kontrolü Ni-NiCr termokupl bağlı dijital sıcaklık kontrollü bir cihaz yardımıyla yapılmıştır.

Deneylerde, fırın önceden çalışma sıcaklığına getirilerek numune bir platin kroze içerisinde terazi ile bağlantılı çubuğun üzerine yerleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 5.1'de verilmiştir.

Amonyum pentaboratın sabit sıcaklıkta kalsinasyonu sırasındaki oluşan ağırlık, su, amonyak kayıpları ile bor oksit yüzdeleri arasındaki ilişkiyi incelemek üzere 150°C arasında 50°C'lik aralıklarla seri deneyler yapılmıştır.



ŞEKİL: 5.1. Termogravimetrik Analiz Deney Düzenneği

1. Fırın, 2. Ni-NiCr Termokupl, 3. Platin Kroze, 4. Terazi,
5. Sıcaklık Kontrol Ünitesi, 6. Bilgisayar.

Deneylerde kullanılan amonyum pentaboratın tane büyüklüğü 850 μm ile 355 μm arasındadır. Platin kroze içinde fırına konulan madde miktarı 2 gram ve kroze içindeki madde yüksekliği 4 mm.dir.

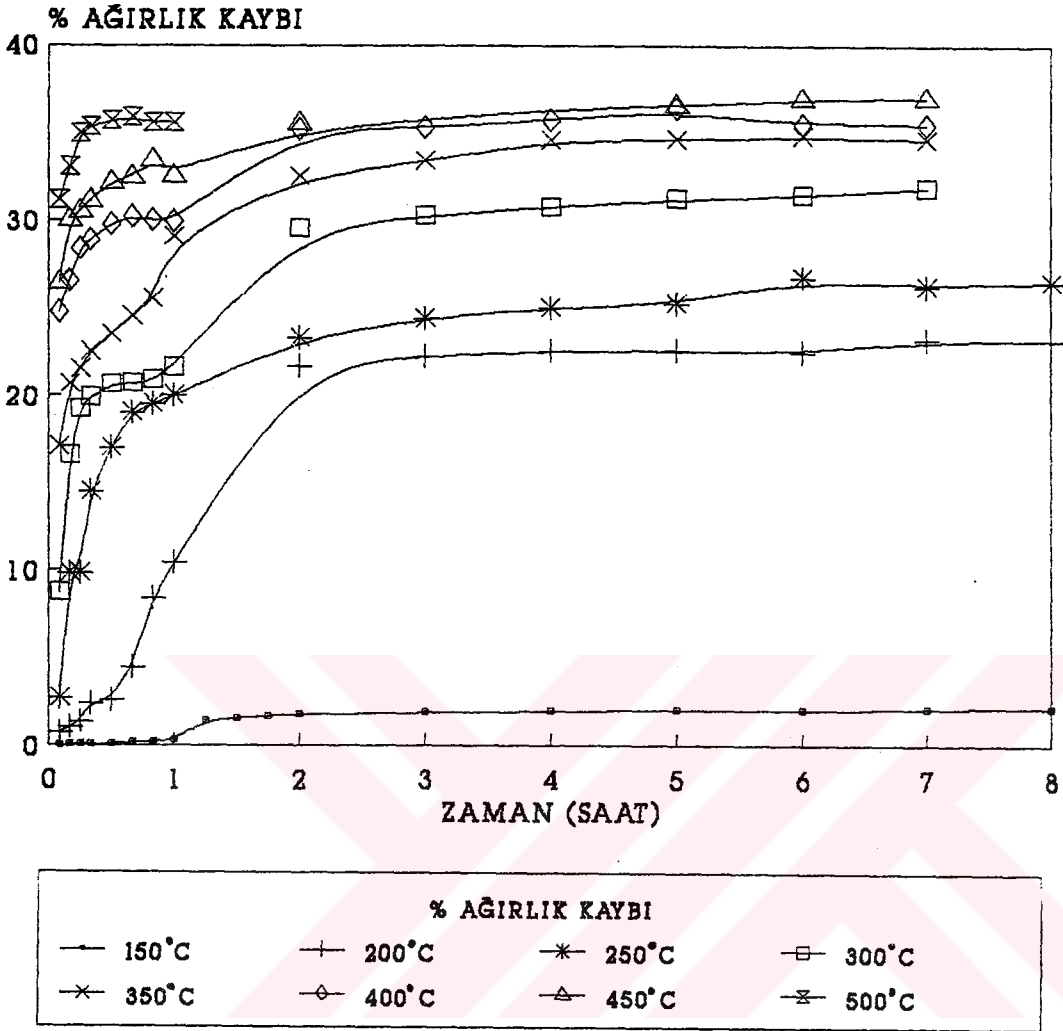
5.2. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma İle Boroksite Dönüşümünün İncelenmesi

Amonyum pentaboratın termal bozunma ile boroksite dönüşümü 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C 500°C'lerde 8 saatlik süreler için incelenmiştir.

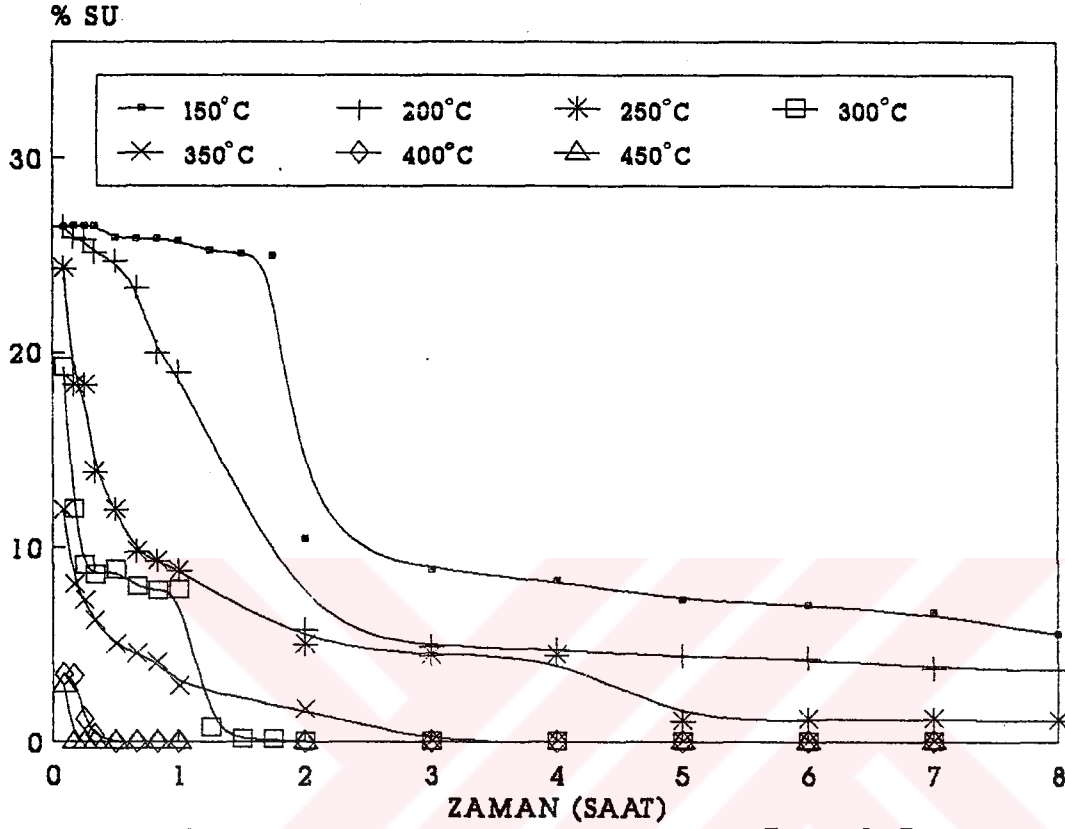
Çalışma sıcaklıklarına göre numunelerin ağırlık değişimleri dakikada bir bilgisayarda kaydedilmiştir. Termal bozunma esnasında çeşitli sıcaklıklardaki ağırlık değişimleri Şekil 5.2'de verilmiştir.

Dehidratasyon ve boroksit oranlarının başlangıçtan itibaren değişimini izlemek amacıyla, numuneler yukarıda belirtilen sıcaklıklarda önce 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 dakika süreyle bekletilmiştir. Birinci saatten sonra bu incelemeler saatte bir yapılarak 7-8 saat süreyle çalışılmıştır. Bu şekilde elde edilen ürünlerin kimyasal analizi yapılarak bakiyenin bileşimi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.9 ve Tablo 5.1, 5.2'de verilmiştir.

Şekil 5.3'den görüldüğü gibi 8 saatlik bir süre içinde amonyum pentaboratın su içeriğinin tamamen giderilmesi 250°C'nin altındaki sıcaklıklarda mümkün olmamaktadır. 400-450°C de ise bir saat içinde suyun tamamı uzaklaşmaktadır.

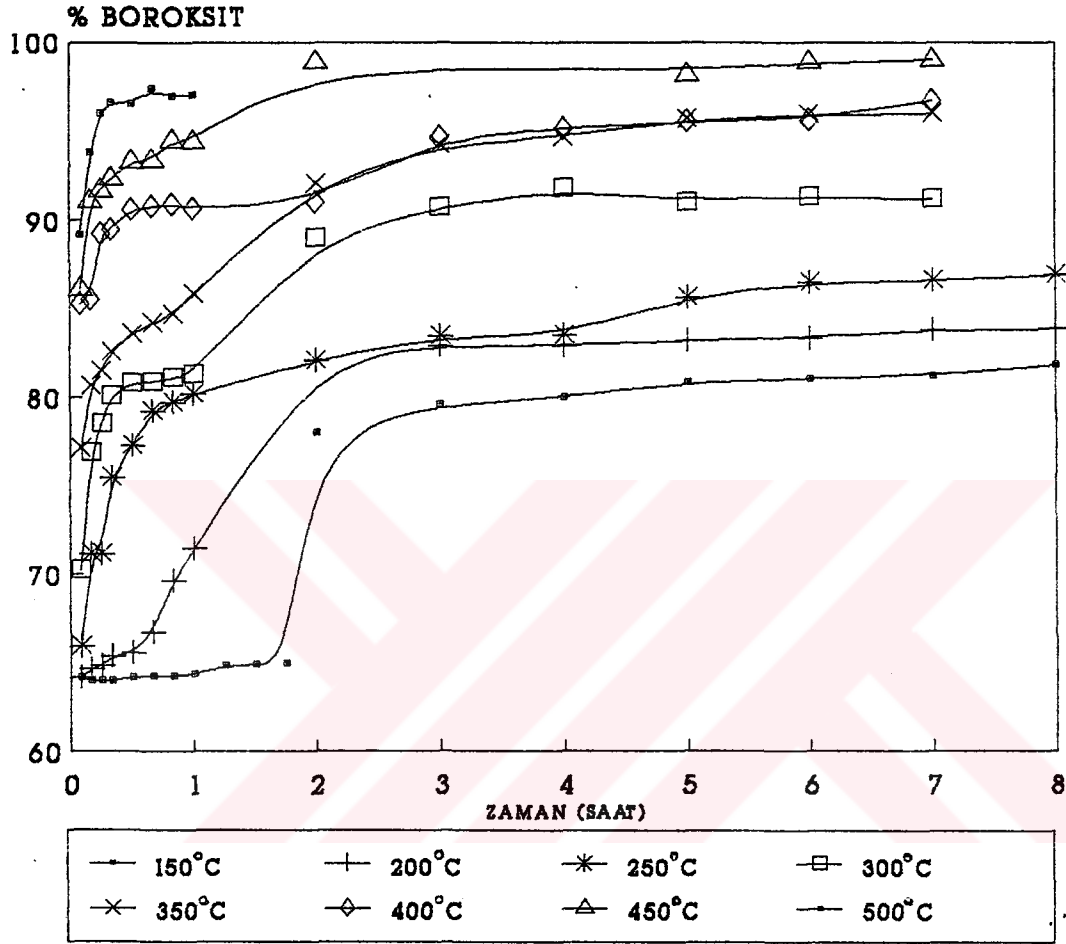


ŞEKİL: 5.2. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunması Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki Ağırlık Değişimleri.



ŞEKİL: 5.3. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunması Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Su İçeriği.

Boroksite dönüşüm ise Şekil 5.4 ve Tablo 5.1'den görülebileceği gibi ancak 450°C nin üzerindeki sıcaklıklarda % 98'e ulaşabilmektedir. Bu sıcaklıklarda ise krozede ergimiş bir kütle kalmaktadır.



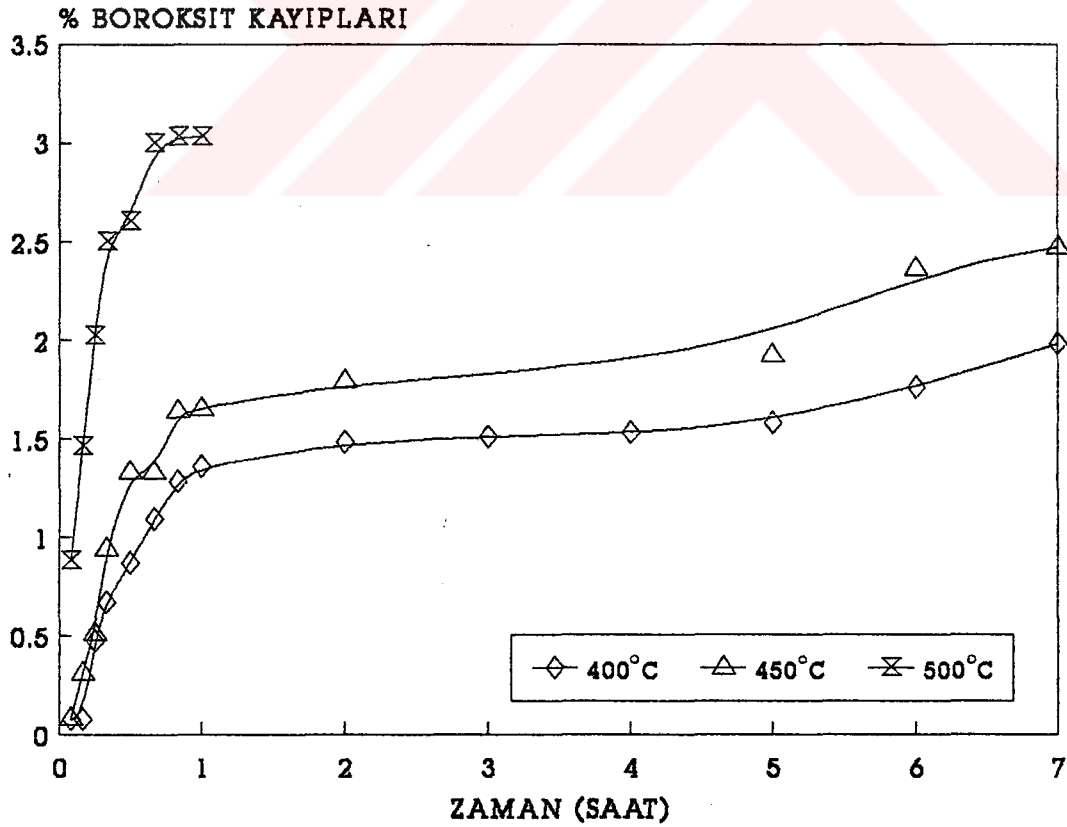
ŞEKİL: 5.4. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Boroksit İçeriği.

TABLO: 5.1. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma
Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki Borok-
sit İçerikleri.

ZAMAN (SAAT)	SICAKLIKLAR							
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
0.083	64.18	64.20	65.94	70.26	77.12	85.26	86.13	89.15
0.166	64.01	64.67	71.14	76.88	80.61	85.50	91.06	93.83
0.250	64.02	64.84	71.14	78.48	81.45	89.22	91.70	96.00
0.333	64.02	65.40	75.46	80.07	82.54	89.44	92.32	96.59
0.500	64.22	65.60	77.26	80.81	83.58	90.59	93.29	96.55
0.666	64.28	67.77	79.24	80.85	84.16	90.76	93.36	97.35
0.833	64.28	69.64	79.69	81.07	84.69	90.91	94.45	96.97
1.000	64.36	71.44	80.19	81.28	85.82	90.66	93.43	97.00
1.250	64.87							
1.500	64.90							
1.750	65.00							
2.000	78.03	82.11	82.08	88.96	92.07	91.03	98.89	
3.000	79.56	82.91	83.44	90.72	94.22	94.66		
4.000	79.98	82.92	83.49	91.80	94.62	95.15		
5.000	80.86	83.21	85.65	91.03	95.68	95.56	98.18	
6.000	81.04	83.33	86.49	91.34	95.92	96.62	98.91	
7.000	81.24	81.24	86.57	91.34	96.00	96.72	98.99	
8.000	81.80	83.85	86.88	91.19				

Numuneler alınırken yapılan diğer bir gözlem de 250°C 'de ikinci saatin sonunda, 300°C 'de 30. dakikada hafif topaklanmalar halinde sinterleşme başladığıdır. 350°C 'de numune 15. dakikada tamamen sinterleşmiştir. 400°C 'de ise 15. dakikadan itibaren kuvvetli bir sinterleşme ile birlikte, birinci saatin sonunda ergime başlamıştır. Ergime ikinci saatten itibaren kabarcıklı bir hal almaktadır. Deneme cam vezin kabında yapıldığında, oluşan boroksit camla reaksiyona girmiş ve vezin kabı aşınmıştır. 450°C de ise 15. dakikadan itibaren kabarcıklı ergime başlamıştır.

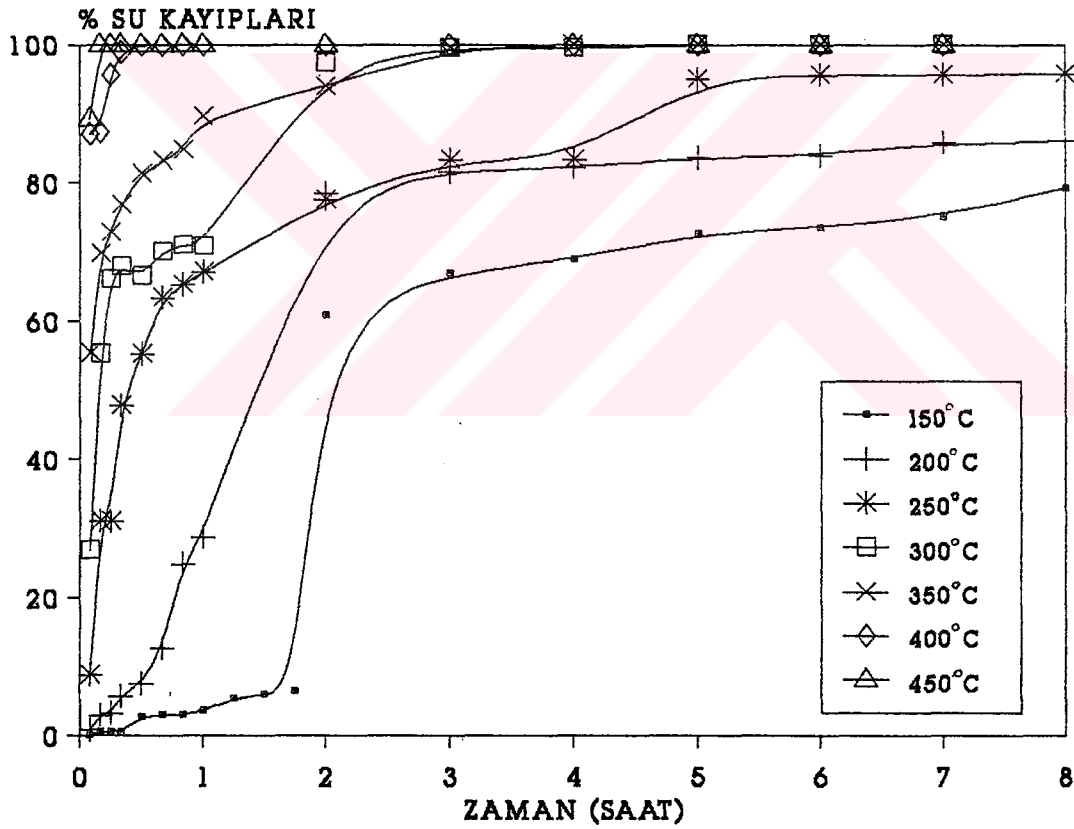
Elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın artışı ile boroksite dönüşüm hızı artmaktadır, ancak 400°C 'den itibaren boroksitin yüksek sıcaklıklardaki uçuculuğu nedeniyle, boroksit kaybı da gerçekleşmektedir. Boroksit kayıpları Şekil 5.5'de verilmiştir.



ŞEKİL: 5.5. Amonyum Pentaboratın Termal Bozundurma Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Boroksit Kayıpları.

Bu kayıplar birinci saatin sonunda 400°C de %1.36 450°C 'de 1.69 ve 500°C 'de % 3.3 olarak saptanmıştır. Buna karşılık bakiyenin boroksit içeriği, 400°C 'den itibaren bir saat içinde % 90'ın üzerine çıkmaktadır.

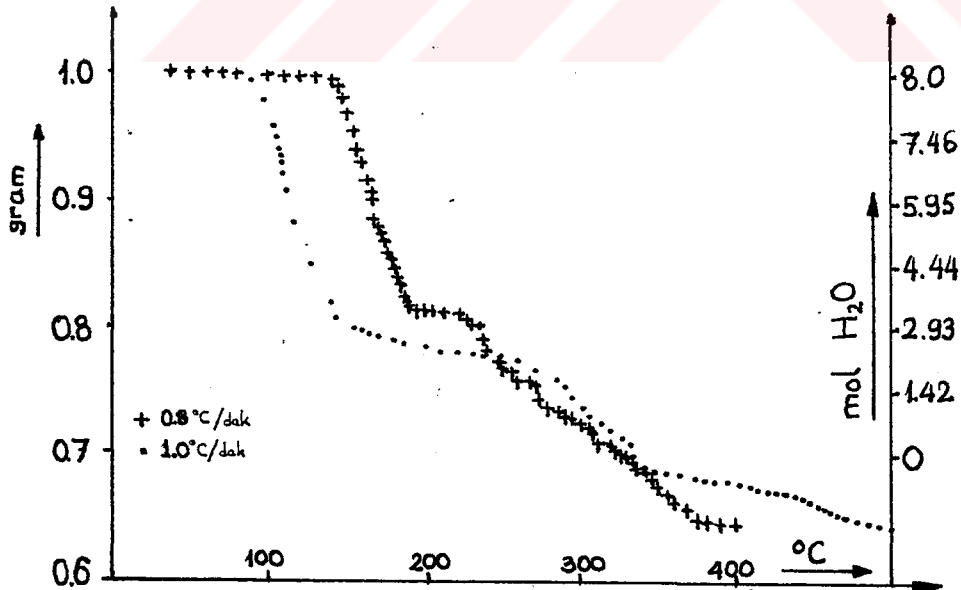
Amonyum pentaboratın 150°C - 500°C sıcaklık aralıklarında % su kayıpları zamana karşı incelendiğinde, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Bu eğrilerin başlangıç kısımlarındaki basamaklardan kristal suyunun kademeli olarak verildiği anlaşılmaktadır.



ŞEKİL: 5.6. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki Su Kayıpları.

Yüksek sıcaklıklarda bu basamakların görülmemesi, kullanılan sistemin hassasiyet sınırı dışına çıkıldığı ve dehidratasyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Beşinci saatin sonunda 250°C de % 67 su kaybı olduğu halde, 400°C de yarım saat içinde, 450°C 'de ise on dakika içinde kristal suyunun tamamı verilmektedir.

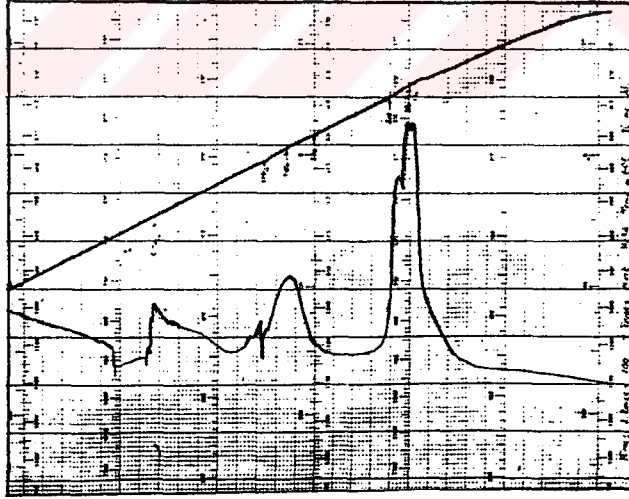
Sabit sıcaklıkta yapılan bu ön denemelerden sonra sıcaklık artış hızının etkisinin incelenmesi için çeşitli ısıtma hızlarında da deneyler yapılmıştır. 0.8°C/dk . ve 1°C/dk 'lık ısıtma hızlarıyla yapılan bu deneylerde amonyum pentaboratın ilk 5 mol suyunu yaklaşık 150°C - 200°C arasında, ısıtma hızına bağlı olarak verdiği saptanmıştır. Isıtma hızının artması ile dehidratasyonun da hızlandığı Şekil 5.7'de görülmektedir.



ŞEKİL: 5.7. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma Süresince Çeşitli Isıtma Hızlarındaki Dehidratasyonu.

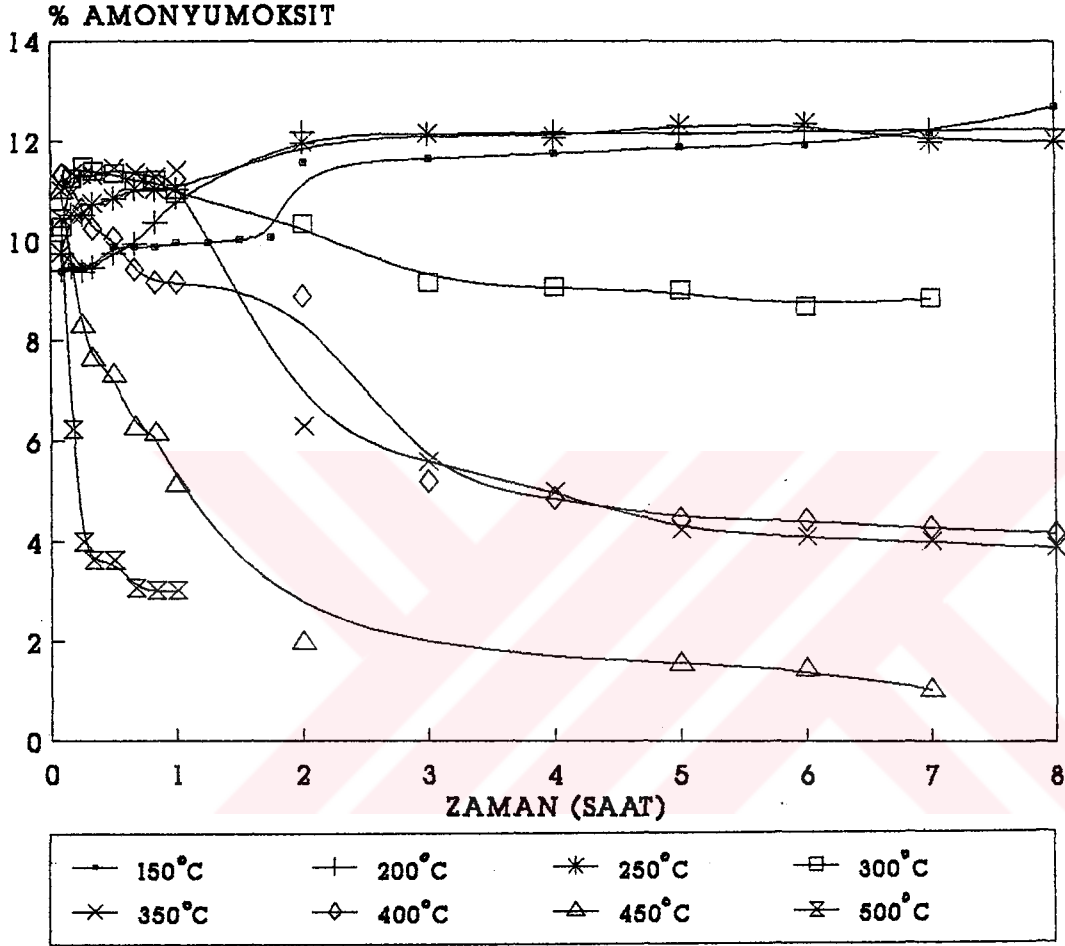
Şekil 5.8'de verilen $5^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla yapılan DTA analizi ile de 150°C - 200°C 'ler arasında dehidratasyonun hemen hemen tamamlandığı, 270 - 300°C 'ler arasında su ve amonyak çıkışı olduğu ve 450°C 'de yapının bozunmaya başladığı görülmektedir.

Amonyum pentaboratın 150°C - 200°C sıcaklık aralığındaki amonyak içeriği zamana karşı incelendiğinde, Şekil 5.9'da görüldüğü gibi, 150°C , 200°C ve 250°C 'lerde amonyak kaybı çok az olmaktadır. Ayrıca Tablo 5.2'de görüldüğü gibi % amonyumoksit oranlarının 400°C 'ye kadar bir saatlik sürede % 9.57 olan başlangıç oranından fazla bulunması, termal bozunmada öncelikle dehidratasyon ve bunu takiben amonyak kaybının meydana geldiğini göstermektedir.



ŞEKİL: 5.8. Amonyum Pentaboratın $5^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ Isıtma Hızı İle Yapılan DTA Analizi.

Borik asitle yapılan benzer deneylerde 150°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda köpürerek ergimesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda çalışılamamıştır.



ŞEKİL: 5.9. Amonyum Pentaboratın Termal Bozunma Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Amonyumoksit İçerikleri.

TABLO: 5.2. Amonyum Pentaboratın Çeşitli Sıcaklıklardaki Amonyumoksit İçerikleri.

ZAMAN (SAAT)	SICAKLIKLAR							
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
0.083	9.37	9.39	9.75	10.25	10.99	11.30	10.99	10.42
0.166	9.49	9.47	10.52	11.22	11.33	11.14	9.54	6.23
0.250	9.49	9.37	10.52	11.45	11.28	10.62	8.31	3.97
0.333	9.49	9.47	10.72	11.38	11.29	10.05	7.64	3.60
0.500	9.87	9.74	10.83	11.33	11.43	9.42	7.31	3.60
0.666	9.88	9.93	11.03	11.18	11.35	9.17	6.27	3.05
0.833	9.88	10.36	11.02	11.21	11.26	9.16	6.17	3.00
1.000	9.95	10.86	11.03	10.93	11.40		5.14	3.00
1.250	9.95							
1.500	10.03							
1.750	10.06							
2.000	11.56	12.16	11.96	10.32	9.29	6.89	1.97	
3.000	11.63	12.12	12.12	9.15	5.58	5.19		
4.000	11.74	12.16	12.07	9.05	4.99	4.16		
5.000	11.87	12.13	12.30	8.99	4.21	3.44	1.55	
6.000	11.92	12.19	12.35	8.67	4.08	3.02	1.45	
7.000	12.15	12.21	11.98	8.85	3.99	2.27	1.04	
8.000	12.69	12.24	12.00		3.88	2.17		

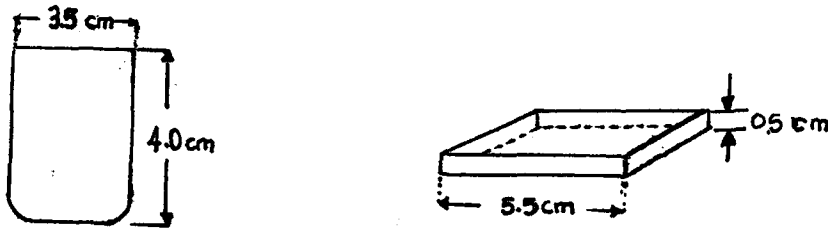
5.3. Termal Bozunmaya Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi

5.3.1. Tane Dağılımının Etkisi

Tane dağılımının dehidratasyona ve amonyak giderilmesine etkisini incelemek üzere, 500 μm -355 μm ve 850 μm elek aralıklarındaki amonyum pentaborat ile 400°C'de yapılan deney sonuçlarından tane dağılımının termal bozunmaya fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Tane boyutunun küçük olması, sadece sinterleşmenin daha kısa sürede ve kuvvetli olmasını sağlamaktadır.

5.3.2. Kröze Şekli ve Tabaka Yüksekliğinin Etkisi

Kröze şeklinin ve buna bağlı olarak yatak yüksekliğinin etkilerini incelemek üzere Şekil 5.10'da verilen kröze tipleri kullanılmıştır. 2 gram madde ile 400°C de her iki tip krözede 5,10,15,20,30,40,50,60 dakikalarda numuneler alınarak kröze şeklinin dehidratasyon, boroksit dönüşümü, amonyak kaybına etkileri incelenmiştir. 2 gram maddenin normal krözede yüksekliği 4.5mm, kare krözede ise 1 mm'dir.



ŞEKİL: 5.10. Kröze Şekilleri ve Boyutları.

Tablo 5.3. incelendiğinde kare krözede yüzeyin daha geniş ve tabaka yüksekliğinin daha az olmasının termal bozunmayı hızlandırdığı görülmektedir. Borokside dönüşüm oranı kare krözede yaklaşık % 5 daha yüksek olmaktadır. Amonyumoksit oranlarından da dehidratasyonun hızlı olduğu ve amonyağın daha iyi giderildiği görülmektedir.

TABLO: 5.3. Termal Bozunmaya Kröze Şekillerinin Etkileri (Sıcaklık=400°C, Madde Miktarı= 2 g, tabaka yüksekliği: Normal Kröze 4.5 mm, kare kröze 1 mm).

	KROZE ŞEKLİ	ZAMAN (DAKİKA)							
		5	10	15	20	30	40	50	60
% B2O3	NORMAL	85.26	85.50	89.22	89.44	90.00	90.56	90.91	90.66
	KARE	89.35	89.65	90.62	90.67	91.47	91.48	91.54	91.77
%(NH4)2O	NORMAL	11.30	11.14	10.62	10.24	10.05	9.42	9.17	9.16
	KARE	10.03	9.92	9.47	9.33	8.53	8.53	8.43	8.24
%AĞIRLIK KAYBI	NORMAL	24.71	26.52	28.33	28.80	29.70	30.15	29.99	29.98
	KARE	28.47	29.18	29.71	29.98	30.68	30.95	31.30	31.46
% B2O3 KAYBI	NORMAL	0.08	0.08	0.47	0.67	0.87	1.09	1.28	1.36
	KARE	0.08	0.78	0.78	0.89	0.98	1.72	1.86	1.92
%(NH4)2O KAYBI	NORMAL	11.09	14.16	20.47	23.91	26.17	31.22	32.92	32.87
	KARE	17.56	26.59	30.44	31.74	38.21	38.22	39.51	40.81

Madde yüksekliğinin etkilerini kare krözede de incelemek üzere 400°C ve 450°C'lerde 2,4,6,8 gram madde ile de deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir.

TABLO: 5.4. Termal Bozunmaya Madde Miktarı ve Yüksekliğinin Etkileri.

SICAKLIK (°C)	MADDE MİKTARI VE YÜKSEKLİĞİ	ZAMAN (DAK)	% B ₂ O ₃	% (NH ₄) ₂ O	% AĞ. KAYBI	% B ₂ O ₃ KAYBI	%(NH ₄) ₂ O KAYBI
400	2g. 1mm	60	91.77	8.24	31.46	1.92	40.83
400	4g. 2mm	60	91.01	8.65	30.94	1.50	37.52
400	6g. 4mm	60	90.56	9.07	30.22	1.41	36.46
400	8g. 6mm	60	90.06	9.20	30.34	1.20	31.41
450	2g. 1mm	60	94.06	5.03	33.89	2.62	65.25

Tablo 5.4' incelendiğinde, termal bozunmada madde miktarının, dolayısıyla da tabaka yüksekliğinin etkili olduğu görülmektedir. 2 gram madde ile çalışıldığında normal krözede 1 saatlik süre içinde % 0.5 amonyumoksit kaybı olduğu halde, kare krozede % 1.5 amonyumoksit kaybı olmaktadır.

Bu deney sonuçlarına göre, amonyum pentaboratın termal bozunma hızı büyük ölçüde tabaka yüksekliğine bağlıdır. Paragraf 3.1'de Haladjian ve Carpeni tarafından borik asitin metaborik aside bozunmasında da kröze şekilleri de tabaka yüksekliğinin etkileri incelenmiş ve tabaka kalınlığının az olmasının dönüşümü olumlu etkilediği belirtilmiştir [32].

Bu sonuçlara göre, amonyum pentaborattan su ve amonyağın tamamen giderilmesi için 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklar ve uzun süreler gerekmektedir. Bu görünüşün muhtemel nedeni, bozunma sırasında kuvvetli sinterleşme sonucu partiküllerin birbirine yapışması ve reaksiyon yüzeyinin küçülmesidir. Aynı nedenlerle, partiküllerin

serbestçe hareket edebileceği, akışkan yataklı bir kalsinatör kullanmanın daha doğru olacağı sonucuna varılabilir. Akışkan yataklı sistemde ısı ve kütle iletim hızları daha yüksek olduğundan bozunmanın daha hızlı olacağı da beklenmektedir.

5.4. Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonu

5.4.1. Akışkan Yatak ve Uygulaması

Akışkanlaştırma tekniği, akışkan ve katı tanecikleri arasındaki ısı ve kütle iletiminin yüksek olması istendiğinde başarılı olarak uygulanmaktadır. Akışkan yatakta taneciklerin düzgün sıvımsı davranışı, sürekli kontrol edilmesi gereken operasyonların ve proseslerin kolaylıkla gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde, akışkan ve partiküllerin arasındaki temas yüzeyi yüksek olduğundan ısı ve kütle iletimi hızları da yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Akışkanın gaz olması halinde, yatak sistemlerinde meydana gelen yüksek seviyeli karışım sonucu, yataktaki katı tanecikler arasındaki sıcaklık farkları ihmal edilebilir değerlere düşmekte ve etkin bir ısı kütle transferi gerçekleşmektedir.

Bu nedenle sabit yatakta yapılan deneyler akışkan yatakta da tekrarlanarak bozunmaya etkileri incelenmiştir. Akışkan yatakta katı taneceğinin boyut dağılımının biraz geniş olması daha kararlı bir akışkanlaşma elde etmek için genellikle istenir ve ortalama tanecik boyutu da önemli bir etkidir. Akışkan yatak malzemesi akışkanlaşma özelliklerine göre A,B,C,D olmak üzere dört genel tipte sınıflanmaktadır:

A Grubu: Düşük yoğunluğa ve 20 ile 100 µm boyut aralığında ortalama tanecik çapına sahip tanecikler

B Grubu: Yoğunluğu 1400 ile 4000 kg/cm³ ve 40 ile 500 µm boyut aralığında ortalama tanecik çapına sahip tanecikler

C Grubu: Ortalama tanecik boyutu 30 µm altında olan küçük tanecikler

D Grubu: Genellikle 600 µm den büyük ve/veya yoğun tanecikler

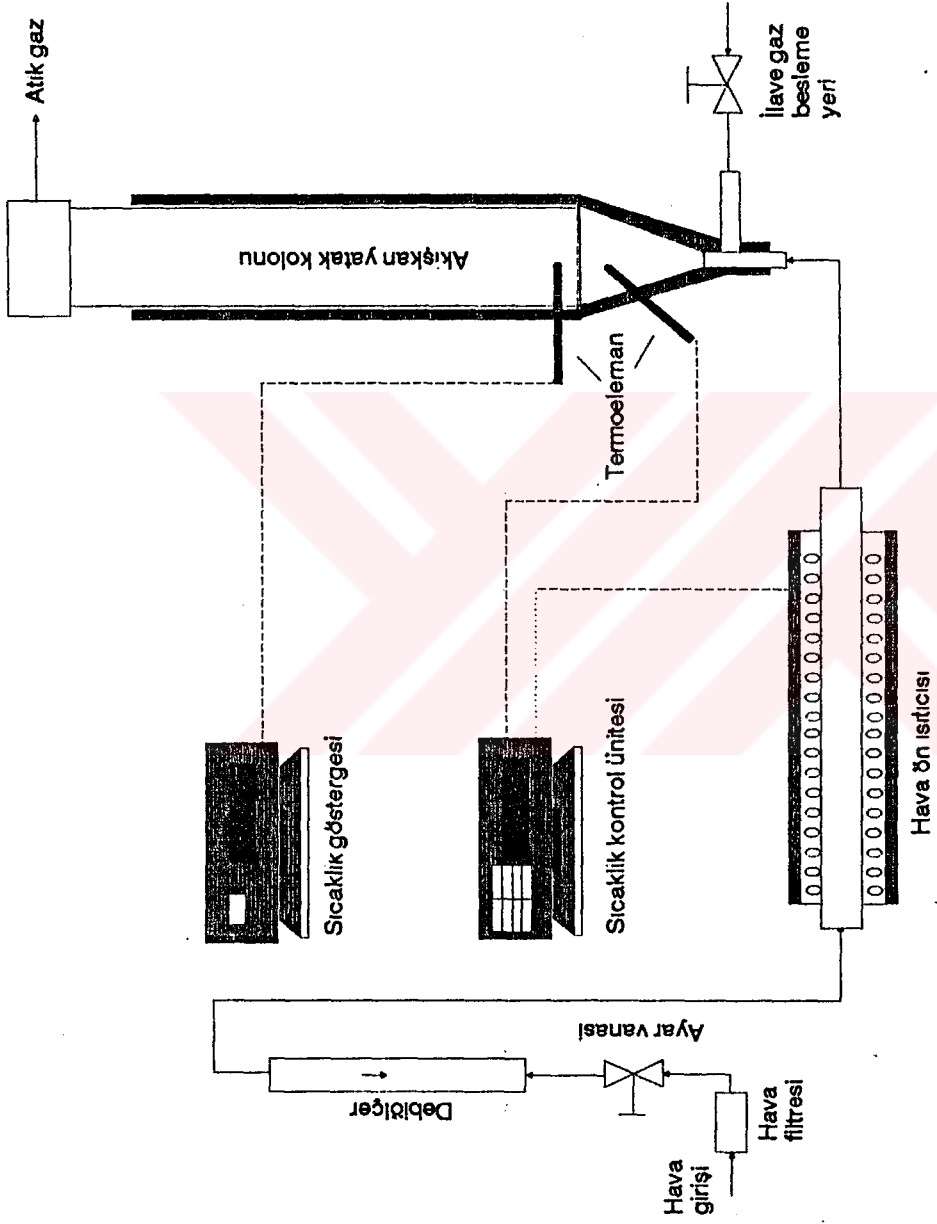
Bu sınıflamaya göre, deneylerde kullanılan tanecik boyutu B grubuna girmektedir. Akışkan yatak sistemlerinde tercih genellikle A ve B grubu malzeme üzerindedir.

Akışkan yatak yönteminde, yukarıya yönelik gaz akımının oluşturduğu sürükleme kuvvetinin, yatak malzemesinin direncini yendiği anda, akışkanlaşma olayının başladığı kabul edilir. Bu durumdaki gaz akımının hızına minimum akışkanlaşma hızı denir. Deneylerde akışkanlaşmanın en iyi olduğu hava debisi 4950 m³/saat.m² olarak tesbit edilmiştir.

5.5. Akışkan Yatak Deney Düzeneği

Akışkan yatak ünitesinde deneylerin yürüyüşünü izleyebilmek için ısıya dayanıklı bir cam kolon kullanılmıştır. Üzerinde belirli açı ve yönde delikler bulunan paslanmaz çelik elek sayesinde akışkanlaşmanın düzenli olması sağlanmaktadır. Akışkanlaşmayı sağlayan hava önce sıcaklık kontrollü bir fırından geçirilerek ısıtılmakta ve sonra akışkan yatağa sabit ve uygun debide beslenmektedir. Akışkan yatak kolonunun iç çapı 30 mm, yüksekliği 70 cm'dir.

Deney düzeneği Şekil 5.10.a'da verilmiştir.



ŞEKİL: 5.10.a. Akışkan Yatak deney Düzenegi.

5.5.1. Akışkan Yatakta Amonyum Pentaboratın Sabit Sıcaklıklarda Kalsinasyonunun İncelenmesi

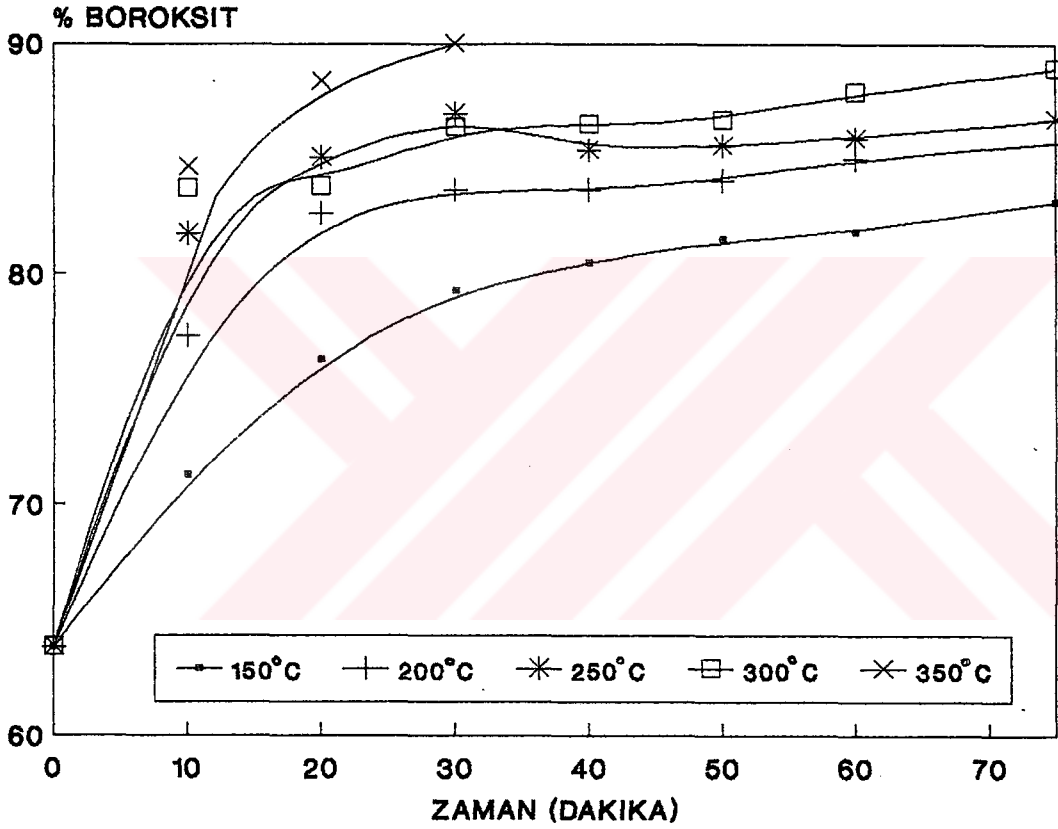
Akışkan yatakta amonyum pentaboratın kalsinasyonu 150°C'den itibaren 50°C'lik sıcaklık artımlarıyla incelenmiştir. Akışkan yatak çalışma sıcaklıklarına getirildikten sonra amonyum pentaborat beslenmiş ve belirli aralıklarla numune alınarak kalsinasyonun gidişi izlenmiştir.

TABLO: 5.5. Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonu Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Boroksit ve Amonyumoksit Oranları

ZAMAN (DAKİKA)	SICAKLIKLAR									
	150 °C		200 °C		250 °C		300 °C		350 °C	
	%B ₂ O ₃	%(NH ₄) ₂ O	%B ₂ O ₃	%(NH ₄) ₂ O	%B ₂ O ₃	%(NH ₄) ₂ O	%B ₂ O ₃	%(NH ₄) ₂ O	%B ₂ O ₃	%(NH ₄) ₂ O
10	71.28	12.46	77.32	9.65	81.72	9.53	83.70	8.99	84.62	8.42
20	76.28	9.77	82.61	9.62	85.05	9.38	83.80	8.85	88.33	8.33
30	79.29	9.52	83.63	9.33	84.96	9.04	86.33	8.66	90.03	6.50
40	80.50	9.54	83.64	9.25	85.36	8.86	86.48	8.55	sinter	sinter
50	81.51	9.35	84.08	9.03	85.58	8.73	86.66	8.39	sinter	sinter
60	81.81	9.13	85.01	8.89	85.90	8.44	87.88	8.13	sinter	sinter
75	83.16	8.80	85.69	8.64	86.73	8.39	88.90	8.05	sinter	sinter

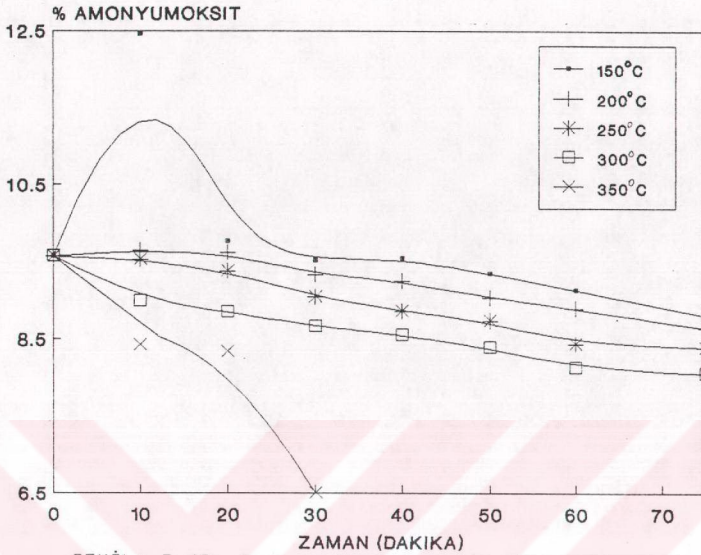
Akışkan yatakta kalsinasyon, sabit yataktaki termal bozundurmaya göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Normal krozede 350°C'de bir saatte ulaşılan % 85.82 boroksit oranına, ısı ve kütle iletiminin daha iyi sağlandığı akışkan yatakta 250 °C'de ulaşılmaktadır. Aynı şekilde dehidratasyon da, düşük sıcaklıklarda bile, 10 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmektedir.

Şekil 5.11.'de görüldüğü gibi çalışma sıcaklıklarında elde edilen ürünlerin boroksit içerikleri ilk yarım saat içinde hızla artmakta bundan sonra dönüşüm yavaşlamaktadır. Şekil 5.12'de dehidratasyonun 150°C'de yarım saatte olduğu, diğer sıcaklıklarda ise hızla gerçekleştiği görülmektedir. Amonyumoksit oranları da 300°C a kadar sabit hızla azalmaktadır.

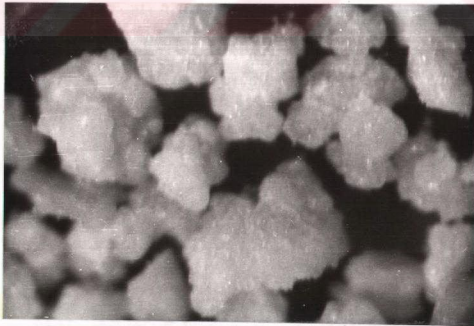


ŞEKİL: 5.11. Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonu Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Boroksit Oranları.

350°C'de ise 20. dakikaya kadar kalsinasyon diğer sıcaklıklarda olduğu gibi sabit devam ettiği halde, 30. dakikada ani bir amonyumoksit azalması ve boroksit oranında yükselme ile birlikte sinterleşme de olmaktadır. Sinterleşme nedeniyle bu deneyler daha uzun süre incelenememiştir. Oluşan sinterin görünüşü Şekil 5.12'de verilmiştir.



ŞEKİL: 5.12. Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonu Süresince Çeşitli Sıcaklıklardaki % Amonyumoksit İçerikleri.



ŞEKİL: 5.13. Sinterleşmiş Amonyum Pentaboratın Görünüşü.

5.5.2. Kısmen Dehidrate Olmuş Amonyum Pentaboratın Kalsinasyonunun İncelenmesi

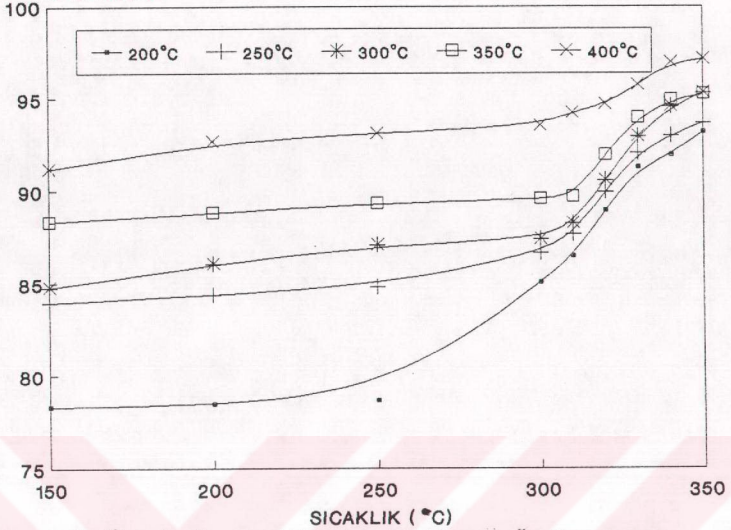
Akışkan yatakta sabit sıcaklıkta yapılan deneylerde, amonyum pentaborat çalışma sıcaklığına getirilen akışkan yatağa beslendiği zaman, başlangıçtan kısa bir süre sonra kolon cidarına yapışmakta ve düzgün bir akışkanlaşmayı engellemektedir. Bunu önlemek ve kalsinasyona etkilerini incelemek üzere yeni bir deney serisinde, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C 'lerde 30 dakika bekletilen amonyum pentaborat, 150°C'de akışkan yatağa beslenmiş ve akışkan yatak 1°C/dakika ısıtma hızıyla ısıtılmıştır.

Deney sonuçları Tablo 5.6 ile Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de verilmektedir.

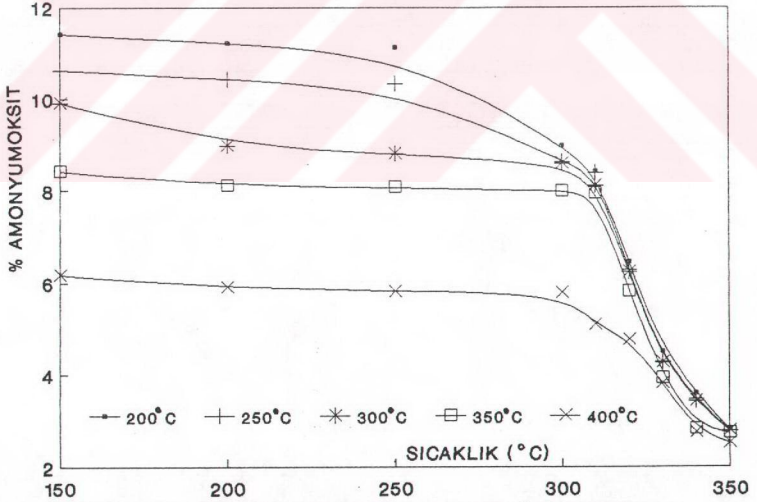
TABLO: 5.6. Ön Kurutmaya Tabi Tutulmuş Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonu Süresince Çeşitli Sıcaklıklarda % Bileşimi.

NUMUNE	SICAKLIKLAR									
	200 °C		250 °C		300 °C		350 °C		400 °C	
	%B2O3	%(NH4)2O	%B2O3	%(NH4)2O	%B2O3	%(NH4)2O	%B2O3	%(NH4)2O	%B2O3	%(NH4)2O
BESLENEN	78.28	12.42	83.97	10.63	84.77	9.91	88.30	8.42	91.17	6.17
200°C	78.43	11.22	84.37	10.43	86.04	8.98	83.83	8.11	92.65	5.91
250°C	78.64	11.13	84.80	10.33	87.05	8.81	89.32	8.08	93.09	5.82
300°C	80.06	8.98	86.63	8.63	87.37	8.59	89.55	7.99	93.52	5.78
310°C	86.45	8.43	87.65	8.40	88.21	8.12	89.65	7.95	94.22	5.09
320°C	88.94	6.16	89.95	6.28	90.55	6.24	91.92	5.82	94.67	4.76
330°C	91.24	4.50	92.03	4.28	92.94	4.26	93.94	3.92	95.70	3.82
340°C	91.93	3.60	92.98	3.47	94.55	3.42	94.90	2.82	96.93	2.75
350°C	93.15	2.81	93.65	2.78	95.29	2.77	95.21	2.73	97.10	2.51

% BOROKSİT



ŞEKİL: 5.14. Çeşitli Sıcaklıklarda Ön Kurutmaya Tabi Tutulmuş Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonundan Elde Edilen Ürünlerin Boroksit İçerikler.



ŞEKİL: 5.15. Çeşitli Sıcaklıklarda Ön Kurutmaya Tabi Tutulmuş Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Kalsinasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Amonyumoksit İçerikleri.

Yapılan gözlemlere göre, kısmen veya tamamen dehidrate olmuş amonyum pentaborat ile çalışıldığında, kolon cidarlarına yapışma olmamaktadır ve başlangıçtan itibaren düzgün bir akışkanlaşma sağlanmaktadır. Aynı zamanda, dehidrate olmuş amonyum pentaborat kullanıldığında, boroksit oranı artmakta, amonyumoksit oranı ise önemli ölçüde azalmaktadır.

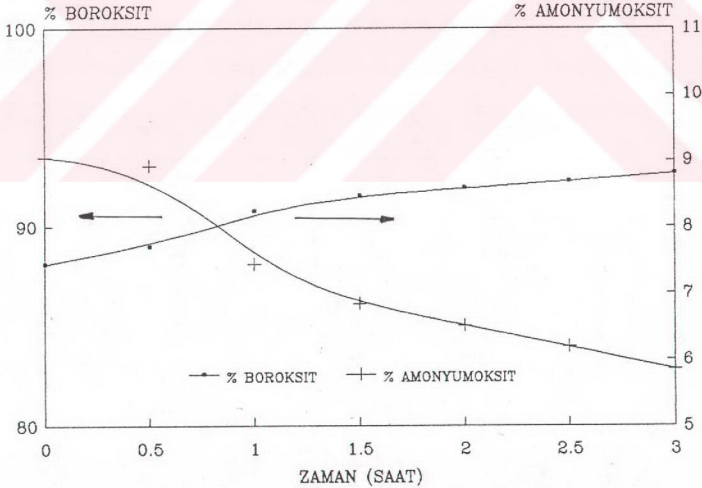
Şekil 5.14 ve 5.15'den akışkan yataktaki sıcaklık 300°C 'ye kadar yükseldiğinde bileşimde bir değişim olmadığı ve bu sıcaklıktan sonra bozunma reaksiyonunun başladığı görülmektedir. Bu sonuçlar paragraf 5.1'de termogravimetrik analiz ile yapılan ve amonyum pentaboratın 150°C - 200°C arasında kristal suyunu kaybettiğini gösteren sonuçlarla uyum içindedir. Sistemin 350°C civarında sinterleştiği ve akışkanlaşmanın bozulduğu ayrıca gözlenmiştir.

Çeşitli sıcaklıklarda kısmen dehidrate edilen amonyum pentaborat numunelerinin ve akışkan yatakta sinterleşen en son ürünlerin x-ışınları difraksiyonları Ek-2'de verilmiştir. 350°C sinterleşen ürünün yapısının $\text{NH}_4\cdot\text{B}_5\text{O}_6\cdot(\text{OH})_4$ olduğu gözlenmektedir. Sadece 200°C de 30 dakika için kısmen dehidrate edilen numune $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapısı saptanmıştır. X-ışınları analizlerin verdiği diğer bir sonuç ise, 300° nin altında ön dehidratasyona tabi tutulmuş numunelerin 350°C 'de sinterleşmesi sonucu amorf yapıda bir ürün verdikleri, ön dehidratasyon 350° - 400°C 'de yapıldığı takdirde ise, ürünün $\text{NH}_4\cdot\text{B}_5\text{O}_6\cdot(\text{OH})_4$ bileşiminde kristalin olduğudur.

5.5.3. Akışkan Yatakta Kalsinasyonun Yürüyüşü

Kalsinasyonun yürüyüşünü izlemek üzere 300°C 'de 30 dakika kısmen dehidrate olmuş numune 150°C de akışkan yatağa beslenmiş ve 300°C ye kadar $1^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta 30 dakika bir numune alınmıştır. Şekil 5.16'de de görüldüğü gibi 300°C de, ilk 1.5 saatten sonra ürünün % 91.5 olan boroksite dönüşüm oranı gittikçe yavaşlamakta ve üçüncü saatin sonunda ancak % 92.67 değerine ulaşabilmektedir.

Benzer şekilde, amonyak içeriği de ilk 1.5 saatte hızla azalmaktadır ve bundan sonra azalma hızı yavaşlamaktadır. Bu deneylere göre, amonyak kaybı için sıcaklık yanında belirli bir süreninde gerektiği sonucuna varılabilir.



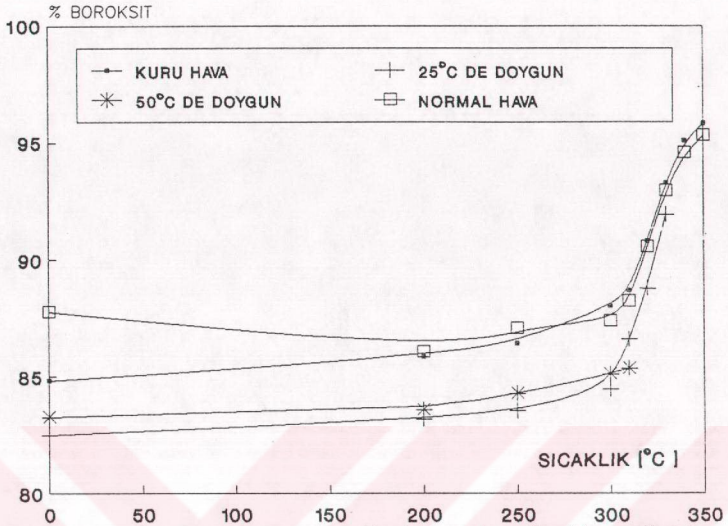
ŞEKİL: 5.16. Amonyum Pentaboratın Kalsinasyonunun 300°C de Zamanla Değişimi.

5.6. Akışkanlaşma Havaasının Şartlarının Değiştirilmesinin Amonyum Pentaborat Kalsinasyonuna Etkileri

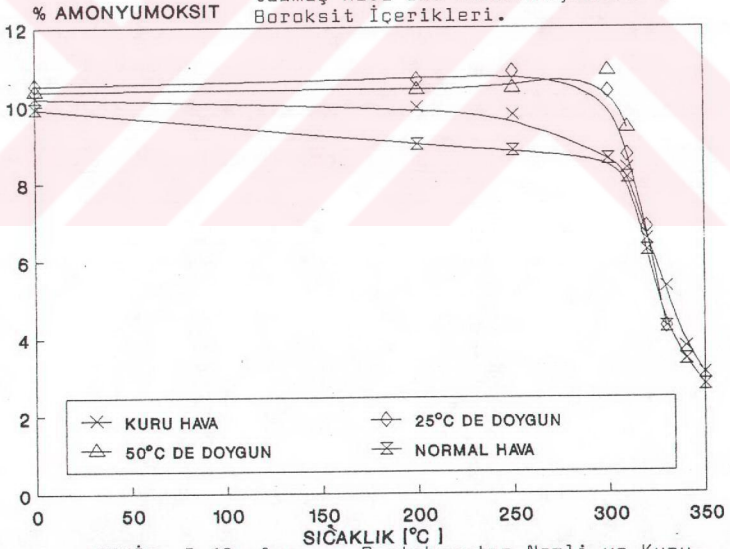
Paragraf 5.5'deki elde edilen sonuçlara göre, akışkan yatakta amonyum pentaboratın bozunması, çalışılabilen en yüksek sıcaklık olan 350°C de bile tam olarak sağlanamamaktadır. Bozunmanın tam olarak sağlanabilmesi için, çalışma sıcaklığının daha yüksek tutulması gerekmektedir. Beslenen maddenin daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşmesi beklenildiğinden, bu tür uygulamaya da imkan yoktur. Bu nedenle, sıcaklığı yükseltmeden bozunma ile uzaklaşacak amonyak miktarını artırmak amacıyla çeşitli imkanlar araştırılmış ve bunların etkileri incelemeye çalışılmıştır. Uygulanan yöntemler sırasıyla şunlardır:

- Nemli ve kuru hava ile kalsinasyon
- Akışkanlaştırma havasına kızgın su buharı ilavesi
- Vakum altında kalsinasyon
- Beslenen amonyum pentaborata sodyum klorür ilavesi
- Beslenen akışkanlaştırma havasına asidik gaz komponentlerin ilavesi.

Akışkanlaşma şartları değiştirilmeden yapılan deneylerde bağıl nemi % 9 olan kurutulmuş hava ve bağıl nemi % 54 olan havanın kullanılması amonyum pentaboratın bozunmasına fazla etki etmediği görülmüştür. 350°C 'de sinterleşme ile varılan sonuç, % 96 boroksit içeren bir ürünün elde edilmesidir. 25°C ve 50°C de doymuş hale getirilen % 85 ve % 95 oranında bağıl nem içeren akışkanlaştırma havası ısıtma bölümüne beslendiğinde süblimasyon sonucu sırasıyla 330°C ve 310°C 'de ve yarım saatlik süre içinde ürünün tamamı sürüklenmektedir. Deney sonuçları Şekil 5.17 ve 5.18'de verilmiştir.



ŞEKİL: 5.17. Amonyum Pentaboratın Nemli ve Kuru-tulmuş Hava İle Kalsinasyonunda % Boroksit İçerikleri.

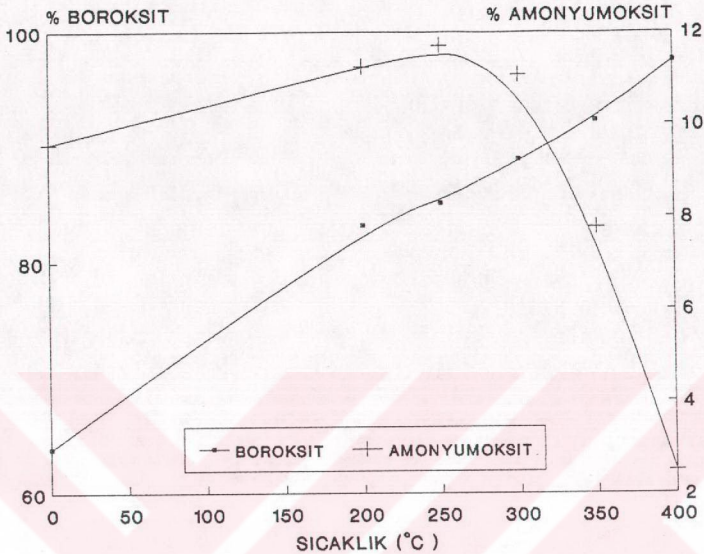


ŞEKİL: 5.18. Amonyum Pentaboratın Nemli ve Kuru-tulmuş Hava İle Kalsinasyonunda % Amonyumoksit İçerikleri.

Metaborik asitin I,II,III formunun oluştuğu sıcaklıklara ısıtılmış havanın, kızgın su buharı ile birlikte kullanılarak amonyum pentaboratın bu formlara yavaş yavaş dönüştürölmesi ve amonyağın da birlikte uzaklaştırılması imkanları da araştırılmıştır. Ek-3'de görüldüğu gibi metaborik asit ve amonyum pentaboratın dönüşüm sıcaklıklarında elde edilen ürünlerin x-ışınları difraksiyon analizleri birbirinden farklıdır. Böylece amonyum pentaboratın metaborik asite dönüşmediği belirlenmektedir. Amonyum pentaborattan elde edilen ürünler $NH_4.B_5O_6.(OH)_4$ bileşimine sahip kristalin kütledir.

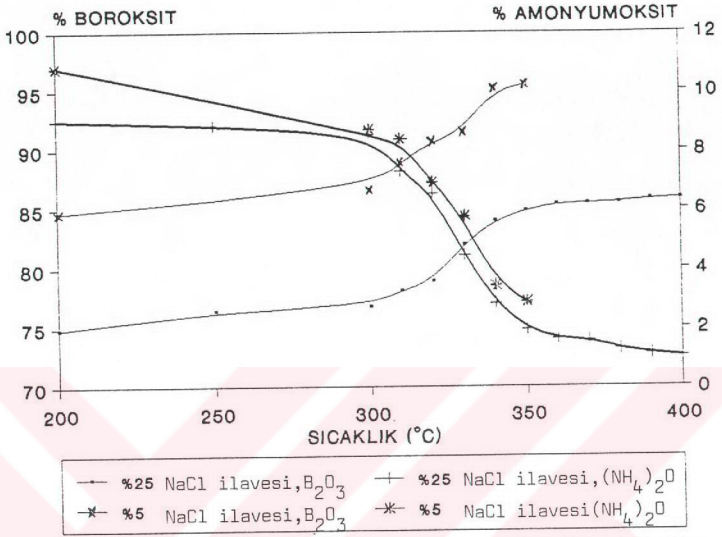
Akışkanlaştırmanın vakum altında yapılmasındaki amaç, bozunma sonucu meydana gelecek amonyak çıkışını aktive etmek için ortamdaki amonyak kısmi basıncını düşürmek ve böylece akışkanlaşan kütlenin sinterleşmesine yol açmadan bozunmasını sağlamaktır. Kullanılan deney düzeneği ile iyi bir akışkanlaşmayı sağlamak için varılabilecek basınç 240 mmHg dir. Bu basıncın altındaki durumda ise, sisteme emilen hava miktarı yeterli bir akışkanlaşma sağlayamamaktadır. Söz konusu basınç altında $2^{\circ}C/dakika$ ısıtma hızı ile maksimum $400^{\circ}C$ 'ye kadar çıkan sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen ürünün bileşimi % 98 boroksit seviyesindedir ve bu bakımdan bir ölçüde boroksit oranı daha kısa sürede yükselmektedir. Fakat bu deneylerde de $400^{\circ}C$ 'nin üzerinde sinterleşmenin olduğu gözlenmektedir ve son üründe % 2 civarında amonyumoksit kalmaktadır. Deney Sonuçları Şekil 5.19 da verilmiştir.

Ürünün amonyak içeriğini daha da düşürebilmek için beslenen amonyum pentaboratın % 5 ile % 25'i olacak şekilde NaCl ile karıştırılması ve amonyağın amonyumklorür şeklinde uzaklaştırılması da denenmiştir. Deney sonuçlarına göre % 25 NaCl içeren akışkan kütle $400^{\circ}C$ 'ye kadar sinterleşme göstermemektedir. Buna karşılık ürünün

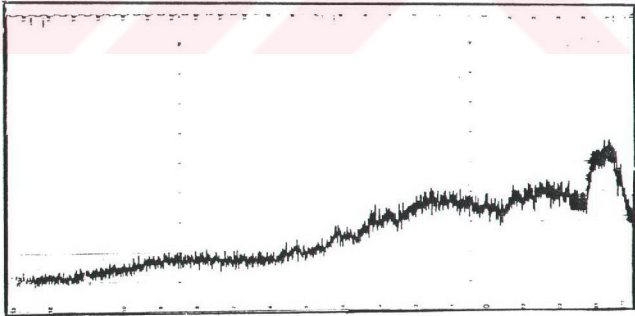


ŞEKİL: 5.19. Amonyum Pentaboratın Vakum Altında Akışkan Yatakta Kalsinasyonunda Boroksit ve Amonyumoksit İçerikleri.

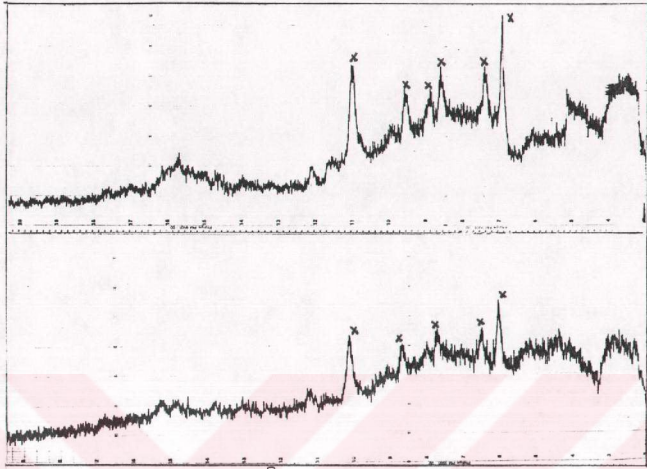
boroksit içeriği de, NaCl katkısı nedeniyle % 85'de kalmaktadır. % 5'lik NaCl ilavesi ile sinterleşme 350°C de gerçekleşmekte, ürünün boroksit içeriği de % 96'ya çıkmaktadır. Bu deney serisine göre NaCl ilavesi bozunmaya önemli bir etki yapmamaktadır. NaCl ilavesinin arttırılması ise sinterleşme sıcaklığını yükseltmekle beraber ürünün boroksit içeriğini düşürmektedir ve NaCl içeriği yüksek bir ürün elde edilmektedir. Her iki deneyde NaCl katkısının amonyak giderilmesinde önemli bir rol oynamadığı da ayrıca görülmektedir. Deney sonuçları Şekil 5.20'de verilmiştir.



ŞEKİL: 5.20. Amonyum Pentaboratın NaCl İlavesi İle Akışkan Yatakta Kalsinasyonu.

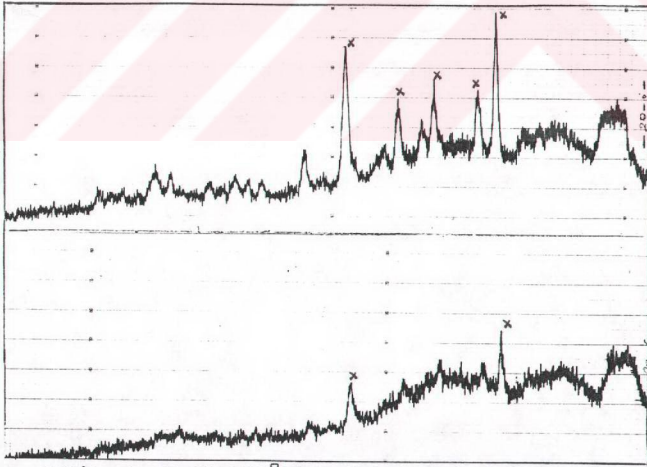


ŞEKİL: 5.21. 330°C'de Sinterleşen Amonyum Pentaboratın x-Işınları Diffraksiyonu.



(x) EK4

ŞEKİL: 5.22.A)-300°C'de Kalsine Edildikten Sonra 350°C ve 400°C'de Ani Olarak Akışkan Yatağa Beslenen Amonyum Pentaboratın X-Işınları Difraksiyonları.



(x) EK4

ŞEKİL: 5.22.B)-350°C'de Kalsine Edildikten Sonra 350°C ve 400°C'de Ani Olarak Akışkan Yatağa Beslenen Amonyum Pentaboratın X-Işınları Difraksiyonları.

Diğer bir deney serisinde de akışkanlaştırma ortamına karbondioksit ve HCl gazı gibi borik asitten daha kuvvetli olan asidik gazlar katılarak amonyum pentaborat yavaş yavaş borik aside dönüştürülürken ürünün amonyak içeriğinin de sürüklenmesi amaçlanmıştır. Karbondioksit ilavesi ile yapılan deneylerde, metaborik asidin I,II, III formunun oluştuğu sıcaklık ve 250°C'lerde aynı zamanda kızgın su buharı da beslenerek çalışıldığında ulaşılabilen ve 350°C civarında sinterleşen son ürünün yaklaşık % 96 B₂O₃ ve % 4 civarında amonyak içerdiği saptanmıştır. Akışkanlaştırma ortamına soğukta ve yüksek sıcaklıkta karbondioksit ilavesinin sinterleşme eğilimine önemli bir etkisi olmamaktadır ve akışkanlaşan kütle 350°C civarında sinterleştiğinden, akışkanlaşma bozulmaktadır.

Akışkanlaştırma havasına karbondioksit gazı yerine HCl gazı ilave edilmesi amonyak giderilmesinde önemli bir fark sağlamamıştır. Bu deneyler 350°C ve akışkanlaşan kütlenin sinterleşme eğiliminin olduğu en yüksek sıcaklıklarda yürütülmüştür. Çalışmanın mümkün olduğu en yüksek sıcaklıkta (370°C) ürünün bileşimi % 98.23 B₂O₃ ve % 1.77 amonyumoksittir.

Literatürden elde edilen bilgilere göre, boroksit amorf yada kristal yapıda bulunabilmektedir. Amorf boroksitin ergime noktası 325°C olarak verilirken, kristalin boroksitin ergime noktası ise 455-475°C arasında bildirilmektedir. Yapılan tüm deneylerde akışkanlaşan kütlenin 350°C civarında sinterleşmesi ürünün amorf yapıda olması olasılığını kuvvetlendirmektedir. Bu bakımdan amonyum pentaboratın hızlı bir şekilde 350°C ve 450°C ye ısıtılmış yatağa beslenmesinin etkileri incelenmiştir. Şekil 5.21'de soğuk akışkan yatağa beslenip 1°C/dakika hızla kalsine edilen ve 350°C de sinterleşen ara ürünün x-ışınları difraksiyonları verilmiştir ve görüldüğü gibi kütle amorf yapıdadır. Amonyum pentaboratın 350°C-

ve 400°C a ısıtılmış akışkan yatağa ani olarak beslenip akışkanlaştırılmasıyla elde edilen sinterleşmiş ürünlerinin x-ışınları spektrumları ise Şekil 5.22 A ve B'de, deney sonuçları ise Tablo 5.7' de verilmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi sıcaklık şoku ile elde edilen bu ürünlerin yapısı kristalin olmaktadır. Deneylerden elde edilen diğer bir sonuç ise ani şok etkisi ile sinterleşme eğiliminin kısmen bastırılabilirdiği ve kütleinin 400°C 'de yaklaşık beş dakika sinterleşmeden kalabildiğidir.

Yönlendirici bu deney serilerinden elde edilen sonuçlara göre, gerek akışkanlaştırma havasına gerek akışkanlaştırılacak kütleye bazı katkıların yapılması ürün bileşiminde önemli bir değişikliğe yol açmamaktadır. Üründe kalan amonyağın son kısmının giderilmesi için sıcaklığın yükseltilmesi gerektiği de elde edilen diğer bir önemli sonuçtur.

TABLO: 5.7. Amonyum Pentaboratın Akışkan Yatakta Yüksek Sıcaklıkta Ani Kalsinasyonu İle Elde Edilen Boroksit ve Amonyumoksit İçerikleri.

NUMUNE	ANALİZ NUMUNESİ	% B2O3	% (NH4)2O
300°C DE	BESLENEN	84.68	9.39
DEHİDRATE	350°C SİNER ÜRÜNÜN	95.47	4.52
BESLENEN	400°C SİNER ÜRÜNÜN	96.02	3.98
350°C DE	BESLENEN	91.47	6.30
DEHİDRATE	350°C SİNER ÜRÜNÜN	95.57	4.41
BESLENEN	400°C SİNER ÜRÜNÜN	96.63	3.37

5.7. Akışkan Yatakta Boraks İlavesi İle Amonyumpentaboratın Kalsinasyonu

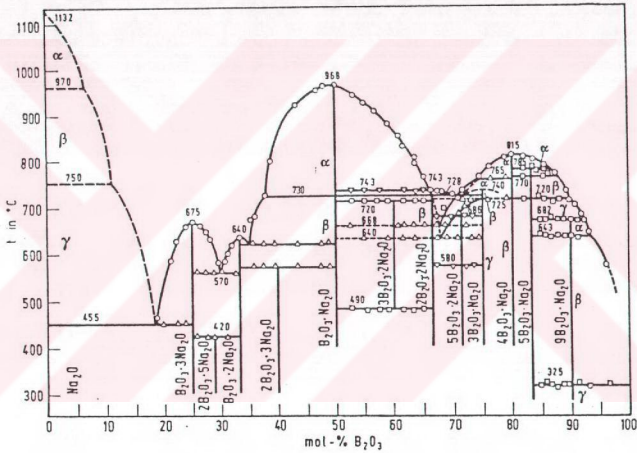
Bu kısma kadar yapılan denemeler sırasında amonyum pentaboratın kalsinasyonunda oluşan boraksidin amorf yapıda olduğu ve bu nedenle dönüşümün hızla yürüyerek 350°C'lık sıcaklık bölgesinde sinterleşmeye neden olduğu saptanmıştır. Ayrıca sinterleşme bölgesine girmeden evvel karbondioksit, su buharı, HCl gazı kullanımı ve yüksek ısıtma hızı uygulaması da amonyum pentaboratı tamamen boroksite dönüştürme çalışmalarında olumlu sonuç vermemektedir. Yapılan deneyler uygulanabilecek maksimum sıcaklık olan 350°C'de bile amonyağın % 2 (amonyumoksit olarak) civarındaki bir oranının giderilmediğini de göstermiştir ve bu şekilde birbirine zıt iki görünüş ortaya çıkmaktadır: Son amonyak miktarını gidermek için sıcaklığın 350°C üzerine yükseltilmesi gerekirken bu sıcaklığın üzerinde akışkanlaşma, sinterleşme sonucu tamamen durmaktadır. Birbirine ters düşen bu iki etkiyi aşabilmek için iki imkan bulunmaktadır.

* Akışkan yatak ortamını bir sodyum bileşiği ile bazik hale getirip amonyağın uzaklaşmasını kolaylaştırmak ve buna karşılık son ürünün bir miktar sodyum içermesine müsaade etmek,

* Akışkan yataktaki tanelerin üzerine yüksek sıcaklıklarda ergiyen ince bir tabaka ile kaplayarak sinterleşmeyi önlemek,

Şekil 5.23'de verilen $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ikili denge diyagramı incelendiğinde boroksit yüzdesi yüksek bölgede sodyumoksitin, boroksitin ergime noktasını yükselttiği ve $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ yapısında kristalen bir madde olduğu görülmektedir. Bu özellikten boroksit üretiminde yararlanabilmek için, ortama boraks ilavesi düşünülmüştür.

Bu ilavede ortama sodyum yanında başka bir safsızlık sokulmadığı için ergime noktasının Şekil 5.23'de olduğu gibi yükselmesi beklenebilir. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ oluşumu yüzey-sel bir reaksiyonla gerçekleşeceği için ergime noktası yüksek bir zarf oluşturarak iç bölgelerdeki amorf boroksit yumuşasa bile sinterleşme olmasızın amonyum penta-boratin bozunması sağlanabilecektir. Bu esaslardan yola çıkılarak boraks katkısının sisteme etkileri incelenmiştir.



○ : Stabil Ergime Noktası;
□ : Stabil Olmayan Ergime Noktası,
Δ, ▽ : Sabit Nokta

ŞEKİL: 5.23. B_2O_3 - Na_2O İkili Sistemi

5.7.1. Amonyum Pentaborat Kalsinasyonuna Boraks Miktarlarının Etkilerinin İncelenmesi

Yüzeysel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ oluşumunu sağlayarak ergime noktası yüksek kabuğu tam olarak sağlayacak boraks miktarını belirlemek üzere, $-850+355 \mu\text{m}$ elek aralığında ve 250°C 'de dehidrate edilen amonyum pentaborat ağırlıkça % 2,4,5,10'u kadar boraks ilave edilerek incelemeler yapılmıştır. Deneylerde kullanılan boraks pentahidrat $-1000+850 \mu\text{m}$ elek aralığındadır ve 150°C de dehidrate edildikten sonra yukarıda verilen oranlara uygun olarak amonyum pentaborata ilave edilmiştir. Boraks pentahidratın 150°C de bileşimi,

% 60.45 B_2O_3

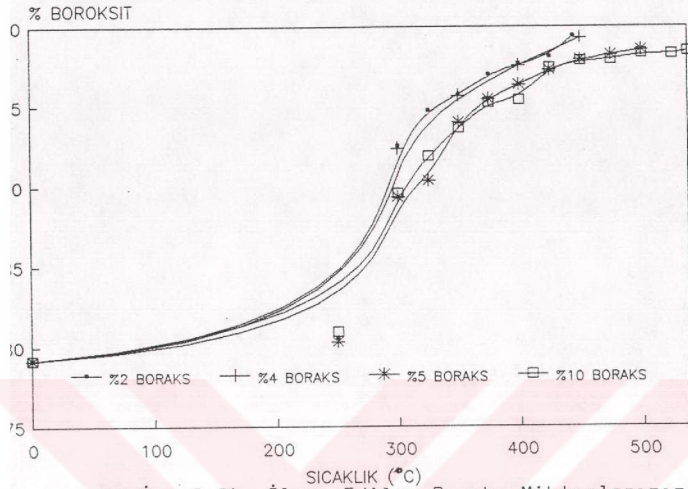
% 25.37 Na_2O

% 14.18 H_2O şeklindedir ve buna göre ilavesi dihidrat şeklinde yapılmaktadır. Deneylerde boraks-amonyum pentaborat karışımı 150°C 'ye ısıtılmış akışkan yatağa hızlı olarak beslenmiş ve sıcaklığın $1^\circ\text{C}/\text{dakika}$ 'lık hızla yükselmesi sağlanmıştır. Deney süresince belirli sıcaklıklara ulaşıldığında numuneler çekilmiş ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Deneyler akışkanlaşan kütle sinterleştiği veya ergidiği anda kesilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.8 ve Şekil 5.24 ve 5.25'de toplu olarak verilmiştir.

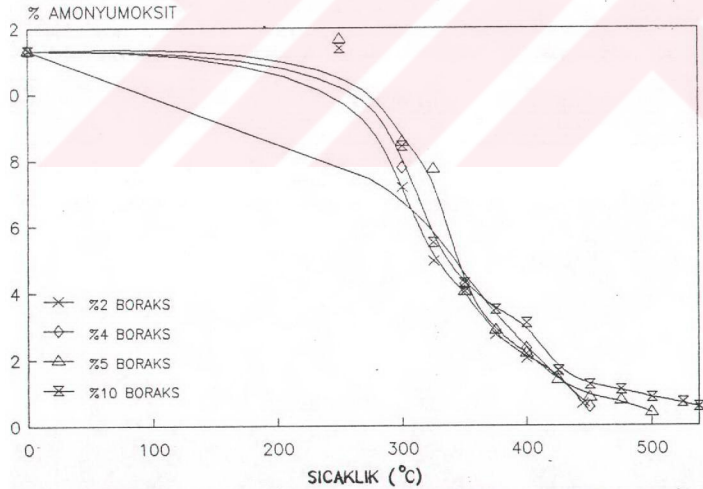
Deneylerden alınan sonuçlara göre, ürünün amonyak içeriği bu şekilde % 0.5 civarlarına kadar düşmektedir. Buna karşılık ürüne bir miktar sodyum girmektedir. Deneylerin sonunda boraksın çok düşük yoğunluğa sahip ince tanelerin aglomerasyonu ile meydana gelmiş topakçıklar halinde olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.26'da verilen fotoğrafta bu durum açıkça görülmektedir.

TABLO: 5.8. İlave Edilen Boraks Miktarlarının Amonyum Pentaborat Kalsinasyonuna Etkisinin İncelenmesi.

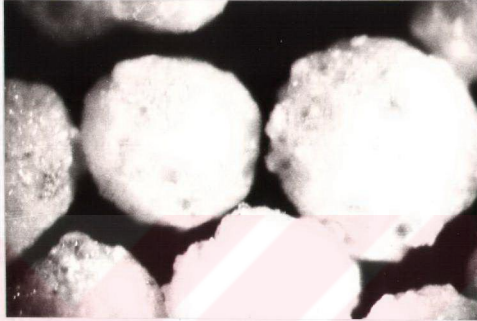
°C	% 2 Boraks Dihidrat			% 4 Boraks Dihidrat			% 5 Boraks Dihidrat			% 10 Boraks Dihidrat		
	% B2O3	%(NH4)2O	% Na2O	% B2O3	%(NH4)2O	% Na2O	% B2O3	%(NH4)2O	% Na2O	% B2O3	%(NH4)2O	% Na2O
KARIŞIM	79.13	11.30		79.13	11.30		79.13	11.30		79.13	11.30	
250°C	80.50	11.36					80.28	11.64		80.91	11.37	
300°C	92.51	7.18	0.14	92.38	7.78	0.12	89.31	8.56		89.53	8.43	
325°C	94.69	4.96	0.17				90.34	7.73		91.85	5.51	
350°C	95.66	4.03	0.19	95.63	4.26	0.13	93.98	4.02	0.67	93.62	4.28	1.30
375°C	96.92	2.73	0.30				95.41	2.86		95.18	3.49	
400°C	97.60	2.03	0.36	97.54	2.32	0.14	96.31	2.18	0.37	95.38	3.08	1.35
425°C	98.07	1.65	0.28				97.26	1.38		97.38	1.67	1.50
444°C	99.35	0.65	0.26									
450°C				99.28	0.56	0.16	97.91	0.85	0.97	97.82	1.23	
475°C							98.20	0.76		97.89	1.09	
500°C							98.52	0.39	0.82	98.29	0.85	
525°C										98.24	0.69	
538°C										98.41	0.57	



ŞEKİL: 5.24. İlave Edilen Boraks Miktarlarının Amonyum Pentaborat Bozunmasında Dehidratasyon Ürününün Boroksit Oranlarına Etkisi.



ŞEKİL: 5.25. İlave Edilen Boraks Miktarlarının Amonyum Pentaborat Bozunmasında Dehidratasyon Ürününün Amonyumoksit Oranlarına Etkisi.

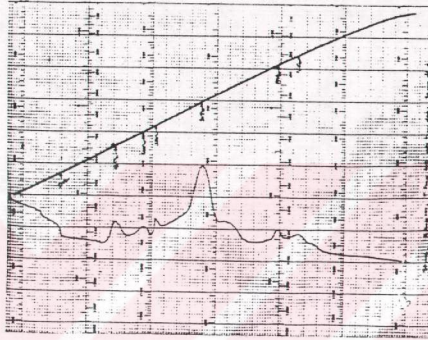


ŞEKİL: 5.26. Deney Sonunda Boraksın Görünüşü.

Bu görünüş, ilave edilen boraksın işlem sonunda elde edilen üründen uçurma veya eleme ile kolaylıkla ayrılabilirliği ve ürünün Na_2O içeriğinin büyük ölçüde düşürülebileceğini göstermektedir. Tablo 5.8'de açıklanan analizlerde topaklanmış boraksın uçurularak ayrılması ile elde edilen ürünün analizini vermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi yatakdaki kütlenin boraks oranı arttıkça, boroksit taneleri etrafında ergime noktası yüksek ürünler daha kalın bir zarf oluşmakta ve yatağın sinterleşme sıcaklığı iyice yükselmektedir. Ağırlıkça % 10 ve % 5 boraks ilavesi yapıldığında yatak sırasıyla 538°C ve 525°C 'ye kadar sinterleşme olmadan çalışabilmektedir. Ağırlıkça % 4 ve % 2 boraks ilavesi yapıldığında ise sırasıyla 450°C ve 444°C 'a kadar sinterleşme görülmemektedir.

250°C 'da kurutulan amonyumpentaborat ve ağırlıkça % 5 boraks dihidrat içeren homojen bir karışımın DTA

grafiğinde de yapının 300°C 'den itibaren bozunmaya başladığı anlaşılmaktadır. Amonyum pentaborat 250°C kuru-
tulduğu için Şekil 5.27'de 150° - 200°C arasındaki ilk
dehidratasyon piki hemen hemen görülmemekte ve ikinci
pik ise su ve amonyağın sistemden ayrıldığını göstermek-
tedir.



ŞEKİL: 5.27. Amonyum Pentaborat+Boraks Karışımının
DTA Grafiği.

Deneylerden elde edilen önemli bir sonuç da % 5 ve
% 10 boraks ilavesi ile akışkan yatağın 450°C 'ye kadar
sıhhatli bir şekilde çalıştırılabileceğidir. Buna bağlı
olarak, söz konusu boraks katkılarıyla amonyak giderilme-
sinin zamanla değişimi incelenmiştir.

5.8. % 10 ve % 5 Boraks İlaveli Karışımdan Amonyak Giderilmesi

Amonyum pentaborattan boroksit eldesinde esas prob-
lemi oluşturan amonyak giderilmesi için yüksek sıcaklık
ve belirli bir süre gerektiği yapılan deneysel çalışma-
larla belirlenmektedir. % 10 ve % 5 boraks ilavesi ile
sistemin sinterleşme sıcaklığının 500°C 'nin üzerine çık-
tığı ve DTA ile amonyağın 450°C 'de giderildiği tespit

edildiğinden, bu deney serisinde akışkan yatak 450°C ye ısıtıldıktan sonra amonyak çıkışının ne şekilde gerçekleştiği incelenmiştir.

Bu amaçla, 250°C 'de dehidrate edilen amonyum penta-borata ağırlıkça % 5 ve % 10 boraks dihidrat karıştırılmasıyla hazırlanan karışım, 150° ye ısıtılmış akışkan yatağa beslendikten sonra, sistem $1^{\circ}\text{C}/\text{dakikalık}$ ısıtma hızıyla 350°C 'ye ve takiben $2^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla 450°C a kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta dehidratasyona devam edilmiştir. 450°C ve ulaşıldıktan sonra ilk numune alınmış ve yarım saatte bir numune alınarak kimyasal analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.9 ve Şekil 5.28 ile Şekil 5.29 'de verilmiştir.

TABLO: 5.9. % 10 ve % 5 Boraks İlavelerinin Dehidratasyona Etkilerinin Zamanla İncelenmesi.

NUMUNE	% 10 Boraks Dihidrat			% 5 Boraks Dihidrat		
	450°C	% B2O3	%(NH4)2O	% Na2O	% B2O3	%(NH4)2O
KARIŞIM	79.13	11.30		79.13	11.30	
450°C	97.54	1.06	0.86	97.75	1.33	0.28
30 DAK	97.73	0.89	1.32	98.75	0.96	0.29
1 SAAT	98.25	0.55	1.19	98.94	0.52	0.54
1.5 SAAT	98.34	0.53	1.13	99.09	0.38	0.52
2 SAAT	98.64	0.53	0.84	99.29	0.22	0.49
2.5 SAAT	98.75	0.21	1.03	99.52	0.00	0.48
3 SAAT	98.86	0.21	0.98	99.55	0.00	0.45

Tablo ve grafiklerden de görüldüğü gibi % 5 veya %10 boraks ilavesi NH_3 giderilmesinde önemli bir fark yaratmamaktadır ve % 5'lik boraks katkısı yeterli olacaktır ve 450°C de yatak sinterleşmeden rahatlıkla çalıştırılabilir.

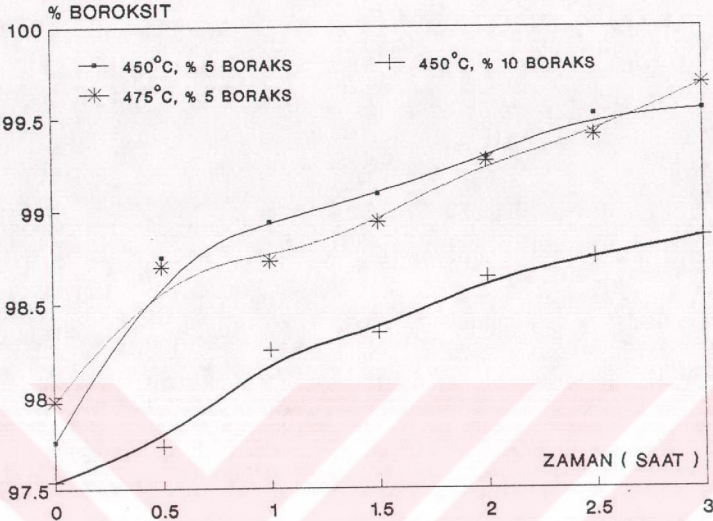
Son NH_3 artıklarının giderilmesini sağlayabilmek ve bozunma hızını yükseltebilmek için yatağın ısıtma hızı ve son sıcaklığı daha yüksek tutularak yeni bir deney serisi yapılmıştır. 250°C 'de dehidrate edilmiş amonyumpentaborata % 5'i kadar boraksdihidrat karıştırılmış ve karışım 150°C ye ısıtılan akışkan yatağa beslenmiştir. Bundan sonra akışkan yatağın sıcaklığı 350°C 'ye kadar $3^\circ\text{C}/\text{dakika}$, $350-475^\circ\text{C}$ arasında $5^\circ\text{C}/\text{dakikalık}$ ısıtma hızıyla arttırılmış, 475°C de sabit sıcaklıkta tutulan yataktan her yarım saatte numune alınarak analiz edilmiştir. Deney sonuçları Tablo 5.10 ve Şekil 5.28 ve 5.29'de verilmektedir. Akışkanlaşan kütle 475°C de üç saat süre içinde sinterleşme göstermemiştir. Elde edilen sonuçlara göre üç saat süren bir işlem sonunda amonyağın tamamı giderilebilmekte ve boraks uçurulduktan sonra sadece % 0.31 Na_2O içeren bir ürün elde edilebilmektedir. Şekil 5.30'daki fotoğrafta B_2O_3 tanelerinin etrafında oluşan ve muhtemel bileşimi $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3$ şeklinde verilebilecek yüksek ergime noktalı çöküntülerin oluştuğu görülmektedir. Yüksek ergime noktalı bu çöküntüler bir zarf şeklinde taneleri koruyarak akışkanlaşan kütlelerin sinterleşmesini önlemektedir. Aynı deneyler farklı ısıtma hızları ile yürütüldüğünde, düşük ısıtma hızlarında ($1^\circ\text{C}/\text{dakika}$) sinterleşmenin 525°C da, yüksek ısıtma hızlarında ($5^\circ\text{C}/\text{dakika}$) 475°C da gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuçlardan söz konusu zarfın oluşması için belirli bir süre gerektiği sonucuna ulaşılabilir.

Amonyum pentaborat ve boraksdihidrat karışımları ile yapılan bu deneylerden görülebileceği gibi boraks ilavesi sinterleşmeyi önleyerek akışkan yatağın daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca işlem sonunda boraks, ince tanelerin birleşmesinden meydana gelmiş hafif aglomeralar haline dönüşmekte ve oluşan B_2O_3 'den kolaylıkla ayrılabilir. Oluşan aglomeralar ve boroksit taneciklerinin tipik görünüşü

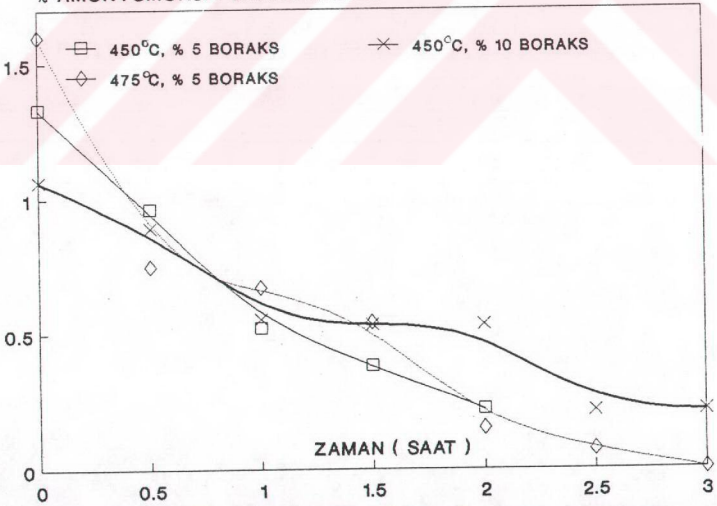
Şekil 5.31'deki fotoğrafta verilmiştir. Bu aglomeralar basitçe uçurularak boroksitten ayrılabilmekte ve bunun sonucu olarak Na_2O Oranı yüksek olmayan bir ürün elde edilebilmektedir.

TABLO: 5.10. Amonyum Pentaborata Boraks Dihidrat İlavesi İle Yürütülen Kalsinasyonun İncelenmesi.

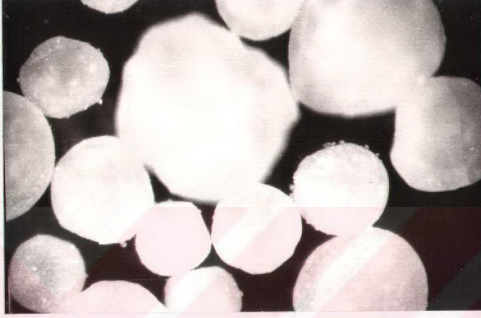
NUMUNE			
	% B_2O_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	% Na_2O
KARIŞIM	79.13	11.30	
300°C	83.92	10.86	0.31
350°C	96.07	3.67	0.33
475°C	97.97	1.60	0.39
30 DAK	98.70	0.75	0.55
1 SAAT	98.73	0.67	0.60
1.5 SAAT	98.94	0.54	0.52
2 SAAT	99.27	0.15	0.58
2.5 SAAT	99.41	0.07	0.52
3 SAAT	99.69	0.00	0.31



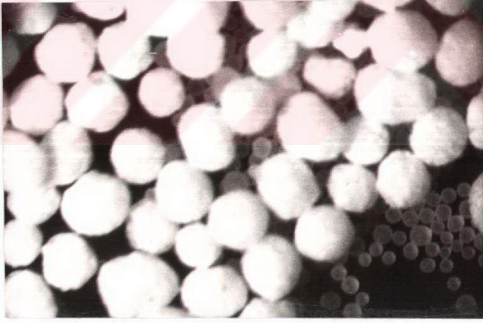
ŞEKİL: 5.28. Amonyum Pentaborata Borakسدihidrat İlavesi İle Yürütölen Kalsinasyonun İncelenmesi.



ŞEKİL: 5.29. Amonyum Pentaborata Borakسدihidrat İlavesi İle Yürütölen Kalsinasyonun İncelenmesi.



ŞEKİL: 5.30. Bor Oksit Tanecikleri ve Etrafındaki
Yüksek Ergime Noktalı Çıkıntılar



ŞEKİL: 5.31. Amonyum Pentaboratın Boraks Dihidrat
İlavesi İle Akışkan Yatakta Kalsinas-
yonu İle Oluşan Boraks Aglomeraları
ve Bor oksit Tanecikleri.

5.8.1. Potasyum Pentaborat İlavesi İle Amonyum Pentaboratın Kalsinasyonu

Potasyum pentaboratın ergime noktası, boraks pentahidrata göre daha yüksek olduğundan, akışkan yatakta çalışma kolaylığı sağlaması açısından, 250°C'de dehidrate edilen amonyum pentaboratın ağırlıkça % 2,5,10'u kadar potasyum pentaborat kullanılarak deneyler yapılmıştır. Kullanılan potasyum pentaborat-1000+710 µm elek aralığındadır ve 150°C'de dehidrate edildikten sonra yukarıda verilen oranlara uygun olarak amonyum pentaborata ilave edilmiştir.

Karışım 150°C'de akışkan yatağa beslenmiş ve sıcaklık 1°C/dakika ısıtma hızıyla yükseltilmiştir. Potasyum pentaborat 150°C'de dehidrate edildiğinde, boraks gibi ince taneli ve kolaylıkla dağılabilen topakçıklar haline gelmediğinden yüzeysel reaksiyon ile ergime noktası yüksek kabuk oluşmamakta ve 350°C'de sinterleşme ile akışkanlaşma bozulmaktadır.

Ergime noktası yüksek kabuğu oluşturabilmek amacıyla potasyum pentaboratın 50°C'deki doymuş çözeltisi bir nuçe üzerindeki amonyum pentaborat üzerinden geçirildikten sonra yukarıda belirtilen şartlarda akışkan yatağa beslendiğinde de 375°C'de sinterleşme olmuştur. Doymuş potasyum pentaborat ile üstü kaplanan amonyum pentaboratın kimyasal analizi ile % 2 oranında potasyum pentaborat saptanmıştır ve bu oran sinterleşmeyi önlemek için yeterli olmamaktadır.

Potasyum pentaborat, amonyum pentaborat ile birlikte kristallendirilip kurutulduktan sonra akışkan yatağa beslendiğinde ise yine 375°C'de sinterleşme olmaktadır ve elde edilen kristallerin analizi de % 3 oranında potasyum oksit içerdiğini göstermektedir.

Bu çalışma ile, karışımın ergime noktası yükselmesinin, yüzeysel reaksiyon sonucu oluşan bir kabuk ile meydana geldiği belirlenmektedir.

5.9. Borik Asitten Boroksit Elde Edilmesi

Borun son elektron halkasında iki elektron boşluğu bulunması son halkalarında bir elektron çifti fazlası bulunan bileşiklerle kuvvetli bağlar yapmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak amonyum pentaborat oldukça kararlı bir bileşik olarak davranmakta ve yüksek sıcaklıklarda bile kolayca bozunmamaktadır. Bu ilgi V. grup elementlerden VI. gruba geçildiğinde daha azalmaktadır. Bu nedenle, borik asidin dehidratasyonu (bozunması) amonyum pentaborata göre muhtemelen daha kolay olacaktır. Bu proseste de sinterleşmeyi önlemek için boraks ilavesi gerekli görülmektedir.

5.9.1. Borik Asitin Boraks Pentahidrat İlavesi İle Dehidratasyonu

Bu deneyler $-850 \mu\text{m}+355 \mu\text{m}$ elek aralığındaki borik asit ve $-1000 \mu\text{m}+710 \mu\text{m}$ elek aralığındaki boraks pentahidratın çeşitli oranlarda karıştırılmasıyla yürütülmüştür. Karışım önce soğuk akışkan yatağa beslenmiş, yatak 5°C /dakikalık ısıtma hızıyla 150°C 'ye kadar ısıtıldıktan sonra 3°C /dakikalık ısıtma hızıyla dehidratasyon ergime oluşuncaya kadar devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11'de verilmiştir.

TABLO: 5.11. Borik Asitin Boraks Pentahidrat İlavesi
İle Dehidratasyonu

% BORAKS P.HİDRAT	NUMUNE ALMA (°C)	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	ERGİME NOKTASI (°C)
1.5	375	99.35	0.14	410
	400	99.57	0.17	
2.5	375	99.34	0.22	420
	400	99.77	0.23	
4.0	375	99.47	0.26	425
	400	99.79	0.24	
5.5	375	99.38	0.17	450
	400	99.75	0.20	
	425	99.82	0.19	
	450	99.86	0.16	

Elde edilen sonuçlara göre, boraks pentahidrat miktarına bağlı olarak yatağın sinterleşme sıcaklığı 410°C' den başlayarak yükselmektedir ve ilave edilen boraks yüzdesinden bağımsız olarak 375°C de % 99.3'lük bir granüle boroksit ürünü elde edilebilmektedir. Ürünün Na₂O içeriği ise, uçurarak ayrılmadan sonra % 0.15-0.20 arasındadır. Bu sonuçlar amonyum pentaborat ile yapılan deneylerle karşılaştırıldığında, bu saflığa amonyum pentaborat ile ancak daha yüksek sıcaklıklar ve düşük ısıtma hızlarıyla ulaşılabildiğini göstermektedir.

5.9.2. Borik Asidin Boraks Dihidrat İlavesi İle Dehidratasyonu

Bu deney serisinde uygulanan çalışma yöntemi paragraf 5.9.1'de verilen şartlar ile aynıdır. Yalnız boraks,

daha kolay dağılabilen boraks dihidrat şeklinde ilave edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.12'de toplu olarak verilmiştir.

TABLO: 5.12. Borik Asidin Boraks Dihidrat İlavesi ile Dehidratasyonu

% BORAKS DİHİDRAT	NUMUNE ALMA (°C)	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	ERGİME NOKTASI (°C)
2.5	375	99.56	0.14	455
	400	99.70	0.18	
	425	99.77	0.14	
	450	99.93	0.11	
4.0	375	99.52	0.16	475
	400	99.76	0.16	
	425	99.82	0.17	
	450	99.91	0.14	
5.5	375	99.48	0.17	525
	400	99.79	0.19	
	425	99.82	0.17	
	450	99.88	0.16	

Elde edilen sonuçlara göre dihidrat ilavesi yatağın ergime sıcaklığını pentahidrat ilavesine nazaran daha da yükseltmektedir ve bu durum önemli bir çalışma kolaylığı sağlayacaktır. % 5.5 boraks dihidrat ilavesi ile % 99.88 saflıkta bir ürün elde edilebilmesi ve akışkanlaşan kütlenin sinterleşme sıcaklığının 525°C'ye çıkması, prosesin bu şartlar altında rahatlıkla yürütülebileceğini göstermektedir. Bu nedenle, borik asidin dehidratasyon kinetiği söz konusu şartlar altında incelenmiştir.

5.9.3. Borik Asitin Akışkan Yatakta Sabit Sıcaklıklarda Dehidratasyonunun İncelenmesi

Bu deney serisinde % 5.5 boraks dihidrat içeren karışımlar soğuk akışkan yatağa beslenerek 5^oC/dakikalık ısıtma hızı ile 375^oC ile 450^oC arasındaki sıcaklıklara kadar ısıtılmıştır. Son sıcaklıklara gelindiğinde ilk numuneler alınmış ve deneylere sabit sıcaklıkta devam edilirken belirli aralarda numuneler çekilerek kimyasal analizleri yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.13'de toplu olarak verilmiştir.

TABLO: 5.13. Borik Asidin Sabit Sıcaklıklarda Dehidratasyonu

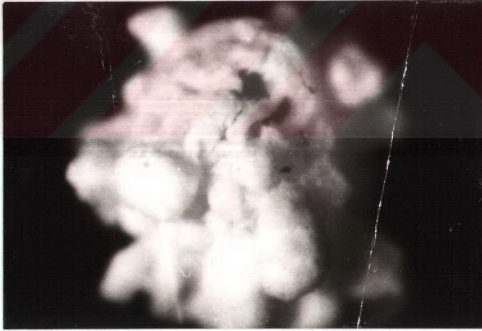
ZAMAN	SICAKLIKLAR							
	375 °C		400 °C		425 °C		450 °C	
	%B2O3	%Na2O	%B2O3	%Na2O	%B2O3	%Na2O	%B2O3	%Na2O
BESLENEN	97.18	0.18	97.53	0.16	97.65	0.15	97.79	0.15
15 DAK	98.70	0.17	97.75	0.15	99.05	0.15	99.30	0.20
30 DAK	99.00	0.18	99.45	0.14	99.65	0.15	99.30	0.15
1 SAAT	99.21	0.17	99.68	0.15	99.72	0.15	99.69	0.16
1.5 SAAT	99.45	0.15	99.77	0.14	99.79	0.15	99.73	0.16
2 SAAT	99.61	0.17	99.87	0.14	99.94	0.14	99.86	0.15
2.5 SAAT	99.78	0.15	99.91	0.12	99.96	0.14	99.94	
3 SAAT	99.84	0.15						

Deneylerde elde edilen sonuçlara göre, 375-450^oC arasındaki sıcaklıklara ulaşıldığında akışkan kütlenin boroksit içeriği % 97.5 civarındadır. Düşük sıcaklıklarda 3 saatlik bir işlemin sonunda ürünün boroksit içeriği % 99.84'e ulaşırken incelenen en yüksek sıcaklık olan 450^oC'de bu saflığa 1.5-2 saat arasında ulaşılmaktadır.

Şartlar ne olursa olsun son ürünün Na_2O içeriği % 0.15 civarındadır. Yürütülen deneyde akışkanlaşan kütle en az iki saat sinterleşmemiştir. Elde edilen boraks da, beklendiği gibi, kolayca uçurulabilen hafif aglomeralar halindedir.

5.9.4. Akışkan Yatakta Borik Asit Dehidratasyonuna Tane Dağılımının Etkisi

Deneyler dehidratasyon işlemi süresince borik asit ve boraks taneleri arasındaki bir katı faz reaksiyonu sonucu yüksek ergime noktalı bir zarfın oluştuğunu göstermektedir. Şekil 5.32'deki fotoğraftan boroksitin üzerine yapışmış şekilde görülen bu ara ürün açıkça görülmektedir. Taneler arasındaki temas noktası sayısı ise karışımı oluşturan komponentlerin büyüklüklerine bağlı olduğundan konu bu açıdan da incelenmiştir.



ŞEKİL: 5.32. Borik Asit Üzerine Yapışmış Olan Yüksek Ergime Noktalı Zarf.

Deneylerde,

- 850+500 μm
- 500+355 μm
- 355+250 μm
- 250+150 μm elek aralıklarında bulunan borik asit ve % 5.5 oranında ilave edilmiş -1000+850 μm elek aralığındaki boraks pentahidrat karışımları kullanılmıştır. Boraks karıştırılmadan önce 150°C de dihidrat haline dönüştürülmüştür. Karışım soğuk akışkan yatağa beslenmiş 5°C/dakikalık ısıtma hızıyla 400°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta sabit tutularak belirli aralıklarla numune alınmıştır. Sonuçlar Tablo 5.14'de toplu olarak verilmiştir.

TABLO: 5.14. Borik Asitin Tane Dağılımının Dehidratasyona Etkisi.

ZAMAN	T A N E D A Ğ I L I M I							
	-850+1000 μm		-500+355 μm		-355+250 μm		-250+150 μm	
	%B2O3	%Na2O	%B2O3	%Na2O	%B2O3	%Na2O	%B2O3	%Na2O
BESLENEN	97.53	0.16	98.77	0.17	98.75	0.18	98.52	0.14
15 DAK	98.75	0.15	99.27	0.15	99.32	0.18	ergime	ergime
30 DAK	99.45	0.15	99.35	0.16	99.36	0.17		
1 SAAT	99.68	0.15	99.67	0.14	99.58	0.18		
1.5 SAAT	99.77	0.14	99.78	0.16	99.71	0.14		
2 SAAT	99.87	0.14	99.85	0.16	ergime	ergime		

Tablodan çıkartılacak en önemli sonuç, boraks ile borik asidin tane büyüklükleri arasındaki oran (d borik asit/d boraks) büyüdükçe yatağın daha kısa sürede sinterleştiğidir. Örneğin kullanılan en ince borik asit taneleri için yatak 400°C de ergirken, en büyük borik asit tanelerini içeren karışım için aynı deney şartları altında yatak

yaklaşık 2 saat ergimeden akışkanlaşabilmektedir. Bu durum, borik asit tanelerinin çok küçük olması halinde, ara faz oluşurken taneler hem boraks yüzeyine, hem de birbirlerine yapışmaları ile açıklanabilir. Karışımdaki maddelerin tane büyüklükleri birbirine yakınsa borik asit tanelerinin temas noktası sayısı azalmakta ve sinterleşme de meydana gelmemektedir. Tane büyüklükleri uygun seçilerek ergimeye engel olunduğu takdirde, 2 saat içinde % 99.8 boroksit içeren bir ürün elde edilebilmektedir.

Bu durum işlemin teknik ölçüde yürütülebilmesi için, teknik borik asidin önce elenmesini gerektirmektedir. Bu nedenle nisbeten daha geniş bir dağılım aralığına sahip (-850+355 μm) borik asidin, farklı tane dağılımlarındaki boraks pentahidrat karışımları ile dehidratasyonu da incelenmiştir.

5.9.5. Boraks Pentahidratın Tane Dağılımının Kalsinasyona Etkileri

Bu deney serisinde -850+355 μm aralığındaki borik asit ile, -1000+850 μm
-850+710 μm
-425+300 μm
-300+215 μm

- 210+150 μm elek aralıklarındaki boraks pentahidrat karışımlarının akışkan yataktaki davranışı, incelenmiştir. Deney şartları, paragraf 5.9.4'de verilen deney şartları ile aynıdır.

Bu deney serisinde elek aralığı -425+300 μm den daha küçük olan boraks pentahidrat karışıma ilave edildiğinde akışkanlaşmanın 400°C de kısa sürede sinterleşerek durduğu görülmüştür. İşlemin düzgün şekilde yürüdüğü diğer deneyler için sonuçlar Tablo 5.15'de verilmiştir.

TABLO: 5.15 Boraks Pentahidratın Tane Dağılımının
Dehidrasyona Etkisi

NUMUNE	-1000+850 μ m		-710+500 μ m	
	% B2O3	% Na2O	% B2O3	% Na2O
400°C	97.53	0.16	97.62	0.16
15 DAK	98.75	0.15	98.54	0.17
30 DAK	99.45	0.14	99.36	0.13
1 SAAT	99.68	0.15	99.57	0.18
1.5 SAAT	99.77	0.14	99.68	0.15
2 SAAT	99.87	0.14	99.72	0.14
2.5 SAAT	99.91	0.12		

Gerek paragraf 5.9.4, gerekse paragraf 5.9.5'den elde edilen sonuçlara göre, akışkanlaşmanın uygun şekilde yürüyebilmesi için boraks ve borik asit tane büyüklükleri arasında belirli bir oran olması gerekmektedir ve yapılan deneylere göre (d boraks/ d borik asit) şeklinde verilebilecek bu oran, ilk yaklaşımda 1 ile 2 arasındadır.

Bu durum Etibank tarafından üretilen ve -1000+100 μ m arasında dağılım gösteren borik asidin, -1000+850 μ m'lik boraks ile aynı şartlarda dehidratasyon tabii tutulmasında da ($\bar{d}$ borik asit / $\bar{d}$ boraks = 0.625) kendini göstermektedir. Akışkanlaşan kütle yaklaşık 185°C den itibaren önce cidarlara yapışmaya başlamakta ve sonra 280°C de yapışan kısım ergiyerek camsı bir kütle oluştururken, karışımın diğer kısmı ise normal akışkanlaşmasına devam etmektedir.

Borik asit ile yapılan bu deneylerde boraks pentahidrat katkısı, boraksın önce 150°C de dehidrate edilerek dihidrat hale getirilmesi ile yapılmıştır. İşlemi sürekli hale getirmek için doğrudan boraks pentahidrat katılmasının etkileri de incelenmiştir.

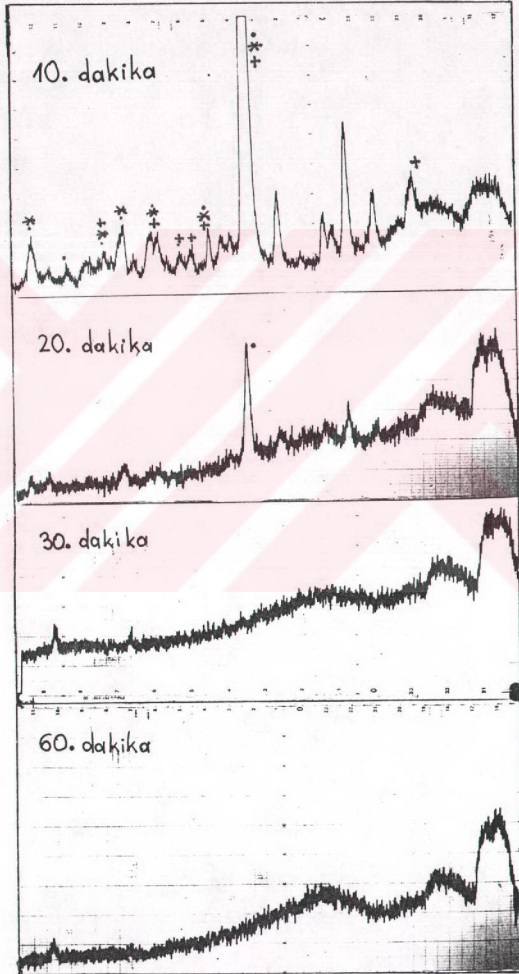
5.10. Borik Asidin Kademeli Dehidratasyonu İle Boroksit Üretimi

Kalsinasyon süresini kısaltmak ve işlemi sürekli bir proses haline getirebilmek amacıyla bu deney serisinde doğrudan % 5.5 oranında boraks pentahidratın karışıma katılması, karışımın ön dehidratasyonunun yapılması ve sonra yüksek sıcaklıkta dehidratasyonun tamamlanması incelenmiştir.

Borik asitin metaborik aside, boraks pentahidratın dihidrata dönüşmesini sağlayacak birinci kademede, $-850+500$ μm borik asit ile $-710+500$ μm arası boraks pentahidrattan oluşan karışım, 150°C ye ısıtılmış akışkan yatağa doğrudan beslenmiş ve belli sürelerde alınan numunelerin kimyasal analizleri ve x-ışınları difraksiyonları tespit edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.16 ve Şekil 5.33'de verilmiştir.

TABLO: 5.16. 150°C 'de Kurutulan Karışımın (1. Kalsinasyon) Kimyasal Bileşimi.

Numune	% B_2O_3	% Na_2O
10 dak.	73.37	2.35
20 dak.	88.10	2.67
30 dak.	92.04	2.25
60 dak.	92.15	2.55



ŞEKİL: 5.33. Birinci Kalsinasyonda Numunelerin X-Işınları Difraksiyonları. (*+)EK4

Sonuçlardan da görülebileceği gibi, borik asit 150°C de 60 dakika içinde büyük ölçüde metaborik aside kısmen de boroksidede dönüşmektedir. X-ışınları difraksiyonu sonuçları da kütlenin 20 dakika içinde metaborik aside dönüştüğünü ve daha sonra amorflaştığını göstermektedir.

Çeşitli sürelerde ön dehidratasyona tabi tutulan karışımlar doğrudan 400°C 'ye ısıtılmış akışkan yatağa beslendiğinde, 30 dakikanın altında işlem görmüş numunelerin kısa sürede ergidiği tesbit edilmiştir. Bu durum Şekil 5.33'de verilen x-ışınları sonuçlarına göre son dehidratasyonun uygun şekilde yapılabilmesi için karışımında metaborik asit bulunmaması gerektiği anlamına gelmektedir. Bu nedenle ön dehidratasyon sıcaklığının etkileri de incelenmiştir. Sonuçlar toplu olarak Tablo 5.17'de verilmiştir. Bu deneylerde sırasıyla 150°C , 200°C , 250°C de 30 dakika süreyle ön dehidratasyona tabi tutulmuş numuneler 400°C deki akışkan yatağa doğrudan beslenmiş ve son dehidratasyonun yürüyüşü belirli sürelerde numuneler çekilerek incelenmiştir.

TABLO: 5.17. İkinci Kademe Dehidratasyonuna Birinci Kademe Dehidratasyon Sıcaklıklarının Etkisi.

ZAMAN (DAK)	İLK		KALSİNASYON		SICAKLIKLARI	
	150°C DENEMESİ		200°C DENEMESİ		250°C DENEMESİ	
	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O
15	98.75	0.15	98.78	0.15	98.86	0.17
30	99.36	0.15	99.43	0.16	99.53	0.15
60	99.87	0.18	99.72	0.23	99.83	0.18

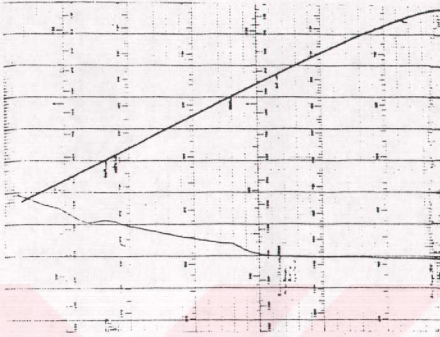
Tablodan görülebileceği gibi 30 dakika 400°C de işlem gören numuneler, tüm ön kalsinasyon şartlarında % 99 un üzerinde bir verim ile boroksite dönüşmektedir. 60 dakika sonunda dönüşüm % 99.8 civarındadır. Buna göre, 150°C de 30 dakika süreli bir dehidratasyon yeterli olacaktır.

Optimal son dehidratasyon sıcaklığını tesbit etmek için yapılan deneylerde, -850+355 µm elek aralığındaki borik asit ve -710+500 µm aralığında % 5.5 boraks pentahidrat içeren karışım, 150°C de 30 dakika süreyle ön dehidratasyona tabi tutulmuş ve çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmış akışkan yatağa doğrudan beslenmiştir.

TABLO: 5.18 İki Kademeli Dehidratasyonun Optimal Çalışma Sıcaklığının Tesbiti

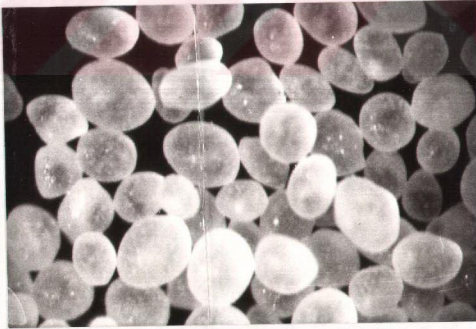
ZAMAN	DEHİDRATASYON SICAKLIKLARI					
	375 °C		400 °C		425 °C	
	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O
5	98.29	0.15	98.29	0.17	98.52	0.14
15	98.68	0.14	98.69	0.15	99.45	0.14
30	99.38	0.14	99.52	0.16	99.77	0.15
60	99.51	0.16	99.81	0.15	99.88	0.14

Elde edilen sonuçlara göre ön görülen şartlarda, 375°C lik bir sıcaklıkta % 99.5'luk bir boroksit ürünü bir saatte elde edilebilmektedir. Sıcaklığın 425°C'ye çıkartılması ile bu safiyet ancak % 99.8'e yükselmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde yatağın sinterleşme eğiliminin hızla arttığı da gözlemlendiğinden son dehidratasyon sıcaklığının 375-400°C arasında olması gerektiği sonucuna varılmıştır. 375°C son dehidratasyon sıcaklığında elde edilen ürünün Şekil 5.34'de verilen DTA eğrisinden kütlenin tamamen boroksite dönüştüğü de ayrıca görülmektedir.



ŞEKİL: 5.34. Boroksitin DTA Eğrisi

Akışkan yatakta borik asitin boraks dehidrat ilavesi ile dehidratasyonu ile elde edilen bor oksit Şekil 5.35'de verilmiştir.



ŞEKİL: 5.35. Borik Asitin Dehidratasyonu
İle Elde Edilen Bor Oksit.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalara göre, borik asit ve amonyum pentaboratın kalsinasyonu ile boroksit üretiminde elde edilen toplu sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1)- $(\text{NH}_4)0.5\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$ (Amonyum pentaborat)'ın sabit sıcaklıkta ve sabit yatakta bozunması esnasında ilk beş mol su $150-250^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıkta giderilmektedir. İşlem 350°C 'de yürütüldüğünde bir saat içindeki toplam amonyağın (amonyumoksit olarak) % 11'i ve suyun tamamı giderilebilmektedir. 400°C 'de ise % 91 boroksit içeren sinterleşmiş bir ürün elde edilmektedir ve boroksit kaybı da % 1.4 civarındadır. Bu kayıp 500°C 'da % 3.3'e kadar yükselmektedir. 500°C 'de yapılan bir saat süreli bozundurma işleminden sonra bile % 3 oranında amonyak (amonyumoksit olarak) geri kalmaktadır. 450°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ergime bariz bir hale gelmektedir.

2)- Sabit sıcaklıklarda sabit yatakta borik asit ile yapılan deneylerde 150°C de aşırı bir köpürme olayı görülmüştür.

3)- Borik asit ve amonyum pentaboratın sabit yatak ve sabit sıcaklıkta bozunmaları mukayese edildiğinde, amonyum pentaboratın köpürmeden düzenli bir şekilde dehidrate olduğu tesbit edilmiştir.

4)- Amonyum pentaboratın 250°C ye ısıtılmış akışkan yatağa beslenmesi halinde bir saat sonunda elde edilen ürünün boroksit içeriği % 85 civarındadır. Aynı

safiyetteki bir ürün sabit yatak kullanılması halinde ancak 350°C de elde edilebilmektedir.

5)- Amonyum pentaborat beslenen akışkan yatağın sinterleşme olmadan çalışabileceği maksimum sıcaklık 350°C civarındadır. Bu şartlarda elde edilen ürün % 96 boroksit içermektedir. Bu sıcaklığın üzerinde akışkan yatak hızla sinterleştiğinden sağlıklı bir çalışma imkanı mevcut değildir.

6)- Amonyum pentaboratın 150-400°C arasında kısmen dehidrate edildikten sonra akışkan yatağa beslenmesi halinde, başlangıçta görülen kolon cidarlarına yapışma eğilimi önlenebilmektedir. Bu şartlarda ürünün boroksit içeriği de artmaktadır. Yatağın sinterleşme sıcaklığı ise yine 350°C civarındadır.

7)- 350°C da akışkan yatakta yapılan bozundurma işleminden çıkan ürünün amonyak içeriğini daha da düşürmek için, gerek akışkanlaştırılan kütleye, gerek akışkanlaştırıcı ortama yapılan NaCl, HCl gazı, CO₂ ve kızgın su buharı gibi katkıları ürün bileşiminde önemli bir etki göstermemektedir.

8)- 350°C de yapılan akışkan yatakta bozundurma işlemi sonunda elde edilen ürünün NH₄.B₅O₆(OH)₄ yapısında kristalen bir kütle olduğu x-ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir.

9)- Amonyum pentaborata % 5 oranında boraks dihidrat karıştırıldığında, yatağın sinterleşme eğiliminin azaldığı ve çalışma sıcaklığının 500°C'ye kadar çıkarılabileceği saptanmıştır.

10)- Amonyum pentaboratın % 5 oranında boraks dihidrat ile karıştırılıp 150°C deki akışkan yatağa beslenmesi ve sıcaklığın 457°C ye çıkarılarak üç saat

akışkan yatakta muamele edilmesiyle, büyük ve hafif boraks taneleri ve ince boroksit tanelerinden oluşan bir karışım elde edilmektedir. Boraks fazı basit bir uçurma ile boroksit fazından ayrılabilir. Bu şekilde elde edilen boroksit % 0.15-0.20 oranında Na_2O içermektedir.

11)- Benzer bir işlem borik asit ile yürütüldüğünde % 5.5 boraks pentahidrat ilavesi ile 475°C 'ye kadar sinterleşme olmadan çalışılabilir ve işlem sonunda % 99.5 saflığında boroksit elde edilmektedir. Ürünün Na_2O içeriği % 0.15-0.20 arasındadır.

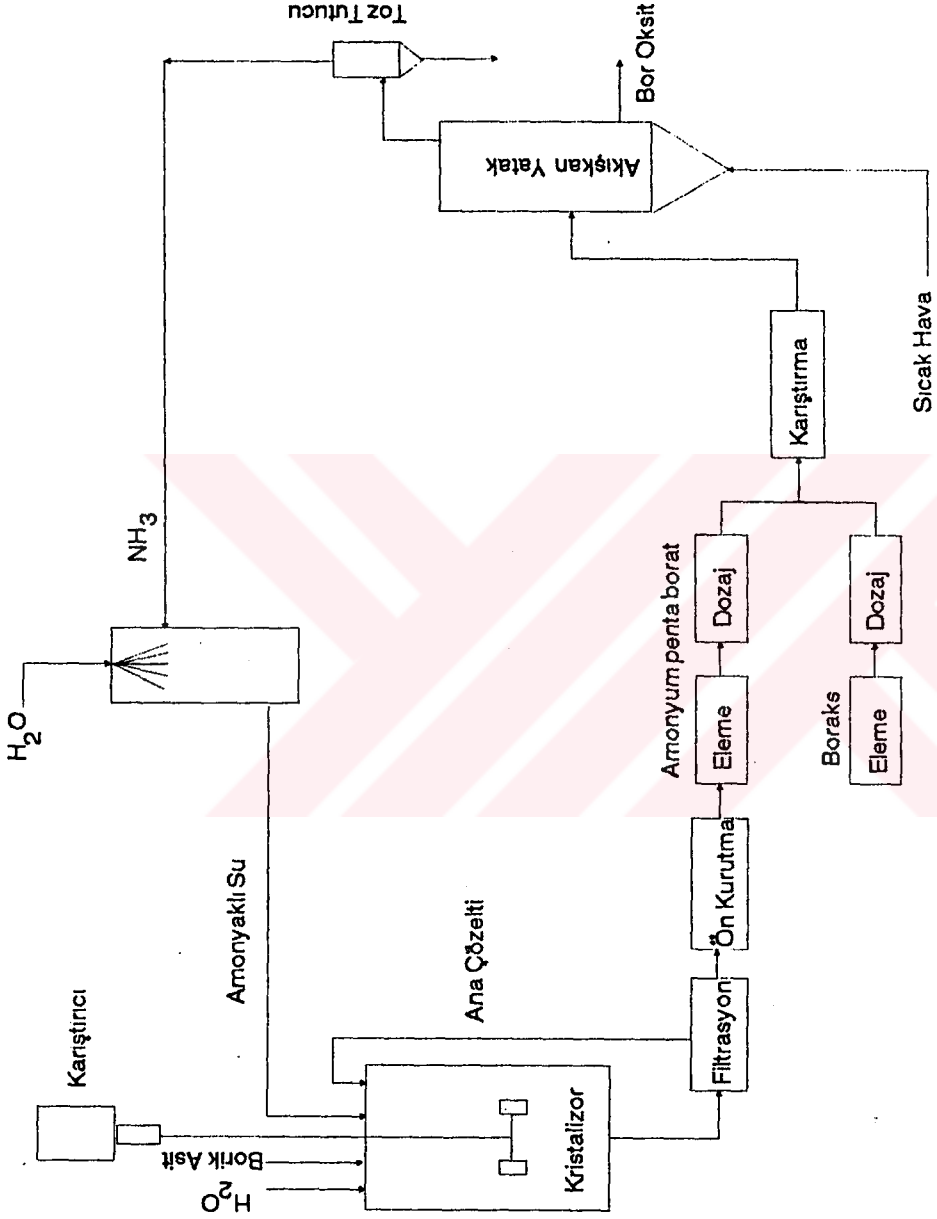
12)- Boraksın pentahidrat yerine daha kolaylıkla dağılabilen dihidrat şeklinde ilavesi akışkanlaşan kütlenin sinterleşme sıcaklığını daha da yükseltmektedir. Ağırlıkça % 5.5 boraks dihidrat ilavesi ile sinterleşme noktasının 525°C ye çıkması önemli bir çalışma kolaylığı sağlamaktadır.

13)- Akışkan yatağa beslenen borikasit/boraks karışımını oluşturan tanelerin büyüklüğü akışkan yatağın çalıştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. $\frac{\text{boraks}}{\text{borikasit}}$ oranının çok büyük veya çok küçük olması akışkan yatağın sinterleşmeden çalışmasını zorlaştırmaktadır. Bu oran ilk yaklaşımla 1-2 arasındadır.

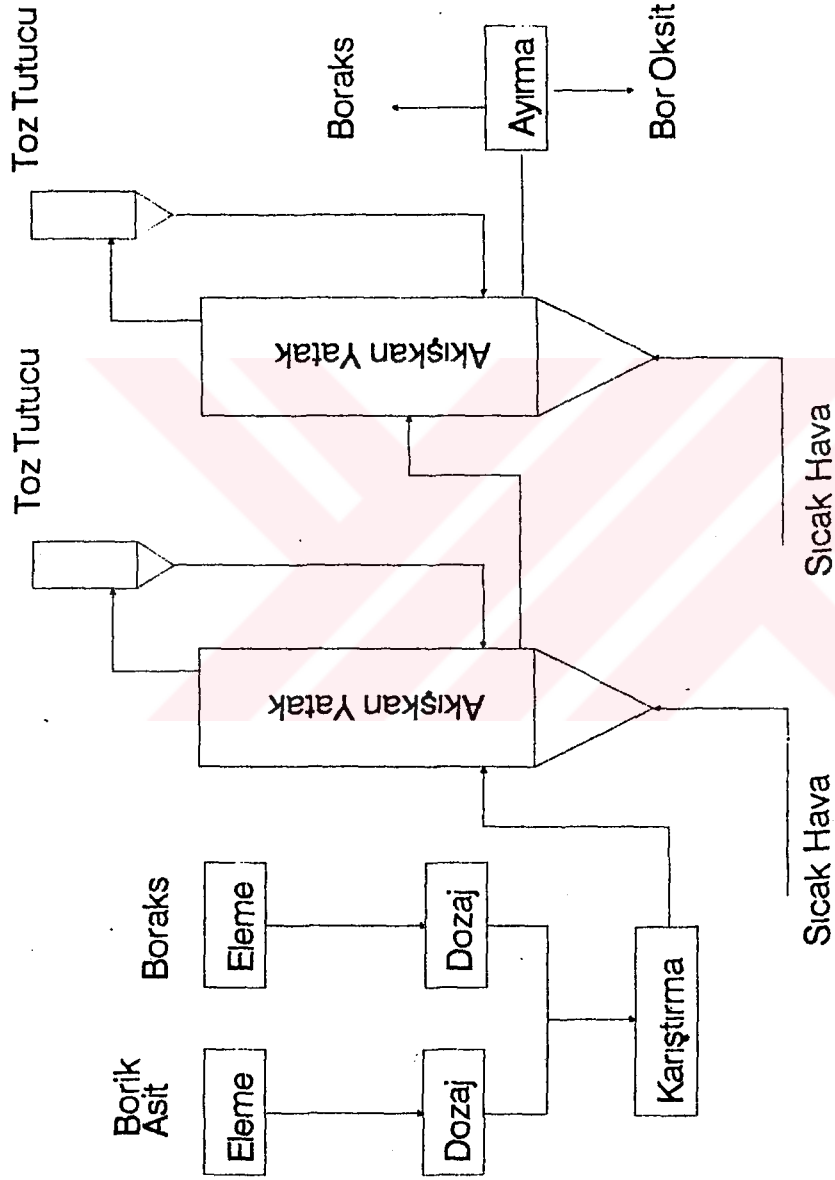
14)- Borik asitten boroksit üretimini sürekli bir proses haline getirebilmek için, uygun tane dağılımında % 5.5 boraks pentahidrat katkısı yapılan bir karışımın iki kademeli bir akışkan yatak sisteminde işlenmesi gerekmektedir. Bu yöntemle göre, birinci kademede 150°C ısıtılmış akışkan yatakta 30 dakika süre ile ön-dehidratasyonu yapılan karışım daha sonra 375°C 'a ısıtılmış akışkan yatağa beslenerek 1 saatlik süre içinde

kalsine edilecektir. Böyle bir proses ile % 99.8 saf-
lıkta boroksit üretimi mümkün görülmektedir. Ürün saf-
sızlık olarak % 0.15-0.20 civarında Na_2O içerecektir.
Amonyum pentaborat ve borik asitten bor oksit üretilmesi
ile ilgili akım diyagramları Şekil 5.35 ve Şekil 5.37'
de verilmektedir.





ŞEKİL: 5.36. Amonyum Pentaborat ve Bor Oksit Üretimi Akım Şeması.



ŞEKİL: 5.37. Borik Asitten Bor Oksit Üretimi Akım Şeması.

KAYNAKLAR

- [1] Chemical Economics Handbook, Boron Minerals and Chemicals, CEH Marketing Research Report, SRI International, 1982.
- [2] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, Kimya Sektör Araştırması, Bor ve Bor Bileşikleri, Araştırma Müdürlüğü, İstanbul, 1980.
- [3] ADAMS, R.M., BORON, Metallo Boron Compounds, Interscience Publishers, pp.54-61, 1964.
- [4] Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, Vol.7, pp.368, 1968.
- [5] Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, Vol.3, pp.608, 1964.
- [6] SOUTHARD, J.C., J.Am. Chem.Soc., 63, 3147 (1941); C.A. 36:323, 1942'den.
- [7] KERR, E.C., HERSH, H.N., JOHNSTON, H.L., J.Am.Chem. Soc., 72, 4738, 1950.
- [8] KRASOVITSKAYA, R.M., KANTOR, P.B., KAN, L.S., Zh. Fiz.Khim., 35, No.7, 1499, 1961; C.A.55, 26635, 1961'den.
- [9] KRACEK, F.C., MOREY, G.W., MERWIN, H.E., Am.J.Sci. 35A, 143, 1938.
- [10] CAUSEN, A., TURNER, W.E.S., C.A. 23, 1787, 1929.
- [11] LI, P.-C., GHOSE, A.C., SU, G.-J., J.Am. Ceram. Soc. 45.83, 89, 1962; C.A.56, 12556, 1962'den.
- [12] SOULEN, J.R., STAPITANONDA, P., MARGRAVE, J.L., J.Phy. Chem., 59, 132, 1955; C.A. 49, 5943, 1955'den.
- [13] RIZZO, H.F., WEBER, B.C. SCHWARTZ, M.A., J.Am.Ceram. Soc. 43, 497, 1960; C.A.55, 928, 1961'den.
- [14] SALDANA, L.A., Actas Trabajos Congr. Peuano Quim. 1943, II.3; C.A.39, 3635, 1945'den.

- [15] POEX, M., Compt. Rend., 206,349,1938; C.A. 32, 2409, 1938.
- [16] SHOLOKHOVICH, M.L., VARICHEVA, V.I., Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser.Fiz., 22,1449,1928; C.A.53, 5851, 1959'dan.
- [17] ALLISON, R.S., TURNER, W.E.S., J.Soc. Glass Technol 38,297 T, 1954; C.A, 48,14143, 1954.
- [18] WEYL, W.A., Glass Ind., C.A. 42, 4315,5178,1948.
- [19] WARNER, B.E., KRUTTER, H., MORNINGSTAR, O., J.Am. Ceram Soc. 19,202,1936; C.A.30,6520,1936'dan.
- [20] SILVER, A.H., BRAY, P.J., J.Chem Phys., 29,984, 1958; C.A., 53,4913, 1959.
- [21] RICHTER, H., BREITLING, G., HERRE- F., Z.Naturforsch. 9A, 390,1954; C.A.48,13334,1954.
- [22] Ulmanns Encyklopedie der Technischen Chemie,Natrium Perborat Tetrahydrat, Bd 17, pp.716-17, Verlag Chemie, Weinheim N.Y., 1979.
- [23] TAZAKI, H., Single Crystals of Metaboric Acid, J.Sci. Hiroshima Univ., A 10, pp.37-54,1940.
- [24] STACKELBERG, M., QUATRAM, F., DRESSEL, J., Die Flüchtigkeit der Borsäuren mit Wasserdampf. das System B_2O_3 -Wasser, Z.electroch.,43(1) pp.14-23,1937.
- [25] SIEBENCEK, H., THIEL, A., Über Thermische Dissoziation und Dampfdruck der Borsäure und Ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Z.Anorg.Chem., 220, pp. 232-236,1934.
- [26] MOLLARD, P., KUHLMANN, U., Alman Patenti, Boron Oxide From Orthoboric Acid, Ger.Offen, 1.951.830(Cl C016b), 6 Mayıs 1970.
- [27] FEDYUSKIN, B.F., BERLIN, L.E., Preparaton of Powdered Boric Oxide in Three-Zone Aparatus with Fluidized Bed, Rus Patenti, USSR 199.120, (Cl.CO16), 13 Temmuz,1967.
- [28] STERN, R.D., UCHIYAMA, A.A., Continuous Electro-thermic Production of Boric Oxide, Pasadena, California, Assignors to American Potash and Chemical Corporation, Serial No:628-346, 7 Temmuz 1959.

- [29] BACCAREDDA, M., NENCETTI, G.F., TARTARELLI, R.,
Dehidration of Boric Acid Anhydride
by Azeotropic Distillation in Organic
Medium, Univ. Pisa, Italy, Chimica
(Milan), 41 (2-3), pp.67-9, 1965.
- [30] Amerikan Patenti, 887.640, 11 Mart, 1960.
- [31] KHROSANI, S.S.M.A., KASEM, S.M.A., Univ.Dacca,
Pakistan, Sci. Research, 4(4), pp.173-
80, 1967.
- [32] HALADJIAN, J., CARPENI, G., Thermogravimetric Study
of Orthoboric Acid, Bull. Soc.Chim.
France, pp.1679-91, 1956.
- [33] MC.CULLOCH, L., U.S. Patent, Method of Producing
Crystalline Boric Oxide, 2,137,058,
31 Temmuz 1937.
- [34] YOUCHI, Li, WANG, F., ZENG, Q., A New Process for
Preparing Boric Oxide by High Temperature
Dehydration of Boric Acid in Fast
Fluidized Bed, Inst.Chem.Metall.Acad.
Sing., Beijing, 6(2), pp 43-9, 1990;
C.A., Vol.114, pp.172, 45945a 1991'den.
- [35] NAKAZATO, K., Japon Patenti, 62.182.112 [87, 182.112]
7 Şubat 1986; C.A.107, 201441 ve 1987
den.
- [36] MITAKE, R., Method for Continuous Manufacture of
High Purity B_2O_3 , Japon Patenti, 63.
103,818 [88.103.818], 17 Ocak 1987; C.A.
109, 95565u, 1988.
- [37] MYAUCHI, M., SAKAI, K., Manufacture of High Purity
 B_2O_3 Powder, Japon Patenti, 0.119.511
[89.119.511]; C.A.111, 197990n, 1989'dan.
- [38] VASCONI, A., MAZZINGHI, P., BRIT, U.K. Patenti, 2.
192.625, 16 Temmuz.1986.
- [39] BERLIN, L.E., LYKOV, H.V., FEDYUSKIN, B.F., Nauch.
Tekh. Soveshch. Novoi Tekh.Progr.Tekh.
Protsess, Sushki 1969, No:2, pp.59-63,
1970.
- [40] PAVLICHENKO, A.V., RYZHKOV, A.F., KOLPAKOV, A.S.,
Study of Drying of Boric Acid in
Vibrating Fluidized bed, C.A.97, 111875m,
1980.

- [41] BRIT, U.K. Patenti, U.S. Borax and Chem. Corp.
Brit 1.157.679 (Cl.C.016), 9 Temmuz 1969,
U.S.Appl. 11. Ağustos 1966, Addn. to Brit,
1.157.679.
- [42] SPRAGUE, R.W., U.S. Patent, Producing for Boron
Oxide, 3.468.628.23 Eylül 1969.
- [43] SCHUMACHER, J., RADO, C., THEODORE, A., FAIRCHILD,
L., American Potash and Chem. Corp.U.S.
Patenti, 3.450.497, 17 Haziran 1969.
- [44] MARGRAUE, J., RANDOLL, L., STERLING, P., U.S.Patent
3.026.178, 20 Mart 1962.
- [45] SAWYER, L.D., U.S. Patenti, 3.468.626, 23 Eylül 1969.
- [46] FR. PATENTI, U.S. Borax and Chem. Corp. 1.490.009,
28 Temmuz 1967.
- [47] WILSON, C.O., FAUST, J.P., Mc ARTHUR, R.E., CLARK,
S.L., Production of Ammonium Pentaborate
and Boric Oxide From Borax, Advances in
Chem. Ser.No.32, pp.20-26, 1961.
- [48] STRANGE, H., FALLS, N., CLARK, S.L. U.S.Patent, 2.
867.502, 16 Ağustos 1954.
- [49] Fr. Patent, Solvay et Cie, 2.101.961, 6 Mart 1972.
- [50] ZABORSKI, B., Prezem. Ind.Elektron., Warsaw, Poland,
Elektronika 1970, 11(2), pp.89-92; C.A.73,
89623h, 1971'den.



EKLER

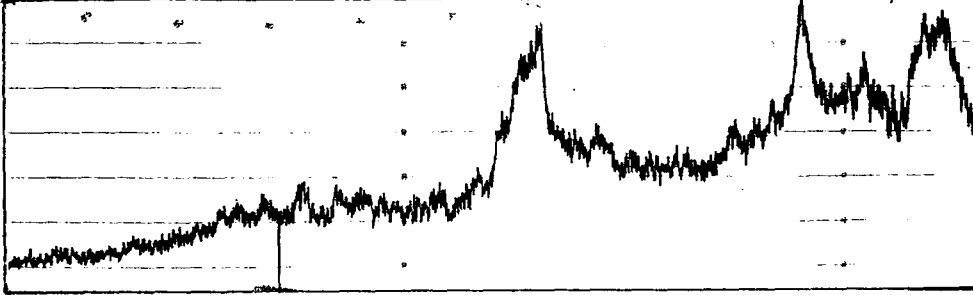
EK-1 AĞIRLIK KAYBI ÖLÇÜM DEĞERLERİNİ VE ISITMA HIZINI
ZAMANA KARŞI KAYDEDEN PROGRAM

```
10  CLS
20  LOCATE 10,10:PRINT "1-ÖLÇME"
30  LOCATE 11,10:PRINT "2-OKUMA"
40  LOCATE 13,10:PRINT "SEÇİM"
50  LOCATE 13,15:UNPUT S
60  IF S=1 THEN 90
70  IF S=2 THEN GOSUB 490
80  GO TO 10
90  D=1
100 CLS:INPUT"Zamanı Giriniz:", N
105 INPUT"Isıtma hızını giriniz:", ISH
110 LOCATE 10,1 :PRINT"DENGELEME:"
120 LOCATE 15,1 :PRINT"ÖLÇÜM:"
130 OPEN "Com 1: 9600,n,8,2,rs,ds1" AS#1
135 FIELD #1,10 AS A$,10 AS S/,10 AS T$
140 COM(1) ON
150 PRINT # 1, CHR$(&,H50);
160 LOCATE 2,50:PRINT TIME$
170 PRINT #, CHR$(&,HD);
180 FOR T=1 TO 110:NEXT T
190 LOCATE 10,15:PRINT D
200 WHILE NOT EOF(1)
210 A$=INPUT$(LOC(1),# 1)
220 WEND
230 IF(A$ = "")OR(A$=CHR$(&H2A))THEN D=D+1:GO TO 160
240 D=1:TIME$ = "00:00:00"
250 LOCATE 15,15:PRINT A$:T$=TIME$
260 SAAT=VAL(MID$(TIME$,4,2)):DAKİKA=SAAT+NLOCATE 2,50:
    PRINT TIME$
270 GOSUB 440
280 GOSUB 310
290 GOTO 250
300 CLOSE # 1
310 'delay
320 IF DAKİKA 60 THEN 340
330 DAKİKA=DAKİKA-60
340 LOCATE 2,50:PRINT TIME$
350 PRINT # 1, CHR$(&HD)
360 FOR T=1 TO 100:NEXT T
370 WHILE NOT EOF(1)
390 A$= INPUT $(LOC(1), # 1)
400 IF(A$ = "")OR(A$=CHR$(&H2A)) THEN D=D+1:GOTO 340
420 DAK=VAL(MID$(TIME$,4,2)):IF(DAK=DAKİKA)THEN RETURN
    ELSE 340
430 RETURN
```

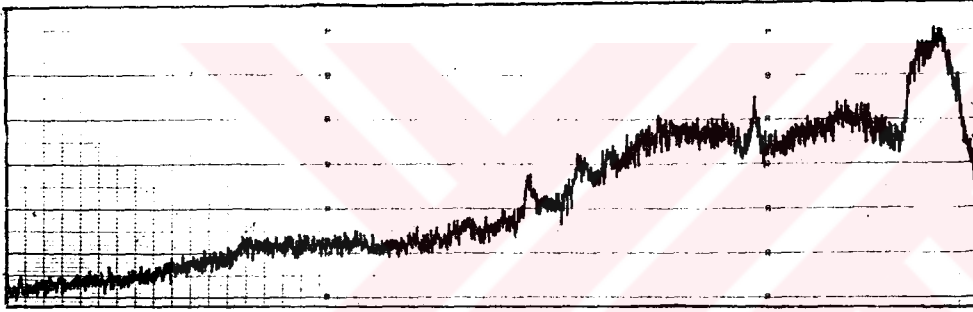
```
440' DOSYAYA OKUNAN DEĞERLERİN YAZDIRILMASI
450 OPEN "SOS" FOR APPEND AS # 2
455 SICAKLIK = ISH*DAK:S$=STR$(SICAKLIK)
460 PRINT # 2, A$; " " ; T$; " " ; S$:WRITE #2,A$,
    T$,S$
470 CLOSE # 2
480 RETURN
490' DOSYA OKUMA
500 SAY =0
510 INPUT "OKUNACAK DOSYA ADI="; D$
520 CLS
530 LOCATE 4,2: PRINT "AĞIRLIK"
540 LOCATE 4,26:PRINT "ZAMAN"
545 LOCATE 4,43:PRINT "SICAKLIK"
550 OPEN D$ FOR INPUT A$ #2
560 LOCATE 5,1:PRINT"....."
570 WHILE NOT EOF(2)
580 INPUT #2, A$,T$, S$:SAY=SAY+1:IF SAY =10 THEN 610
590 PRINT A$ TAB(25) T$ TAB(10) S$
590 TOP $+MID$(A$,3,9)+" "+T$ " "+S$:PRINT TOP$;;
    PRINT
600 GOTO 620
610 SAY=0: INPUT " ",DUR
620 WEND
630 CLOSE #2
640 INPUT " ", K$
650 RETURN
```

EK-2 AMONYUM PENTABORATIN X-IŞINLARI DİFRAKSİYONLARI

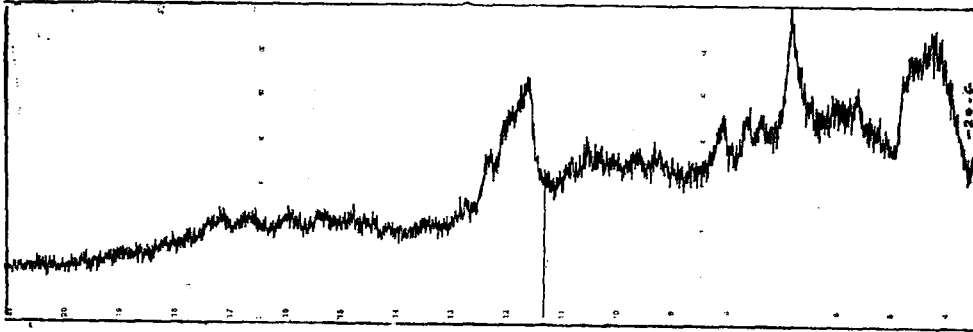
(a)
200°C'de kurutulmuş
Amonyum Pentaborat



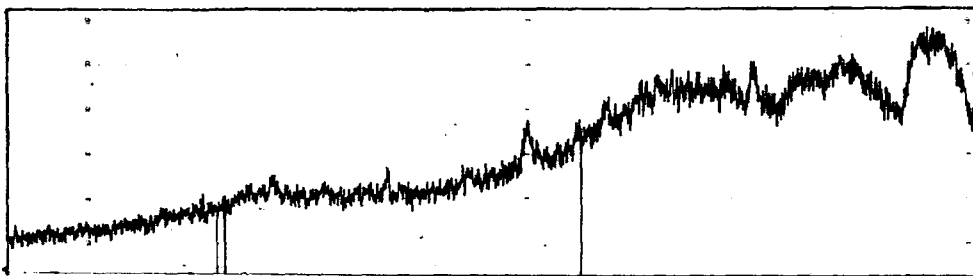
(b)
350°C'de sinterleşen
Amonyum Pentaborat



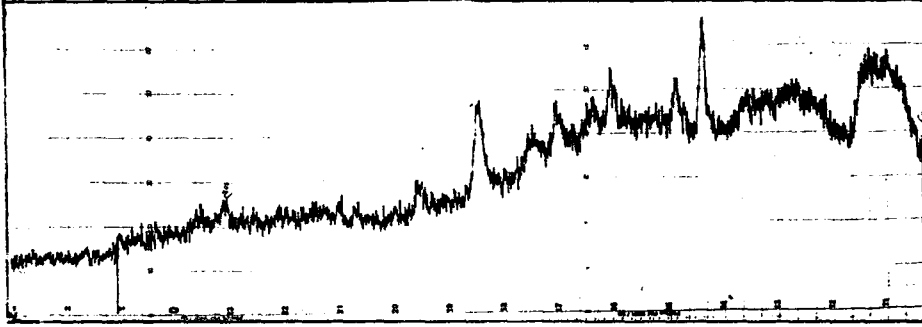
(a)
250°C'de kurutulan
Amonyum Pentaborat



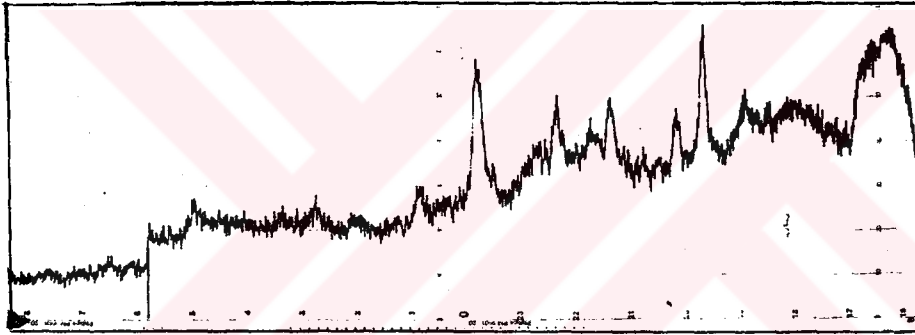
(b)
350°C'de sinterleşen
Amonyum Pentaborat



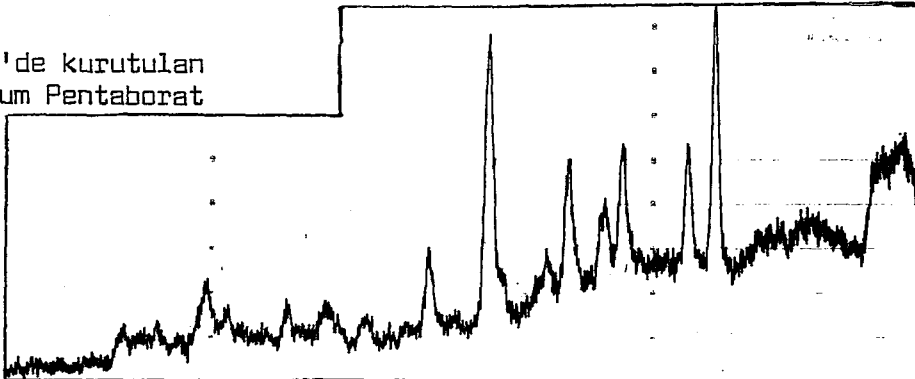
(a)
300°C'de kurutulan
Amonyum Pentaborat



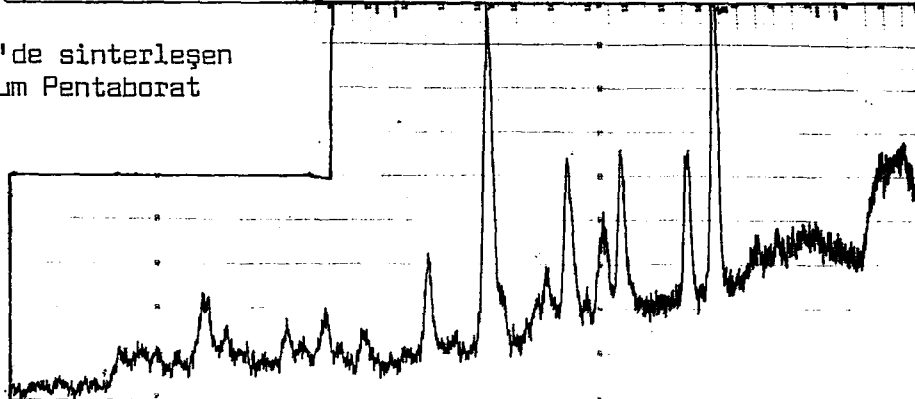
(b)
350°C'de sinterleşen
Amonyum Pentaborat



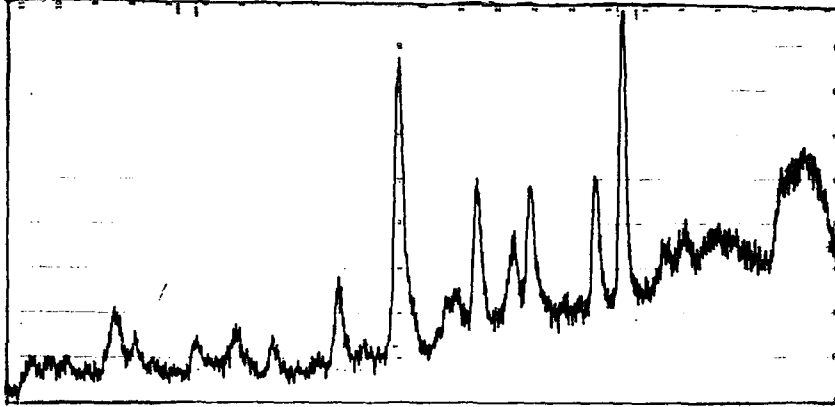
(a)
350°C'de kurutulan
Amonyum Pentaborat



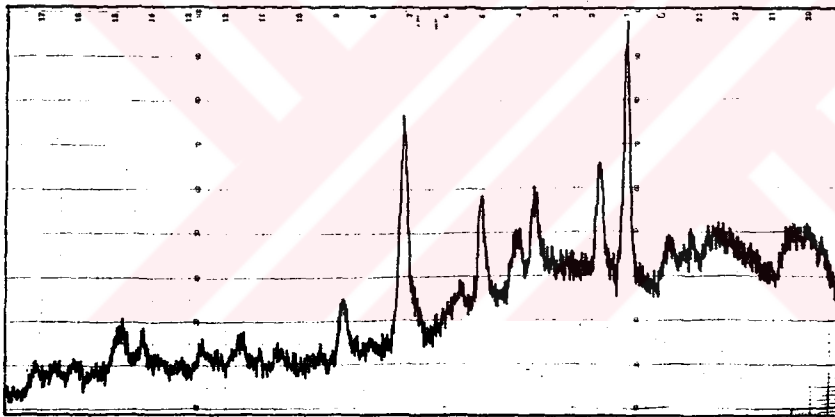
(b)
350°C'de sinterleşen
Amonyum Pentaborat



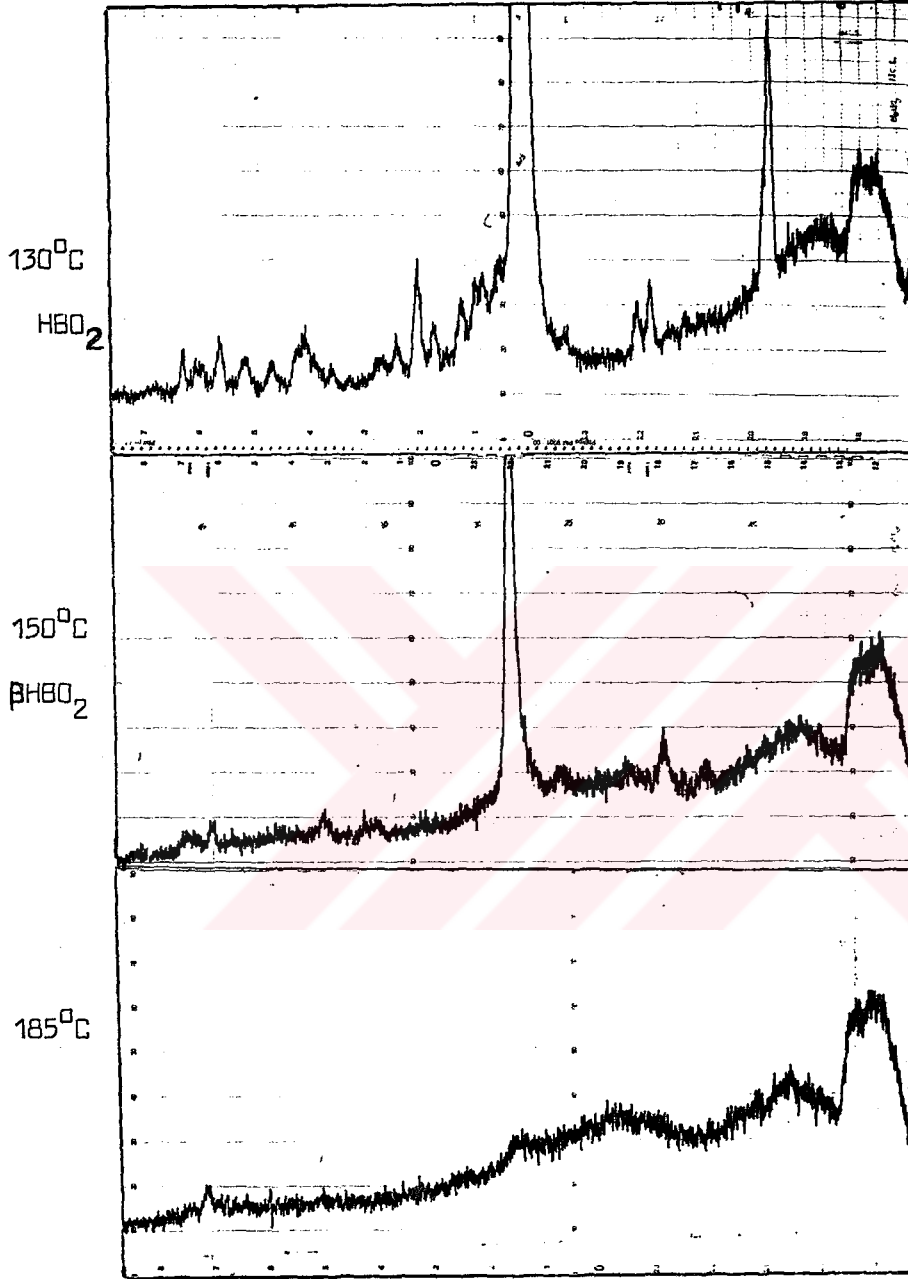
(a)
400°C'de kurutulan
Amonyum Pentaborat



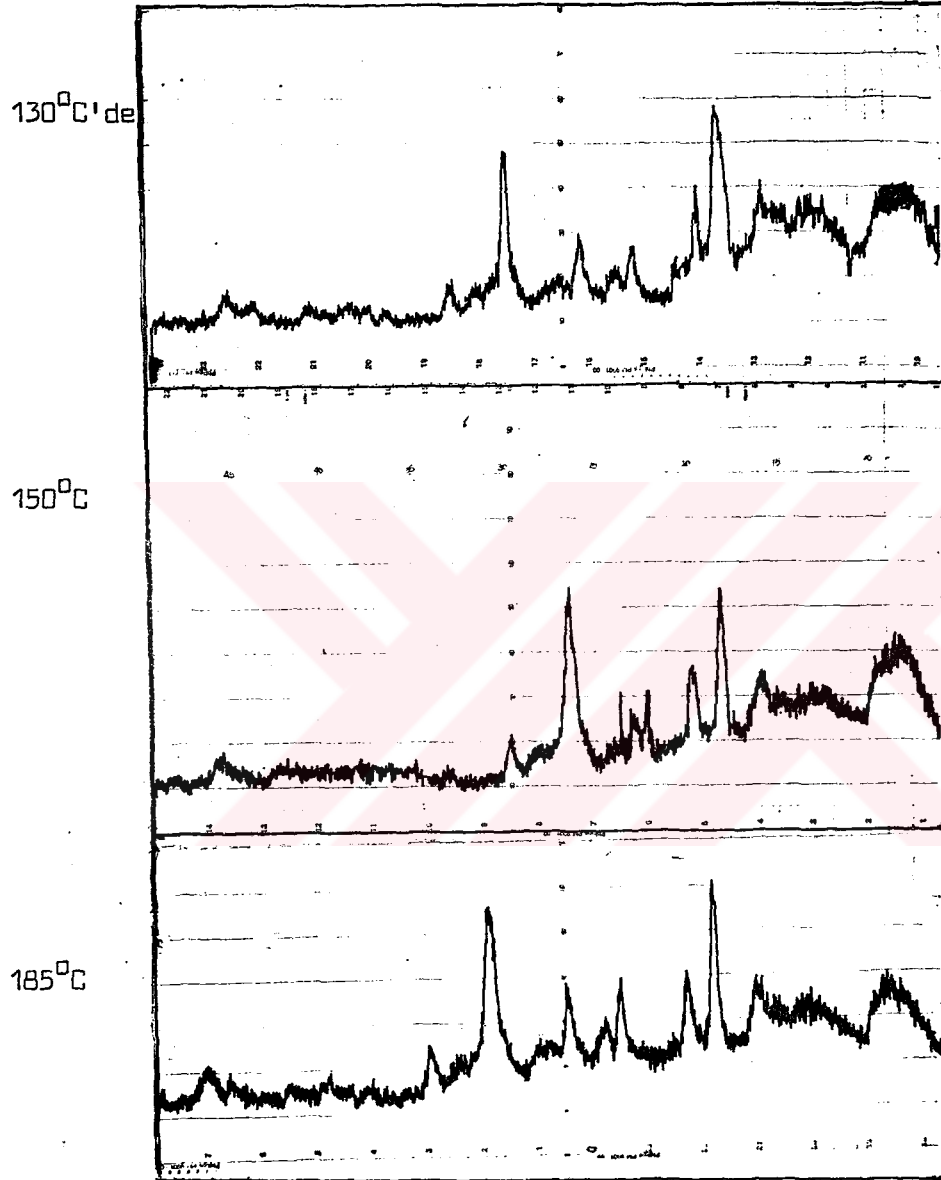
(b)
350°C'de sinterleşen
Amonyum Pentaborat



EK-3 BORİK ASİTİN 130⁰, 150⁰ ve 185⁰C'lerde x-RAY DİFRAKSİYONLARI



Amonyum Pentaboratın Kızgın Subuharı İle 130° , 150° , 185°C lerde Muamele Edildikten Sonraki X-Ray Difraksiyonları



EK-4 X-Işınları Difraksiyonları

H₃BO₃ (*)

AÇI	ŞİDDET	I/I ₀
14.68	6.02	80
27.94	3.19	100
30.80	2.90	20
33.52	2.67	80
34.88	2.57	5
36.18	2.48	40
40.98	2.20	20

HBO₂(+)

AÇI	ŞİDDET	I/I ₀
17.36	5.10	39
20.18	4.39	40
21.62	4.10	30
25.50	3.49	70
28.58	3.12	100
31.12	2.87	30
36.18	2.48	60
38.78	2.32	60
40.86	2.20	60
46.02	1.97	60

HBO₂ (.)

AÇI	ŞİDDET	I/I ₀
14.08	6.28	45
20.06	4.42	100
28.40	3.14	25
31.78	2.80	40
34.98	2.56	25
36.48	2.46	4
28.00	2.37	30
40.60	2.22	20
41.98	2.15	8
46.94	1.93	95

NH₄B₅O₆(OH)₄ (x)

AÇI	ŞİDDET	I/I ₀
15.28	5.79	25
18.86	4.70	100
19.36	4.60	18
23.34	3.81	18
26.02	3.42	12
26.66	3.34	12
30.16	2.96	70
30.58	2.92	100
31.68	2.82	25
33.02	2.71	35
39.48	2.28	12
44.82	2.02	35
46.02	1.97	12

ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Hırka-i Şerif İlkokulunda, Orta okulu Edirnekapı Kız Ortaokulu'nda, Liseyi Fatih Kız Lisesi'nde tamamladı. 1978 yılında İ.T.Ü Kimya Fakültesi'nde başlağı yüksek öğrenimini 1982 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1983 yılında İ.T.Ü. Yabancı Diller Okulunda İngilizce Hazırlık eğitiminden sonra, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 1985-1986 Yaz döneminde Yüksek Mühendis Ünvanı aldı. Aynı yıl doktora öğrenimine başladı. 1984 tarihinden itibaren İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.