

ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ OPTİMİZASYONU

Bengül ENGİN

Y.Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr.Osman Nuri ATA

2009
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ OPTİMİZASYONU

Bengül ENGİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2009

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Bengül ENGİN tarafından hazırlanan bu çalışma .14/01/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Osman Nuri Ata İmza : 

Üye : Doç. Dr. Ergün Yılmaz İmza : 

Üye : Doç. Dr. Oral Lale İmza : 

Üye : Y.Doç. Dr. İzzet Akın İmza : 

Üye : Y.Doç. Dr. Özkan Kılıç İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(İmza)

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ OPTİMİZASYONU

Bengül ENGİN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.O.Nuri ATA
Yrd. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Enes ŞAYAN

Bu çalışmada, çinko oksit ve borik asit kullanılarak laboratuvar çapta $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmış ve çinko borat üretimi için optimum şartlar belirlenmiştir.

Çinko borat üretiminin optimizasyonu için deneyler, sıcaklık (X_1), karıştırma hızı (X_2), $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ oranı (X_3), %Aşı ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$) (X_4) ve Süre (X_5) parametreleri dikkate alınarak $1/2 \cdot 2^5$ orthogonal fraksiyonel faktöriyel ve merkezi bileşkeli tasarım kullanılarak tasarlandı ve deneyler sonucunda kurulan model çinko borat üretiminin optimizasyonu için kısıtlamalı optimizasyon tekniği kullanılarak matlab yardımıyla optimum proses şartlarının bulunmasında kullanıldı.

Optimum proses şartları: sıcaklık (78°C), karıştırma hızı (766 rpm), $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ oranı (10), %Aşı ($0,424 \times 10^{-5}$) ve Süre (182 dakika) olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında çinko oksit'in % 99.99 ürüne dönüşeceği tahmin edilmektedir.

2009, 44 sayfa

Anahtar kelimeler: Çinko borat, optimizasyon, alev geciktirici

ABSTRACT

Master Thesis

OPTIMIZATION OF ZINC BORATE PRODUCTION

Bengül ENGİN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr.O.Nuri ATA
Assistant Supervisor: Asst. Prof. Dr. Enes ŞAYAN

In this study, it is tried to produce zinc borate in the form of $2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ in a laboratory bore by using zinc oxide and boric acid and optimum causes are determined to produce zinc borate.

Experiments for the optimization of zinc borate production are planned by paying attention heat, speed of mixture, rate of $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$, vaccination and time parameter and are planned by using $1/2 \cdot 2^5$ orthonogal fractional factorial and central result art conception. And in the conclusion of the experiments, restriction of optimization of model zinc borate production is used to find optimum process cases with the help of matlab by using optimization technique by the committee.

The optimum process cases are found as: 78°C for temperature, 766 rpm for speed of mixture, 10 for rate of $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{ZnO}$, $01,424 \times 10^{-5}$ for percent vaccination and 182 minute for time. Under these circumstances, it is estimated that zinc oxide will change into the rate of %99.99.

2009, 44 Pages

Keywords: Zinc borate, optimization, flame retardant

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç.Dr. O.Nuri ATA'nın danışmanlığında hazırlanarak Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma süresince bana her konuda destek olan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. O.Nuri.ATA'ya teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ortak danışmanım Yrd.Doç.Dr. Enes ŞAYAN'a çalışma süresince gösterdiği yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışma “Kolemanit ve Uleksitin CO₂, SO₂ ve CO₂+SO₂ Karışımlarında Çözünürlüğünün İncelenmesi, Elde Edilen Ürünlerin Tesbiti ve Elde Edilen Çözeltilerden Çeşitli Metal Boratların Elde Edilmesi, DPT-2005/03” isimli proje kapsamında yürütülmüştür. Proje Yöneticileri Prof.Dr. M.Muhtar KOCAKERİM ve Prof.Dr. Sabri ÇOLAK'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca hiçbir şekilde desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bengül ENGİN

Ocak 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ	23
3.MATERYAL ve YÖNTEM	25
3.1.Materyallerin Temini ve Hazırlanması	25
3.2.Deneylerde Kullanılan Cihazlar	26
3.3. Deneylerin Planlanması	26
3.4.Deneysel Çalışma.....	28
3.4.1.Deney düzeneği.....	28
3.4.2.Deneylerin yapılışı	28
3.4.3. Analiz yöntemleri.....	28
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	30
4.1. Deney Tasarımı ve Sonuçlar	30
4.2. Optimizasyon	42
5.SONUÇLAR	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	santimetre
Lbs	pound
M	molarite
ml	mililitre
mm	milimetre
ppm	milyonda bir
rpm	kariştırma hızı

Kisaltmalar

ATH	Alüminyum Trihidrat
EVA	Etilen Vinil Asetat
LOI	Kritik Oksijen Oranı
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ışınları Difraksiyon Analizi
ZB	Çinko borat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Laboratuvar Ölçekli Çinko Borat (Tek Hidratlı) Üretimi Akım Şeması	28
Şekil 4.1. Çinko borat üretimini etkileyecek parametrelerin etki boyutu	32
Şekil 4.2. İstatistiksel test grafikleri	32
Şekil 4.3. 4 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	35
Şekil 4.4. 6 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	35
Şekil 4.5. 7 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD Analizi	36
Şekil 4.6. 16 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD	36
Şekil 4.7. 20 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	37
Şekil 4.8. 21 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	37
Şekil 4.9. 23 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	37
Şekil 4.10. 26 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	38
Şekil 4.11. 29 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi	38
Şekil 4.12. 6 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA	39
Şekil 4.13. 7 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA	39
Şekil 4.14. 20 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA	40
Şekil 4.15. 21 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA	40
Şekil 4.16. 23 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA	41
Şekil 4.17. Saf $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait TGA	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ticari değeri yüksek olan bor tuzları	5
Çizelge 1.2. Türkiye bor yatakları.....	17
Çizelge 1.3. Dünyadaki bor rezervleri	18
Çizelge 1.4. Çinko borat'ın teorik kompozisyonu ve fiziksel özellikleri	19
Çizelge 3.1. Çinko borat üretimini etkileyecek parametreler ve seviyeleri	27
Çizelge 4.1. Çinko borat üretiminin optimizasyonu için deney tasarımı matrisi ve sonuçlar.	30
Çizelge 4.2. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin kızdırma kayıpları	33
Çizelge 4.3. Çinko borat üretiminin optimum proses şartları	42

1. GİRİŞ

Maden ürünlerinin diğer sektörleri besleyen temel girdi olarak önemli bir rol oynaması sebebiyle ülkelerin ekonomik kalkınmalarında madenler son derece önemli bir yere sahiptir. Gelişmiş ülkelerde sahip olunan maden kaynakları bu kaynakların ülke ekonomisine kazandırılması ve değerlendirilmesi arasında doğrudan bir ilişki mevcuttur (DPT 2001).

Coğrafya itibarıyla dünyanın son derece stratejik bölgesinde olan ülkemizde çok çeşitli madenler bulunmaktadır. Bu madenler içerisinde rezerv ve üretim kapasitesi bakımından dünyada söz sahibi olduğumuz en önemli madenimiz bor cevherleri olup ülkemiz dünya bor rezervinin %72'sine sahiptir (DPT 2001).

Dünyada ticari değer taşıyan 300'den fazla özel bor kimyasallarının mevcut olduğu ve bu ürünlerden ancak bazılarının yüksek pazar hacmine sahip olduğu görülmekle birlikte bunlardan özellikle çinko borat'ın gelecekte pazar hacimlerinin artma potansiyelinin yüksek olacağı değerlendirilmektedir.

Henüz ülkemizde ticari boyutta üretimi olmayan çinko borat alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda kullanılır.

Çinko borat bütün bu kullanımlarının dışında mantar, böcek öldürücü olarak ahşap donanımın korunmasında, bor silikat hammaddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Çinko borat üretimi temel aşaması borik asit ve çinko oksit'in stokiometrik oranda redisyonudur (Giudice 2001).

Bor'un Tarihçesi

Bor'un en çok kullanılan türü olan Boraks yıllardan beri bilinmektedir. Mısırlılar ve Mezopotamya Uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisi ve ölümlerin mumyalanmasında, Çinlilerin porselenlerinin cilalanmasında, Babillilerin kıymetli metallerinin ergitilmesinde boraks kullandıkları bilinmektedir. Modern bor endüstrisi ise 13.yy.'da boraksın Marco polo tarafından Tibet'den Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852' de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye'de ilk işletmenin, 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizannamesi" uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine İşletme imtiyazı verilmesiyle, başladığı bilinmektedir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit. 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962'de %15, 1977'de %39 düzeyine yükselmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

Türkiye'de Bor Üretiminin Tarihçesi

1850'li yılların başında, Bebek'te mermer işleri ile uğraşan Polonyalı mülteci Henri Groppler eski ortağı fransız mühendis Camille Desmazes'e alçı taşından yapıldığını sandığı heykeller hediye eder. Heykellerde yüksek oranda boraks olduğunu anlayan fransız Camille Desmazes, ortağı ile birlikte Türkiye'de boraks aramaya başlar ve Balıkesir ili Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayırı mevkiinde bulurlar. Buldukları "PANDERMİT" adı verilen bir bor minerali türüdür. Esasen bu saha 13 ve 14. Yüzyıllarda romalılar tarafından işletilmiş bir sahadır. Bu pandermitin işletilmesi için

1856 yılında Sultandan 37 dönüm arazi üzerine “alçıtaşı” madeni çıkarmak üzere 20 sene süreli işletme izni alırlar.

Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından “ALÇITAŞI” olarak işletilmiştir. 1950 yılında Sultançayırındaki cevherler Desmond Aber Smith'den 3/12002 sayılı Kararname ile bu yıllarda dünya tekeli firma durumundaki Borax Consolidated Ltd'ye devredilmiştir. Borax Consolidated 1951 yılında 11.000 ton'a yakın ihracat yapsa da 1954 yılında bor cevherinin tükendiğini ileri sürerek, Sultançayırı Ocağını kapatır. Ancak pasalardaki düşük tenörlü cevherin satışını 1961 yılına kadar sürdürerek Türkiye'deki faaliyetlerine devam eder.

14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibank'da Bor Madenleri ile ilgisini sürdürmektedir. MTA'nın Kütahya/Emet yöresinde Tersiyer Linyit Arama adı altında yürüttüğü çalışmalarda kolemanit yatağı bulunur. İlk jeolojik tespitlerden sonra alınan ruhsat 15 Mayıs 1958 de Etibank'a devrolunur. Etibank ruhsatı aldıktan sonra 1958 ve 1959 yıllarında aramalarını sürdürürken üretime de geçer.

Borax Consolidated Ltd. 1955 yılında yabancı sermayeyi teşvik kanunlarından yararlanmak için Türk Boraks Madencilik Anonim Şirketini kurar. Bu tarihten sonra Türkiye'de bu yeni şirket vasıtasıyla madencilik faaliyetlerini yürütecektir. Bu şirketin hisselerinin %94'ü Borax Consolidated, %2'si Türk hissedarlar, %4'ü İngiliz hissedarlara verilmiştir. Bu arada başka bir kararname ile iki yabancı şirkete daha arama ve işletme izni verilir. Bunlardan biri American Potash And Chemical, diğeri ise Uguine Kuhlman'dır.

Eskişehir Kırka'da bor tuzu aramaları maden arama ruhsatı sahibi yerli madenciler adına 1950'li yılların sonlarına doğru MTA uzmanlarınca başlatılmıştır. Bu aramalar devam ederken 1961 Ağustos ayında Borax Consolidated Ltd. Maden Dairesinden kendi adına bir arama ruhsatı alarak hissesinin büyük bir kısmı kendisine ait Türk Boraks Madencilik A.Ş.'ne devir ederek aramaları başlatır. Şirket ürettiği TİNKAL ürününün fiyatlarını önce 30–35 \$/ton'a bilahere 17 \$/ton'a kadar düşürmüştür. Şirketin

Maden Dairesine ruhsat için müracaatları eksiklikler nedeniyle neticelenmez. Aynı şekilde aldıkları 6 ruhsattan 5'i iptal edilir. Bu boraks yataklarının ruhsatı 1968 yılından itibaren Etibank'a geçmiştir.

Etibank tarafından bu yatakları işlemek için gerekli çalışmalara 1969 yılında başlanarak 1970 yılında tesisler kurulmaya başlanmıştır.

Balıkesir'in Bigadiç İlçesi yakınlarında da 1950 yılından beri bor tuzu (KOLEMANİT ve ÜLEKSİT) üretip ihraç eden Türk Girişimcileri (Bortaş, Ali Şayakcı, Rasih-İhsan, Yakal Madencilik) vardı. 1976 yılında burada faaliyet gösteren Fransız KEMAD Ltd. (Kimya Endüstri Madenleri Ltd. Şti.)'nin saha sınır anlaşmazlığı nedeniyle Bakanlar Kurulu Kararıyla 13.02.1976'da Tülü Açık İşletmesinin bulunduğu sahanın Etibank'a verilmesi ile Etibank bölgede madencilik faaliyetlerine başlamış ve 08.04.1976 tarihinde Emet Müessesesine bağlı "Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi Şantiyesi" kurulmuştur.

Bursa Mustafa Kemalpaşa'da Kestelek civarındaki bor tuzu yatakları (Kolemanit) MTA Enstitüsünün Linyit Araştırmaları esnasında 1954 yılında bulunmuştur. Diğer tüm bor tuzu sahalarının imtiyazı hakkında olduğu gibi 4 Ekim 1978 tarih ve 2172 sayılı Devlet'çe işletilecek Madenler ile ilgili yasa gereği 21.08.1979 tarihinde saha o tarihteki adımız ile Etibank'a devredilmiştir.

Bugün için bu görev 1983 yılında çıkartılan 2840 sayılı Devletçe işletilecek madenler kapsamında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmektedir. 1978 öncesi gerek yabancı gerekse yerli özel sektör, Bor üretim faaliyetlerinde, katma değeri fazla olan rafine ürün üretmek için herhangi bir yatırım yapmadan ürünleri ham cevher olarak satma yoluna giderken, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Etibank) 1980 yılından günümüze kadar, yatırımlarını artırarak rafine bor üretim kapasitesini yükseltmektedir.

Bor ve Özellikleri

Bor periyodik sistemin 3A grubunda yer alan bir elementtir. Bu grubun diğer üyeleri metal olmasına karşın bor metal sayılmaktadır.

Borun kimyasal simgesi (B),atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81g /mol ve elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. Borun sertliği ise 9,3 mohs'tur. Bor bu özelliği ile elmastan sonra en sert malzemedir.

Bor'un erime noktası ise belirsizdir, fakat en iyi tahmini erime noktası 2200°C'dır. Tabii olarak iki tane izotopu vardır, bunlar; ^{10}B (%18,8) ve ^{11}B (%81,2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B 'dır.

Bor, doğada serbest element olarak değil, tuz şeklinde bulunur. Bor tuzlarına bor madenleri, bor madenlerinin kimyasal olarak işlenmesi sonucunda elde edilen ürünlere ise, bor ürünleri denilir.

Bor madenleri yeryüzünde mineral tuzları şeklinde bulunmaktadır. Bor tuzlarından ticari değeri yüksek olanlar Çizelge 1.1.'de gösterilmektedir. Türkiye'de işletilen bor madenleri tinkal, kolemanit, ve uleksittir Bor madenleri içindeki B_2O_3 oranına göre değerlendirilir. İçinde daha fazla B_2O_3 içeren bor madeni az olanına göre daha değerlidir.

Çizelge 1.1.Ticari değeri yüksek olan bor tuzları

Mineral	Formülü	% B_2O_3
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(10\text{H}_2\text{O})$	36.5
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(5\text{H}_2\text{O})$	51.0
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} (5 \text{ H}_2\text{O})$	50,8
Uleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 (8 \text{ H}_2\text{O})$	43,0
Properpit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 (5 \text{ H}_2\text{O})$	49,6
Szaybelit	$\text{MgBO}_2 (\text{OH})$	41,4
Hidroborasit	$\text{CaMgBO}_{11} (6 \text{ H}_2\text{O})$	50,5

Bor ürünleri, boraks (dekahidrat, pentahidrat, susuz boraks), borik asit, sodyum perborat (monohidrat, tetrahidrat)'tan oluşuyor. Bor ürünleri, Uluslararası Sanayi Standart Sınıflandırması'na göre Kimya Sanayii içinde yer alıyor. Her üç bor ürününün üretiminde hammadde olarak tinkal kullanılabiliyor. Ancak Türkiye ve Avrupa'da borik asit üretiminde kolemanit, ve uleksit kullanılıyor. Sodyum perborat ise hem tinkalden hem de borakstan üretilabiliyor.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur

Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini artırır. ¹⁰B ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da istifade edilir. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır

Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik / hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir.

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10–20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz' den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5- 9,6 ppm, tatlı sularda ise 0.01–1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu olan bölgelerde bulunmaktadır.

Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Sayıları 100'e yakındır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları ise çok ender olarak gözlenirler. Pandermitin, sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunuşu buna örnek olarak verilebilir. Ticari ve Türkiye yatakları açısından önemli olan bor mineralleri:

- Boraks (Tinkal)
- Kernit (Razorit)
- Üleksit
- Propertit
- Kolemanit
- Pandermit
- Hidroborasit

Boraks (Tinkal)

Kimyasal Bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(10\text{H}_2\text{O})$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Kristal Biçimi	Kısa prizmatik kristalli, bazen levhamsı
İkizlenme	Yüzeyinde nadiren
Sertlik	2–2,5 mohs

Ağırlık	1.715 gr/cm ³
Dizininim	Mükemmel
Renk ve Şeffaflık	Renksiz; beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi; şeffaf-yarı şeffaf
Çizgi Rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı bazen toprağımsı
%B ₂ O ₃ içeriği	36,5
Ayırıcı Özellikleri	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünübilirliği
Bulunuşu	Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla Tinkalkonit'e dönüşebilir. Kille ara katkılı Tinkalkonit ve Üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Boraks, evaporitik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşur. Karbonatlar, sülfatlar ve halit gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur (DPT 2001).

Kernit (Razorit)

Kimyasal Bileşimi	Na ₂ B ₄ O ₇ (5H ₂ O)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Kristal Biçimi	B ₄ O ₆ (OH) ₂ –2n bileşiminde ki poliiyonlar iki üçgen ve dörtyüzlü gruplardan oluşur. Bu poliiyonlar birleşerek b eksenine paralel zincirler yaparlar. Bir BO ₂ OH üçgeni ve BO ₄ dörtyüzlüleri köşelerde ki oksijeni paylaşarak altı üyeli halka oluştururlar. Üç halka her iki dörtyüzlüdeki köşe oksijen atomlarını paylaşarak bir zincir meydana getirir. Zincirler hidrojen bağları ile birleşerek c doğrultusunda uzanırlar. İki Na atomu beş oksijen atomu ve bir su molekülü ile çevrenirler.

Görünüm	Kristaller (100) boyunca hafif uzun (010) doğrultusunda keskin çizgilidir. Bazen kama yüzlerin tekrarlarından ötürü yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca dilinebilen kitleler telsel yapılar gösterirler. Masif olabilir.
İkizlenme	İkiz düzlemi { 110 }'dir.
Sertlik	3 mohs
Özgül ağırlık	1.95 gr/cm ³
Özellikler	Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnı bahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Tinkalkonit'e dönüşür.
Bulunuşu	Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'e ulaşır (DPT 2001).

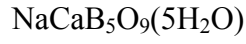
Üleksit

Kimyasal Bileşimi	NaCaB ₅ O ₉ (8H ₂ O)
Kristal Sistemi	Triklinik
Kristal Biçimi	Genellikle iğnemsî kristalli; mercekli ya da nodüler, ışınal, pamuk yumağı şekilli
Sertlik	2,5 mohs
Özgül ağırlık	1.955 gr/cm ³
Renk ve şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi; şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrırıcı özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi.
Ayrışması	Ayrışarak jips ve Kolemanit'e dönüşür
Bulunuşu	Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve

çubuksal görünüm sergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka' da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (DPT 2001).

Propertit

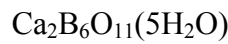
Kimyasal bileşimi



Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet' te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

Kolemanit

Kimyasal bileşimi



Kristal sistemi

Monoklinik

Kristal biçimi

Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneseli.

Kristal yapısı

Kolemanitte a eksenine doğrultusunda uzanan zincirler Ca iyonları ile yatay olarak iyonik bağlanarak tabaka oluştururlar. Tabakalar zincirlerdeki hidroksil gruplar ve su molekülleri nedeni ile H bağları ile tutulurlar. Zincir biçimi $(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2$ bileşimindedir. Burada bir BO_3 üçgeni bir $\text{BO}_3(\text{OH})$ dörtyüzlüsü ve bir $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ dörtyüzlüsü köşe paylaşarak bir halka oluştururlar.

Sertlik	4,5 mohs
Özgöl ağırlık	2.42 gr/cm ³
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf - yarı şeffaf.
Parlaklık	Camsı
Ayrıcı özellikleri	Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Sıcak HCl'de çözünür. Çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Ayrışınca kalsite dönüşür. İnyoit üzerine kolemanit psödomorfları gözlenir. Üleksit ve hidroborasitten oluşabilir. Kolemanit üzerinde hidroborasit ve Veaçit-A ornatmalarına rastlanır.

Bulunuşu	Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Buralardaki kolemanitlerde izlenen görünüm; ışınal dokulu yumrular (nodül), masif taneli saçılmış kristaller yıldızsal, nodüllerin etrafında lifsel tabakalar, kil ara katkılı tabakalar bazen breşler halinde, boşluklarda (jeodik), yassı öz biçimli kristaller halindedir (DPT 2001).
----------	--

Pandermit

Kimyasal bileşimi	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklinik
Kristal biçimi	Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt.

Sertlik	3 – 3,5 mohs
Özgöl ağırlık	2.42 gr/cm ³
Renk ve şeffaflık	Beyaz.
Parlaklık	Toprağımsı.
Ayırıcı özellikler	Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erir, suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür
Bulunuşu	Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye’de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandermit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka’da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir (DPT 2001).

Hidroborasit

Kimyasal bileşimi	$\text{CaMgBO}_{11}(6\text{H}_2\text{O})$
Kristal sistemi	Monoklinik
Kristal yapısı	$\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ polianyonu bir üçgen ve iki dörtyüzlüden oluşur. Bunlar c eksenini boyunca uzanan zincirler yaparlar
Renk	Saf renksiz - beyaz saydam.
Parlaklık	Cam, telsel kitlelerde ipek
Özellikleri	Üfleç alevinde erir ve saydam cam verir. Kapalı tüpte asit karakterli su verir. Asitlerde kolayca erir. Soğuk suda hemen hemen çözünmez. Kaynar suda kısmen çözünür
Bulunuşu	Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler

halinde bulunur. Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınal dokulu yumrular ve bunların rast gele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (DPT 2001).

Bor’un Kullanım Alanları

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

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarına aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür.

- İnşaat-çimento sektöründe
- Cam elyafı ve borcam
- Ahşap Koruma
- Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler
- Nükleer Uygulamalar
- Metalürji
- Otomobil Hava Yastıkları, Antifriz
- Sağlık
- Füze / Uçuş Yakıtları
- Atık Temizleme
- Borlu Katı Yakıtlar/Hücre Yakıtları
- Enerji Üretimi ve Isı Depolama

İnşaat-Çimento Sektöründe

Mukavemet artırıcı ve yalıtım amaçlı (Daha sağlam, hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda

Cam Elyafı ve Borcam

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınaî elyaf v.b. de, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis racketleri v.b.) kullanılmaktadır (Duman 2003).

Ahşap Koruma

Bakteri ve çürümeye karşı koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanılmaktadır

Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum meta borat ve amonyum fluoborat gelmektedir.

Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan bor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor kullanılır.

Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır

Metalürji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır.

Otomobil Hava Yastıkları, Antifriz

Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensor ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır.

Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlar. Sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder.

Füze / Uçuş Yakıtları

Bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak kullanılmaktadır. Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Atık Temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Borlu Katı Yakıtlar/Hücre Yakıtları

Son günlerde sodyum borohidritin'in kullanıldığı, sodyum borohidrattan enerji üreten hücre yakıtıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Sodyum borohidratın kimyasal bağlarında hidrojen mevcut olup, katalist hidrojeni açığa çıkarmakta veya elektrik üretmektedir. Bu üretim de temel prensip ise su ile boraksın reaksiyonudur. Bu reaksiyondan üretilen hidrojen direk içten yanmalı motorlara beslenebilir veya hücre yakıtlarında kullanılabilirler.

Enerji Üretimi ve Isı Depolama

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüler, otomobillerde doğru akım-motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Son yıllarda, borların piller/aküler de kullanılması ile maliyetler düşürülmüş ve çevre dostu piller/aküler üretilmeye başlanmıştır

Türkiye ve Dünya’da Bor Rezervleri

Türkiye bor yatakları Balıkesir, Bursa, Eskişehir, Kütahya illerinde yer alır. Bu yataklardan Eskişehir-Kırka bor yatağı bugüne kadar bilinen dünyanın en büyük yatağıdır. Türkiye bor yatakları Çizelge 1.2.’de gösterilmektedir (Ademdir 2001).

Çizelge 1.2. Türkiye bor yatakları

YATAK	REZERV
KIRKA	520
EMET	545
BİGADİÇ	935
KESTELEK	7
TOPLAM	2007

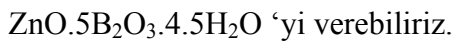
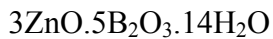
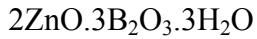
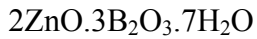
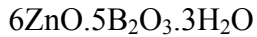
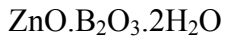
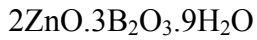
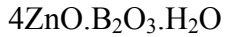
Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya’da yer almaktadır. Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72’lik pay ile ilk sıradadır. Dünyadaki bor rezervleri Çizelge 1.3.’de gösterilmektedir (Acarkan 2001).

Çizelge 1.3. Dünyadaki bor rezervleri

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	MUHEMEL MÜMKÜN REZERV	TOPLAM REZERV	TOPLAM REZERVDEKİ PAY (%)
TÜRKİYE	227.000	624.000	851.000	72,20
ABD	40.000	40.000	80.000	6,80
RUSYA	40.000	60.000	100.000	8,50
ÇİN	27.000	9.000	36.000	3,10
ARJANTİN	2.000	7.000	9.000	0,80
BOLİVYA	4.000	15.000	19.000	1,60
ŞİLİ	8.000	33.000	41.000	3,50
PERU	4.000	18.000	22.000	1,90
KAZAKİSTAN	14.000	1.000	15.000	1,30
SİRBİSTAN	3.000	0	3.000	0,30
TOPLAM (BİN TON)	369.0000	807.000	1.176.000	100.00

Çinko Borat

Plastik malzemeler günlük yaşamımızda yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastik malzemelerin günden güne artan miktarlarda kullanımı alev geciktirici maddelerin önemini artırmaktadır. Sulu çinko boratlar kaplama ve polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanım için geliştirilmiştir. En çok kullanılan çinko boratın kimyasal formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Bunun yanında farklı formülasyonlarda çinko boratlar mevcuttur. Örnek olarak;



Çinko tuzlarının dünya genelinde tüketimi her yıl 1000 ton'dur. Bu tüketimde vinil plastiklerde kullanılan çinko boratlar önemli paya sahiptir (Kirk-Othmer 1994).

Çinko boratların yanı sıra alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, antimon, fosfor ve brom bileşikleri alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının yanma esnasında zehirli gaz açığa çıkarmalarından dolayı kullanımları yasaklanmıştır. Halojenli bileşiklerin yasaklanması kombine bileşiklerin kullanımını artırmıştır. Bu amaçla alüminyum trihidrat ile çinko boratların kullanımı artış göstermiştir.

Çinko borat; beyaz amorf bir tozdan veya üç eksenli kristallerden oluşur. Özgül ağırlığı 3,64 (amorf), 4,22 (kristal) ve ergime noktası 980°C’dir. Amorf çinko borat su ve hidroklorik asit içerisinde kısmen çözünür (Kirk-Othmer 1970). Kristal çinko borat ise hidroklorik asit içerisinde çözünmez. Çinko borat, hidrasyon suyunu 290–300°C’ye kadar muhafaza ederek polimer proseslerine olanak sağlar. Çinko borat birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahip olduğu için düşük pigment yüküne izin verir.

Çizelge 1.4. Çinko borat’ın teorik kompozisyonu ve fiziksel özellikleri

% B ₂ O ₃	48,05
% ZnO	37,45
% Kristal su	14,50
Kırılma indisi	1,58
Ortalama tane boyutu (µm)çözünürlüğü	7-12
Özgül ağırlığı	2,77

Yaklaşık olarak 70°C’nin altındaki sıcaklıklarda çözünür çinko tuzlarının sulu çözeltilerine boraks eklendiği zaman 2ZnO.3B₂O₃.7H₂O formundaki çinko borat oluşur. Zn[B₃O₃(OH)₅]H₂O formu kristal biçiminde olduğu için x-ışını yapı kararlılığı göstermektedir. 2ZnO.3B₂O₃.7H₂O ve ZnO.B₂O₃.2H₂O 130°C’den 250°C’ye ısıtıldığı zaman hidrasyon suyunu kaybederler (Kirk-Othmer 1994).

Çinko Borat Kullanım Alanları

Kimyasal bileşimi $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat bor ihtiva eden alev geciktirici bir maddedir. Genellikle kullanılan formül yapısı $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 'dur.

Çinko borat; PVC, poliolefin, elastomer, poliamit ve plastik reçinelerde alev geciktirici olarak kullanılır. Halojen içerikli bileşimlerde; çinko borat antimon oksit ile birlikte kullanılırken, halojen içermeyen bileşimlerde; alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit ve fosforlu bileşikler ile birlikte kullanılır. Bazı özel durumlarda ise çinko borat yalnız başına kullanılır.

Çinko borat sayesinde;

- Çinko halojenür (halojen madde ihtiva eden bir bileşim) halojen kaynaklı ayrıştırıcıları hızlandırır ve kül oluşumunu çabuklaştırır.
- Bir kısmı serbest bırakılmış B_2O_3 erimiş camı kömürleşmeye karşı korurken, bir yandansa alüminyum trihidrat veya magnezyum hidroksit içeren sistemlerde seramik oluşumunu sağlar.
- Endotermik (ısııalan) sistemlerde, suyun serbest bırakılması sırasında köpüklü kömür oluşumunu sağlar.

Bütün bunlara ilaveten çinko borat polimer özellik gösteren malzemelere çeşitli yaralar sağlar. Şu şekilde sıralayabiliriz.

Polimer

Yararları

PVC

Duman bastırıcı
Alev geciktirici
Antimon oksit ile birlikte
Kül oluşumunu artırıcı

Plastik reçineler

Duman bastırıcı
Kül oluşumunu artırıcı

	Kısmen veya tamamen antimon oksitin yerine LOI (oksijen limiti endeksi) değerini artırıcı
Elastomerler	Duman bastırıcı Kül oluşumunu artırıcı Isı önleyici Kıvılcımlanma ve parlamaya karşı
Poliolefin	Duman bastırıcı Kül oluşumunu artırıcı Isı önleyici Uzanim özelliği sağlayıcı Kıvılcımlanma ve parlamaya karşı
Poliamit	Halojen içeren ve içermeyen bileşiklerde Isı önleyici Halojen etkisi gösterici

Çinko Borat'ın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları

- Duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırır.
- Çok çeşitli sayıda plastikte etkili alev geciktirici olarak kullanılır
- Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev geciktirici yapar.
- Antimon ile birlikte alev geciktirici özelliği artar.
- ATH ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir.
- Zor okside olur

- Antimon ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur
- İyi elektriksel yalıtım sağlar
- Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır.
- Antimon oksidin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir.
- Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur.
- Nem absorplamaz ve suda çözünmez.

Çinko Borat Üretimi

Çinko borat ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) genel olarak çinko oksit ve borik asit reaksiyonu ile üretilmektedir. Borik asit 95^0C – 98^0C sıcaklıkta su içerisinde çözülür ve belli bir oranda katı toz halindeki çinko oksit ile aşı kristali olarak kullanılan çinko borat çözeltiye ilave edilir (Eltepe 2004).

Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırımına tabi tutulmaktadır. Katı çinko borat kekinin tuttuğu çözeltideki borik asit, kekin kademeli olarak sıcak ve soğuk yıkanması suretiyle kazanılmakta ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir. Yıkanmış nemli çinko borat keki ise bir kurutucuda kurutulduktan sonra paketleme ünitesine gönderilmektedir.

Çinko Borat Pazarı

Çinko borat ile alüminyum trihidrat'ın kombine olarak kullanımı giderek artmakta ve böylece çinko borat tüketimi artış göstermektedir. Bu iki bileşiğin kombine kullanımı neticesinde kül oluşturuucu, alev geciktirici ve duman bastırıcı özellik artmaktadır.

Çinko borat'ın fiyatı bor ihtiva eden diğer alev geciktiricilerden daha ucuzdur. Bu sebepten dolayı çinko borat'ın tüketimi artmaya devam edecektir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Giudice ve Benitez, (2001), $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko boratların boya bileşimlerinde alev geciktirici etkilerini araştırdı. Bunun için 8 farklı boya bileşimi hazırlandı. LOI ve FSI testleri uygulandı. LOI test sonuçları gösterdi ki; her iki formülasyondaki çinko boratlarda boya bileşimlerinde alev geciktirici özelliğe sahiptir. Ancak; $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat antimon trioksit ile kullanıldığında daha etkili olmaktadır.

Bourbigot, (1998), EVA’da çinko borat’ın alev geciktirici etkisini araştırdı. Bu çalışmada çinko boratlar EVA-ATH ve EVA-MgOH alev geciktirici bileşiklerinde bir aracı etken ve duman bastırıcı olarak kullanılmışlardır. Ayrıca; farklı zamanlarda yapılan koni kalorimetre deneylerinde kolon numunenin NMR spektroskopisi sonuçları EVA-ATH ve EVA-ATH/ZB bileşimlerinin alev geciktirici etki yaptığını göstermiştir. Ning ve Gue, (2000), çinko borat ve alüminyum trihidrat bileşiklerini ve bu iki bileşiğin kombine kullanımı ile PVC üzerindeki duman bastırıcı ve alev geciktirici etkilerini araştırdı. Bu araştırma için LOI, duman yoğunluğu, TGA, GC-MS ve SEM analizleri yapıldı. Çalışmalar sonucunda; az miktarda ZB, ATH ve karışımlarının PVC’deki LOI seviyesini fazlasıyla artırdığını ve duman yoğunluğunun da azalması sonucunda tehlikeli gazların serbest kalmasına neden olduğu görüldü.

TGA ve GC-MS sonuçlarında da; az miktarda ZB, ATH ve karışımlarının PVC’deki kül oluşumunu artırdığını ve yanma sırasında benzen ve toluen gibi tehlikeli gaz çıkışının azaldığı görüldü.

Chaplin, (1994), alev geciktirici bileşimlerle ilgilendi. Çinko borat ve ZS(iki değerlikli metalik tuzlar)’nın halojen içerikli bileşimler içerisinde yüksek bir alev geciktirici olduklarını gördü.

Linsky, (1999), ATH ve çinko borat’ın birkaç alev geciktirici bileşim üzerindeki yalıtım etkisini araştırdı. Bu bileşimlerin oksijen oranları, duman yoğunlukları, uzama kuvvetleri, kırılgenlik noktaları ve gerilme güçleri test edildi.(ATH ve çinko borat varlığında)

Test sonucunda; 49 bileşimde oksijen oranının yüksek olduğu ve %1,8'inde de duman yoğunluğunun düşük olduğu görüldü.

Uzama kuvvetleri %225, kırılmalık noktaları 0°C ve gerilme güçleri 2515 Lbs/inc²

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde borik asit, çinko oksit, aşı kristali ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Kullanılan maddelerin özellikleri aşağıda gösterilmiştir.

Borik Asit:

Formül yapısı	: H_3BO_3
Bileşimi	: % 56,30 B_2O_3 - % 43,70 H_2O
Molekül ağırlığı	: 61,84 g/mol
Özgül ağırlığı	: 1,435 g/cm ³
Ergime noktası	: 170,9 °C

Borik asit; kokusuz, beyaz kristal taneli ve toz halde temin edilmiştir.

Çinko Oksit:

Formül yapısı	: ZnO
Bileşimi	: % 80,30 Zn - % 19,6
Molekül ağırlığı	: 81,37 g/mol
Özgül ağırlığı	: 5,59 g/cm ³
Çözünürlük (Su)	: -

Ası Kristali:

Formül yapısı	: $2 ZnO.3B_2O_3.3,5 4H_2O$
Bileşimi	: % 48,05 B_2O_3 - %37,45 ZnO - %14,50 H_2O
Molekül ağırlığı	: 433,8 g/mol
Özgül ağırlığı	: 2,77 g/cm ³

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deney düzeneği oluşturulurken;

1. 1 litrelik cam reaktör
 2. 0-1000 devir/dakika arasında ayarlanabilir karıştırıcı
 3. Termostat
 4. Süzme hunisi
 5. Sıcaklığı 30–350°C arasında ayarlanabilen etüv
- Kullanılmıştır.

3.3. Deneylerin planlanması

Çinko borat üretimini etkileyecek parametreler ve seviyeleri, literatür verilerinden elde edilen bilgiler yardımıyla, şöyle sıralayabiliriz.

- sıcaklık (X_1),
- karıştırma hızı (X_2),
- H_3BO_3/ZnO oranı (X_3),
- % Aş1 (H_3BO_3/ZnO) (X_4) ve
- Süre (X_5)

Çinko borat üretiminin optimizasyonu için deneyler $1/2 \cdot 2^5$ orthogonal fraksiyonel faktöriyel tasarım ve merkezi bileşkeli tasarım kullanılarak gerçekleştirildi (Şayan 1998, 2002). Bu tasarım ile ana etkilerin yanında, tüm iç etkileşimleri de hesaplamak mümkündür. Bununla birlikte, iç etkileşimlerin sadece bir kısmının etkin olabileceği ihtimalini de dikkate alarak, daha az sayıda denemenin yeterli olacağı göz önüne alınarak, fraksiyonel faktöriyel tasarıma karar verildi. Deneylerde kullanılan, parametrelerin düşük orta ve yüksek düzeyleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çinko borat üretimini etkileyecek parametreler ve seviyeleri

	-β	-1	0	+1	+β
Sıcaklık	68,356	75	85	95	101,644
K Hızı	333,628	420	550	680	766,372
H ₃ BO ₃ /ZnO	3,09969	4,477	6,55	8,623	10,0003012
% Aşı/ H ₃ BO ₃ +ZnO	1,424 x10 ⁻⁵	0,1996	0,5	0,8004	0,99998576
Süre (dak)	60,002136	89,94	135	180,06	209,997864

Merkezsiz bileşkeli deney tasarımında, “yıldız noktaların” tespiti için β değerinin bilinmesi gereklidir. Deney tasarımının ortogonal olabilmesi için β değerinin alacağı değer, faktöriyel deney tasarımındaki deney sayısına, merkez deney sayısına bağlı olarak hesaplanır. Böylece parametreler kolay hesaplanır ve ilişkisiz olurlar. β değerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Myers 1971).

$$\beta = (QF/4)^{1/4} \quad (1)$$

burada;

n : Değişken sayısı

F : Birinci mertebe faktöriyel deney sayısı

m₀ : Merkez deney sayısı

olmak üzere;

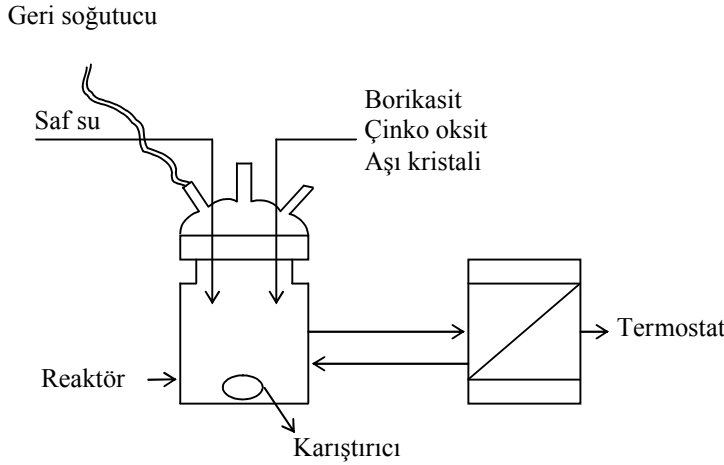
$$N = F + 2n + m_0 \text{ (toplam deney sayısı)} \quad (2)$$

$$Q = [N^{1/2} - F^{1/2}]^2 \quad (3)$$

eşitlikleri geçerlidir.

3.4. Deneysel çalışma

3.4.1. Deney Düzenegi



Şekil 3. 1. Laboratuvar Ölçekli Çinko Borat (Tek Hidratlı) Üretimi Akım Şeması

3.4.2. Deneylerin yapılışı

Bu çalışmada laboratuvar ortamında $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip çinko borat üretimi amaçlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı ayarlandıktan sonra 200 ml saf su içerisine borik asit eklenmiştir. Berrak, saydam bir çözelti elde edildikten sonra, bilinen miktarda çinko oksit ve aşı kristali eklenmiştir. Elde edilen karışım, reaksiyon süresi boyunca sabit sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon süresi sonucunda oluşan karışım filtre edilerek katı çinko borat ve borik asit içeren çözelti ayrılır. Ayrılan katı çinko borat sıcak saf su ile yıkanarak, içerisinde kalması muhtemel borik asit kristalleri uzaklaştırılır. Yıkanmış nemli çinko borat ise önceden ısıtılmış etüvde kurutulmaya bırakılır.

3.4.3. Analiz yöntemleri

Her deneyin sonunda B_2O_3 analizi yapılmıştır. Bu amaçla deney süresi bittikten sonra karıştırma durdurulmuş ve çözeltinin çökmesi beklenilmiştir. Berrak kısımdan 3'er tane

2ml ve 1'er tane 10 ml'lik numune alınarak saf su ile 50 ml'ye tamamlanmıştır.

Numunelerden alınan 5ml ve 2ml'lik örnekler seyreltik NaOH kullanılarak pH'ı 7,6'ya ayarlanmış ve daha sonra mannitol ilave edildikten sonra pH düşürülmüştür. pH düşürüldükten sonra 0,96 M NaOH çözeltisi ile pH tekrar 7,6'ya sabitlenmiştir.

Katı çinko borat'ın ise kızdırma kayıpları hesaplanmıştır. Kızdırma kayıpları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Deney Tasarımı ve Sonuçlar

Çinko borat üretiminin optimizasyonu için, sıcaklık (X_1), karıştırma hızı (X_2), H_3BO_3/ZnO oranı (X_3), %Aşı (H_3BO_3/ZnO) (X_4) ve Süre (X_5) parametreleri dikkate alınarak $1/2 \cdot 2^5$ orthogonal fraksiyonel faktöriyel tasarımıyla deneyler tasarlandı. Deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar Çizelge 4.1.'de sunulmuştur. Deney sonuçlarının sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amacıyla deney sıraları, kur'a ile belirlendi. Merkez denemeleri ise, denemelerin başında, ortasında ve sonunda yapıldı.

Çizelge 4.1. Çinko borat üretiminin optimizasyonu için deney tasarımı matrisi ve sonuçlar

Den. Sıra no	Sıcaklık	Karıştırma Hızı	H_3BO_3/ZnO	Aşı (H_3BO_3+ZnO)	Süre	% X_{ZnO}
15	75	680	30	0,55	89,94	44,69114
13	75	430	30	0,55	180,06	60,98299
14	95	430	30	0,55	89,94	50,61545
2	95	430	30	0,15496	89,94	37,05891
16	95	680	30	0,55	180,06	98,00992
6	95	430	30	0,15496	180,06	99,491
9	75	430	30	0,55	89,94	16,28889
18	85	550	30	0,3602	135	67,80489
11	75	680	30	0,55	180,06	52,4441
4	95	680	30	0,15496	180,06	73,98338
17	85	550	30	0,3602	135	70,05849
12	95	680	30	0,55	89,94	58,59818
5	75	430	30	0,15496	89,94	47,6533
8	95	680	30	0,15496	89,94	74,31269
7	75	680	30	0,15496	180,06	87,64238
3	75	680	30	0,15496	89,94	22,44297
10	95	430	30	0,55	180,06	83,2145

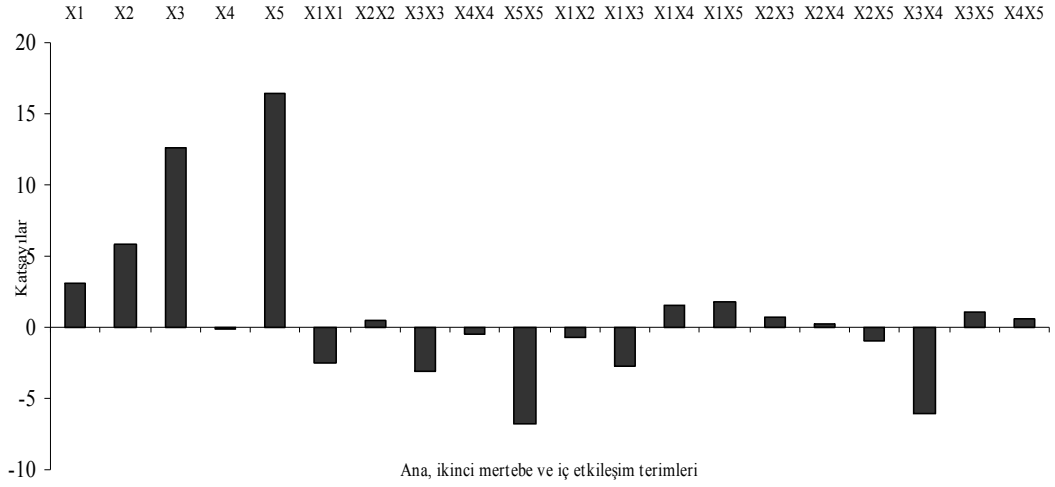
Çizelge 4.1. (devamı)

Den. Sıra no	Sıcaklık	Karıştır ma Hızı	H ₃ BO ₃ /ZnO	Aşı (H ₃ BO ₃ +ZnO)	Süre	%X _{ZnO}
19	85	550	30	0,3602	135	67,80489
1	75	430	30	0,15496	180,06	35,52039
20	70	550	30	0,3602	135	45,2689
23	100	550	30	0,3602	135	90,34088
22	85	350	30	0,3602	135	63,29769
24	85	750	30	0,3602	135	89,21408
26	85	550	30	0,3602	135	39,49389
29	85	550	30	0,3602	135	93,03429
27	85	550	30	0	135	70,05849
28	85	550	30	0,679	135	76,81929
25	85	550	30	0,3602	60	21,60611
21	85	550	30	0,3602	210	90,34088

Deneyler sonunda elde edilen veriler, Matlab yardımıyla değerlendirilerek, %99 güven düzeyinde, ana ve iç etkileşim terimlerini de ihtiva eden aşağıdaki model elde edilmiştir. Bu durumda korelasyon katsayısı 0.9744 olarak elde edilmiştir.

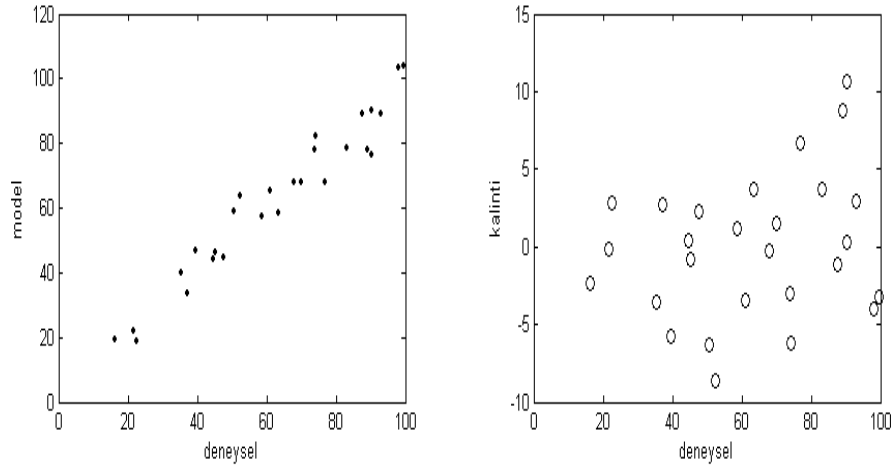
$$Y = 72.34190416 + 3.1201 X_1 + 5.7771 X_2 + 12.6714 X_3 - 0.0936 X_4 + 16.4356 X_5 - 2.5569 X_1^2 + 0.4936 X_2^2 - 3.1131 X_3^2 - 0.5232 X_4^2 - 6.8276 X_5^2 - 0.7654 X_1 X_2 - 2.7939 X_1 X_3 + 1.5277 X_1 X_4 + 1.7878 X_1 X_5 + 0.6573 X_2 X_3 + 0.2482 X_2 X_4 - 0.9735 X_2 X_5 - 6.0230 X_3 X_4 + 1.1290 X_3 X_5 + 0.5796 X_4 X_5$$

Şekil 4.1.'de çinko borat üretimini etkileyecek parametrelerin her birinin etki boyutu grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.1.'den renk giderimi verimi üzerine; sıcaklık (X₁), karıştırma hızı (X₂), H₃BO₃/ZnO oranı (X₃) ve Süre (X₅) parametrelerinin pozitif, %Aşı (H₃BO₃/ZnO) (X₄) parametresini ise negatif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Tüm parametrelerin ikinci dereceden etkileri ve iç etkilerinde değişen oranlarda verim üzerine etkileri olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Çinko borat üretimini etkileyecek parametrelerin etki boyutu

Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi, kurulan model eşitliğinin istatistiksel analizi yapılarak, korelasyon katsayısının oldukça yüksek olması, deneysel verilerle modellerin uyduğuna, modellerin deneysel verileri çok iyi tahmin ettiğini, modellerin yeterli olduğunu ve sistematik hata içermediğini göstermektedir.



Şekil 4.2. İstatistiksel test grafikleri

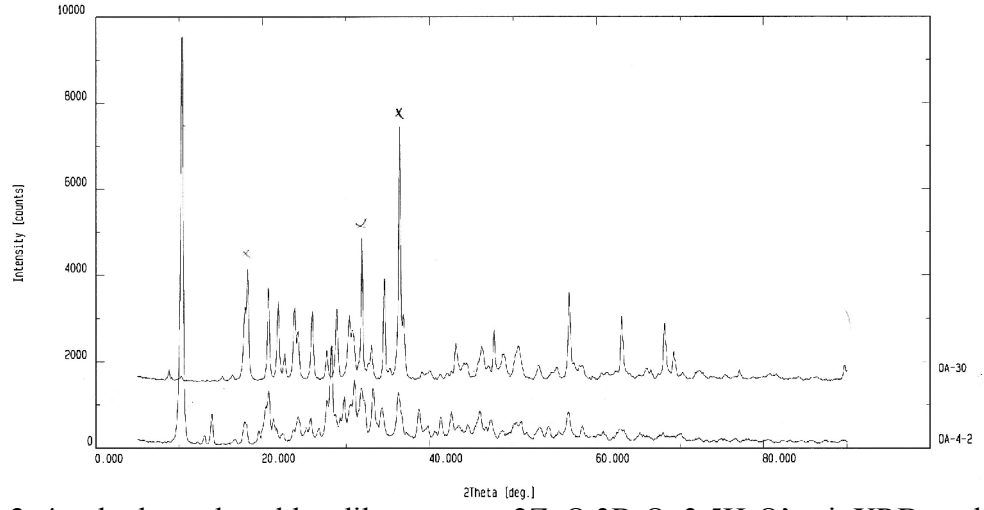
Yapılan deneyler sonucunda, çinko oksit ve borik asit kullanılarak laboratuvar çapta $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Farklı koşullarda 29 adet deney yapılmıştır. Bütün deneylerden elde edilen katı ürünlerin farklı sıcaklıklarda kızdırma kayıpları tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde 20 nolu ve 26 nolu deneylerden elde edilen katıların $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formunda olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca katıların XRD ve TGA analizleri de bu bulguyu doğrular niteliktedir. XRD ve TGA analizleri Şekil 4.7., 4.10. ve 4.14.'de verilmiştir. Bu bulgulara dayanarak 70°C sıcaklıkta ve $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ stokiometrik oranlarda istenen ürünün elde edilemeyeceği söylenebilir. 4, 6, 7, 16, 20, 21, 23, 26 ve 29 nolu deneylerden elde edilen katıların XRD analizleri yaptırılmış ve bu analizler Şekil 4.3.-4.11.'de verilmiştir. Ayrıca deneylerde aşırı kristali olarak kullanılan " $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ " çinko boratın XRD analizi yapılmış ve Şekil 4.3.-4.11.'de verilmiştir. 4, 6, 7, 16, 20, 21, 23, 26 ve 29 nolu deneylerden elde edilen katıların ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ tın XRD analizleri aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.3.-4.11. incelendiğinde deneylerden elde edilen katıların ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'ın XRD desenlerinin kısmen uyduğu söylenebilir. Deneylerden elde edilen katılar çinko oksit içerdiğinden XRD desenleri tam olarak uyuşmamaktadır. 6, 7, 20, 21, 23 ve saf $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'ın TGA analizleri Şekil 5.12.-5.17.'de verilmiştir. Ayrıca XRD ve TGA analizleri ile 4, 6, 7, 16, 20, 21, 23, 26 ve 29 nolu deneylerden elde edilen ürünlerin yapısı tahmin edilmiştir. Tahmin edilen yapılar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin kızdırma kayıpları

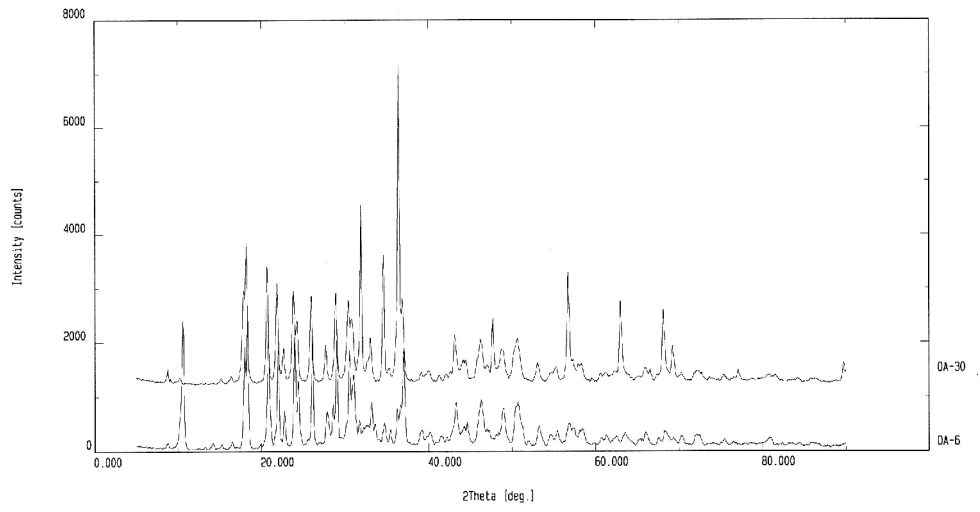
Den. Sıra no	200°C Kız. Kaybı %	300°C Kız. Kaybı %	400°C Kız. Kaybı %	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$	Sıcaklık	X-RD ve TGA ile Tahmin edilen yapı
1	0,599381	11,78759	13,97284	30	75	
2	0,725917	10,39526	12,64494	30	95	
3	1,76951	3,244804	3,784417	30	75	
4	0,619779	12,22885	15,64417	30	95	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
5	0,79294	1,366508	2,58006	30	75	
6	0,16835	3,292861	10,636157	30	95	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 4.2. (devamı)

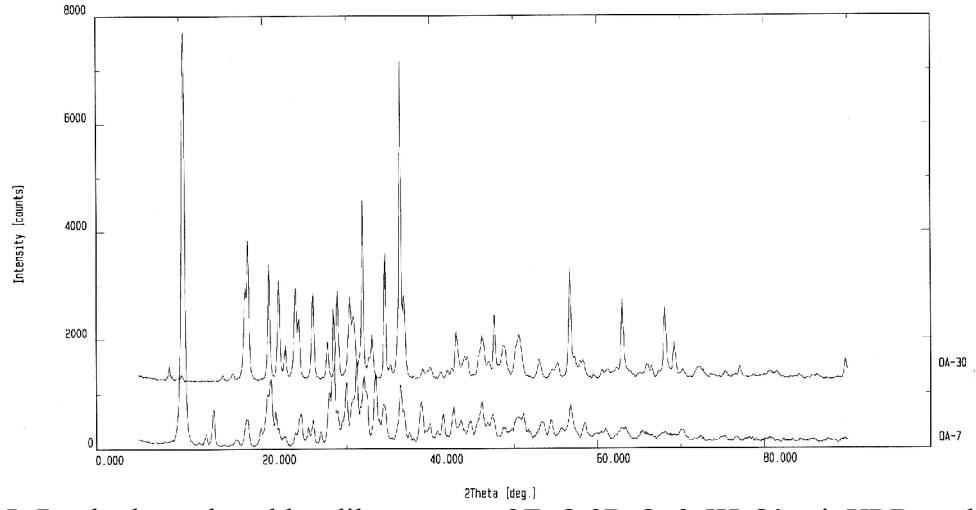
Den. Sıra no	200°C Kız. Kaybı %	300°C Kız. Kaybı %	400°C Kız. Kaybı %	H ₃ BO ₃ /ZnO	Sıcaklık	X-RD ve TGA ile Tahmin edilen yapı
7	0,533858	10,28249	15,99374	30	75	ZnO.B ₂ O ₃ .1,5H ₂ O 2ZnO. 3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O
8	0,565571	7,714184	11,25574	30	95	
9	1,010472	1,670379	3,381282	30	75	
10	0,495786	7,349278	12,59695	30	95	
11	0,321598	8,643233	14,41008	30	75	
12	0,10093	4,81952	10,79533	30	95	
13	0,282714	1,883354	7,388352	30	75	
14	0,778614	6,905572	13,48565	30	95	
15	1,021635	2,155434	4,513356	30	75	
16	0,87399	1,39989	9,957911	30	95	2ZnO. 3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O
17	0,305227	3,635668	12,52969	30	85	
18	0,124146	1,336234	8,681975	30	85	
19	0,699746	7,591288	12,5903	30	85	
20	7,929104	11,39818	14,85149	30	70	**ZnO. B ₂ O ₃ .2H ₂ O
21	0,291505	1,04413	6,091084	30	85	2ZnO. 3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O
22	0,911162	8,333333	13,87337	30	85	
23	0,125	3,75	6,85	30	100	2ZnO. 3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O
24	1,066925	6,601307	14,14735	30	85	
25	0,352692	3,209061	4,396405	30	85	
26	2,103482	10,89158	13,39648	30	85	**ZnO. B ₂ O ₃ .2H ₂ O 2ZnO. 3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O
27	3,138794	9,367089	11,92017	30	85	
28	1,887255	6,045466	8,337676	30	85	
29	3,727234	7,08315	12,31818	30	85	2ZnO. 3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O



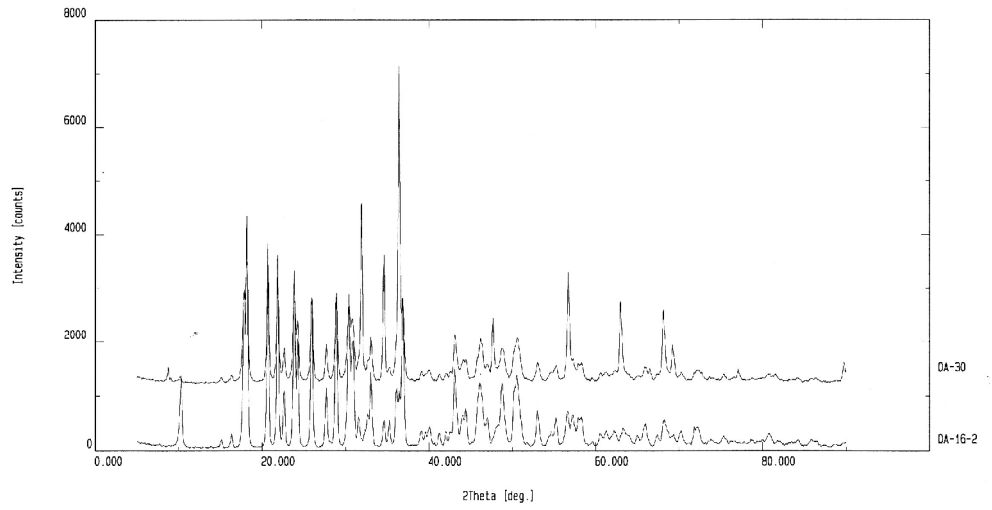
Şekil 4.3. 4 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



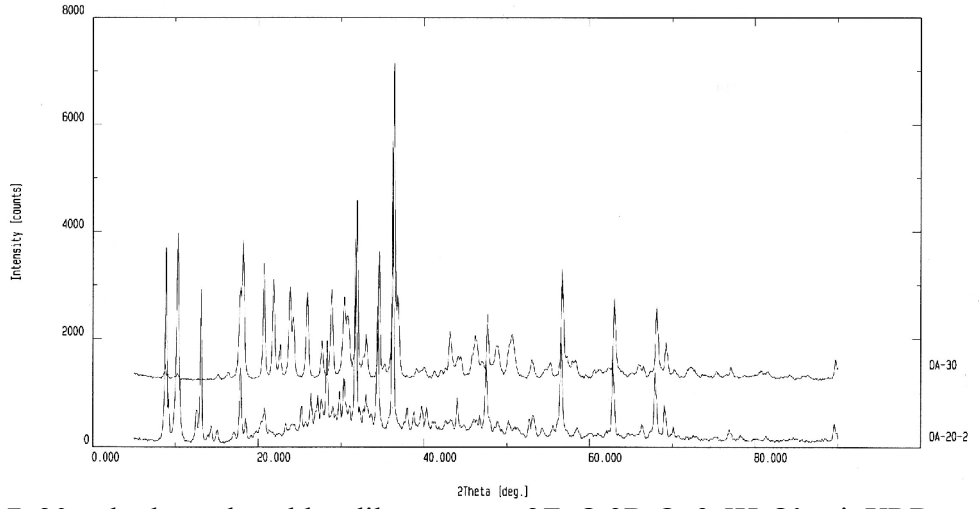
Şekil 4.4. 6 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



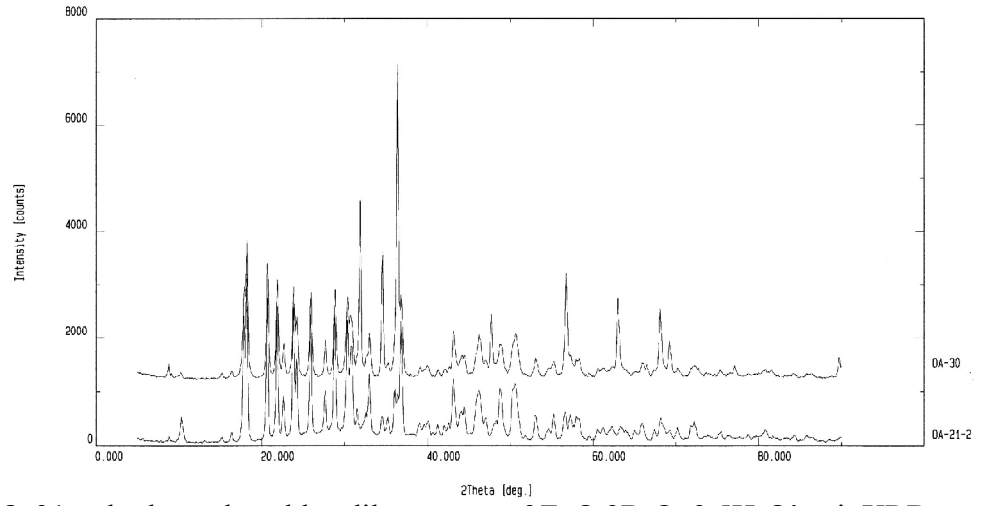
Şekil 4.5. 7 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



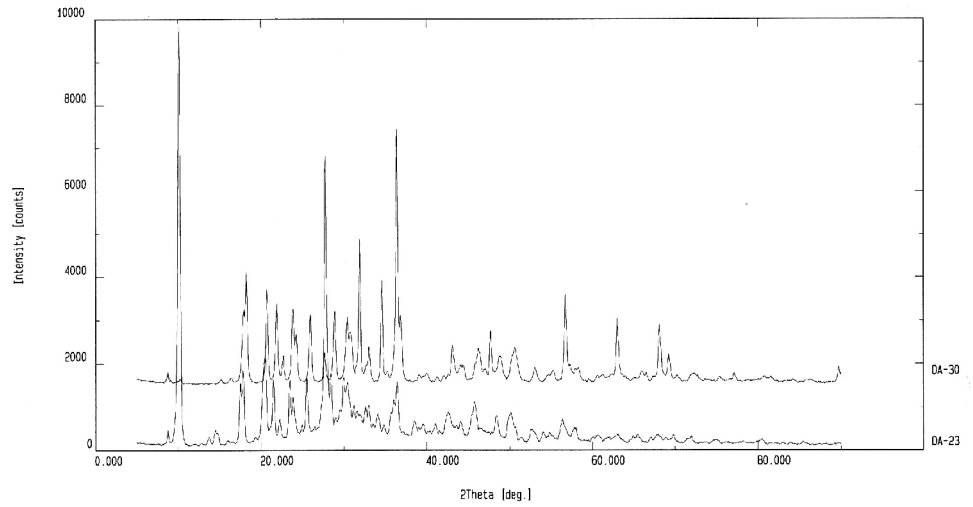
Şekil 4.6. 16 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



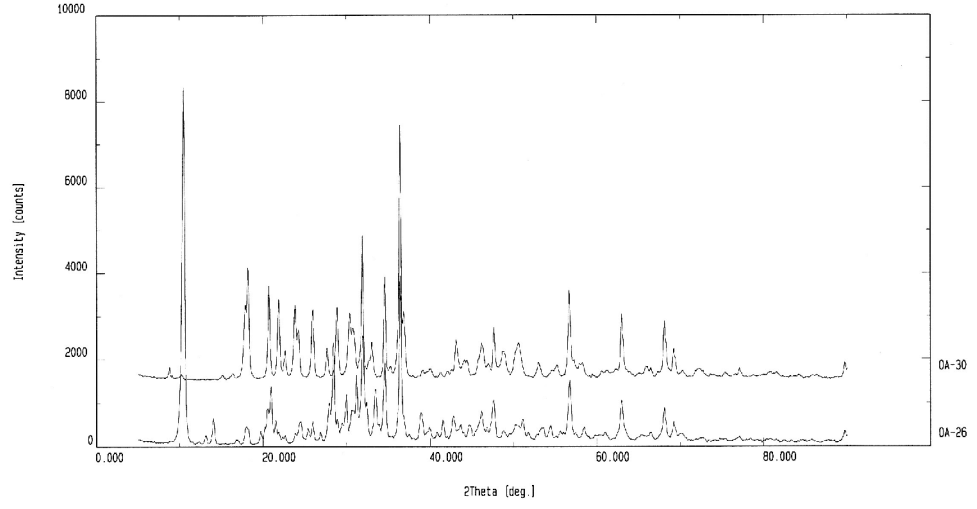
Şekil 4.7. 20 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



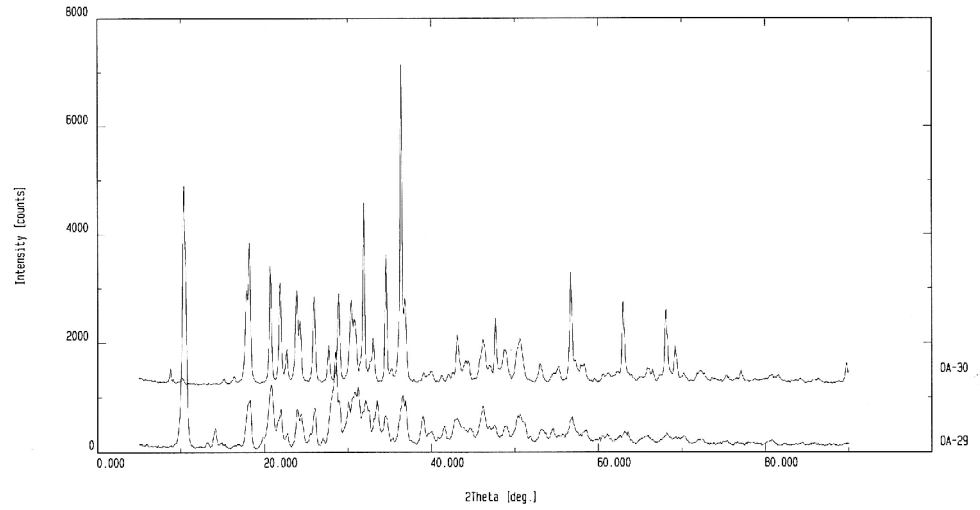
Şekil 4.8. 21 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



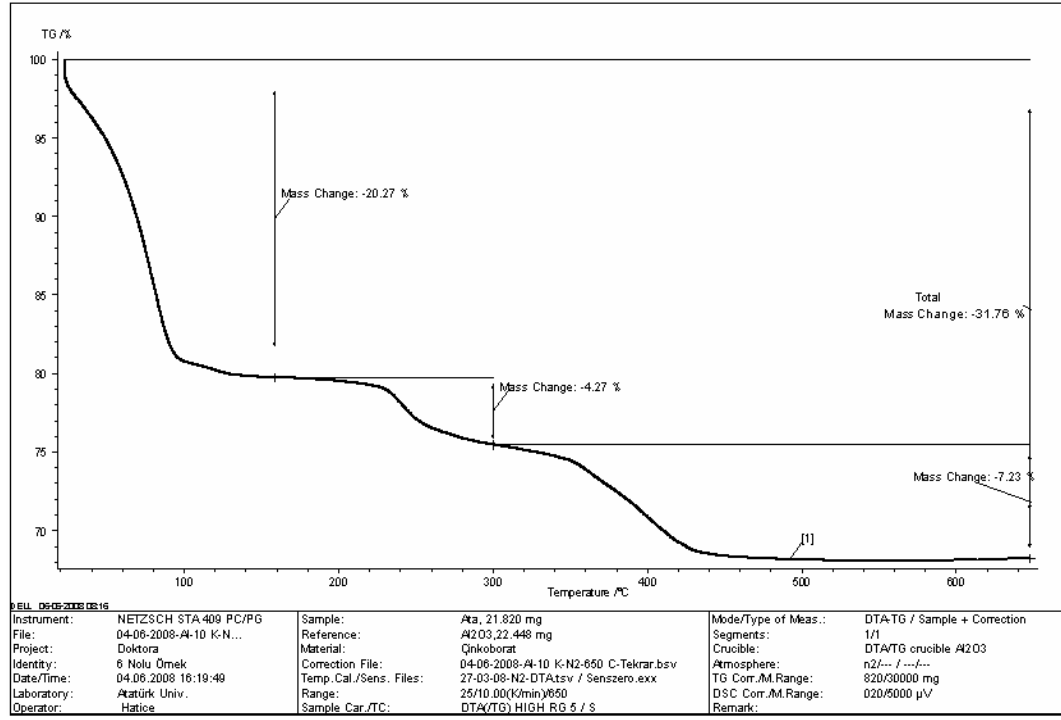
Şekil 4.9. 23 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



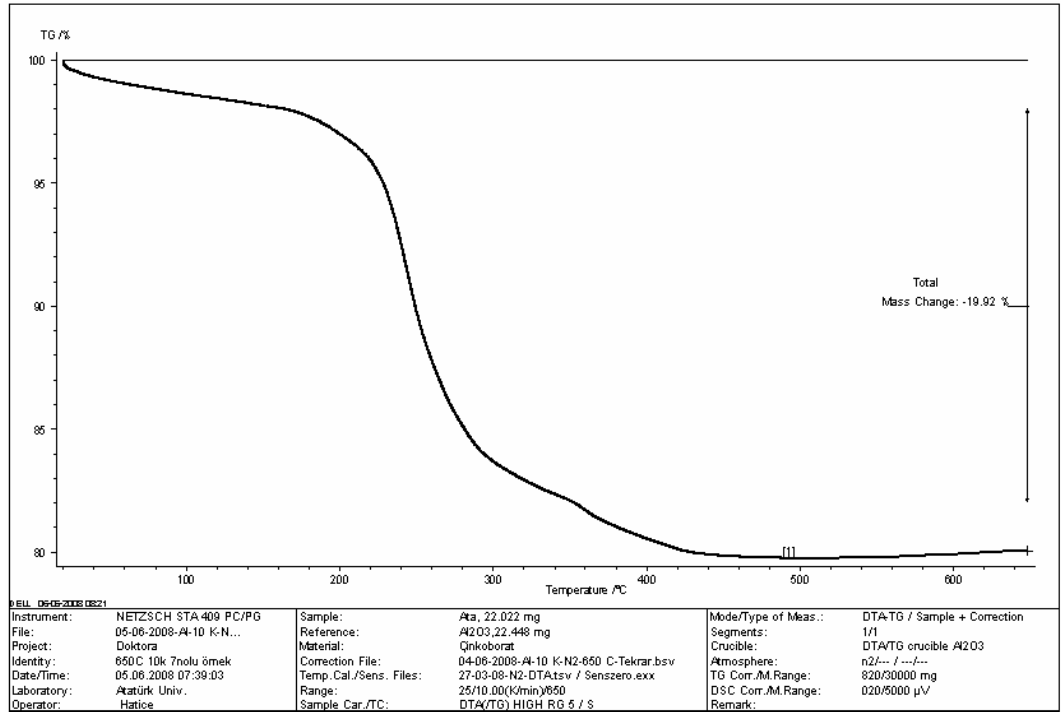
Şekil 4.10. 26 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



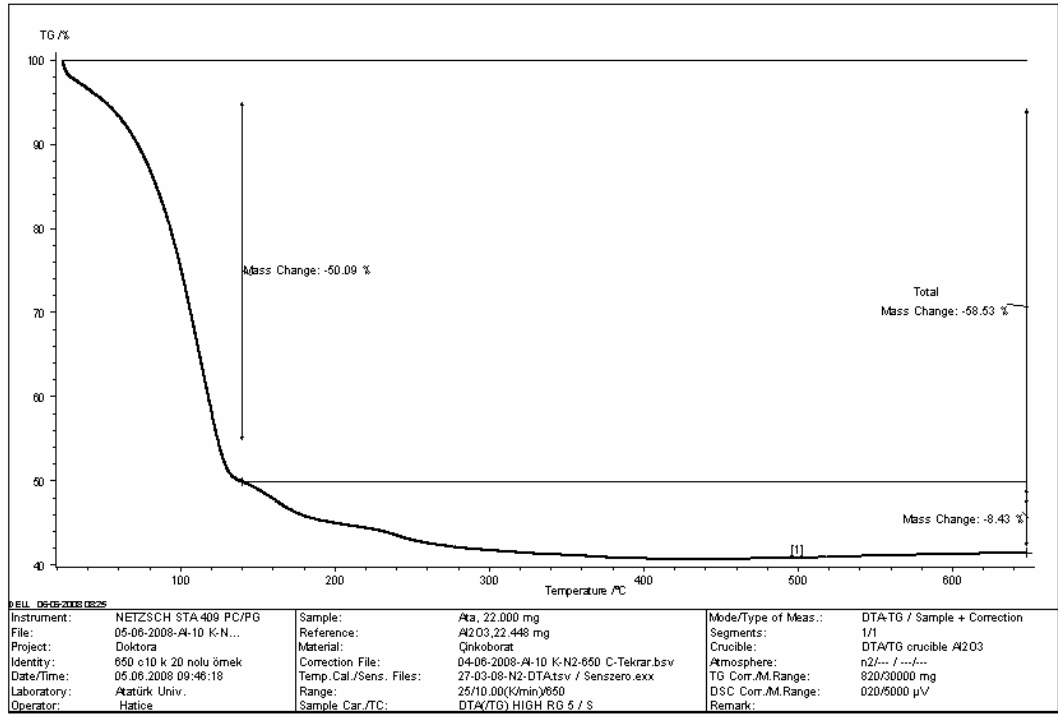
Şekil 4.11. 29 nolu deneyden elde edilen ürün ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait XRD analizi



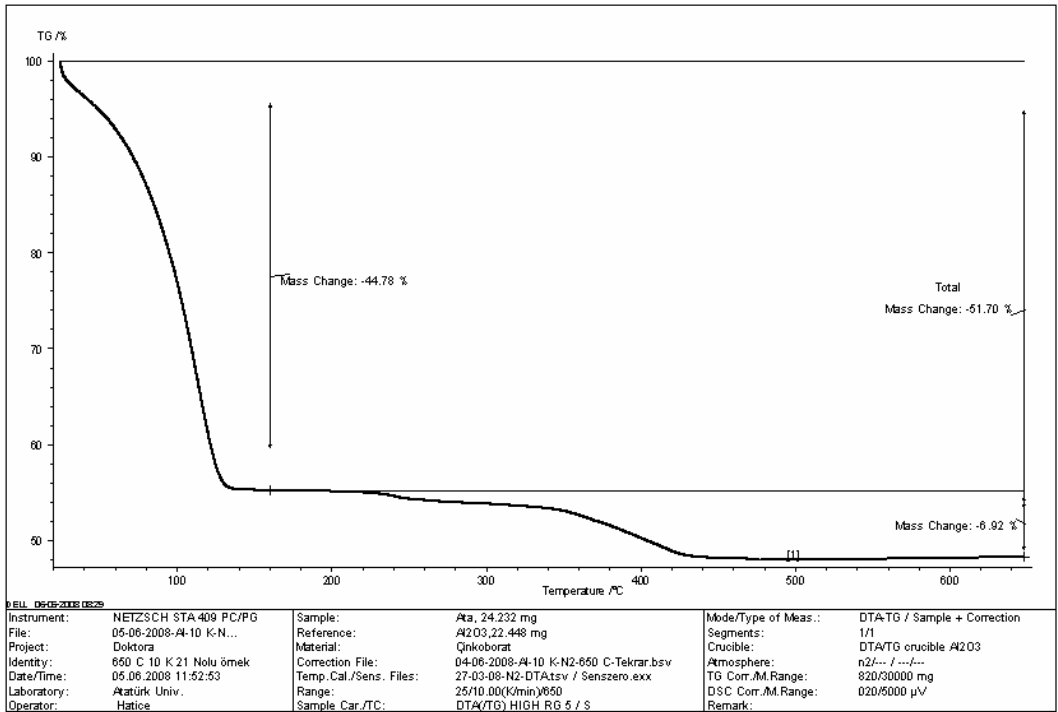
Şekil 4.12. 6 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA



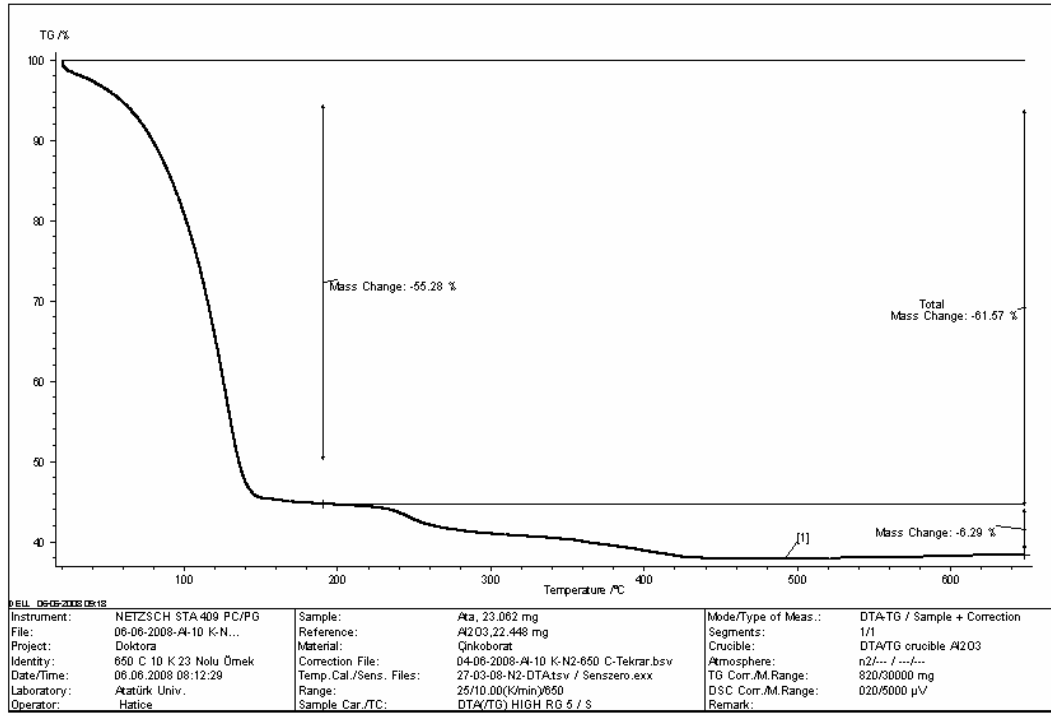
Şekil 4.13. 7 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA



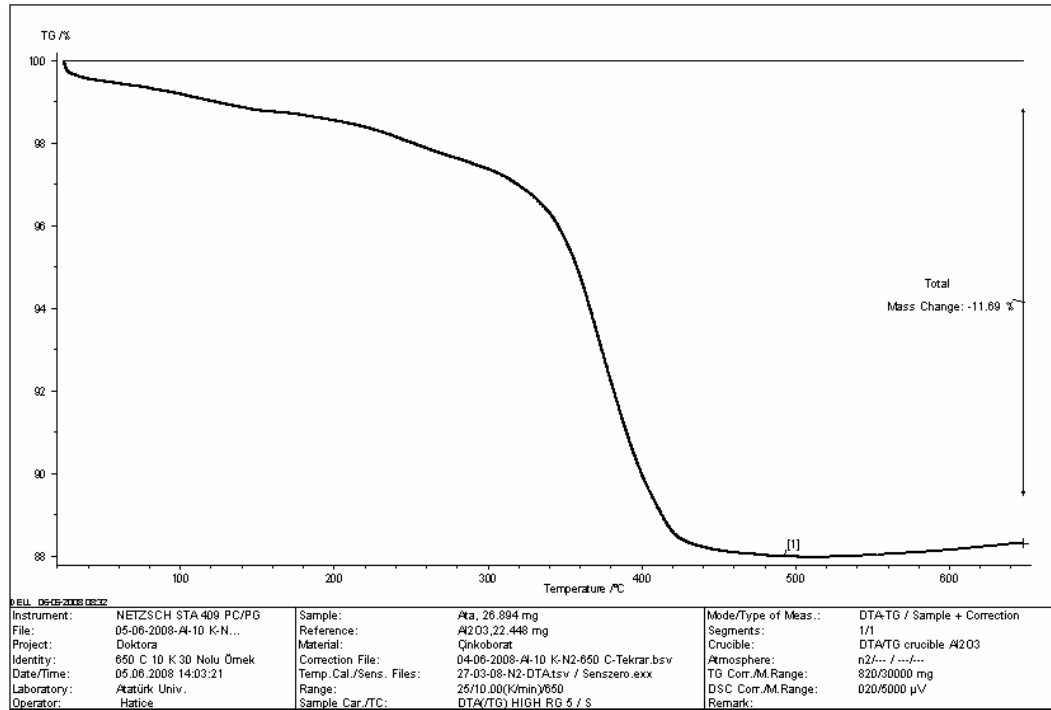
Şekil 4.14. 20 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA



Şekil 4.15. 21 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA



Şekil 4.16. 23 nolu deneyden elde edilen ürüne ait TGA



Şekil 4.17. Saf $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait TGA

4.2. Optimizasyon

Endüstriyel deney tasarımlarının en önemli amaç ve adımlarından biri de optimizasyondur. Öncelikle optimizasyon işleminin amacı belirlenir ve bu amaç, matematiksel olarak, bir “optimizasyon kriteri” vasıtasıyla tanımlanır. Optimizasyonda kullanılan model deneye dayalı bir model ise, model elde edilirken kullanılan, proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri, doğal kısıtlamaları oluştururlar.

Bu çalışmada optimizasyon kriteri olarak, çinko borat dönüşüm yüzdesi dikkate alınmış ve proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri de doğal kısıtlamalar düşünülmüştür. Optimizasyonda 4 nolu model denklemi kullanılmıştır. Böylece optimizasyon problemi;

$$\text{— Maximum } Y \quad (5)$$

— Doğal kısıtlamalar (proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri)

$$-\beta_i < X_i < +\beta_i \quad i = 1 \dots 5 \quad (6)$$

şeklinde tanımlanabilir. Hesaplamalar Matlab optimizasyon toolbox’ında bulunan kısıtlanmış optimizasyon programı ile gerçekleştirilmiştir. Optimum sonuçlar Çizelge 4.3.’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çinko borat üretiminin optimum proses şartları

Sıcaklık	K Hızı	H ₃ BO ₃ /ZnO	Aşı H ₃ BO ₃ +ZnO	Süre	%X _{ZnO}
78	766	10	01,424 x10 ⁻⁵	182	99.99

5. SONUÇLAR

Yapılan deneyler sonucunda, çinko oksit ve borik asit kullanılarak laboratuvar çapta $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- 70°C sıcaklıkta istenen ürünün yani $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın oluşmadığı gözlenmiştir. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}=3,09969$ oranında yapılan deneyden elde edilen katının da istenen ürün formunda olmadığı tespit edilmiştir. Kızdırma kayıpları verilerine göre diğer deneylerden elde edilen ürünün ana bileşeninin istene ürün formunda olduğu tahmin edilmektedir.
- Çinko borat üretiminin optimizasyonu için deneyler, sıcaklık (X_1), karıştırma hızı (X_2), $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ oranı (X_3), %Aşı ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$) (X_4) ve Süre (X_5) parametreleri dikkate alınarak $1/2 \cdot 2^5$ orthogonal fraksiyonel faktöriyel ve merkezi bileşkeli tasarım kullanılarak tasarlandı ve deneyler sonucunda kurulan model çinko borat üretiminin optimizasyonu için kısıtlamalı optimizasyon tekniği kullanılarak matlab yardımıyla optimum proses şartlarının bulunması sağlandı. Çinko borat üretiminin optimizasyonu için kurulan bu ampirik modelin; daha büyük boyutlarda yapılacak çalışmalarda başlangıç noktası oluşturabilecek uygun proses şartlarının tespitinde kullanılabileceği, ayrıca fizibilite çalışmaları için önemli bir bilgi kaynağı oluşturacağı, detaylı bir üretim prosesi, endüstriyel çapta uygulamalar, kinetik ve optimizasyon çalışmaları için altyapı oluşturacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N., Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, Maden Mühendisleri Odası Dergisi, 29:16-17 (2001).
- Ademdir, O., Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'deki Durumu. Maden Mühendisleri Odası Dergisi, 29:10-17 (2001).
- Boarbigot S. Bros M.L., Leeuwendol R., Shen K.K., Schubert D., Recent Advances In the Use of Zinc Borates In Flame Retardency of EVA, Polymer Degradation and Stability, 64, 419 – 425, 1999.
- Bourbigot, S.; Bars, M. L.; Leeuwendal, R.; Shen, K.K.; Schubert, D. Recent Advances In the Use of Zinc Borates In Flame Retardancy of EVA. Polym. Degrad. Stab. 1999, 64, 419.
- DPT, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Duman, İ., Bor Madenleri ve Stratejik Bor Ürünleri, Kimya Mühendisleri Odası Dergisi, 35:7-11 (2003).
- Eltepe, H. Emre., The Development of Zinc Borate Production Process, 2004.
- Fırat, A., “Bor Madenleri Alt Komisyonu Raporu” DTP, Ankara, 1-100 (2001).
- Giudice, C. A.; Benitez, J.C. Zinc Borates As Flame-retardant Pigments In Chlorine containing Coatings. Prog. Orgy. Coat. 2001 42, 82.
- Giudice, C.A., and Benitez, J.C., Zinc borates as flome – retardent pigments in chlorine – contoining cootings, Progress in Organic Coatings, 42(1-2): 82-88 (2001).
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 th ed.; John, Wiley and Sons: New York, 1994; Vols. 10 and 4.
- Kirk-Othmer Enegelopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, 606, 1970. “Roskill Information Services Ltd.” The Economy of Boron, 1-7, (1999).
- Mandare PN and Pangarkar VG, Semi-batch reactive crystallization of sodium perborate tetrahydrate: effect of mixing characters on crystal size. Chem Eng Sci 58: 1125-1133 (2003).
- Pangarkar VG, Yawalkar AA, Sharma MM and Beenackers AACM, Particle-liquid mass transfer coefficient in two-/theree-phase stirred tank reactors. Ind Eng Chem Res 41:4141-4167 (2002).
- Schubert, D. M.; Alam, F.; Mandana, Z. V.; Knobler, C. Structural Charaeterization and Chemistry of The Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Chem, Mater, 2003, 15, 866.
- Şayan, E., 1998. Atık Kırmızı Çamurdan Sülfirik Asit Liçingi ile TiO_2 in Geri Kazanılmasının İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri İle İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Şayan, E., 2002. Kırmızı Çamurdan TiO_2 'in Sülfirik Asit İle Liçingi Üzerine Ultrases Gücünün Etkisinin İncelenmesi, İstatistiksel Modellenmesi Ve Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği, Ankara Ticaret Odası, 57-169 (2001).
- Wu, Z.; Shu, W.; Hu, Y. Synergist Flame Retarding Effect of Ultrafine Zinc Borate on LDPE/IFR System. Appl. Polym. Sci. 2000. 103, 3667.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2003 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2004-2009 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.