T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Zn_5(CO_3)_2.(OH)_6$ ve $ZnCl_2$' DEN ULTRASONİK YÖNTEM İLE YÜKSEK VERİMLİ ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ

DUYGU SENA VARDAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL

İSTANBUL, 2015

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Zn_5(CO_3)_2.(OH)_6$ ve $ZnCl_2$' DEN ULTRASONİK YÖNTEM İLE YÜKSEK VERİMLİ ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ

Duygu Sena VARDAR tarafından hazırlanan tez çalışması 19.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

"$Zn_5(CO_3)_2.(OH)_6$ ve $ZnCl_2$' den Ultrasonik Yöntem İle Yüksek Verimli Çinko Borat Üretimi" isimli tezimin çok kıymetli danışmanı Yrd. Doc. Dr. Nurcan TUĞRUL' a ve bu tezi hazırlamam için gerekli laboratuvar imkanlarını sağlayan Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN' e değerli yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her bölümünde bana yol gösteren ve destek olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Seyhun KIPÇAK' a, deneylerimde ve analizlerimde bana yardımcı olan kıymetli meslektaşlarım Tuğçe ŞENBERBER' e ve Meral YILDIRIM' a,

Bütün hayatım boyunca gösterdikleri destek için anneme, babama ve birtanecik kardeşime,

Tez dönemimde desteğini üzerimden esirgemeyen çok kıymetli müdürüm Aylin ERPAK' a ve Abdi İbrahim Üretim Planlama Bölümü' ne teşekkürleri borç bilirim.

Kasım,2015

Duygu Sena VARDAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 16

1.1 Literatür Özeti 16
1.2 Tezin Amacı 16
1.3 Hipotez 17

BÖLÜM 2

ÇİNKO 18

2.1 Tarihçesi 18
2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 18
2.3 Kullanım Alanları 20

BÖLÜM 3

BOR 22

3.1 Tarihçesi 22
3.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 23
3.3 Bor Mineralleri 24
3.4 Kullanım Alanları 26
3.5 Dünyada ve Türkiye'de Bor 29

BÖLÜM 4

ÇİNKO BORAT 31

4.1 Yapısı 32
4.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 32
4.3 Ticari Öneme Sahip Çinko Boratlar 33
4.4 Kullanım alanları 34

BÖLÜM 5

ÇİNKO BORAT SENTEZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER 37

BÖLÜM 6

ULTRASONİK SENTEZ..... 40

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMA 42

7.1 Hammaddeler 42
7.2 Hammaddelerin Hazırlanması..... 43
7.3 Cihazlar..... 44
7.4 Sentezler 45
7.4.1 Set 1..... 46
7.4.2 Set 2..... 46
7.4.3 Set 3..... 46
7.4.4 Set 4..... 46
7.5 Sentezlenen Çinko Boratların Karakterizasyon Çalışmaları 47

BÖLÜM 8

DENEYSEL SONUÇLAR 49

8.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Çalışmaları 49
8.2 Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları..... 51
8.2.1 Set 1..... 51
8.2.2 Set 2..... 55
8.2.3 Set 3..... 58
8.2.4 Set 4..... 62
8.3 Sentezlenen Ürünlerin FTIR Sonuçları 62
8.4 Sentezlenen Ürünlerin Raman Sonuçları 71
8.5 Sentezlenen Ürünlerin SEM Görüntüleri 76
8.5.1 Set 1..... 77
8.5.2 Set 2..... 85
8.5.3 Set 3..... 94

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER 100

KAYNAKLAR 103

EK-A

FT-IR SPEKTRUMLARI 105

EK-B

RAMAN SPEKTRUMLARI..... 112

ÖZGEÇMİŞ..... 119

SİMGE LİSTESİ

Cal	kalori
cm	santimetre
dk	dakika
-e	elektron
g	gram
J	jul
K	Kelvin
kJ	kilojul
nm	nanometre
ml	mililitre
Pa	Pascal
pm	pikometre
V	volt
W	watt
Ω	ohm
°C	santigrat derece
Å	Angström

KISALTMA LİSTESİ

ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuation Total Reflection)
B	Bor Oksit (B_2O_3)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
pdf	XRD Mineral Kodu (Powder Diffraction File)
ppm	parts per million (milyonda bir)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscope)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
Zn	Çinko

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 Çinko Boratın moleküler yapısı 32
Şekil 5.1 Çinko Borat Üretim Akım Şeması 38
Şekil 7.1.a Retsch agat havan, b. Fritsch elek sarsma makinası 43
Şekil 7.2 X-Işını Kırınımı cihazı (XRD) 44
Şekil 7.3 Saf su artıma cihazı 44
Şekil 7.4 Çinko Borat sentez akım şeması 45
Şekil 7.5.a Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı, b. Raman cihazı 47
Şekil 7. 6 Taramalı Elektron Mikroskobu 48
Şekil 8.1 Borik asit, Boraks ve Tinkalkonit hammaddelerinin XRD patternleri 50
Şekil 8.2 Çinko karbonat ve Çinko klorür hammaddelerinin XRD patternleri 50
Şekil 8.3 Set 1 oran taramasına ait XRD patternleri 51
Şekil 8.4 Set 1 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 52
Şekil 8.5 Set 1 85 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 53
Şekil 8.6 Set 1 80 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 54
Şekil 8.7 Set 2 oran taramasına ait XRD patternleri 55
Şekil 8.8 Set 2 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 56
Şekil 8.9 Set 2 85 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 57
Şekil 8.10 Set 2 80 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 58
Şekil 8.11 Set 3 oran taramasına ait XRD sonuçları 59
Şekil 8.12 Set 3 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 60
Şekil 8.13 Set 3 85 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 61
Şekil 8.14 Set 3 80 ^{o}C'de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 62
Şekil 8.15 Set 4 oran taramasına ait XRD patternleri 63
Şekil 8.16 Set 4 90 ^{o}C'de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 64
Şekil 8.17 Set 4 85 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 65
Şekil 8.18 Set 4 80 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri 66
Şekil 8.19 Set 1 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları 68
Şekil 8.20 Set 2 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları 69
Şekil 8.21 Set 3 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları 70
Şekil 8.22 Set 4 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları 71
Şekil 8.23 Set 1 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları 73
Şekil 8.24 Set 2 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları 74
Şekil 8.25 Set 3 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları 75
Şekil 8.26 Set 4 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları 76

Şekil 8.27 Set 1 90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 77
Şekil 8.28 Set 1 90 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 78
Şekil 8.29 Set 1 90 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 79
Şekil 8.30 Set 1 90 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 80
Şekil 8.31 Set 1 85 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 81
Şekil 8.32 Set 1 85 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 82
Şekil 8.33 Set 1 85 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 83
Şekil 8.34 Set 1 85 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 83
Şekil 8.35 Set 1 80 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 84
Şekil 8.36 Set 1 80 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 85
Şekil 8.37 Set 2 90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 86
Şekil 8.38 Set 2 90 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 87
Şekil 8.39 Set 2 90 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 88
Şekil 8.40 Set 2 90 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 89
Şekil 8.41 Set 2 85 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 90
Şekil 8.42 Set 2 85 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 91
Şekil 8.43 Set 2 85 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 91
Şekil 8.44 Set 2 85 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 92
Şekil 8.45 Set 2 80 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 93
Şekil 8.46 Set 2 80 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 93
Şekil 8.47 Set 3 90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 94
Şekil 8.48 Set 3 90 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 95
Şekil 8.49 Set 3 90 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 95

Şekil 8.50 Set 3 90 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 96
Şekil 8.51 Set 3 85 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 97
Şekil 8.52 Set 3 85 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 97
Şekil 8.53 Set 3 85 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 98
Şekil 8.54 Set 3 85 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm) 98

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Çinko elementinin fiziksel özellikleri……..22
Çizelge 2.2 Çinko elementinin atomik ve kimyasal özellikleri……23
Çizelge 3.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri……26
Çizelge 3.2 Bor elementin atomik ve kimyasal özellikleri……27
Çizelge 3.3 Ticari öneme sahip bor mineralleri……28
Çizelge 4.1 Teorik olarak Çinko borat bileşen oranları……35
Çizelge 4.2 Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri……36
Çizelge 4.3 Ticari öneme sahip bazı Çinko boratlar ve özellikleri……37
Çizelge 4.4 Bazı uygulamalarda kullanılan Çinko borat miktarları……38
Çizelge 4.5 Çinko boratın çeşitli polimerlerde kullanım amaçları……39
Çizelge 7.1 Kullanılan hammaddeler ve kaynakları……45
Çizelge 7.2 Kullanılan cihazlar ve markaları……47
Çizelge 8.1 Hammaddelerin XRD sonuçları……52
Çizelge 8.2 Set 1 oran taramasına ait XRD sonuçları ve verimler……54
Çizelge 8.3 Set 1 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……55
Çizelge 8.4 Set 1 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……56
Çizelge 8.5 Set 1 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……57
Çizelge 8.6 Set 2 oran taramasına ait XRD skorları ve verimler……58
Çizelge 8.7 Set 2 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……59
Çizelge 8.8 Set 2 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……60
Çizelge 8.9 Set 2 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……60
Çizelge 8.10 Set 3 oran taramasına ait XRD sonuçları ve verimler……62
Çizelge 8.11 Set 3 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……63
Çizelge 8.12 Set 3 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler…..64
Çizelge 8.13 Set 3 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……65
Çizelge 8.14 Set 4 oran taramasına ait XRD skorları ve verimler ……66
Çizelge 8.15 Set 4 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler ……67
Çizelge 8.16 Set 4 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……68
Çizelge 8.17 Set 4 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler……69
Çizelge 8.18 Hidrat poliborat anyonların titreşim bantları ……70
Çizelge 8.19 Hidrat poliborat anyonların bantları bölgeleri……75

ÖZET

$Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ ve $ZnCl_2$'DEN ULTRASONİK YÖNTEM İLE YÜKSEK VERİMLİ ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ

Duygu Sena VARDAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

İnorganik yapıda hidratlı bir bileşik olan Çinko borat en çok alev geciktirici ve korozyon azaltıcı olarak kullanılmaktadır. Çinko boratların özellikleri içerdiği B_2O_3 ve Zn oranına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Ayrıca, çinko boratlar, seramik, kauçuk, plastik, boya endüstrilerinde, elektrik izolasyonu ve kablolarda, ahşap uygulamalarında, ilaç ve çimento endüstrilerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çinko borat, H_3BO_3 ve ZnO'in sulu ortamda 70°C üzerinde oluşan tepkimeleri ile elde edilir. $2ZnO.3B_2O_3.H_2O$ birçok çinko borat çeşidinden birisidir. Bu bileşik 290°C'den yüksek sıcaklıklarda hidratasyona uğrayan kararlı bir yapıya sahiptir. Bu termal kararlılık sayesinde çinko borat, plastik ve kauçuklar için yüksek sıcaklık gerektiren proseslerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında dört farklı hammadde ile çinko borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentezler sırasında, çinko kaynağı olarak; çinko karbonat, çinko klorür, bor kaynağı olarak; borik asit, tinkalkonit ve boraks kullanılmıştır. Ardından ürünler sırası ile X-Işınları Kırınım (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) ve Raman Spektroskopi cihazları ile analiz edilmiş, Taramalı Elektron Mikroskobu ile yüzey morfolojileri ve tane büyüklükleri saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çinko borat, Ultrasonik sentez

ABSTRACT

HIGHLY EFFICIENT ZINC BORATE SYNTHESIS USING HYDROZINCITE AND BORIC ACID WITH ULTRASONIC METHOD

Duygu Sena VARDAR

Department of Chemical Engineering

MsC. Thesis

Thesis Advisor: Asst. Prof. Dr. Nurcan TUGRUL

Zinc borate is an important inorganic hydrate borate material, which can be used as a flame retardant agent and corrosion resistance material. Zinc borate's properties can be change according to B_2O_3 and Zn ratio. Zinc borate is generally used in ceramic, rubber, plastic, dye industry, electric insulation and cable, wood application, pharmacy and cement industry.

Zinc borate is obtained by reaction of H_3BO_3 and ZnO in an aqueous medium over 70°C temperature. $2ZnO.3B_2O_3.H_2O$ is one of zinc borate types. This compound has stable structures which expose hydration at higher than 290°C. Due to thermal stability; Zinc Borate can be used as flame retardant at high temperature process of plastic and gum.

In this study, zinc borate was produced with using four different raw materials. In Zinc Borate synthesis, zinc chloride and zinc carbonate was used as Zinc source; boric acid, tincalconite, borax was used as boron source. After the zinc borate synthesis, the products analyzed by XRD, FT-IR, Raman Spectroscopy and SEM.

Key words: Zinc borate, Ultrasonic synthesis.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bor, atom numarası 5 olan ve periyodik tabloda B harfi ile gösterilen metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor elementi kimyasal yapısı sayesinde çeşitli metal ve ametallerle farklı özelliklere sahip birçok bileşik yapabilmektedir. Bor bileşikleri, sahip olduğu farklı özellikler sayesinde cam, seramik, ilaç, kimya, çimento sanayilerinde, nükleer uygulamalarda, metalurji, enerji depolama, yanmayı geciktirici/önleyici maddeler gibi birçok farklı alanlarda kullanılmaktadır [1].

Dünyadaki önemli bor yataklarının bir kısmının Türkiye'de bulunması nedeniyle ülkemizde bor üzerine yapılan çalışmalar günden güne artmakta ve önem kazanmaktadır.

Bor doğada serbest halde bulunmaz, genelde metal boratlar halinde bulunur. Bu metal boratlardan çinko borat yüksek dehidrasyon sıcaklığı, yanmayı geciktirici ve korozyon önleyici özellikleri sayesinde endüstride önemli bir konuma sahiptir [2].

Genel olarak, çinko borat ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) çinko oksit ve borik asitin reaksiyonu ile üretilmektedir. Borik asit 95 ^{0}C–98 ^{0}C sıcaklıkta suda çözülür ve belli bir oranda katı toz halindeki çinko oksit ile aşı olarak kullanılan çinko borat çözeltiye ilave edilir (Eltepe 2004).

1.2 Tezin Amacı

Bu yüksek lisans tezinin amacı daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak, çinko borat sentezinin $Zn_5(CO_3)_2.(OH)_6$ ve $ZnCl_2$ kullanılarak ultrasonik yöntemle

gerçekleştirilmesidir. Bunun yanı sıra çeşitli çinko/bor oranlarında oluşan ürünler incelenip, farklı sıcaklık ve sürelerde deneylerle reaksiyon verimi hesaplanıp elde edilen ürünlerin analizleri yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmayla, endüstride birçok farklı kullanım alanına sahip olan çinko borat bileşiği için farklı bir sentez yöntemi geliştirilmesi hedeflenmektedir. Ultrasonik yöntemin kullanılmasıyla, literatürdeki diğer yöntemlere oranla hem reaksiyonların daha kısa sürelerde ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, hem de yüksek verimli ürünler elde edilmesi beklenmektedir. Bu sayede çinko borat sentezi daha ekonomik şekilde gerçekleşebilecek, hem enerji hem de zaman tasarrufu sağlanacaktır.

BÖLÜM 2

ÇİNKO

Çinko, mavimsi gri renkte olan ve periyodik tabloda geçiş elementleri grubunda yer alan bir metaldir.

2.1 Tarihçesi

Çinko metal olarak bilinmeden önce, alaşım elementi olarak metalurjisi bilinmekteydi. Dünyada bulunmuş olan en eski çinko parçası, Transilvanya'da bulunmuş bir dini heykeldir. Heykelden alınmış bir parçanın analizinde %87,5 çinko, %11,5 kurşun ve %1 demir olduğu saptanmıştır.

M.Ö 2000 yıllarından itibaren pirinç yapımında kullanılmaya başlayan çinko, 14. yüzyılda ticari amaçla Çin'de üretilmeye başlanmış, 17. yüzyıldan itibaren Avrupa pazarlarına girmiş ve 1860 yılında ABD' de endüstrisi başlamıştır [3].

"Çinko" terimi ise ilk olarak 17. yüzyılda malzemenin tekrar keşfedilmesi ile ortaya çıkmıştır [4].

2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko, atom numarası 30 atom ağırlığı 65,37 olan periyodik cetvelde 2B grubunda yer alan ve kimyasal sembolü Zn olan bir geçiş elementidir. Gri-mavi görünümde, orta sertlikte ve aktif bir metaldir.

Çinkonun fazla sayıda kararlı ve radyoaktif izotopları bulunmaktadır. Doğal çinko beş izotopunun karışımından oluşmuştur; Zn-64 (% 48.89), Zn-66 (% 27.81), Zn-67 (%

4.11), Zn-68 (% 18.57), Zn-70 (% 0.62). Bunların dışında sekiz de yapay radyoaktif izotopu vardır [5].

Çinkonun fiziksel özellikleri Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Çinko elementinin fiziksel özellikleri [5]

Fiziksel hal (20 °C, 1 atm)	Katı
Görünüş	Mavimsi açık gri
Kaynama noktası	907°C
Ergime noktası	420°C
Yoğunluk	7,14 g/cm^3
Buharlaşma ısısı	123,6 kJ/mol
Spesifik ısısı	0,092 cal/g.°C
Isı kapasitesi	25,4 J/mol.K
Elektriksel direnç (20°C'de)	59,0 nΩ·m
Termal iletkenlik	116 W/m.K
Sertlik	2,5 Mohs
İyonlaşma enerjisi	906,4 kJ/mol

Çinko, bir tek yükseltgenme derecesi olan ve bileşiklerinde +2 değerlik alan bir elementtir. Ayrıca indirgen amfoter özellik gösterir ve bileşiklerde genellikle iyonik bağ yapar. Çinko; güçlü bir indirgeyicidir ve yanıcı değildir. Elektropozitif özelliği ile yükseltgen olmayan asitlerle tepkimeye girerek hidrojen açığa çıkarır. Çinko, soğukta kuru havadan etkilenmediği gibi nemli havada ince bir hidrokarbonat katmanıyla kaplanır ve bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklı hale gelir. Mineral asitlerce hidrojen çıkararak kolaylıkla çözünür. Sıcak alkali çözeltilerinde zinkat oluşturarak ve hidrojen çıkışıyla birlikte çözünür.

Çinko elementinin atomik ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Çinko elementinin atomik ve kimyasal özellikleri [5,7]

Atomik çapı	135 pm		
Kristal yapısı	Hekzagonal		
İyonik çapı	0,74 Å		
Elektron konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$		
Elektron sayısı	30		
Nötron sayısı	35		
Proton sayısı	30		
Valans elektronları	$4s^2$		
Elektronegativite (Pauling)	1,65		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 9,394	İkinci: 17,964	Üçüncü: 39,722
Valans elektron potansiyeli (-eV)	38,9		

Doğada çok fazla mineral çinko içermektedir. Bunlardan ticari değere sahip olanları; Sfalerit (ZnS), Zinkit (ZnO), Villemit (Zn_2SiO_4), Franklinit (Fe, Zn, Mn)O. $(Fe, Mn)_2O_3$, Simitsonit ($ZnCO_3$) ve hemimorfit ($H_2Zn_2.SiO_5$) dir.

2.3 Kullanım Alanları

Çinko, demir dışı metaller arasında önem ve kullanım bakımından alüminyum ve bakırdan sonra üçüncü sırayı alır. Çinko, nemli havada oksitlenir ve katı bazik bir karbonat olan $ZnCO_3$ tabakası ile örtülür. Bu tabaka, metali korozyona uğramaktan korur. Çinkonun bu özelliği demiri paslanmaya karşı korumakta kullanılır. Çinko kaplamalı malzemeler, çatı örtü malzemesi, otomobil karbüratörü, pompa, jant kapağı gibi malzemelerin üretiminde kullanılır [6]. Çinko, kuru ve yaş pillerde elektrot olarak kullanır. İyi bir alaşım elementi olduğundan sanayide çok kullanılmaktadır. En önemli alaşımı pirinç ve bronzdur. Pirinçte %10-45 oranlarında, bronzda ise %2-4,5 oranlarında çinko bulunmaktadır [3]. Bunların yanı sıra çinko, ev eşyalarında yapı malzemesi olarak; matbaacılıkta; organik kimyada indirgen olarak; siyanür yöntemiyle altın elde edilmesinde; yağların ve sabunların saflaştırılmasında; analitik kimyada arsenik aranmasında kullanılır [5].

Çinko, birçok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşenidir. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellikler taşıdığı bilinmektedir ve çinko, tıpta ve eczacılıkta farklı kullanım alanları bulmaktadır [7].

Çinko, aktif yapısı sayesinde amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Çinko florür (ZnF_2), çinko klorür ($ZnCl_2$), çinko bromür ($ZnBr_2$), çinko iyodür (ZnI_2) çinkonun halojenlerle oluşturduğu bileşiklere örnektir. Bu bileşikler korozyon önlemeden fotoğrafçılığa, tutkal yapımından petrol artımına kadar birçok farklı sektörde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çinko oksit (ZnO), çinko peroksit (ZnO_2), çinko siyanür ($Zn(CN)_2$), çinko sülfür (ZnS), çinko karbonat ($ZnCO_3$) gibi daha pek çok farklı çinko bileşiği endüstride kullanılmaktadır. Çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır. Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında kullanılır. Çinko metil, ($Zn(CH_3)_2$) birçok organik maddenin sentezinde kullanılır [7].

BÖLÜM 3

BOR

3.1 Tarihçesi

Bor bileşikleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bor tuzlarının 4000 yıl önce ilk kez Tibet'te altın işletmeciliğinde kullanıldığı bilinmektedir. Mısırlıların boru mumyalamada, tıpta ve metalürjide kullandığı saptanmıştır [8]. İlk defa Hommerg 1702'de boraksı demir sülfatla birlikte ısıtarak bor asidini elde etmiştir. Baron ise ilk defa bor asidinden boraksı elde etmeyi başarmıştır [9,10]. Elementel bor ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L.Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından keşfedilmiştir [2]. İlk defa kristalize bor, 1909 yılında Weintraub tarafından üretilmiştir [10].

Modern Bor Endüstrisi, borun 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı dönemde 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir [9].

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 % 3 olan payını 1962'de % 15, 1977' de % 39 düzeyine yükseltmiştir [8].

3.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik tabloda B harfiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 olan 3A grubu elementidir. Doğal bor B-10 (% 18.83) ve B-11 (% 81.17) izotoplarının karışımından oluşmuştur. Bunların dışında kütle numaraları 9.12 ve 13 olan kısa ömürlü yapay izotopları elde edilmiştir. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [12].

Yer kabuğu (Litosfer) takriben % 0,0003 oranında bor içerir. Bor, yerkabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1' de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri [12]

Fiziksel hal (20 °C, 1 atm)	Katı
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Kaynama noktası	4002 °C
Ergime noktası	2300 °C
Yoğunluk	2,34 g/cm^3
Termal genleşme katsayısı	0,0000083 1/ °C
Buharlaşma ısısı	489 kJ/mol
Spesifik ısısı	1,027 J/g.K
Isı kapasitesi	11,087 J/mol.K
Elektriksel iletkenlik	1,0 E^{-12} 10^6/cm.Ω
Termal iletkenlik	0,274 W/cm.K
Sertlik	9,3 Mohs
Atomizasyon entalpisi	573 kJ/mol (25 °C)
Buharlaşma entalpisi	480 kJ/mol
Füzyon entalpisi	22,18 kJ/mol
Elastik modülü	320/GPa
Molar hacim	4,69 cm^3/mol
Buhar basıncı	0,348 Pa (2300 °C)

Bor elementinin kimyasal özellikleri yapısına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Küçük tane boyutlarındaki bor kolaylıkla reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez.

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/ hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermektedir. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [12].

Borun atomik ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2' de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Bor elementin atomik ve kimyasal özellikleri [2]

Atomik çapı	1,17 Å		
Atomik hacmi	4,6 cm^3/mol		
Kristal yapısı	Rhombohedral		
Elektron konfigürasyonu	$1s^2\,2s^2p^1$		
İyonik çapı	0,23 Å		
Elektron sayısı (yüksüz)	5		
Nötron sayısı	6		
Proton sayısı	5		
Valans elektronları	$2s^2p^1$		
Elektrokimyasal eşdeğer	0,1344 g/amp.hr		
Elektronegativite (Pauling)	2,04		
Füzyon ısısı	50,2 kJ/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8,298	İkinci: 25,154	Üçüncü: 37,93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		

3.3 Bor Mineralleri

Bor, doğada serbest olarak bulunmaz, daha çok boraks gibi oksijenli bileşikler halinde bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren minerallerdir. Doğada çok çeşitli bor mineralleri bulunmasına rağmen ticari öneme sahip bor mineralleri; tinkal, üleksit, probertit, borasit, pandermit syzabelit, hidroborasit ve kernittir. Bor ürünlerinin genel özellikleri içerdikleri B_2O_3 miktarına bağlı olduğundan, farklı bor ürünlerinin birbirleri yerine kullanılma özellikleri vardır.

Bor mineralleri, elde edildikleri yatakların kimyasal bileşimlerine göre; kalsiyum boratlar, sodyum-kalsiyum boratlar, sodyum boratlar, magnezyum-kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, stronsiyum boratlar, silisyum–kalsiyum boratlar, alkali metal

boratlar, geçiş metal boratlar, amonyum boratlar, kompleks boratlar şeklinde gruplandırılmaktadır [11].

Ticari öneme sahip bazı bor mineralleri ve içerdikleri bor oksit (B_2O_3) yüzdeleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Ticari öneme sahip bor mineralleri [13]

Mineral Grubu	Adı	Formülü	B_2O_3 (%)
Hidrojen boratlar	Sassolit	$B(OH)_3$	56,4
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5
	Tinkalkonit (Mohavit)	$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$	48,8
	Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	50,9
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43
	Propertit (Kramerit)	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6
Kalsiyum Boratlar	Inyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	37,6
	Meyerhoffit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	46,7
	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8
Kalsiyum Boro-silikatlar	Havlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$	44,5
	Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9.H_2O$	21,8
	Danburit	$CaB_2Si_2O_8$	28,3
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5
	Inderit	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$	37,5

Bor mineralleri kimyasal yapılarına göre, kristal suyu içeren boratlar, susuz boratlar, borik asit, borofluoritler, borosilikat mineralleri, bileşik boratlar ve borat olmayanlar olarak sınıflandırılabilirler.

Bor bileşikleri ürünlerine göre ise, ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve bor uç ürünleri olarak sınıflandırılmaktadırlar. Ham bor ürünleri; bor cevherlerine fiziksel bir zenginleştirme işlemi uyguladıktan sonra parça ya da öğütülmüş konsantre halde satışa sunulmakta, rafine bor ürünleri; çözme, kristalizasyon gibi temel işlemler uygulanması sonucu elde edilmekte, bor uç ürünleri ise genelde ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle belli koşullarda üretilmektedir.

Bunların dışında bağlandıkları bileşenlere göre organik, inorganik, metal, elde edilişlerine göre ise doğal ve sentetik bor bileşikleri olarak da incelenmektedir [11,12].

3.4 Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı alanlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir [13,14]:

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Nükleer uygulamalar
- Havacılık ve uzay sanayi
- İlaç ve kimya sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Otomotiv sanayi (hava yastıkları, hidrolik fren vb)
- Elektrik ve elektronik eşyalar
- İletişim araçları
- Metalürji
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- Yangın söndürücüler
- Isı ve ses yalıtımı
- Enerji depolama
- Tarım
- Atık sulardan ağır metallerin temizleme işlemleri
- Tekstil sanayi
- Deri sanayi
- Fotoğrafçılık
- Patlayıcı Maddeler

- Antifrizler, hidrolik yağlar
- Boya sanayi
- Zımpara ve aşındırıcılar
- Yapıştırıcılar
- Kompozit malzemeler
- İleri teknoloji araştırmalar
- Pigment ve kurutucu

İnşaat-çimento sektöründe bor, mukavemet artırıcı ve yalıtım amaçlı daha sağlam, hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında kullanılmaktadır.

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 elyafta kullanılmaktadır. Bor, 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 raketleri v.b.) kullanılmaktadır [14].

Bor bileşikleri ahşap malzemeleri bakteri ve çürümeye karşı koruma amacıyla kullanılmaktadır.

Borik asit ve boratlar, tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve yüzeyi kaplayarak yanmanın ilerlemesini engellerler. Bu sebeple plastiklerde ve ahşap malzemelerde yanmayı geciktirici/önleyici amaçla kullanılmaktadırlar. Bu amaçla kullanılan bor bileşiklerine örnek olarak; çinko borat, baryum meta borat ve amonyum fluoborat bileşikleri verilebilir.

Atom reaktörlerinde çeşitli bor bileşikleri kullanılmaktadır. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [14].

Her bir bor atomu bir nötron absorbe etme özelliğine sahiptir. Bu nedenle paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir.

Boratlar, yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır [14].

Borik asit, fluoborat gibi bor bileşikleri kaplama sanayinde elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırma amacıyla kullanılmaktadır.

Bor, otomobillerde de çeşitli kullanım alanı bulmaktadır. Hava yastıklarında ve hidrolik sistemlerde kullanılmaktadır. Ayrıca antifriz olarak da kullanımı mevcuttur.

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 (Engin, 2009).

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

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

Bor, metabolizmadaki kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlar. Sağlıklı kemiklerin oluşmasını sağlar, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder.

Son günlerde sodyum borohidritinin kullanıldığı, sodyum borohidrattan enerji üreten hücre yakıtıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Sodyum borohidratın kimyasal bağlarındaki hidrojen, su ve boraksın tepkimesiyle açığa çıkmaktadır. Elde edilen hidrojen yakıt pillerinde ya da içten yanmalı motolarda kullanılabilmektedir [14].

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

Bor bileşiklerinin son yıllarda pillerde kullanılmasıyla hem ekonomik olarak tasarruf sağlanmış hem de daha temiz üretim elde edilmiştir.

3.5 Dünyada ve Türkiye'de Bor

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği ortalama 10-20 ppm (parts per million) 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 [15].

Bor minerali rezervleri dünyada üç kuşakta oluşmuştur:

- ABD' nin Güneybatı bölgesi Mojave Çölü: Bu bölge şu anda dünyanın en büyük üreticilerinden biri olan US Borax'ın işlettiği rezervlerin bulunduğu bölgedir.
- Güney-Orta Asya Alp Kuşağı: Türkiye'nin de yer aldığı bu kuşaktaki bor rezervleri Çin'den başlayıp Kazakistan, Kuzeydoğu Rusya, Türkiye özellikle iç Ege ve Marmara Bölgesinde değişik tuzlar halinde dünyanın en büyük bor rezervlerini oluşturmaktadır.
- Güney Amerika And Kuşağı [15]

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 bölgelerde bulunmaktadır [16].

Dünya'daki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'dadır. Dünya toplam bor rezervinde Türkiye %73, diğer önemli ülke olan Rusya %8.5 ve ABD %6.8 paylara sahiptir [17].

Dünyadaki en önemli bor üreticisi şirketler uluslararası madencilik kuruluşu Rio Tinto Plc. şirketinin bir alt kuruluşu olup ABD'de yerleşik olan US Borax Inc. ve Eti Holding A.Ş' dir.

Dünya bor üretiminin büyük bir bölümü Türkiye ve ABD'de gerçekleştirmektedir. Türkiye'nin bor pazarını gelişmiş ülkeler oluşturmakta ve ihracatının büyük çoğunluğunu da bu ülkelere yapmaktadır.

Bor, Türkiye'nin sahip olduğu en önemli madenlerden biridir. Son yıllarda Türkiye'nin bor ihracatının parasal değeri 220-240 milyon ABD doları arasında olup bu değerde ham bor ve rafine bor ürünlerinin payı yaklaşık yarı yarıyadır [18].

Eti Holding A.Ş, dünya bor pazarında US Borax Inc. şirketi ile birlikte stratejik bir konumda bulunmaktadır. ABD ve Türkiye dünya bor sektöründe %75 paya sahiptir. Türkiye ham bor ihracatında dünyada %95'in üzerinde bir paya sahip olup bu özelliği ile ham bor ihracatçısı tek ülke durumundadır [18].

Türkiye'nin son yıllarda 700.000 - 750.000 ton ham bor ihracatı olmuştur Bu durum, son yıllarda benimsenen politika ile değiştirilmeye çalışılmakta olup bu kapsamda ham bor yerine rafine bor ürünlerinin satışına ağırlık verilmektedir. Diğer önemli bor ihracatçısı ülkeler Şili ve Peru'dur. Bor ithalatında Avrupa ülkeleri ön sıralarda bulunmaktadır. İtalya, İspanya, İngiltere, Fransa gibi Avrupa ülkeleri ile Japonya, Güney Kore ve Tayvan gibi Uzak Doğu ülkeleri belli başlı bor ithal eden ülkelerdir [18].

BÖLÜM 4

ÇİNKO BORAT

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 boratın gelecekte pazar hacimlerinin artma potansiyelinin yüksek olacağı öngörülmektedir [14].

Henüz ülkemizde ticari boyutta üretimi olmayan çinko borat alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda kullanılır [14].

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 [14].

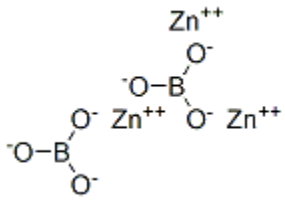
Yanma proseslerinde meydana gelen alevlenme, yanma ve gaz salınımı gibi değişik basamaklar alev geciktirici olarak etki eden çeşitli katkı maddeleri ile geciktirilebilmekte ya da önlenebilmektedir. Alev geciktiriciler, insanları ve eşyaları koruyabilmek için geliştirilen önemli malzemelerdir. Elektronik ve elektrik elemanlarından fiberlere, tekstile, plastik malzemelerden ağaç ürünlerine kadar geniş uygulama alanına sahiptirler. Bugün kullanılan birçok üründe alev geciktiriciler bulunmaktadır ve gün geçtikçe bu kullanımın büyüyerek artacağı tahmin edilmektedir [19]. Çinko boratlar son yıllarda alev geciktirici pazarında büyük bir pay kazanmışlardır [20].

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişik ZnO: B_2O_3: H_2O mol oranlarında çinko boratlar üretilmektedir. Bilinen bazı çinko boratlar: $ZnO.B_2O_3.H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $ZnO.5B_2O_3.4.5H_2O$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$ $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$,

$2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$ ve $4ZnO.B_2O_3.H_2O$'dur [21,22]. En geniş kullanım alanına sahip çinko borat $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ bileşiği olup, son yıllarda bu bileşiğin molekül formülünün $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ şeklinde olduğu belirlenmiştir [21,22].

4.1 Yapısı

Çinko boratlar, inorganik hidrat borat grubunda yer almaktadır. Aynı zamanda sentetik hidrat boratlar içinde de sınıflandırılabilmektedirler. Çinko boratların kimyasal bileşimi $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$ olarak gösterilebilmektedir [23]. Çinko boratın moleküler yapısı Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Çinko boratın moleküler yapısı [24]

Farklı kristal yapıdaki Çinko borat türlerinde ürünlerin yapı ve özelliklerini ZnO/B_2O_3 mol oranı belirlemektedir. Bu oran 0,25 ila 5 arasında farklı değerler alabilmektedir.

Teorik olarak 3,5 mol kristal suyu içeren Çinko borat bileşen oranları Çizelge 4.1' de görülmektedir [20].

Çizelge 4.1 Teorik olarak Çinko borat bileşen oranları [20]

Çinko borat bileşenleri	**Bileşen oranı (%)**
Bor Oksit (B_2O_3)	48,05
Çinko Oksit (ZnO)	37,45
Kristal Su (H_2O)	14,50

4.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko borat beyaz, nem çekmez, viskoz, toz bir mamuldür. Çinko borat, hidrasyon suyunu 290-300°C'ye kadar koruyabilme özelliğiyle, yüksek sıcaklıktaki polimer

proseslerinde kullanılabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde Çinko boratlar, plastik ve kauçuk ürünlerinde alev geciktirici olarak sıkça kullanılmakta ve PVC, naylon, poli-olefin ve epoksilerde tamamen veya kısmen antimon oksitin yerini almaktadırlar [22].

Çinko borat, 290°C sıcaklığa kadar stabil olup, kuvvetli asit ve bazlarla hidroliz edilebilmektedir. Amorf çinko borat su ve hidroklorik asit içerisinde kısmen çözünür (Kirk-Othmer,1970). Kristal çinko borat ise hidroklorik asit içerisinde çözünmez.

Ayrıca Çinko borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle renk vermemekte, hem de şeffaflık ve yarı şeffaflığı muhafaza etmektedir.

2,7-3,7 aralığında olan özgül ağırlığı sayesinde eklendiği sistemlerde tortu bırakmamakta ve birim fiyatı düşürmektedir.

Çözünürlüğünün oldukça az olması ve yalnızca kuvvetli asit ve bazlarda çözünmesi, metallerle reçineler arasında yapışma ve anti ark özelliğini kazandırmaktadır.

Çinko boratın başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2 Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri [25]

Çözünürlük (Oda sıcaklığında, % ağırlıkça)	<0,28
Ortalama Tane Boyutu, µm	7 - 12
Özgül ağırlığı (g/ml)	3,64 (amorf)
	4,22 (kristal)
Ergime noktası	980 °C
Kırılma indisi	1,58

4.3 Ticari Öneme Sahip Çinko Boratlar

Formüllerindeki çinko/borat oranları ve içerdikleri su miktarlarına bağlı olarak birçok farklı Çinko borat bulunmaktadır. Bunlardan en bilineni $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ bileşiğidir. Diğer bilinen Çinko boratlar, $ZnO.B_2O_3.H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $ZnO.5B_2O_3.4.5H_2O$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$ $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$ ve $4ZnO.B_2O_3.H_2O$'dur

$3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ yapılarındaki Çinko boratlar, 1940'lardan beri endüstriyel olarak kullanılmaktaydı. Fakat bu bileşikler, düşük dehidrasyon sıcaklıkları sebebiyle sınırlı uygulama aralığına sahipti. Bugün en önemli ticari Çinko borat olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ yaklaşık 30 yıl önce üretilmeye başlanmıştır ve şimdi dünya çapında yıllık 10.000 tonu aşkın bir üretime sahiptir [26,27]. Ticari öneme sahip bazı Çinko boratlar ve özellikleri Çizelge 4.3' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Ticari öneme sahip bazı Çinko boratlar ve özellikleri [28,29]

Ticari adı	ZB-112	ZB-223	ZB-237	ZB-325
Kimyasal formül	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$	$2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$	$2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$	$3ZnO.2B_2O_3.5H_2O$
Molekül ağırlığı	187,04	410,11	749,96	563,56
$\%B_2O_3$	37,2	39,1	42	29,4
Parçacık boyutu (μm)	6	4	2,6	2
Sudaki çözünürlük (g/100ml)	0,5	0,04	0,59	0,3

1970 yıllarında RTM/U.S. Borax firması $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ moleküler formüllü Çinko boratın patentini alarak ticarileştirmiştir. Ticari ismiyle Firebrake® ZB olarak bilinen bu Çinko borat daha önce üretilmiş olanlardan farklı olarak 290°-300°C sıcaklığa kadar kararlıdır. Daha sonra RTM/U.S. Borax, en az 500°C'ye kararlılığını koruyan, susuz, Firebrake® 500 ticari adıyla, $2ZnO.3B_2O_3$ formülasyonundaki Çinko boratı ve 415°C üzerinde kararlı olan, Firebrake® 415 ticari adıyla, $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ formülasyonundaki Çinko boratı da geliştirmiştir [28].

4.4 Kullanım alanları

Çinko boratlar kimyasal özellikleri sayesinde birçok alanda kullanıma sahiptir. Farklı tipte birçok Çinko borat alev geciktirici ve korozyon önleyici olarak kullanılabilmektedir. İçerdikleri çinko ve bor oksit oranına bağlı olarak Çinko boratlar genellikle, plastik,

kauçuk, seramik, boyalarda, kablo ve elektrik izolasyonlarında, ahşap uygulamalarda, çimento ve ilaç endüstrisinde uygulama alanı bulmaktadır.

Bazı uygulamalarda kullanılan Çinko borat oranları uygulandığı malzeme yüzdesi olarak Çizelge 4.4' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 Bazı uygulamalarda kullanılan Çinko borat miktarları [29,30]

Uygulama alanı	**Uygulanan Çinko Borat miktarı (%)**
Kauçuk, lastik, silgi	5-8
Plastik	10-25 (en fazla)
İp ve tekstil	5-10
Boya	5-8
Seramik	8-25
Yangın önleyici malzeme	15-30
Kağıt	5-15
Korozyon önleyici	10-20
Antiseptik	15-25
İlaç	5-15

Ayrıca alg kontrol ajanı olarak deniz taşıtları ve beton harç ve çimentosunda, yapı malzemelerinde anti bakteriyel ürünler elde etmek için Çinko borat kullanılmaktadır [31].

Çeşitli polimer türlerine göre Çinko boratların kullanım amaçları Çizelge 4.5' te özetlenmiştir.

Çizelge 4.5 Çinko boratın çeşitli polimerlerde kullanım amaçları [14]

Polimer	Kullanım amaçları
Pvc	Duman bastırıcı
	Alev geciktirici
	Kül oluşumunu arttırıcı
Plastik reçineler	Duman bastırıcı
	Kül oluşumunu arttırıcı
Elastomerler	Duman bastırıcı
	Kül oluşumunu arttırıcı
	Isı önleyici
	Kıvılcımlanma ve parlamaya karşı
Poliolefin	Duman bastırıcı
	Kül oluşumunu arttırıcı
	Isı önleyici
	Uzanım özelliği arttırma
	Kıvılcımlanma ve parlamaya karşı
Poliamit	Isı önleyici

Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır. Örneğin, çinko borat halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte kullanılma özelliğine sahiptir.

Çinko borat, alev geciktirici olarak polimerlerde kullanılmasının yanı sıra, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayiinde ergime noktasını düşürücü (flux) olarak da kullanılabilmektedir [20].

BÖLÜM 5

ÇİNKO BORAT SENTEZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Çinko borat sentezi, sulu ortamdaki bor kaynağı ve çinkonun 70°C üzerindeki reaksiyonuyla gerçekleşmektedir. Literatürde çinko boratlar Katı-hal reaksiyonu ve Hidrotermal metot kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemlerde çinko kaynağı; çinko oksit, çinko tuzları ya da çinko tuzlarının suda çözünmesiyle elde edilen çinko hidroksittir. Bor kaynağı olarak ise alkali metaller içeren boraks, tinkalkonit gibi borat mineralleri ve/veya borik asit kullanılmaktadır.

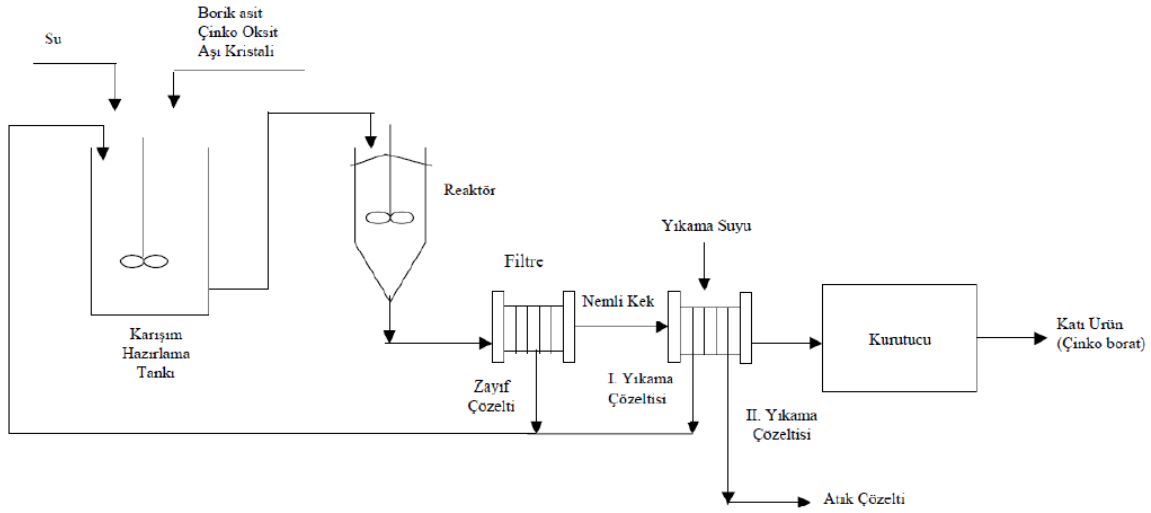
Günümüzde ticari çinko borat üretiminde ise hammadde olarak genelde çinko oksit ve borik asit kullanılmaktadır.

Yaygın olan üretim yönteminde; yaklaşık 95°C sıcaklıkta sulu borik asit çözeltisine toz halde çinko oksit ve aşı kristali olarak kullanılan ticari çinko borat eklenmektedir. Daha sonra oluşan karışım reaksiyon süresince karıştırılmaktadır. Çinko oksidin tamamen tüketilmesi için borik asit fazlasının kullanılması ve reaksiyon süresinin kısaltılması ile ürün kalitesinin artması için de sisteme aşı olarak ticari çinko borat eklenmesi tercih edilmektedir [29].

Reaksiyon sonucu elde edilen katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi süzme yöntemiyle ayrılmakta, katı çinko borat kekinde bulunan zayıf borik asit çözeltisi ise suyla yıkanarak uzaklaştırılmaktadır. Sonuçta açığa çıkan zayıf borik asit çözeltisi sisteme geri beslenmekte ve elde edilen yıkanmış çinko borat keki etüvde kurutularak ürün elde edilmektedir [32,33].

Reaksiyon sonucu genelde beyaz çökelti olarak elde edilen çinko boratlar safsızlıklardan arındırma işlemleri sonucunda çeşitli yöntemlerle kurutulup kristal, nano kristal, camsı ve lif halde yapılarda elde edilebilmektedir [29].

Çinko borat üretime ait akım şeması Şekil 5.1' de görülmektedir.



Şekil 5.1 Çinko borat üretim akım şeması [24]

Çinko borat sentezinde reaksiyonlar tek kademede gerçekleştirilebildiği gibi ürün kalitesini arttırmak ve kristal yapısını incelemek amacıyla iki kademeli reaksiyonlar da kullanılabilmektedir.

Son yıllarda, çinko boratın yüksek sıcaklıktaki proseslerde etkinliğini koruyabilmesi amacıyla dehidrasyon sıcaklığının arttırılarak ısıl kararlılığının iyileştirilmesi ile polimer matrisinde dağılımı, parçacık boyutu, hidrofobisitesi gibi yüzeysel özellikleri ve diğer malzemelerle birlikte kullanıldığında oluşan sinerjik etkisi gibi kullanım alanlarına yönelik ürün geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalara göre yüzey aktif ajan olarak kullanılan polietilen glikol, oleik asit ve fosfat esterleri, kerosen gibi katkı maddelerinin nano ve hidrofobik yapılar oluşturmada etkili olduğu gözlenmektedir. Bunun yanında katkıların, dehidrasyon sıcaklığını yükselttiği, yüzey aktif maddelerin bozunumuna bağlı olarak tutuşma sıcaklığını düşürüp malzemeyi soğutarak alev geciktirici özellikte önemli bir rol oynadığı belirtilmektedir. Fakat inorganik dolgunun aşırı miktarı da polimerin mekanik özelliklerini zayıflatabilmektedir.

Alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılan çinko boratlar daha çok kristal yapılı toz halindedir. Son ürün eldesinde kurutma işlemleri gerçekleşen reaksiyon ve istenen yapısal özellik doğrultusunda farklılıklar göstermektedir. Kurutmada çeşitli sıcaklık ve sürelerde vakum fırını kullanılabilmekte ya da etanol kullanılarak süperkritik kurutma tekniği uygulanabilmektedir [29].

BÖLÜM 6

ULTRASONİK SENTEZ

Zhiyong ve arkadaşları, EDM elektrot malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmek için elektroforming prosesinde kullanılan bakır-nano zirkonya (ZrO_2) parçacıklarını ultrasonik yöntemle sunmuşlardır. Bu araştırmada, ZrO_2 konsantrasyonunu dönme hızı ve ultrasonik frekans parametreleriyle değerlendirmişler, sonuç olarak daha uniform ve yoğun, yüzeyi daha düz ve mikrosertliği daha fazla olan nanokompozitler elde etmişlerdir [32].

Zheng ve arkadaşları, Mono- (6-p-toluensülfonil) -β-siklodekstrini alkali su çözeltisi içinde ultrasonik yöntem kullanarak sentezlenmiştir. Bu sentez sonucunda diğer yöntemlere göre reaksiyon süresinin kısaldığını ancak verimin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Yeni bir yöntem olarak ultrasonik sentezin basit, hızlı ve etkili bir metot olduğunu belirtmişlerdir [33].

Chaves ve arkadaşları, 2014 yılında yaptığı çalışmada termoelektrik özelliklere sahip bir seramik olan $SrTiO_3$ malzemesini ultrasonik radyasyon kullanarak sentezlemişler ve geleneksel bir yöntem olan Katı-hal reaksiyonuyla karşılaştırmışlardır. Sonuçta, sentezlenen malzemenin parçacık boyutunun Katı-hal reaksiyonu sonuçlarına kıyasla çok daha küçük nano boyutlarda olduğunu gözlemlemişlerdir [34].

Shan ve arkadaşları, 2014 yılında yaptıkları çalışmada yarı iletken bir metal olan Ag_2Se sentezini ultrasonik yöntem kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda, 10-20 nm parçacık boyutunda ürün elde etmişler ve ultrasonik yöntemin metal nano kristallerin hazırlanmasında kolay bir yol olduğunu belirtmişlerdir [35].

Zou ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları çalışmada altın nanopartikülü ultrasonik yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Çalışma sonunda etkili ve hızlı bir şekilde nanopartikül oluşumu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak nanopartikül hazırlanmasında ultrasonik yöntemin basit, çevre dostu ve geliştirilebilir bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir [36].

An ve arkadaşları, TiO_2/Bi_2O_3 nanokompozit fotokatalizörlerini ultrasonik yöntemle sentezlemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda, nanokompozitin başarıyla sentezlendiğini ve yüksek ışık emme kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ultrasonik yöntemin, yüksek verimli TiO_2/Bi_2O_3 nanokompozit fotokatalizörlerinin sentezlenmesinde yeni bir yaklaşım sağlayabileceğini belirtmişlerdir [37].

Literatür çalışmalarında da görüleceği üzere, çok farklı alanlarda kullanılabilen ultrasonik yöntem, basit, hızlı ve çevre dostu olması sayesinde geliştirilebilir bir yöntemdir.

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1 Hammaddeler

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi birçok farklı çinko borat türü bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında $Zn_3B_6O_{12}.3.5(H_2O)$ çinko borat sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Çinko borat sentezinde hammadde olarak çinko klorür ($ZnCl_2$), çinko karbonat ($Zn_5(CO_3)_2{\cdot}(OH)_6$), borik asit ($H_3BO_3$), sodyum hidroksit (NaOH), tinkalkonit ($Na_2B_4O_9{\cdot}5H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_9{\cdot}7.5H_2O$) ve ticari çinko borat ($Zn_3B_6O_{12}.3.5(H_2O)$) kullanılmıştır.

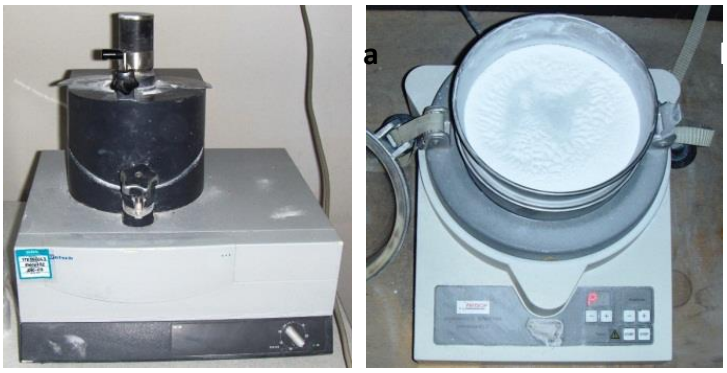
Bu hammaddeler aşağıdaki firmalardan tedarik edilmiştir.

Çizelge 7.1 Kullanılan hammaddeler ve kaynakları

$ZnCl_2$	Sigma Aldrich
$Zn_5(CO_3)_2{\cdot}(OH)_6$	Alfa Aesar
H_3BO_3	Bandırma Bor İşletmeleri (Eti Maden, Balıkesir, Türkiye)
NaOH	Merck Kimyasalları (Merck KgaA, Darmstadt, Almanya)
$Na_2B_4O_9{\cdot}5H_2O$	Bandırma Bor İşletmeleri (Eti Maden, Balıkesir, Türkiye)
$Na_2B_4O_9{\cdot}7.5H_2O$	Bandırma Bor İşletmeleri (Eti Maden, Balıkesir, Türkiye)
$Zn_3B_6O_{12}.3.5(H_2O)$	Çolakoğlu Kimya

7.2 Hammaddelerin Hazırlanması

Deneylerde bor kaynağı olarak kullanılan borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3) sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu 75µm altı olacak şekilde hazırlanmıştır. Ürün hazırlama aşamalarında Retsch RM 100 (Retsch GmbH & Co KG, Haan, Almanya) agat havan ve Fritsch Analysette 3 Spartan Pulverisette 0 vibratory sieve-shaker (Fritsch, Idar-Oberstein, Almanya) elek sarsma makinası kullanılmıştır (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. a. Retsch agat havan, b. Fritsch elek sarsma makinası

Kullanılan çinko kaynakları çinko karbonat ve çinko klorür %99 saflıkta temin edilmiş ve herhangi bir önişlem uygulamadan kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılacak olan hammaddelerin Philips PANalytical Xpert Pro (PANalytical B.V., Almelo, Hollanda) X-Ray Diffractometer (XRD) cihazında (Şekil 7.2), 45 kV ve 40 mA parametrelerinde Cu-Kα tüpünde elde edilen x-ışınlarla kimlik tespitleri yapılmıştır.



Şekil 7.2 X-Işını Kırınımı cihazı (XRD)

Deneylerde kullanılan saf su GFL 2004 (Gesellschaft für Labortechnik, Burgwedel, Almanya) marka su arıtma sistemi (Şekil 7.3) ile elde edilmiştir.



Şekil 7.3 Saf su artıma cihazı

7.3 Cihazlar

Deneysel çalışma sırasında terazi, ısıtıcı, ultrasonik karıştırıcı ve etüv kullanılmıştır. Kullanılan cihazların marka ve modelleri Çizelge 7.2' de belirtilmiştir.

Çizelge 7.2 Kullanılan cihazlar ve markaları

Terazi	Ohaus Pioneer PA214c
Isıtıcı	Wisestir MSH-20d
Ultrasonik karıştırıcı	Bandelin Sonopuls HD 2070 Ultrasonic Homogenizers (Bandelin Electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Almanya)
Etüv	Nüve Fn 400

7.4 Sentezler

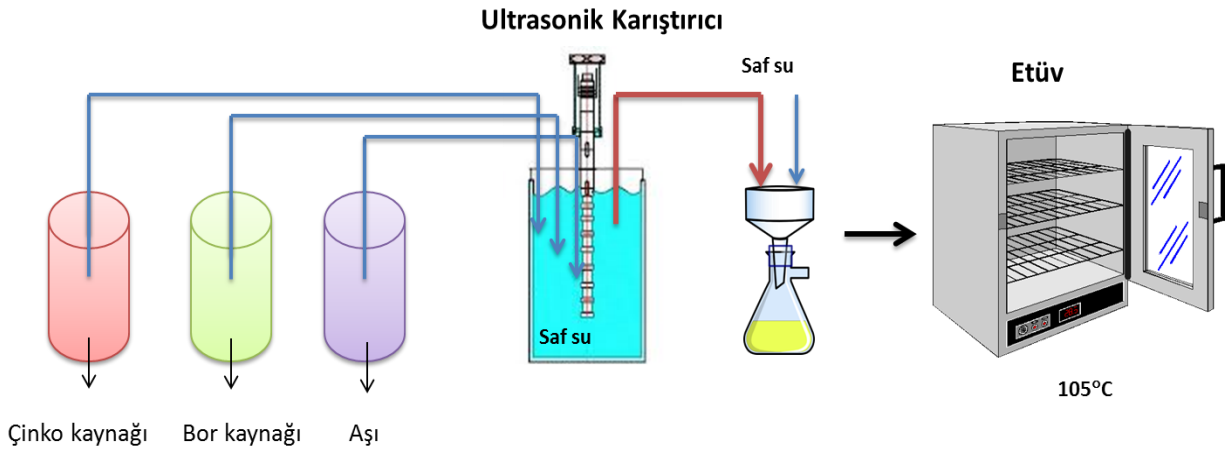
Çinko borat sentezinde çinko kaynağı olarak çinko klorür ve çinko karbonat farklı denemelerde kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak bütün denemelerde borik asit ortak kullanılmış olup tinkalkonit ve boraks farklı denemelerde kullanılmıştır.

Optimum çinko/bor oranının belirlenmesi için her deneme için başlangıçta 90 ^{o}C sıcaklıkta ve 55 dakika sürede ön denemeler yapılmış, sonuçta en iyi skor ve verimin gözlemlendiği oranlar seçilmiştir.

Her oran için 90 ^{o}C, 85 ^{o}C, 80 ^{o}C sıcaklıklarda sırasıyla 55 dk, 50 dk, 45 dk ve 40 dk için deneyler tekrarlanmıştır.

Deneyler, deney sıcaklığına ısıtılan 25 ml saf su içinde borik asitin çözdürülmesiyle başlatılmıştır. Oluşan bu çözeltiye çinko kaynağı (çinko klorür ya da çinko karbonat), diğer bor kaynağı (tinkalkonit ya da boraks) ve aşı (çinko borat) katılmıştır. Belirlenen deney sıcaklığında ve süresinde ultrasonik cihazla (%90 güç ve %80 devirde) karıştırma yapılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deneyler kapalı bir kap içinde yapılmış ve reaksiyon sıcaklıkları bir sıcaklık kontrol ünitesi ile sabit tutulmuştur. Deney sonunda çözeltiler 1 litre saf su ile yıkanıp sularının uzaklaştırılması için 105 ^{o}C' lik etüvde min. 1 gün boyunca bekletilmiştir.

Sentez akım şeması Şekil 7.4' te gösterilmiştir.



Şekil 7.4 Çinko borat sentez akım şeması

7.4.1 Set 1

Set 1'de hammadde olarak çinko karbonat, borik asit ve aşı kullanılmıştır. Optimum Zn/B oranının belirlenmesi için öncelikle çeşitli mol oranlarında (1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:5) ön deneyler yapılmıştır. Bu deneyler çeşitli denemeler sonrasında 90 ^{o}C sıcaklıkta ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleşen ön deneylerin sonrasında verim ve XRD sonuçları karşılaştırılarak optimum Zn:B oranı belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum mol oranı için deneyler, 90 ^{o}C, 85 ^{o}C, 80 ^{o}C sıcaklıklarda sırasıyla 55 dk, 50 dk, 45 dk, 40 dk ve 35 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

7.4.2 Set 2

Set 2' de hammadde olarak çinko klorür, sodyum hidroksit, borik asit ve aşı kullanılmıştır. Optimum çinko/bor oranının belirlenmesi için deneyler 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 oranlarında Set 1'de olduğu gibi, 90 ^{o}C ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen optimum oranda reaksiyonlar 90 ^{o}C, 85 ^{o}C, 80 ^{o}C sıcaklıklarda sırasıyla 55 dk, 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

7.4.3 Set 3

Set 3' de hammadde olarak çinko klorür, tinkalkonit, borik asit ve aşı kullanılmıştır. Optimum çinko/bor oranının belirlenmesi için deneyler 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 oranlarında 90 ^{o}C ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum oranda reaksiyonlar 90 ^{o}C, 85 ^{o}C, 80 ^{o}C sıcaklıklarda sırasıyla 55 dk, 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

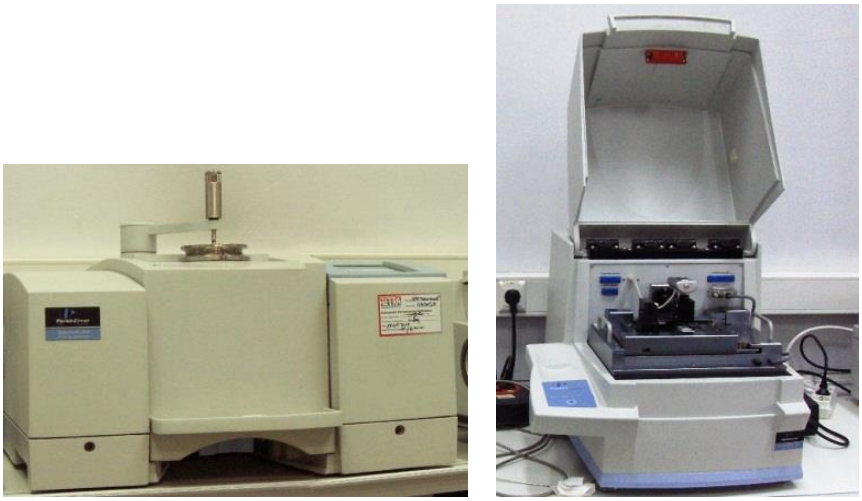
7.4.4 Set 4

Set 4' de hammadde olarak çinko klorür, boraks, borik asit ve aşı kullanılmıştır. Optimum çinko/bor oranının belirlenmesi için diğer setlerde olduğu gibi, çeşitli Zn:B mol oranlarında (1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8) 90 ^{o}C ve 55 dakika sürede ön deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum oranda reaksiyonlar 90 ^{o}C, 85 ^{o}C, 80 ^{o}C sıcaklıklarda sırasıyla 55 dk, 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

7.5 Sentezlenen Çinko Boratların Karakterizasyon Çalışmaları

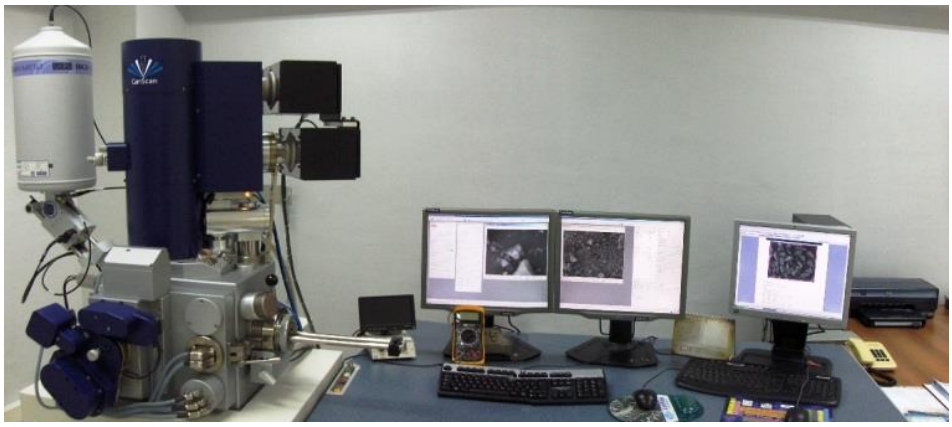
Sentezlenen çinko borat numunelerinin karakterizasyonu için XRD, FT-IR ve Raman analizleri yapılmıştır. XRD analizleri bölüm "7.2 Hammaddelerin Hazırlanması " kısmında belirtilen parametrelerde gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve Raman analizlerinde spektrum genişliği 1800 cm^{-1} - 650 cm^{-1} olarak seçilmiştir.

Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (PerkinElmer, MA, ABD) marka Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi (FT-IR) cihazına bağlı zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aparatı ile (Şekil 7.5a) tarama sayısı 4 ve çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1} ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında sentezlenen ürünlerin kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçlarını kuvvetlendirmek için aynı numuneler Raman spektroskopi tekniği ile Perkin Elmer Raman Station 400F (PerkinElmer, CT, ABD) cihazında (Şekil 7.5b) 4 saniye deney süresi ve 4 deney tekrarı ile 3280 cm^{-1} - 250 cm^{-1} ölçüm aralığında analiz edilmiş ve görünür bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir.



Şekil 7.5 a. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı, b. Raman cihazı

Elde edilen çinko borat numunelerinin yüzey morfolojilerini belirlemek ve tane boyutunu analiz etmek için, CamScan Apollo 300 Field-Emission SEM (CamScan, Oxford, Birleşik Krallık) marka Field-Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (Şekil 7.6) kullanılmış ve analizler 20 kV'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 6 Taramalı Elektron Mikroskobu

BÖLÜM 8

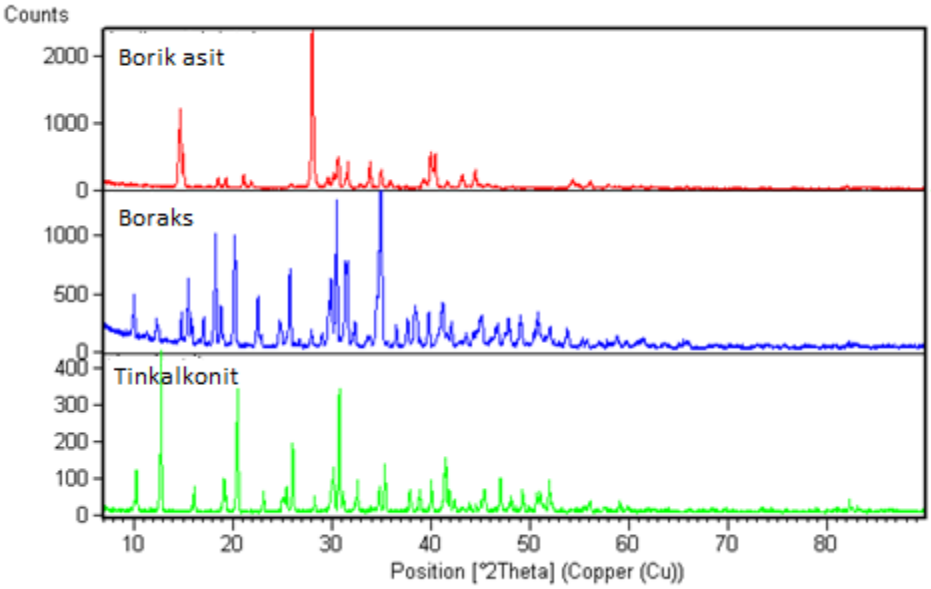
DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Çalışmaları

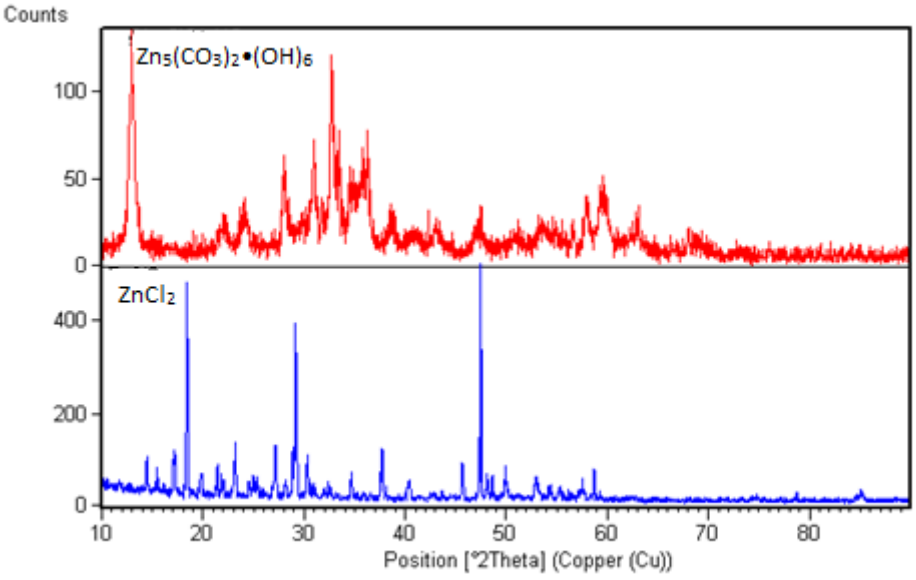
Kullanılan bor ve çinko kaynaklarının XRD sonuçları ve patternleri sırasıyla, Çizelge 8.1, Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 Hammaddelerin XRD sonuçları

Hammadde	Pdf #	Mineral ismi	Mineral formülü
Çinko karbonat	00-019-1458	Hİdrozinkit	$Zn_5(CO_3)_2•(OH)_6$
Çinko klorür	01-074-0519	Çinko klorür	$ZnCl_2$
	01-070-1284	Çinko klorür	$ZnCl_2$
Borik asit	01-073-2158	Sassolit	H_3BO_3
Tinkalkonit	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_9·5H_2O$
Boraks	01-075-1078	Boraks	$Na_2B_4O_9·10H_2O$
	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_9·5H_2O$
Çinko borat	00-035-0433	Çinko oksit borat hidrat	$Zn_3B_6O_{12}.3.5(H_2O)$



Şekil 8.1 Borik asit, boraks ve tinkalkonit hammaddelerinin XRD patternleri



Şekil 8.2 Çinko karbonat ve çinko klorür hammaddelerinin XRD patternleri

XRD sonuçlarına göre çinko karbonat, “00-019-1458” numaralı “hidrozinkit” olarak, çinko klorür “01-074-0519” ve “01-070-1284” numaralarıyla belirlenmiştir. Bor kaynaklarının XRD sonuçlarında göre borik asit, “01-073-2158” numaralı “sassolit” olarak belirlenmiştir.

Tinkalkonit “00-007-0277” numarasıyla tinkalkonit, boraks ise “01-05-1078” numarasıyla boraks ve “00-007-0277” numarasıyla tinkalkonit karışımı olarak belirlenmiştir.

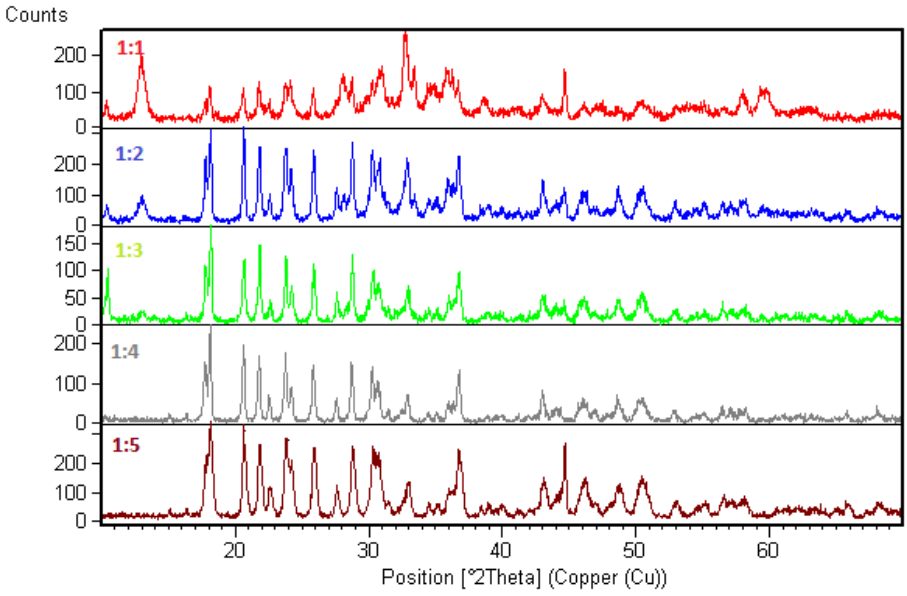
8.2 Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları

8.2.1 Set 1

Hammadde olarak çinko karbonat, borik asit ve aşı kullanılan Set 1’de oran taramasına ait sonuçlar Çizelge 8.2 ve Şekil 8.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 8.2 Set 1 oran taramasına ait XRD sonuçları ve verimler

Oran (Zn:B)	XRD skoru	Verim (%)
1:1	38*	-
1:2	60*	-
1:3	50*	-
1:4	62	73,087
1:5	71	97,120



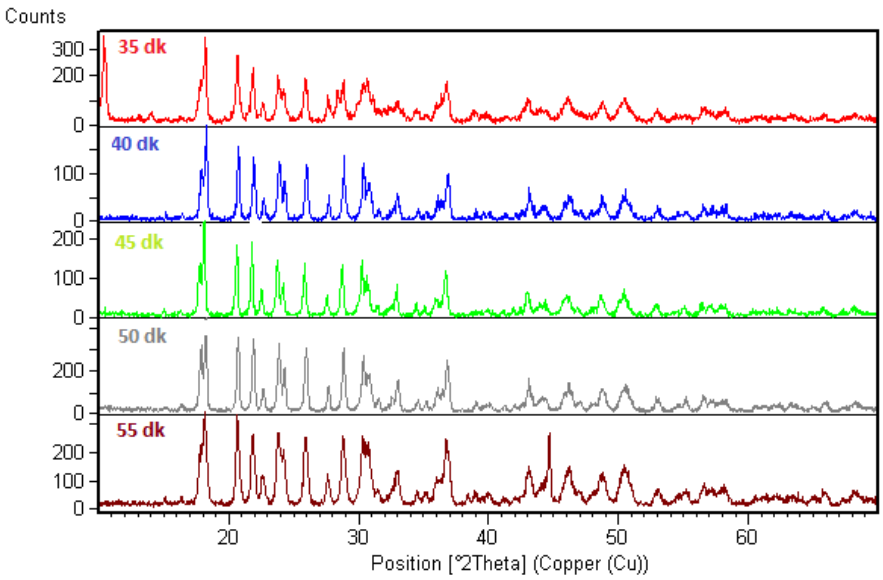
Şekil 8.3 Set 1 oran taramasına ait XRD patternleri

Set 1 için ön denemelerin gerçekleştirildiği mol oranlarına bakıldığında, Zn:B mol oranlarının kısmen düşük olduğu 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarında tamamen çinko borat oluşumunun gerçekleşmediği ve elde edilen ürün içinde safsızlıklar olduğu gözlenmiştir. XRD skor ve patternleri incelendiğinde, 1:4 ve 1:5 mol oranlarında çinko borat sentezinin gerçekleşmiş, 1:5 mol oranında 1:4 mol oranına göre verim fazlasıyla yüksek hesaplanmıştır. Bu nedenlerden dolayı optimum Zn:B mol oranı 1:5 olarak seçilmiş ve diğer deneylerde bu oran referans alınmıştır.

1:5 Zn:B mol oranı için deneyler 90 ^{o}C sıcaklıkta 50 dk, 45 dk, 40 dk ve 35 dk sürelerde tekrarlanmıştır. Bu deneylere ait XRD skorları ve verimlerle XRD patternleri Çizelge 8.3 ve Şekil 8.4 de gösterilmiştir.

Çizelge 8.3 Set 1 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
90	55	71	97,120
90	50	69	96,122
90	45	61	94,822
90	40	53	91,794
90	35	56*	-



Şekil 8.4 Set 1 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

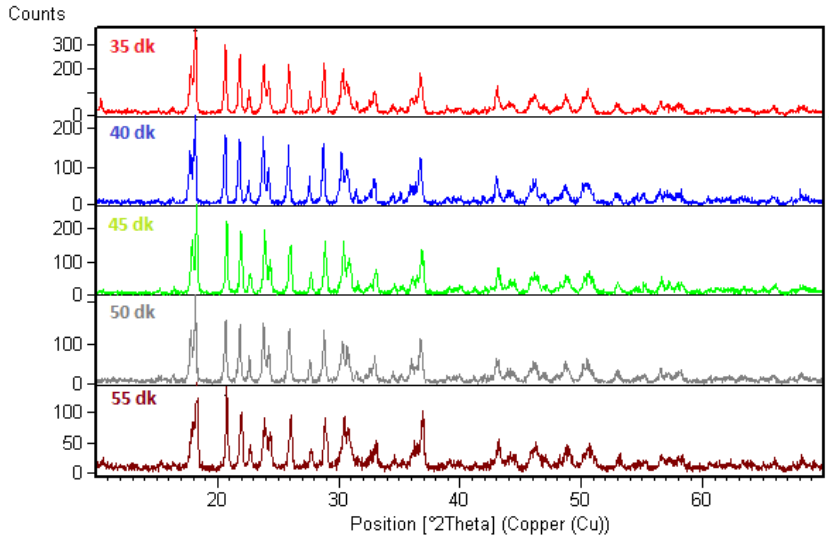
Set 1 için referans alınan 1:5 çinko/bor oranında 90 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler için reaksiyon süresi azaldıkça XRD skorunun düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte reaksiyon süresindeki azalma verim üzerinde çok fazla etkiye sebep olmamıştır. Reaksiyon süresi azaldıkça verimde az oranda düşüşler gözlenmiştir. Deney süresi 35 dakikaya kadar düşürülmüştür ve bu sürede çinko borat oluşumu gözlenmemiştir.

Deneyler 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklar için 55 dk, 50 dk, 45 dk, 40 dk ve 35 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

85 ^{o}C sıcaklık sabit tutularak tekrarlanan deneyler için XRD skorları ve verim Çizelge 8.4' de, XRD patternleri Şekil 8.5' de gösterilmiştir.

Çizelge 8.4 Set 1 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
85	55	60	96,342
85	50	60	95,806
85	45	60	94,740
85	40	58	91,377
85	35	66*	-



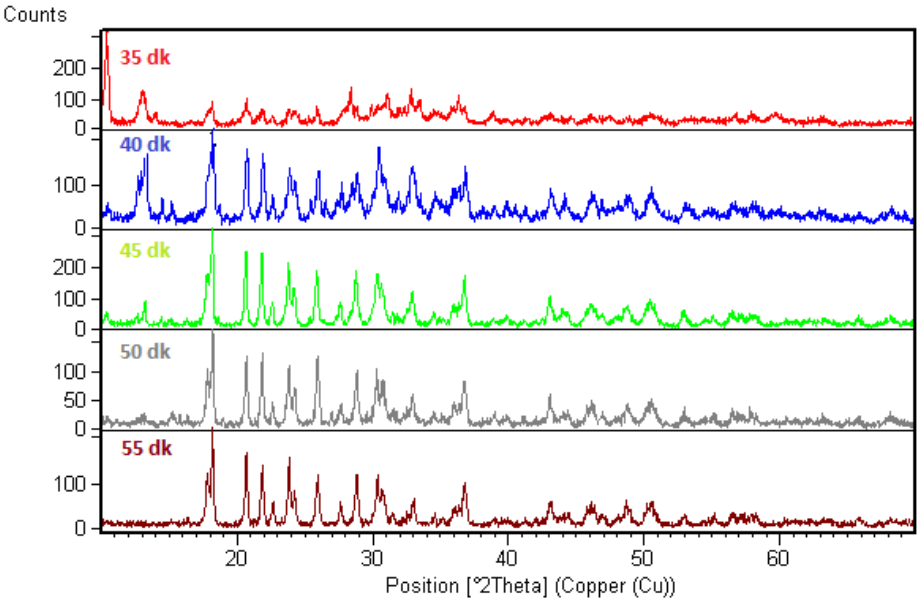
Şekil 8.5 Set 1 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

Set 1 1:5 mol oranında 85 ^{o}C sıcaklıkta tekrarlanan deneylerde, 90 ^{o}C' de olduğu gibi, reaksiyon süresi azaldıkça XRD skorlarında ve verimlerde azalma gözlenmiştir. En iyi XRD skoru ve verim 55 dakika reaksiyon süresinde oluşan numuneye aittir.

80 ^{o}C sıcaklıkta elde edilen XRD skorları ve verimlerle, XRD patternleri sırasıyla Çizelge 8.5 ve Şekil 8.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.5 Set 1 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
80	55	57	95,781
80	50	55	95,108
80	45	58*	92,978
80	40	46*	90,338
80	35	21*	-



Şekil 8.6 Set 1 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

80 ^{o}C sıcaklıkta tekrarlanan deneylerde, 90 ^{o}C ve 85 ^{o}C' de olduğu gibi, reaksiyon süresiyle birlikte XRD skorlarının ve verimlerin düştüğü gözlenmiştir. 40 dakikaya kadar gerçekleştirilen deneylerde ürün elde edilmiş ve verimlerin de %90'nın üstünde olduğu tespit edilmiştir.

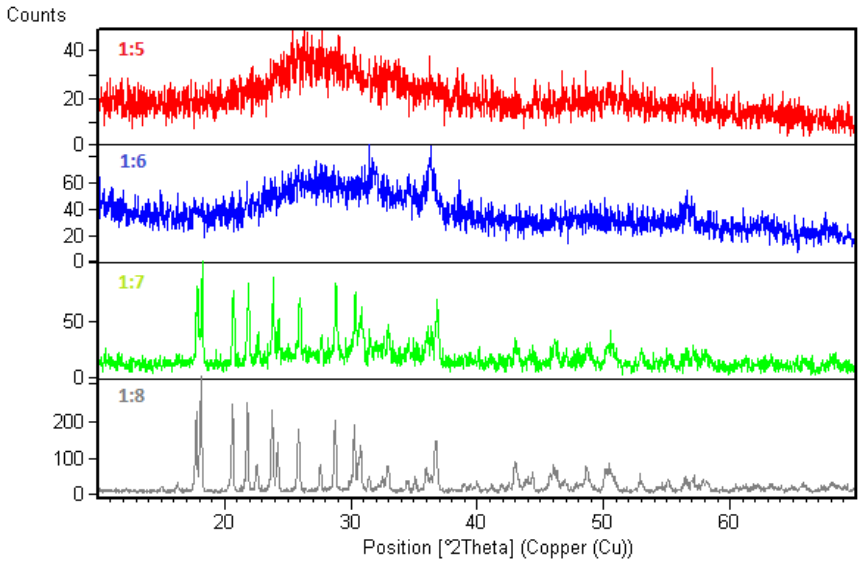
Çinko karbonat ve borik asit hammaddelerinin kullanıldığı Set 1 için en iyi XRD skoru ve verimin 90 ^{o}C sıcaklıkta 55 dakika reaksiyon süresinde elde edilen ürüne ait olduğu gözlenmiştir.

8.2.2 Set 2

Set 2'de hammadde olarak çinko klorür, sodyum hidroksit, borik asit ve aşı kullanılmıştır. Bu sete ait oran taraması sonuçları Çizelge 8.6 ve Şekil 8.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.6 Set 2 oran taramasına ait XRD skorları ve verimler

Oran (Zn:B)	XRD skoru	Verim (%)
1:4	-	-
1:5	-	-
1:6	-	-
1:7	31*	-
1:8	84	86,176



Şekil 8.7 Set 2 oran taramasına ait XRD patternleri

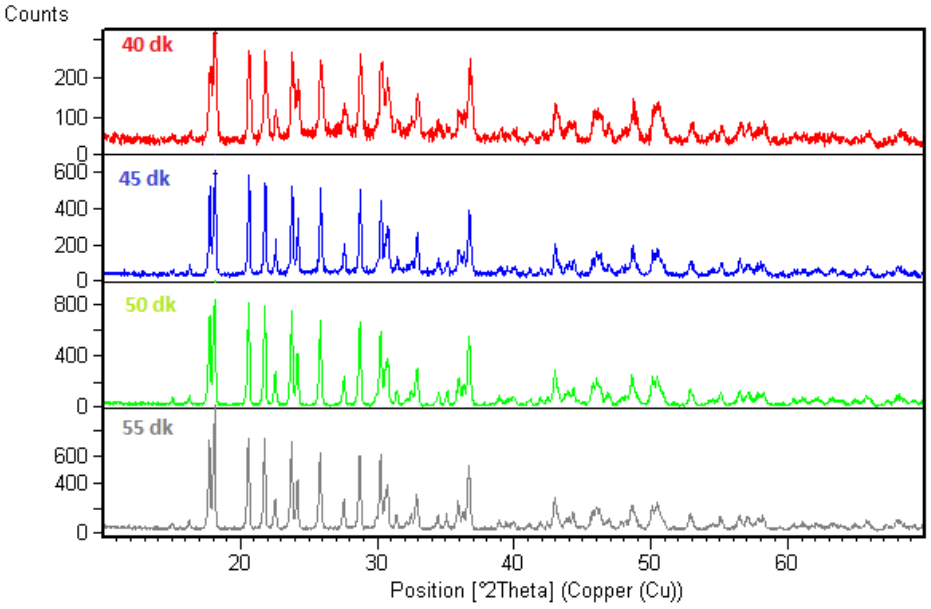
Oran taramasına ait XRD skorları ve patternleri incelendiğinde, 1:4, 1:5 ve 1:6 Zn:B mol oranlarında çinko borat oluşumunun gerçekleşmediği görülmektedir. 1:7 mol oranında ise düşük oranda oluşum gözlenmiştir. 1:8 mol oranında 84 XRD skoru ve yaklaşık %86

verim elde edilmiş, XRD patternlerinin referans çinko borata yakın olduğu görülmüştür. Set 2 için optimum mol oranı 1:8 olarak belirlenmiştir.

1:8 Zn:B mol oranında deneyler 90 ^{o}C sıcaklıkta 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır. Bu deneylere ait XRD skorları ve verimler Çizelge 8.7 ve Şekil 8.8'de gösterilmektedir.

Çizelge 8.7 Set 2 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
90	55	84	86,176
90	50	77	83,116
90	45	63	81,139
90	40	63	75,184



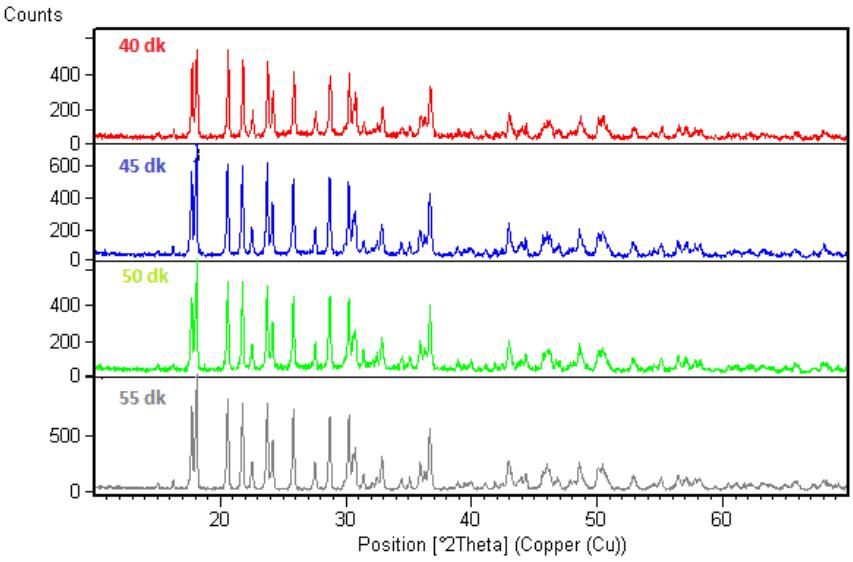
Şekil 8.8 Set 2 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

Deneyler 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklar için 55 dk, 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

85 ^{o}C sıcaklık sabit tutularak tekrarlanan deneyler için XRD skorları ve verim Çizelge 8.8' de, XRD patternleri Şekil 8.9' da gösterilmiştir.

Çizelge 8.8 Set 2 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
85	55	80	82,353
85	50	77	81,086
85	45	68	80,751
85	40	58	72,701



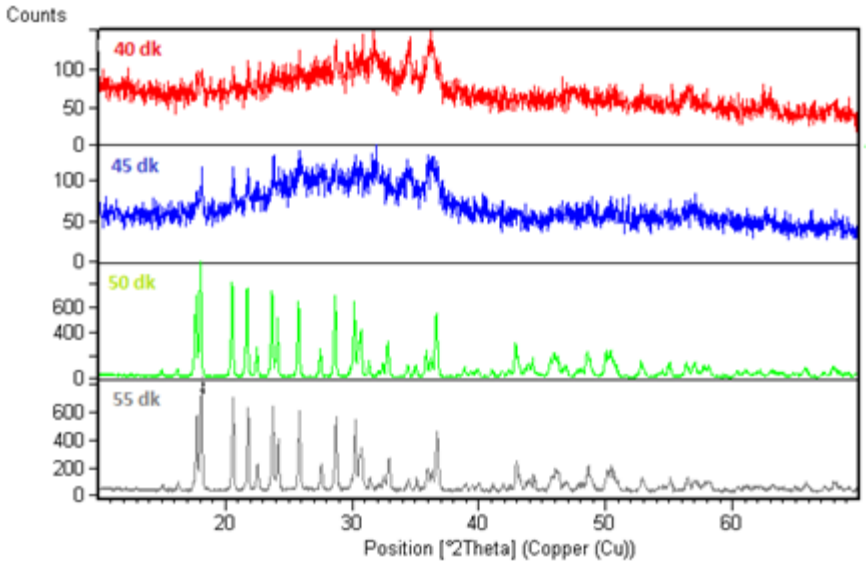
Şekil 8.9 Set 2 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

Set 2 için 1:8 mol oranında 85 ^{o}C sıcaklıkta 55 dakikadan 40 dakikaya kadar tekrarlanan deneylerin tamamında çinko borat oluşumu gözlenmiştir. Bu deneylerin verimleri %82 ile %72 arasında hesaplanmıştır. Süre azaldıkça çinko borat oluşumu ve reaksiyon verimleri azalmaktadır.

80 ^{o}C sıcaklık için elde edilen XRD skorları ve verimlerle, XRD patternleri sırasıyla Çizelge 8.9 ve Şekil 8.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 8.9 Set 2 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
80	55	80	81,077
80	50	77	79,617
80	45	-	-
80	40	-	-



Şekil 8.10 Set 2 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

80 ^{o}C sıcaklıkta tekrarlanan deneylerde, 55 ve 50 dakika reaksiyon süreleri için yüksek XRD skorları ve verim elde edilmesine rağmen, 45 ve 40 dakika reaksiyon sürelerinde çinko borat oluşumu gerçekleşmediği görülmektedir.

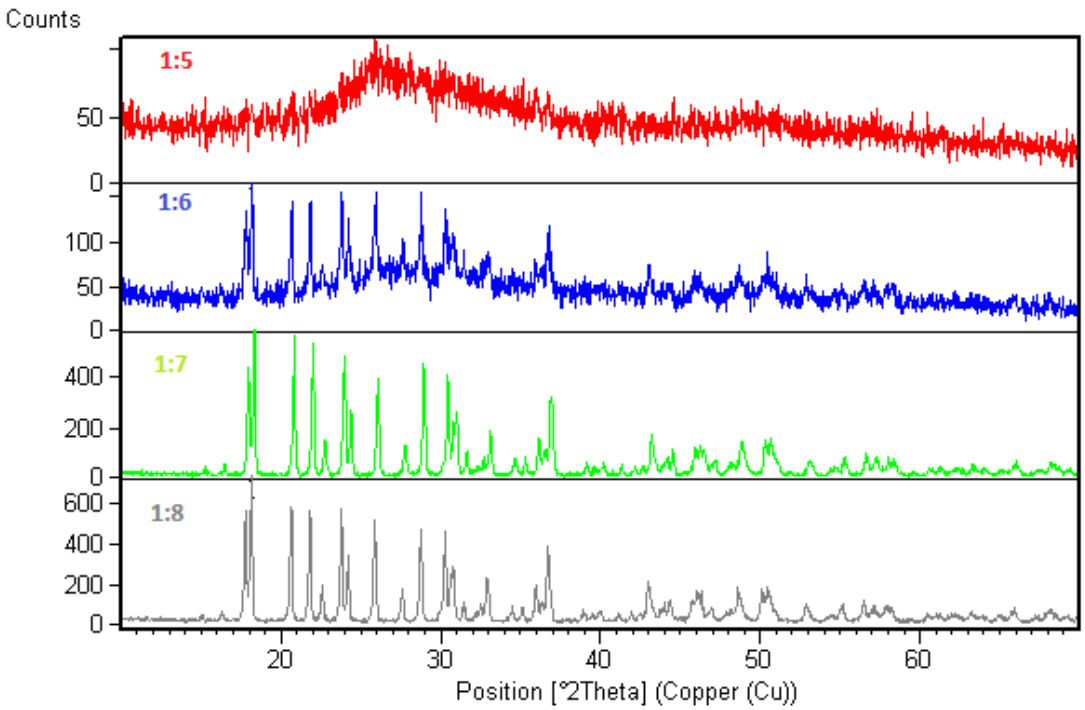
Çinko klorür, sodyum hidroksit ve borik asit hammadde olarak kullanıldığında 90 ^{o}C ve 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylerin tamamında ürün elde edilirken, 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneyde sadece yüksek sıcaklıklarda oluşum gözlenmiştir.

8.2.3 Set 3

Hammadde olarak çinko klorür, tinkalkonit, borik asit ve aşı kullanılan Set 3'te oran taramasına ait sonuçlar Çizelge 8.10 ve Şekil 8.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.10 Set 3 oran taramasına ait XRD sonuçları ve verimler

Oran (Zn:B)	XRD skoru	Verim (%)
1:4	-	-
1:5	-	-
1:6	26*	-
1:7	55	80,752
1:8	92	89,217



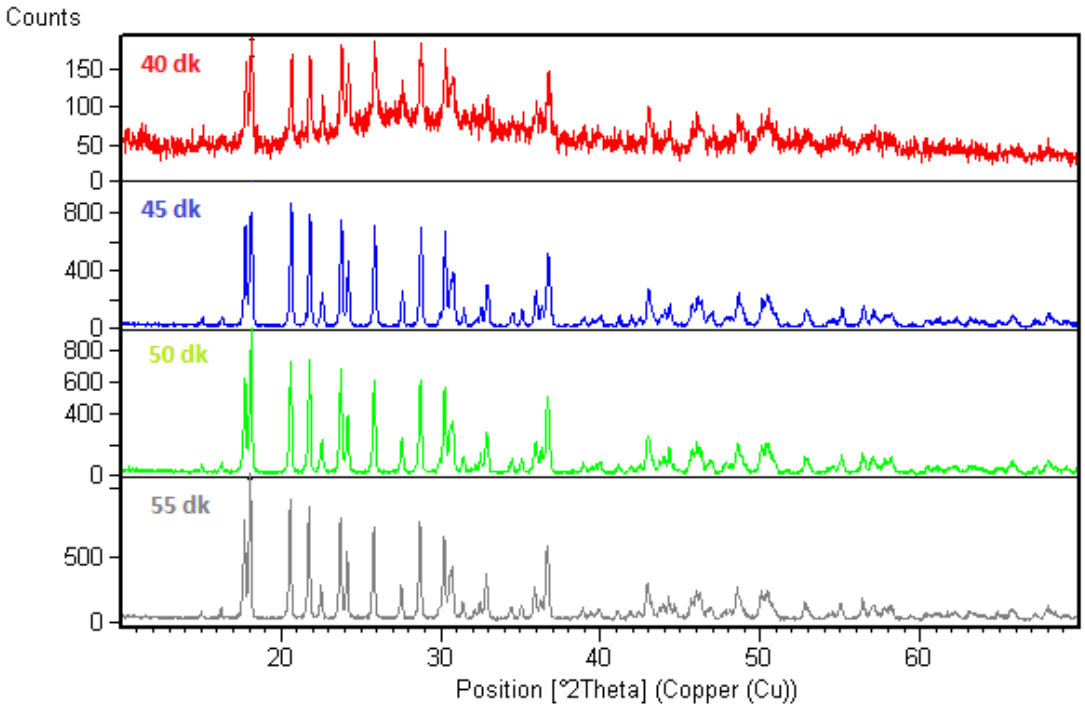
Şekil 8.11 Set 3 oran taramasına ait XRD sonuçları

Set 3 için düşük oranlarda ürün oluşumu gözlenmezken, reaksiyondaki bor oranı arttırılarak çinko borat eldesi sağlanmıştır. Max. verim ve XRD skoru belirlenen en yüksek mol oranında elde edildiğinden bu set için referans Zn:B oranı 1:8 olarak seçilmiştir.

1:8 mol oranı için deneyler 90 ^{o}C sıcaklıkta 50 dk, 45 dk, 40 dk ve 35 dk sürelerde tekrarlanmıştır. Bu deneylerde elde edilen XRD skorları ve verimler Çizelge 8.11 ve Şekil 8.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.11 Set 3 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
90	55	92	89,217
90	50	87	86,788
90	45	84	85,145
90	40	77	82,320
90	35	26*	-



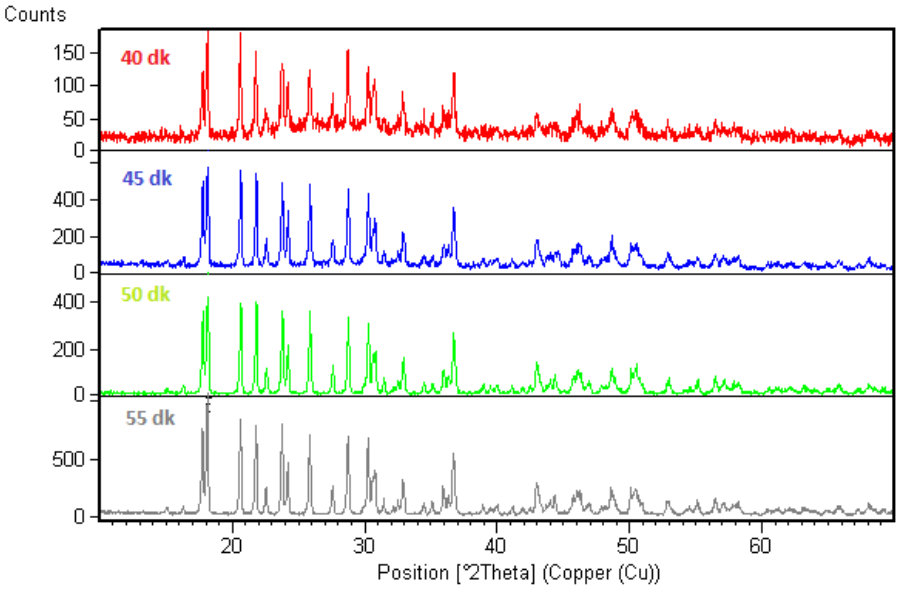
Şekil 8.12 Set 3 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

Deneyler 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklar için 55 dk, 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

85 ^{o}C sıcaklık sabit tutularak tekrarlanan deneyler için XRD skorları ve verim Çizelge 8.12' de, XRD patternleri Şekil 8.13' de gösterilmiştir.

Çizelge 8.12 Set 3 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
85	55	92	87,352
85	50	81	85,979
85	45	61	85,062
85	40	38*	-



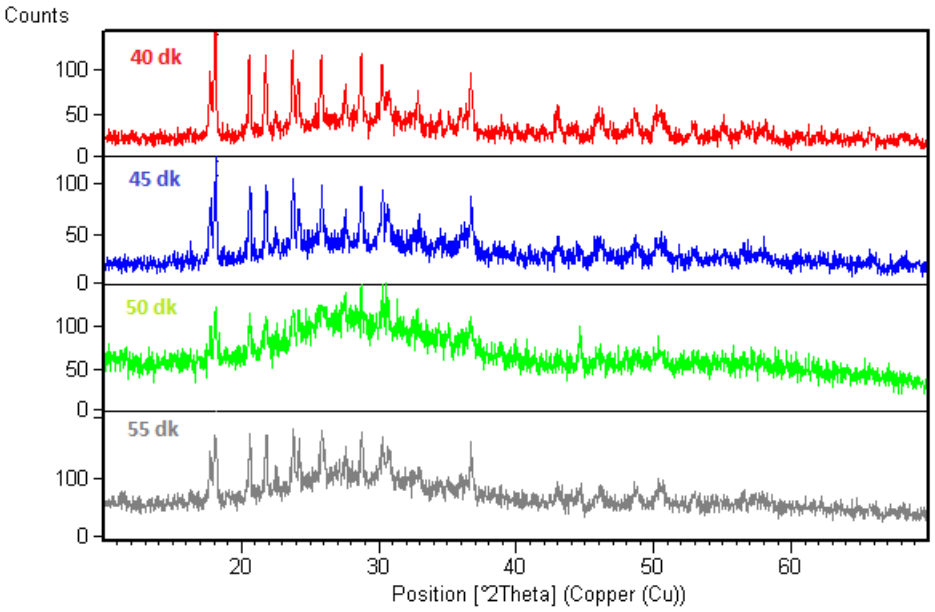
Şekil 8.13 Set 3 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

Çinko klorür, tinkalkonit ve borik asit kullanılarak 85 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylerde 55, 50 ve 45 dakika reaksiyon sürelerinde çinko borat oluşumu gözlenmiş ve verimler %85 den yüksek hesaplanmıştır. 40 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilen deneyde ise, istenilen çinko borat oluşumu çok az gözlenmiştir.

80 ^{o}C sıcaklık için elde edilen XRD skorları ve verimlerle, XRD patternleri sırasıyla Çizelge 8.13' de ve Şekil 8.14'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.13 Set 3 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
80	55	30*	-
80	50	26*	-
80	45	22*	-
80	40	-	-



Şekil 8.14 Set 3 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

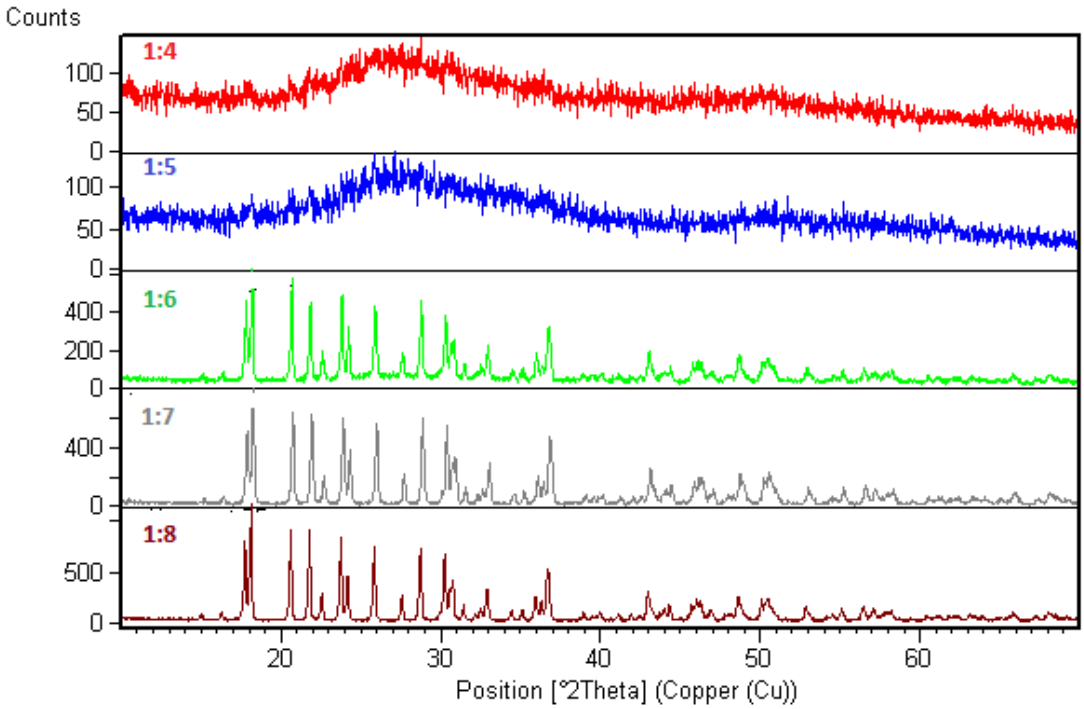
Set 3 için 80 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylerde, 55, 50 ve 45 dakika sürelerde düşük oranlarda çinko borat elde edilmiştir. 40 dakika reaksiyon süresinde ise istenilen çinko borat oluşumu gerçekleşmemiştir. Elde edilen numunelerin XRD patternleri istenen çinko borata benzememektedir.

8.2.4 Set 4

Hammadde olarak çinko klorür, boraks, borik asit ve aşı kullanılan Set 4'te oran taramasına ait sonuçlar Çizelge 8.14 ve Şekil 8.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.14 Set 4 oran taramasına ait XRD skorları ve verimler

Oran (Zn:B)	XRD skoru	Verim (%)
1:4	-	-
1:5	-	-
1:6	61	71,489
1:7	67	92,666
1:8	75	94,008



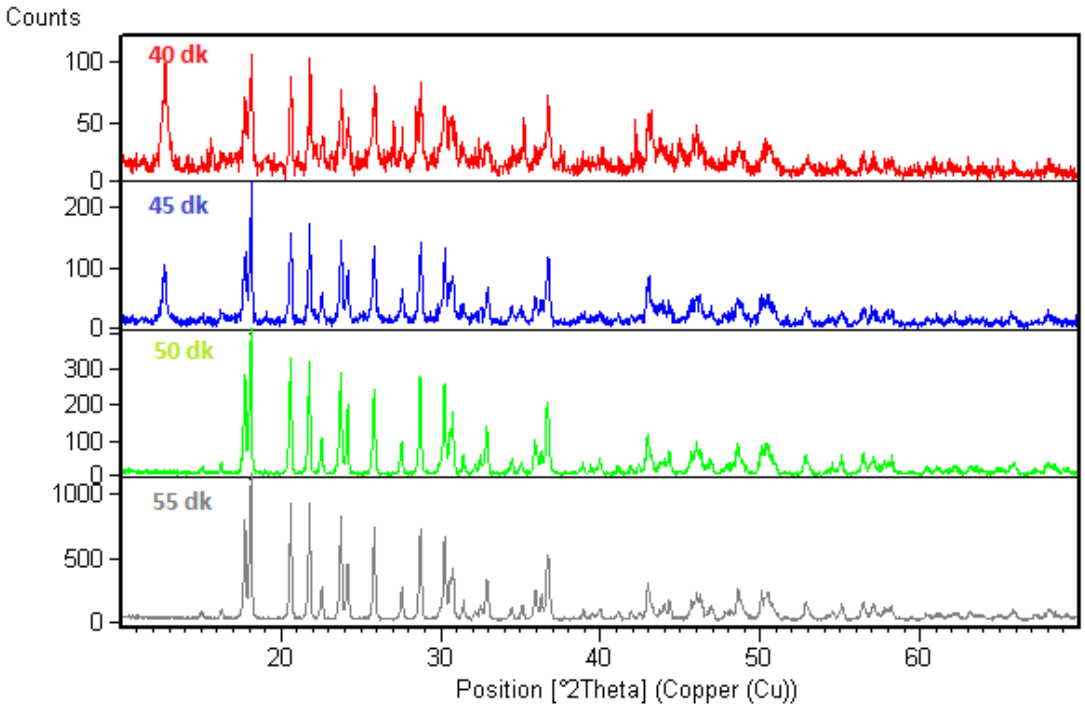
Şekil 8.15 Set 4 oran taramasına ait XRD patternleri

90 ^{o}C ve 55 dakika sürede gerçekleştirilen oran taramasında, 1:4 ve 1:5 çinko/bor mol oranlarında ürün oluşumu gözlenmemiştir. 1:7 ve 1:8 mol oranlarında elde edilen numunelerin hesaplanan verimleri birbirine yakın olmasına rağmen, 1:8 mol oranında üretilen numunenin XRD skorunun daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sebeple optimum Zn:B mol oranı 1:8 olarak seçilmiştir.

1:8 Zn:B mol oranına sahip numune için deneyler 90 ^{o}C sıcaklıkta 50 dk, 45 dk ve 40 dk sürelerde tekrarlanmıştır. Bu deneylere ait XRD skorları ve verimler Çizelge 8.15 ve Şekil 8.16' da gösterilmiştir.

Çizelge 8.15 Set 4 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
90	55	75	94,008
90	50	70	84,736
90	45	54*	-
90	40	35*	-



Şekil 8.16 Set 4 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

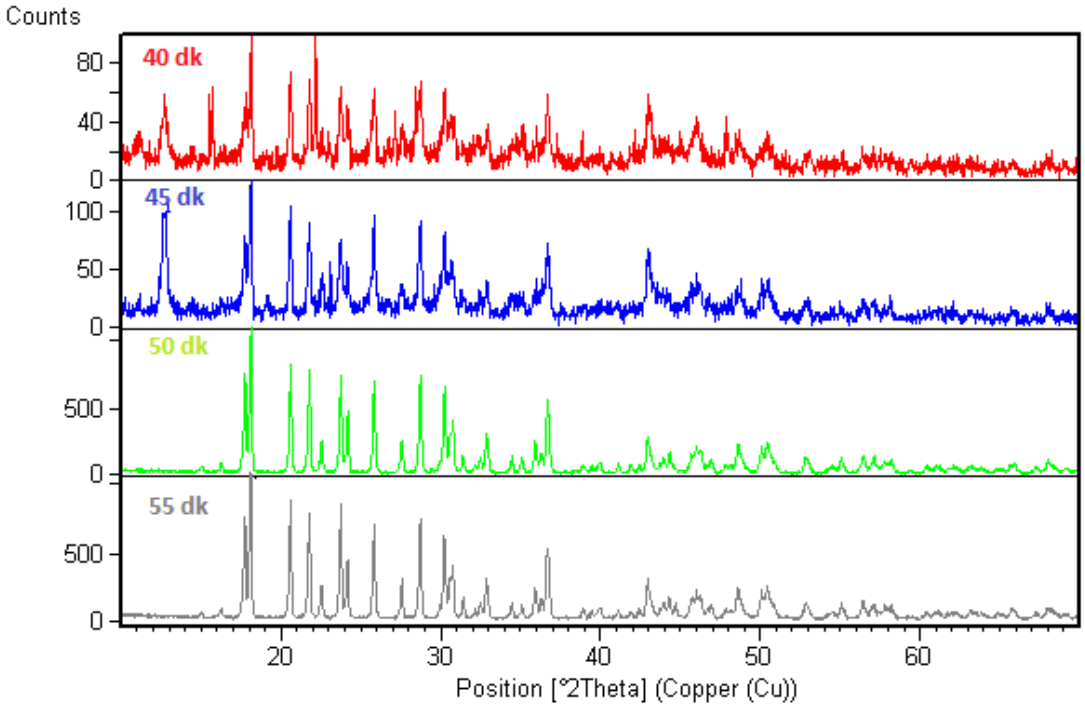
90 ^{o}C'de gerçekleştirilen deneylerde, 55 ve 50 dakika sürelerde yüksek XRD skorları ve verimlerle ürün oluşumu gözlenmiştir. 45 ve 40 dakika reaksiyon sürelerinde az oranda ve safsızlıklar içeren çinko borat oluşumu tespit edilmiştir.

Deneyler 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklar için 55 dk, 50 dk, 45 dk, 40 dk ve 35 dk sürelerde tekrarlanmıştır.

85 °C sıcaklık sabit tutularak tekrarlanan deneyler için XRD skorları ve verim Çizelge 8.16' da, XRD patternleri Şekil 8.17' de gösterilmiştir.

Çizelge 8.16 Set 4 85 °C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
85	55	75	87,175
85	50	64	83,031
85	45	37*	-
85	40	35*	-



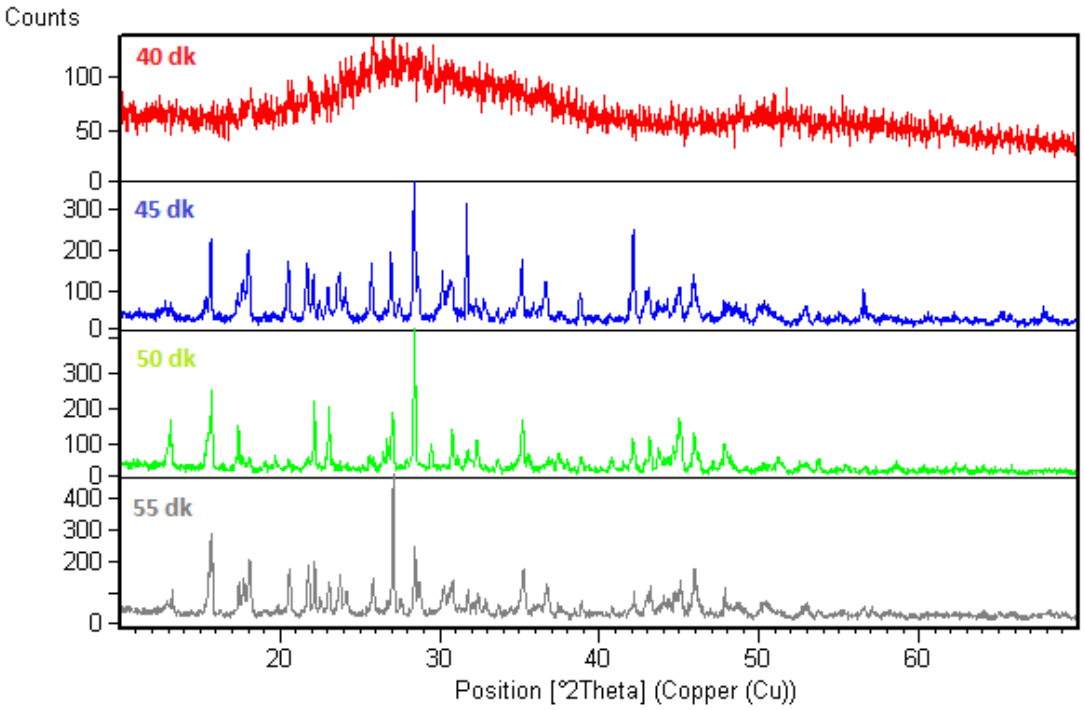
Şekil 8.17 Set 4 85 °C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

90 °C' de gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi 85 °C' de gerçekleştirilen deneylerde de 55 ve 50 dakika reaksiyon sürelerinde ürün oluşumu gözlenmiş olup 45 ve 40 dakika deney sürelerinde elde edilen numunede safsızlıklar görülmüştür.

80 °C sıcaklık için elde edilen XRD skorları ve verimlerle, XRD patternleri sırasıyla Çizelge 8.17' de ve Şekil 8.18' de gösterilmiştir.

Çizelge 8.17 Set 4 80 °C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD skorları ve verimler

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD skoru	Verim (%)
80	55	45*	-
80	50	30*	-
80	45	25*	-
80	40	-	-



Şekil 8.18 Set 4 80 °C' de gerçekleştirilen deneylere ait XRD patternleri

Çinko klorür, boraks ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 80 °C' de gerçekleştirilen deneylerde 55, 50 ve 45 dakika reaksiyon sürelerinde düşük miktarda ve safsızlık içeren çinko borat oluşumu gözlenmiştir.

8.3 Sentezlenen Ürünlerin FTIR Sonuçları

Çinko borat bileşikleri genelde, O-H gerilme titreşimlerine ve B-O bağı içerdiğinden asimetrik ve simetrik BO_3 ile BO_4 formlarında güçlü B-O gerilme titreşimlerine sahiptir. 900-1300 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pikler çinko borat karakteristik pikini belirtmektedir [30].

Çizelge 8.18’ de hidrat poliborat anyonların titreşim bantları görülmektedir [30].

Çizelge 8.18 Hidrat poliborat anyonların titreşim bantları [30]

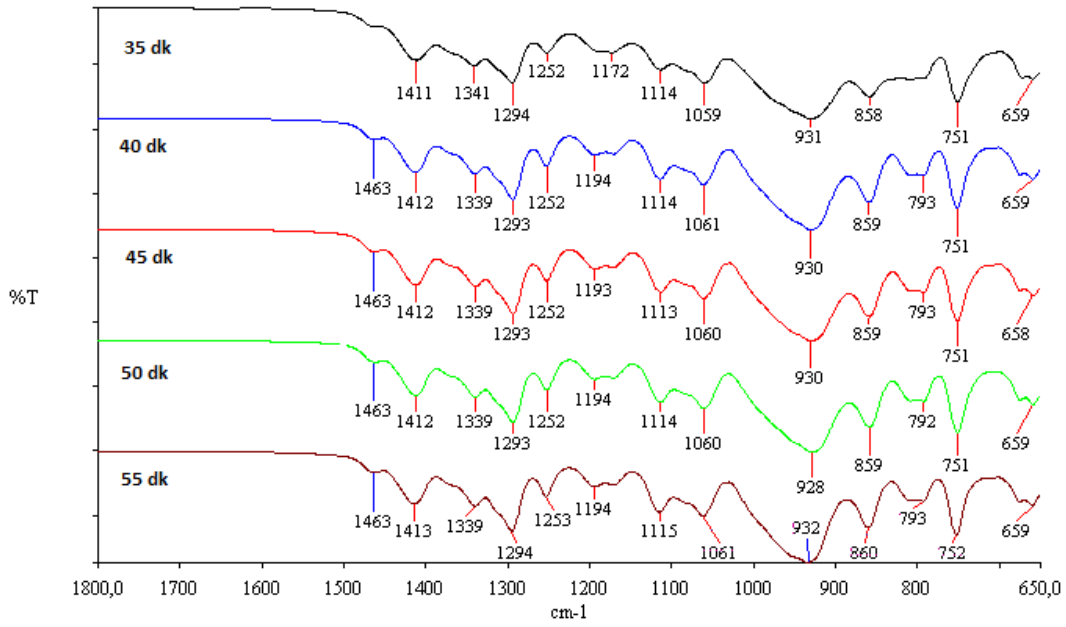
Bant aralığı (cm^{-1})	**Absorpsiyon Bant Bölgeleri**
3600-3300	O-H gerilimi
2900-2200	O-H gerilimi (H bağı kaynaklı)
1700-1600	H-O-H eğilimi
1450-1300	B_3-O asimetrik gerilimi
1300-1150	B-O-H düzlem içi eğilimi
1150-1000	B_4-O asimetrik gerilimi
960-890	B_3-O simetrik gerilimi
890-740	B_4-O simetrik gerilimi
750-620	B_3-O düzlem dışı eğilimi

Belirlenen optimum Zn:B mol oranlarında 90 ^oC sıcaklıkta gerçekleşen deneylere ait FTIR sonuçlarına genel olarak bakıldığında benzer pikler görülmektedir.

1412 ve 1339 cm^{-1} civarındaki pikler B_3-O asimetrik gerilimini, 1252 ve 1194 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B-O-H düzlem içi eğilimini göstermektedir. 1114 ve 1060 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B_4-O asimetrik gerilimini, 930 cm^{-1} dalga boyundaki pik B_3-O simetrik gerilimini, 860 ve 751 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B_4-O simetrik gerilimini göstermektedir. En sonda belirlenen 659 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise B_3-O düzlem dışı eğilimi göstermektedir.

8.3.1 Set 1

Çinko karbonat, borik asit ve aşı hammaddeleri kullanılarak 1:5 Zn:B mol oranında 90 ^oC sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerin FTIR sonuçları Şekil 8.19’ da gösterilmiştir.



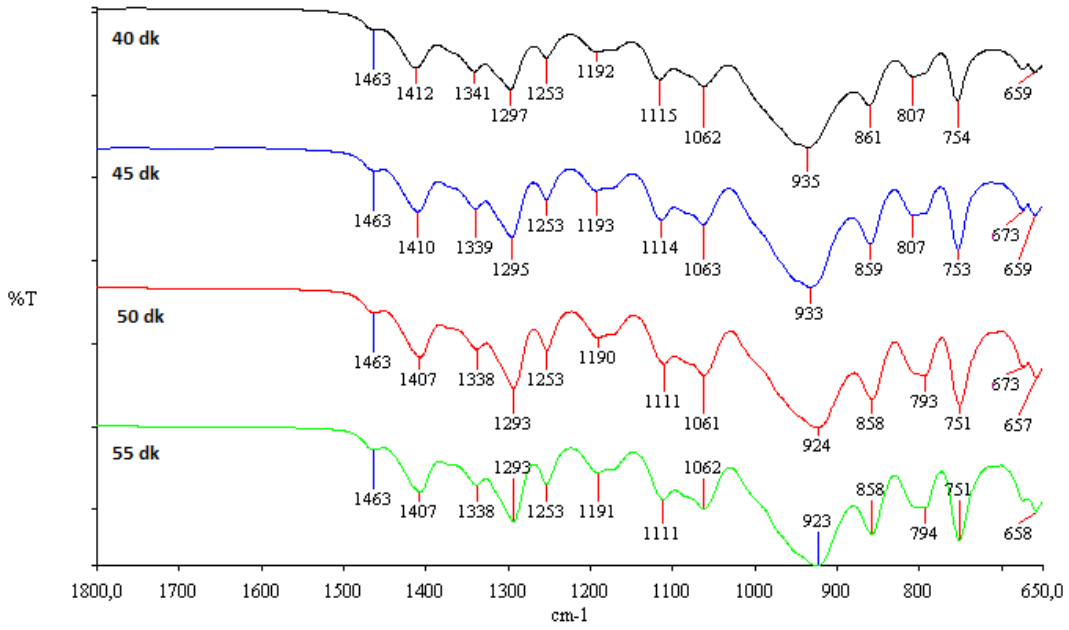
Şekil 8.19 Set 1 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları

1463-1339 cm^{-1} civarındaki pikler B_3-O asimetrik gerilimini, 1294-1194 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B-O-H düzlem içi eğilimini göstermektedir. 1114-1059 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki piklerde B_4-O asimetrik gerilimi, 930 cm^{-1} dalga boyundaki pikte B_3-O simetrik gerilimi, 858-751 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde B_4-O simetrik gerilimi görülmektedir. En sonda belirlenen 659 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise B_3-O düzlem dışı eğilimi göstermektedir.

Set 1 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait FTIR sonuçları Ek 1' de verilmiştir.

8.3.2 Set 2

Hammadde olarak çinko klorür, sodyum hidroksit, borik asit ve aşı kullanılarak 1:8 Zn:B mol oranından 90 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait FTIR sonuçları Şekil 8.20' de gösterilmiştir.



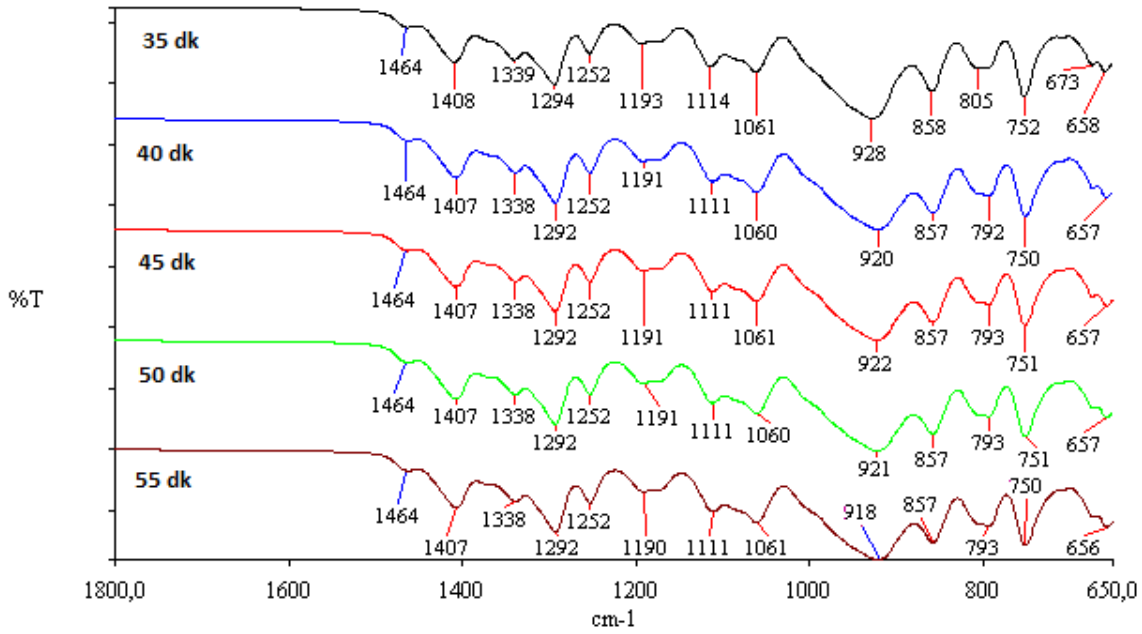
Şekil 8.20 Set 2 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları

1463 ve 1338 cm^{-1} civarındaki pikler B_3-O asimetrik gerilimini, 1297 ve 1192 cm^{-1} aralığındaki pikler B-O-H düzlem içi eğilimini göstermektedir. 1115-1061 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler B_4-O asimetrik gerilimini, 935-923 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B_3-O simetrik gerilimini, 858-751 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B_4-O simetrik gerilimini göstermektedir. 673-657 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise B_3-O düzlem dışı eğilimi göstermektedir.

Set 2 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait FTIR sonuçları Ek 1' de verilmiştir.

8.3.3 Set 3

Çinko klorür, tinkalkonit, borik asit hammaddelerinin kullanıldığı Set 3' te 1:8 çinko/bor oranında 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere sonuçlar FTIR sonuçları Şekil 8.21' de gösterilmiştir.



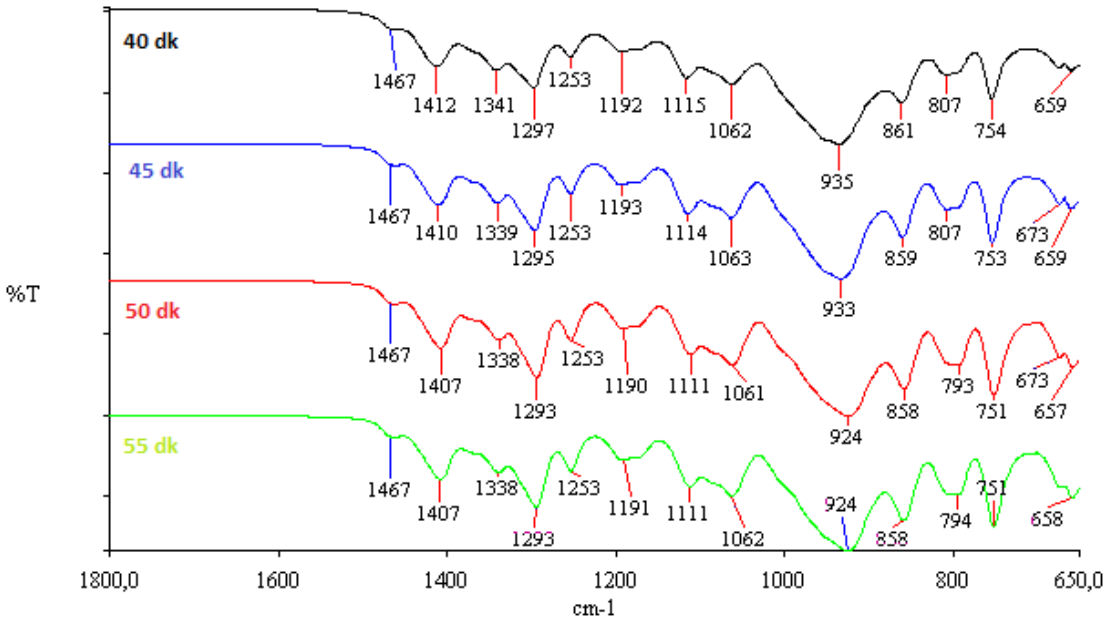
Şekil 8.21 Set 3 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları

1464-1338 cm^{-1} aralığındaki pikler B_3-O asimetrik gerilimini göstermektedir. 1294-1190 cm^{-1} aralığındaki pikler B-O-H düzlem içi eğilimini göstermektedir. 1111-1060 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler B_4-O asimetrik gerilimini, 920 cm^{-1} civarındaki pikler B_3-O simetrik gerilimini, 858-751 cm^{-1} dalga boyundaki pikler B_4-O simetrik gerilimini göstermektedir. 673-656 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise B_3-O düzlem dışı eğilimi göstermektedir.

Set 3 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait FTIR sonuçları Ek 1' de verilmiştir.

8.3.4 Set 4

Çinko klorür, boraks ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 1:8 çinko/bor oranında 90 ^{o}C sıcaklıkta yapılan deneylere ait FTIR sonuçları Şekil 8.22' de gösterilmiştir.



Şekil 8.22 Set 4 90 ^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları

1467-1338 cm^{-1} aralığındaki pikler B_3-O asimetrik gerilimini göstermektedir. 1293-1190 cm^{-1} aralığındaki pikler B-O-H düzlem içi eğilimini göstermektedir. 1115-1061 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler B_4-O asimetrik gerilimini, 935-924 cm^{-1} civarındaki pikler B_3-O simetrik gerilimini, 861-751 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler B_4-O simetrik gerilimini göstermektedir. 673-657 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise B_3-O düzlem dışı eğilimi göstermektedir.

Set 4 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait FTIR sonuçları Ek 1' de verilmiştir.

8.4 Sentezlenen Ürünlerin Raman Sonuçları

Çinko borat bileşikleri FTIR analizlerinde olduğu gibi, O-H gerilme titreşimlerine ve B-O bağı içerdiğinden asimetrik ve simetrik BO_3 ile BO_4 formlarında güçlü B-O gerilme titreşimlerine sahiptir.

Çizelge 8.19' da hidrat Raman spektrumu için bant aralıklarına karşılık gelen bant bölgeleri verilmektedir [38].

Çizelge 8.19 Hidrat poliborat anyonların bantları bölgeleri [38]

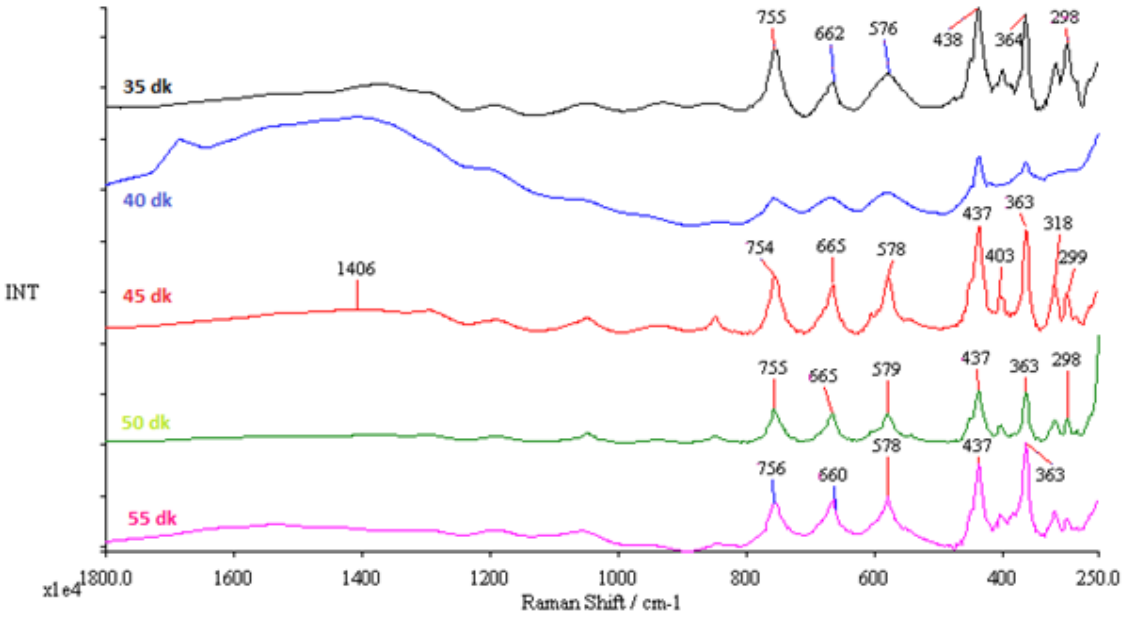
Bant aralığı (cm^{-1})	**Bant Bölgeleri**
1778-1636	δ(H-O-H)
1421-1341	$\nu_{as}(B_{(3)}\text{-}O)$
1147	δ(B-O-H)
1102-1046	$\nu_{as}(B_{(4)}\text{-}O)$
960-890	$\nu_{s}(B_{(3)}\text{-}O)$
849-717	$\nu_{s}(B_{(4)}\text{-}O)$
665-664	$\gamma(B_{(3)}\text{-}O)$
596-528	$\delta\ (B_{(3)}\text{-}O)/\ (B_{(4)}\text{-}O)$
509-437	$\delta\ (B_{(4)}\text{-}O)$

Belirlenen optimum Zn:B mol oranlarında 90 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleşen deneylere ait Raman sonuçlarına genel olarak bakıldığında benzer pikler görülmektedir.

1390-1290 cm^{-1} aralığında görülen pikler asimetrik B_3-0 gerilimini, 1047 cm^{-1} civarında belirlenen pik asimetrik B_4-O gerilimini göstermektedir. 927-923 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pikler simetrik B_3-0 gerilimini, 756-754 cm^{-1} dalga boyundaki pikler simetrik B_4-O gerilimini göstermektedir. 665-663 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde B_3-0 düzlem dışı eğilimi görülmektedir. 578-575 cm^{-1} dalga boyunda B_3-0 ve B_4-0 eğilimleri, 437-434 cm^{-1} dalga boyunda B_4-0 eğilimi görülmektedir.

8.4.1 Set 1

Çinko karbonat, borik asit ve aşı hammaddeleri kullanılarak 90 ^{o}C sıcaklıkta yapılan deneylerin Raman sonuçları Şekil 8.23' de gösterilmiştir.



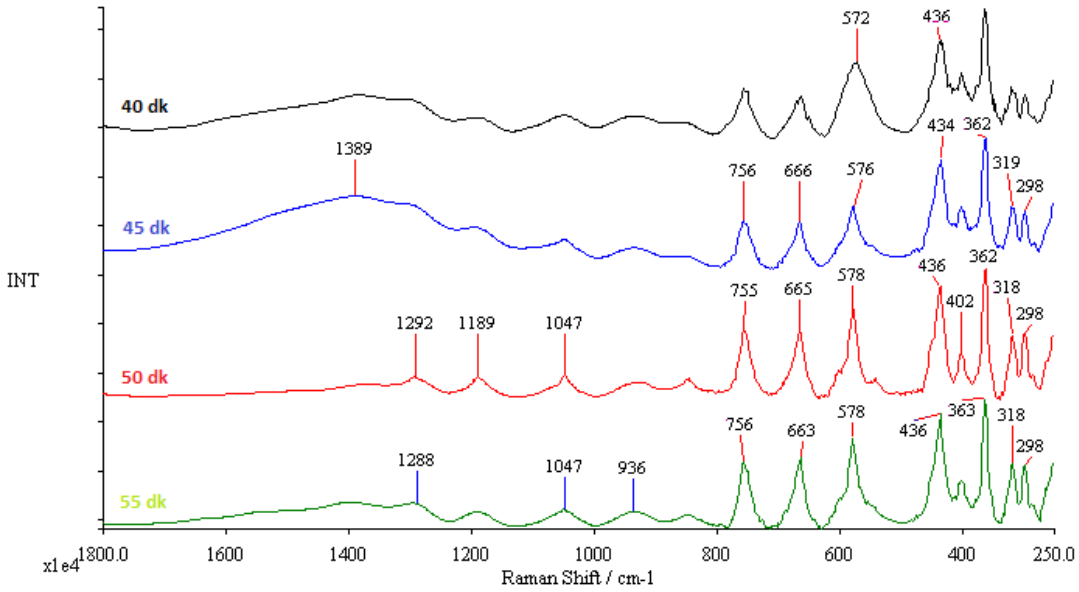
Şekil 8.23 Set 1 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları

Set 1 için 90 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin Raman spektrumlarında 754-756 cm^{-1} dalga boyundaki pikler simetrik B_4-O gerilimini göstermektedir. 665 cm^{-1} civarındaki pik B_3-O düzlem dışı eğilimini, 579-576 cm^{-1} aralığındaki pikler ise B_3-0 ve B_4-0 eğilimini göstermektedir. 437 cm^{-1}, 363 cm^{-1} ve 299 cm^{-1} dalga boyundaki pikler eğilimini göstermektedir.

Set 1'e ait oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait Raman sonuçları Ek 2' de verilmiştir.

8.4.2 Set 2

Hammadde olarak çinko klorür, sodyum hidroksit, borik asit ve aşı kullanılarak 1:8 Zn:B mol oranından 90 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait FTIR sonuçları Şekil 8.24' de gösterilmiştir.



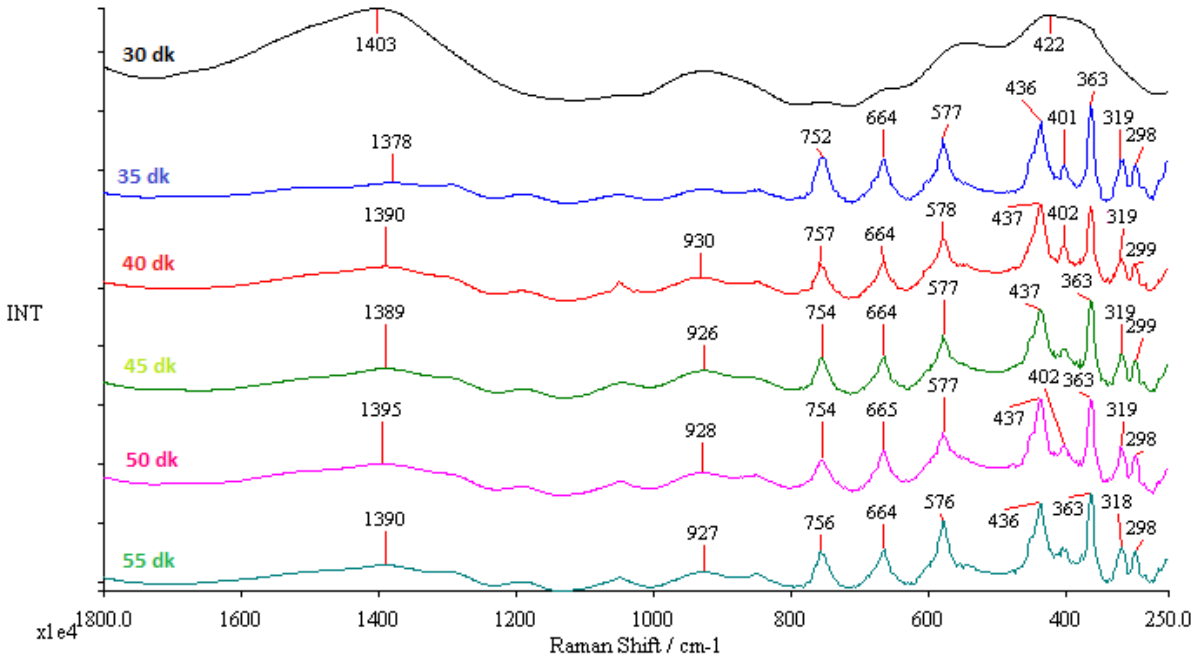
Şekil 8.24 Set 2 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait FTIR spektrumları

1389 cm-1 ve 1292-1288 cm-1 dalga boyundaki pikler asimetrik B_3-O gerilimini, 1047 cm^{-1} dalga boyundaki pik asimetrik B_4-O gerilimini göstermektedir. 756 cm^{-1} dalga boyunda belirlenen pik simetrik B4-O gerilimini, 665 cm-1 dalga boyundaki pik B_3-O eğilimini göstermektedir. 578-572 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler B_3-O ve B_4-O eğilimini, 436 cm^{-1} ve altındaki pikler B_4-O eğilimini göstermektedirler.

Set 2 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait Raman sonuçları Ek 2' de verilmiştir.

8.4.3 Set 3

Çinko klorür, tinkalkonit, borik asit hammaddelerinin kullanıldığı Set 3'te 1:8 çinko/bor oranında 90 ^{o}C'de gerçekleştirilen deneylere sonuçlar FTIR sonuçları Şekil 8.25'de gösterilmiştir.



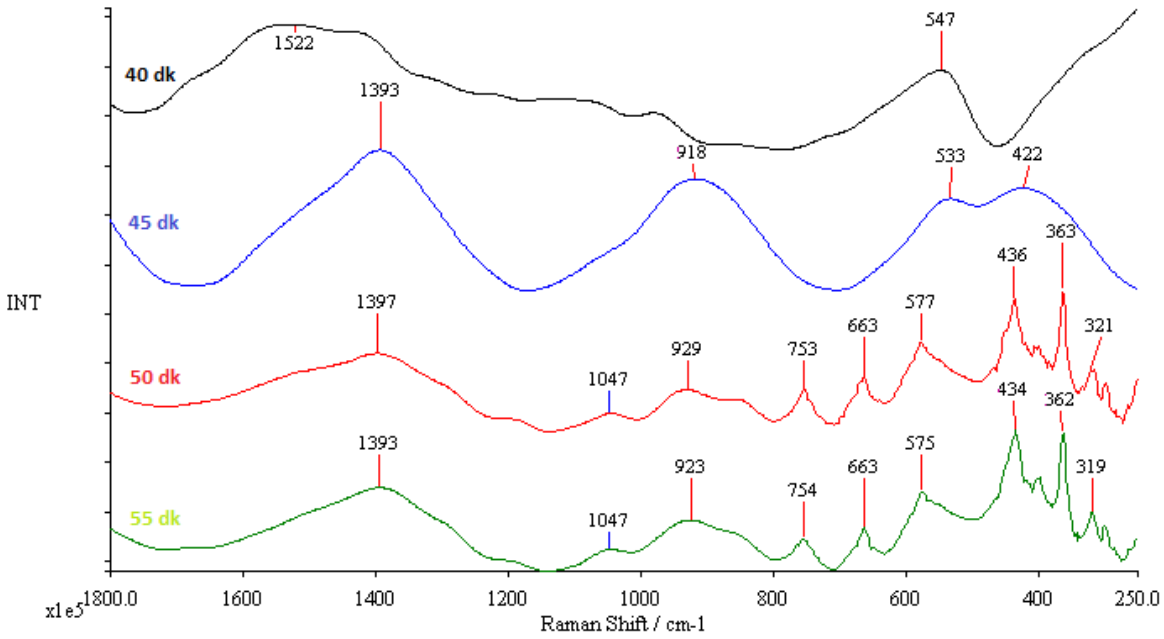
Şekil 8.25 Set 3 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları

90 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları incelendiğinde, en başta beliren 1403-1390 cm-1 dalga boyundaki piklerin asimetrik B_3-O gerilimine karşılık geldiği görülmektedir. 930-927 cm-1 aralığında görülen pikler simetrik B_3-O gerilimini gösterirken, 756-752 cm^{-1} dalga boyundaki pikler simetrik B_4-O gerilimini göstermektedir. 665-664 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde B_3-O eğilimi, 578-576 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde B_3-O ve B_4-O eğilimi, 436 cm^{-1} ve altındaki dalga boylarına ait piklerde B_4-O eğilimi görülmektedir.

Set 2 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait Raman sonuçları Ek 2' de verilmiştir.

8.4.4 Set 4

Çinko klorür, boraks ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 1:8 çinko/bor oranında 90 ^{o}C sıcaklıkta yapılan deneylere ait FTIR sonuçları Şekil 8.26'de gösterilmiştir.



Şekil 8.26 Set 4 90 ^{o}C de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları

Set 4 için 90 ^{o}C sıcaklıkta 40 dakika sürede gerçekleştirilen deneye ait numunenin Raman spektrumu incelendiğinde belirgin bir pik görülmemektedir. 45, 50 ve 55 dakikalara ait Raman spektrumlarında görülen 1393 cm^{-1} dalga boyundaki pik asimetrik B_3-O gerilimini, 50 ve 55 dakikalara ait spektrumlarda 1047 cm^{-1} dalga boyundaki pik asimetrik B_4-O gerilimini göstermektedir. 929-918 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler simetrik B_3-O gerilimini, 754-753 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler simetrik B_4-O gerilimini, 663 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise B_3-O eğilimini göstermektedir. 577-575 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler B_3-O ve B_4-O eğilimlerini gösterirken, 436 cm^{-1} ve altındaki dalga boylarında B_4-O eğilimi görülmektedir.

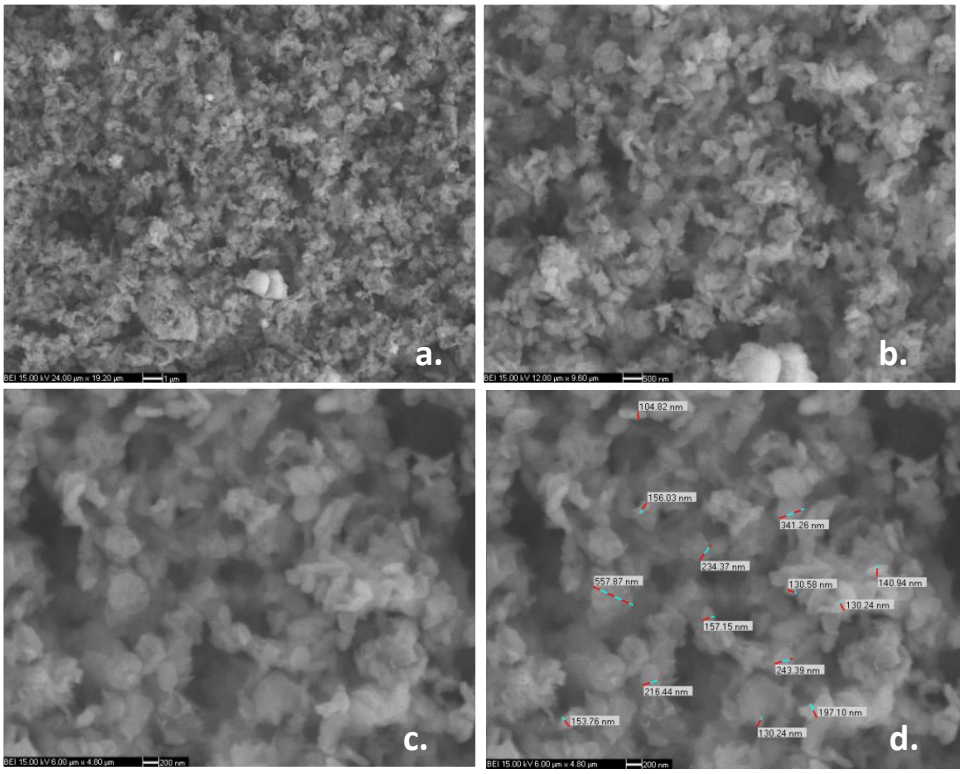
Set 2 için oran taraması, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait Raman sonuçları Ek 2' de verilmiştir.

8.5 Sentezlenen Ürünlerin SEM Görüntüleri

Elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri genel olarak incelendiğinde 90 ^{o}C sıcaklık ve 55 dakika reaksiyon sürelerinde nanometre boyutlarında ve kübik şekillerde parçacıklar görülmektedir. Sıcaklığın ve reaksiyon sürelerinin azalmasıyla, elde edilen ürünlerin parçacık boyutları artmış, belirgin küp şekiller kaybolmuştur.

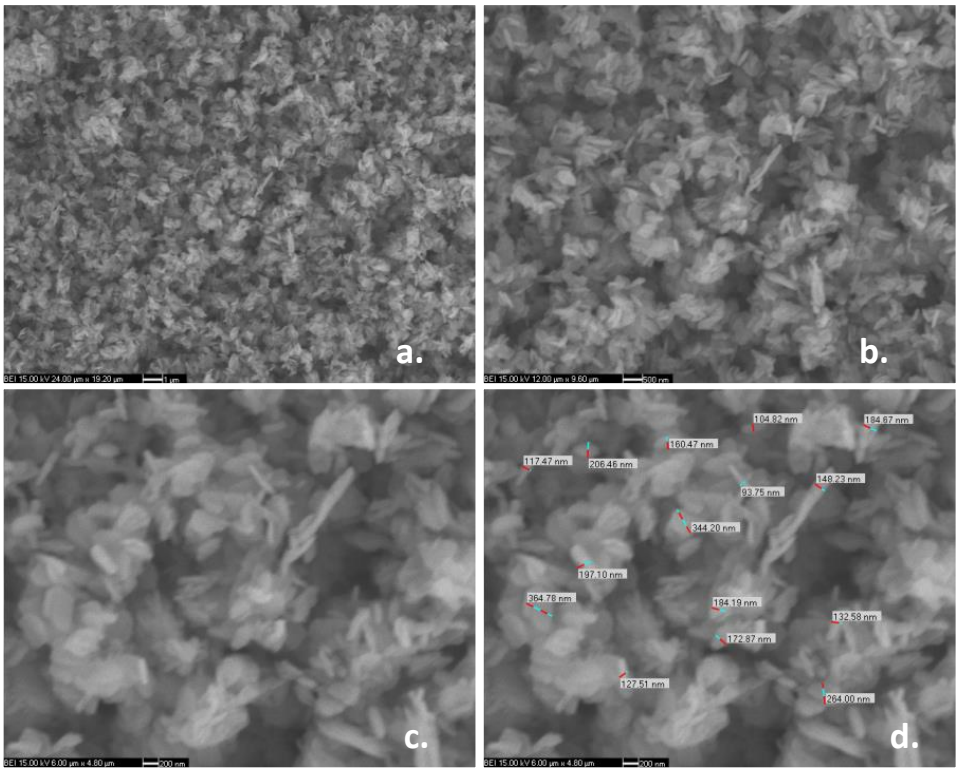
8.5.1 Set 1

Çinko karbonat ve borik asitin hammadde olarak kullanıldığı Set 1 için 90 ^{o}C sıcaklıklarda 55, 50, 45 ve 40 dakikalarda elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.27, Şekil 8.28, Şekil 8.29 ve Şekil 8.30' da gösterilmiştir.



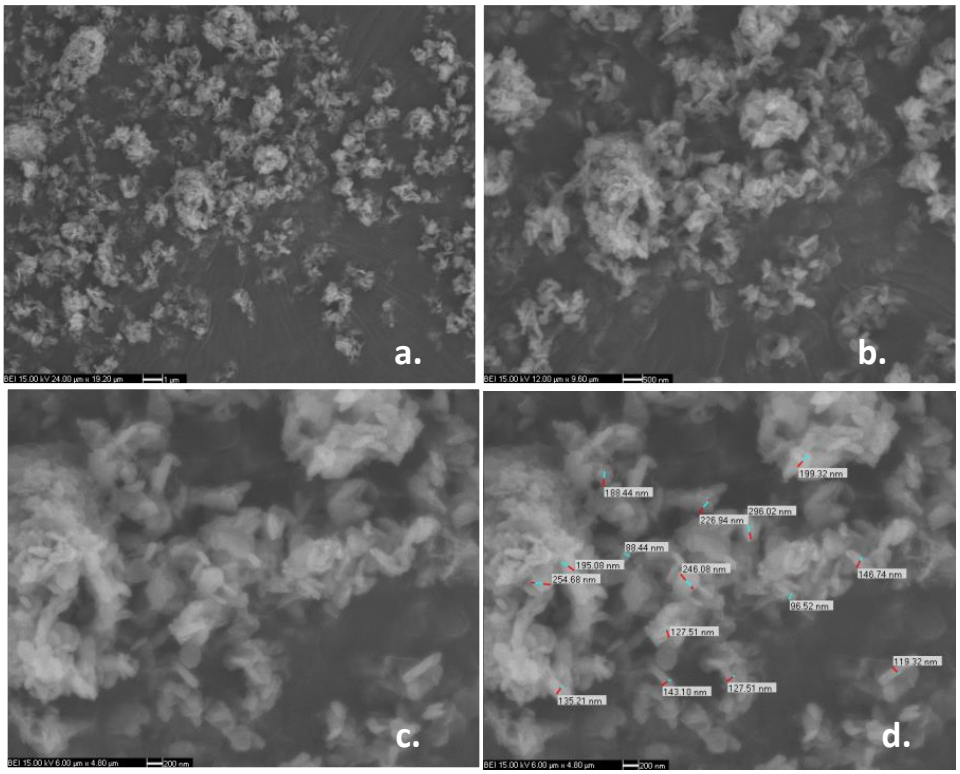
Şekil 8.27 Set 1 90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numune için çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde, homojen dağılmış ve üst üste binmiş çubuksu parçacıklar görülmektedir. Parça boyutu 235-130 nm arasında değişmektedir.



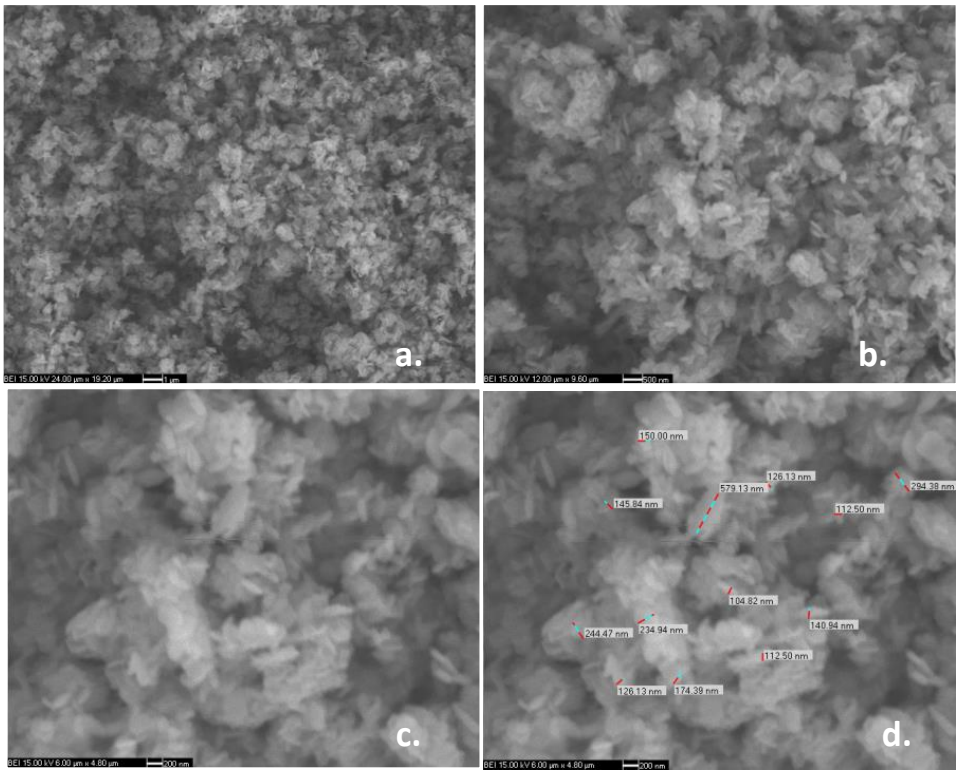
Şekil 8.28 Set 1 90 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

90 ^{o}C sıcaklıkta ve 50 dakika sürede elde edilen numune için SEM görüntüleri 55 dakikada sentezlenen numune görüntüleriyle benzerlik göstermektedir. Parçacıkların homojen olarak dağıldığı ve üst üste binmiş yapılar oluşturduğu görülmektedir. 264-130 nm aralığında parçacık boyutu tespit edilmiştir.



Şekil 8.29 Set 1 90 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

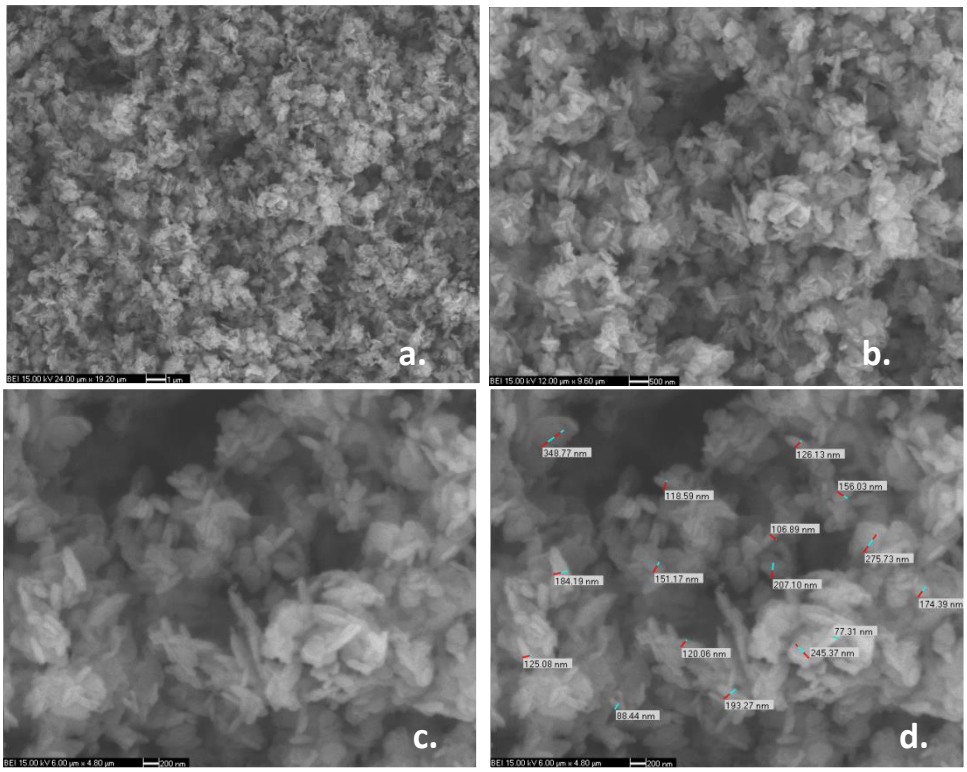
Set 1 için 90 ^{o}C sıcaklıkta 45 dakika reaksiyon süresinde elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri 55 ve 50 dakika sürelerde elde edilen numunelerden daha farklıdır. 45 dakika sürede elde edilen numune için homojen olmayan bir dağılım görülmektedir. Parçacık boyutları 296-135 nm arasındadır.



Şekil 8.30 Set 1 90 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

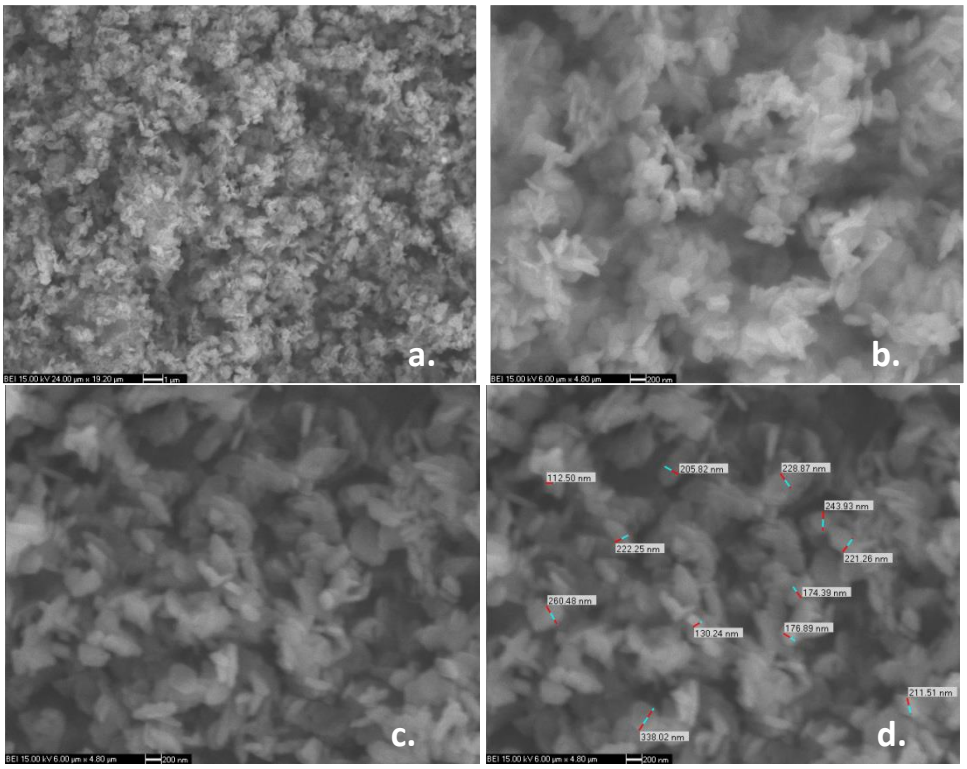
Set 1 için 90 ^{o}C ve 40 dakika reaksiyon süresinde elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde parçacıklar arasında kümelenmeler ve aglomera yapılar gözlenmektedir. Bu numuneye ait parçacıkların boyutları 294-126 nm arasında değişmektedir.

Set 1 için 85 ^{o}C sıcaklıkta 55, 50, 45 ve 40 dakika sürelerde sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.31, Şekil 8.32, Şekil 8.33 ve Şekil 8.34'de gösterilmiştir.



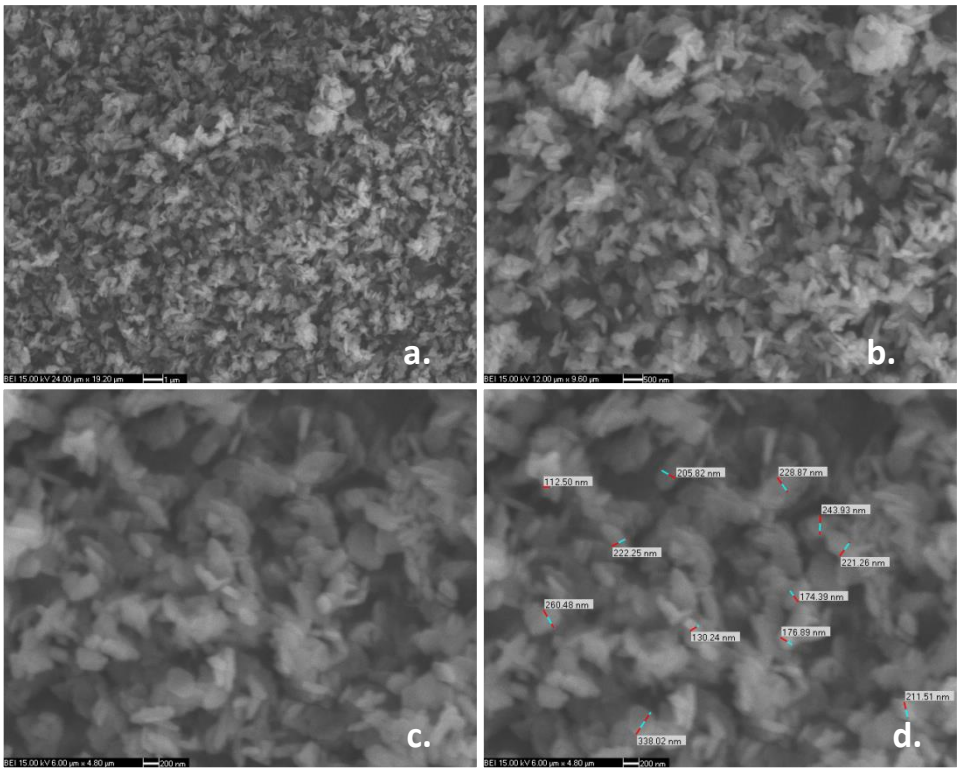
Şekil 8.31 Set 1 85 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

Şekil 8.31'deki SEM görüntüleri incelendiğinde homojen dağılım gösteren çubuksu yapılar görülmektedir. 20.000 kat büyütmeyle elde edilen görüntülerden, parça boyutunun yaklaşık 245-120 nm arasında olduğu belirlenmektedir.

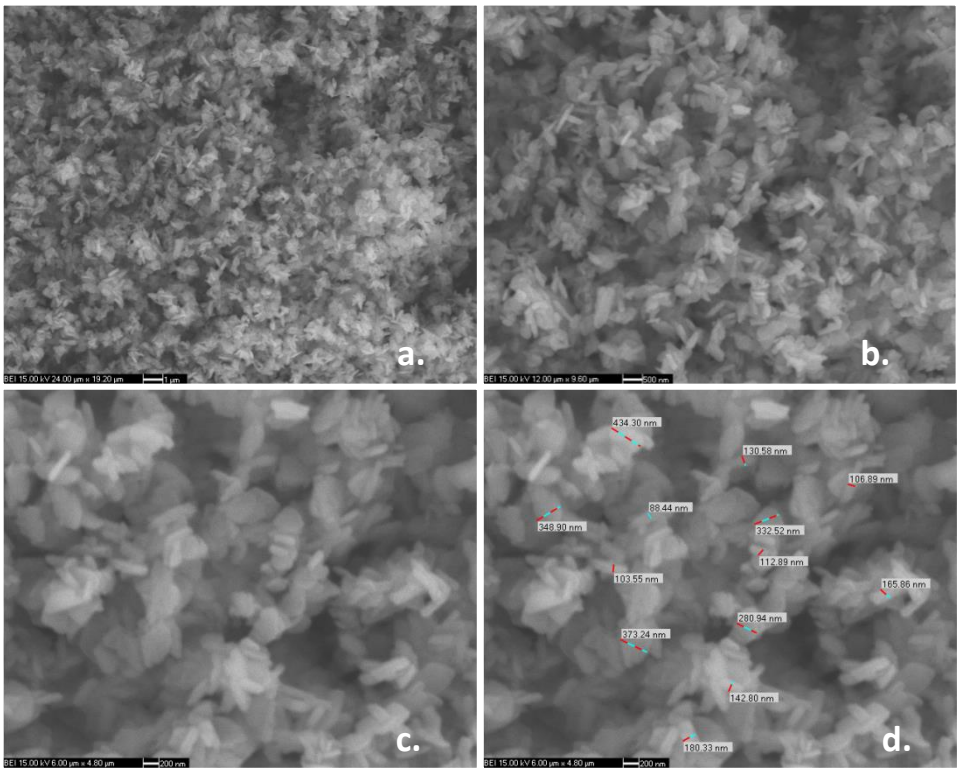


Şekil 8.32 Set 1 85 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

85 ^{o}C sıcaklıkta 50 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilen denemeye ait numune için parçacık boyutu 249-126 nm arasında olduğu tespit edilmiştir. 55 dakikada elde edilen numune görüntüsüne benzer olarak parçacıklar homojen dağılmıştır.



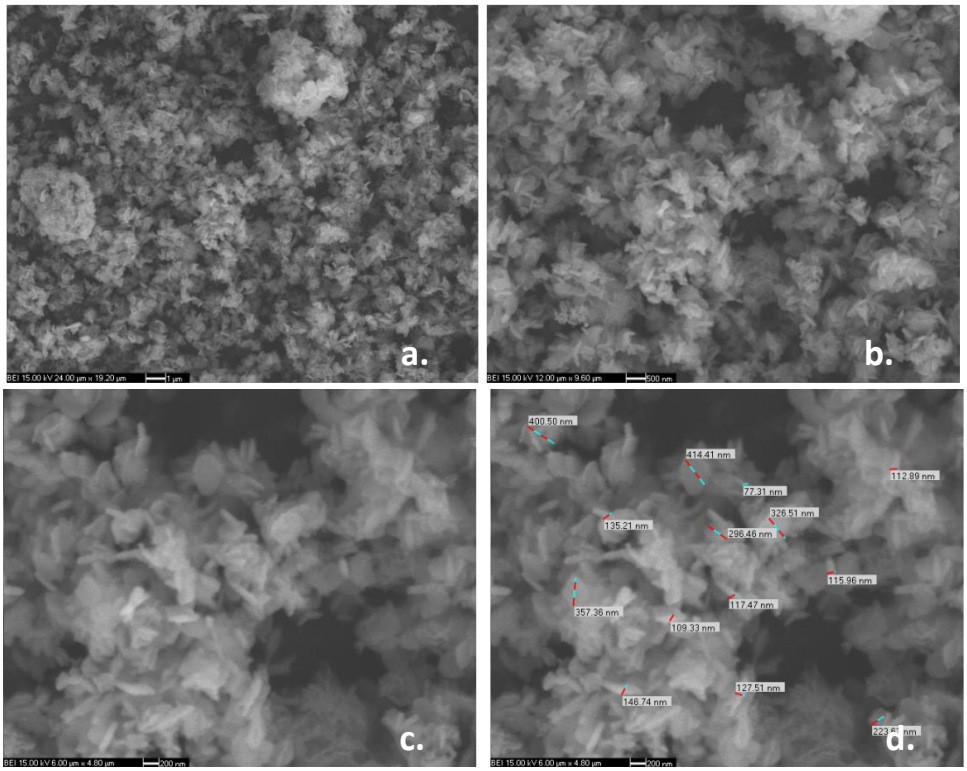
Şekil 8.33 Set 1 85 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



Şekil 8.34 Set 1 85 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

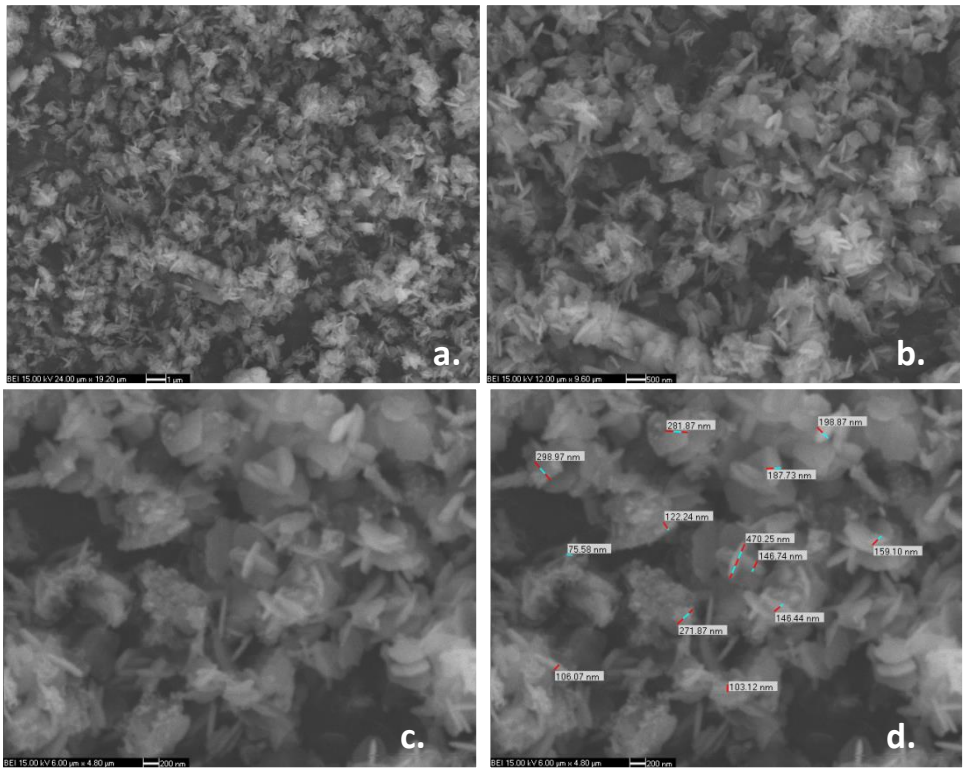
Set 1 için 85 ^{o}C sıcaklıkta 45 ve 40 dakika sürede elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri birbirileriyle benzerlik göstermektedir. 45 ve 40 dakika sürelerde sentezlenen ürünlere ait parçacık boyutlarının sırasıyla, 260-130 nm ve 280-130 nm aralıklarında olduğu görülmektedir.

Set 1 için 80 ^{o}C sıcaklıkta 55 ve 50 dakika sürelerde sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.35 ve Şekil 8.36'da gösterilmiştir.



Şekil 8.35 Set 1 80 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

80 ^{o}C ve 55 dakika sürede elde edilen ürünün görüntüleri, 90 ^{o}C ve 85 ^{o}C elde edilen ürünlere benzerlik göstermekle birlikte, dağılımdaki homojenlik sıcaklığın azalmasıyla kaybolmuştur. Parçacıklar kısmen daha yuvarlaktır ve parçacık boyutu 357 nm ile 115 nm arasında değişmektedir.

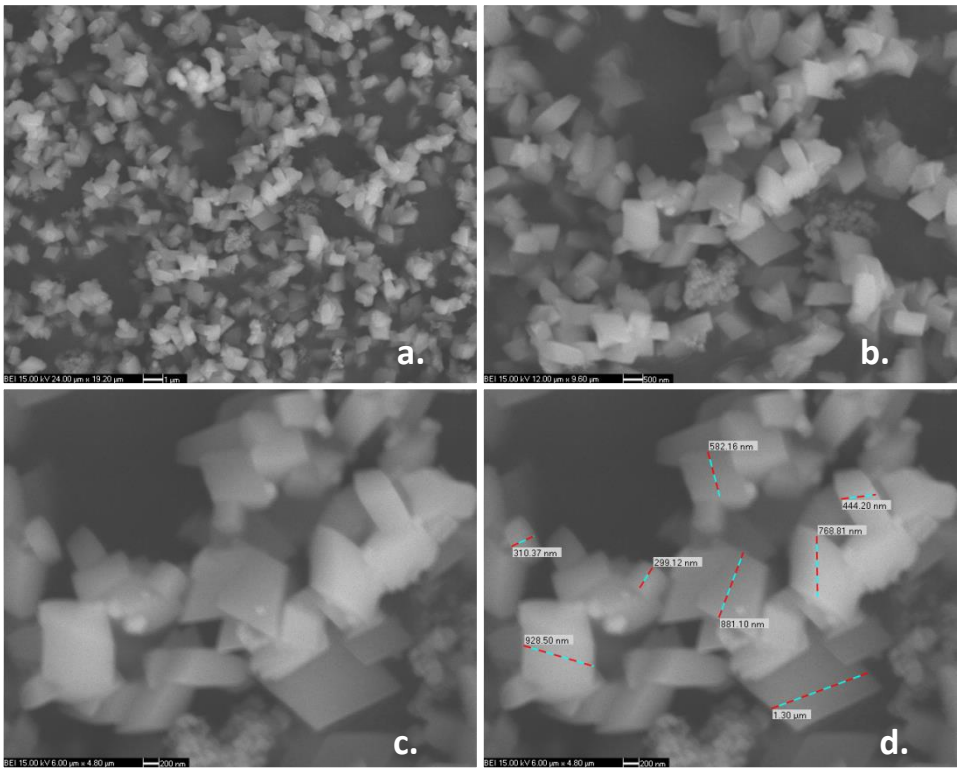


Şekil 8.36 Set 1 80 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

80 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numeye ait görüntüler 80 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numunenin görüntüleriyle benzerlik göstermektedir. Parçacıklar kısmen yuvarlaktır ve parçacık boyutu 470 nm ila 146 nm arasında değişkenlik göstermektedir.

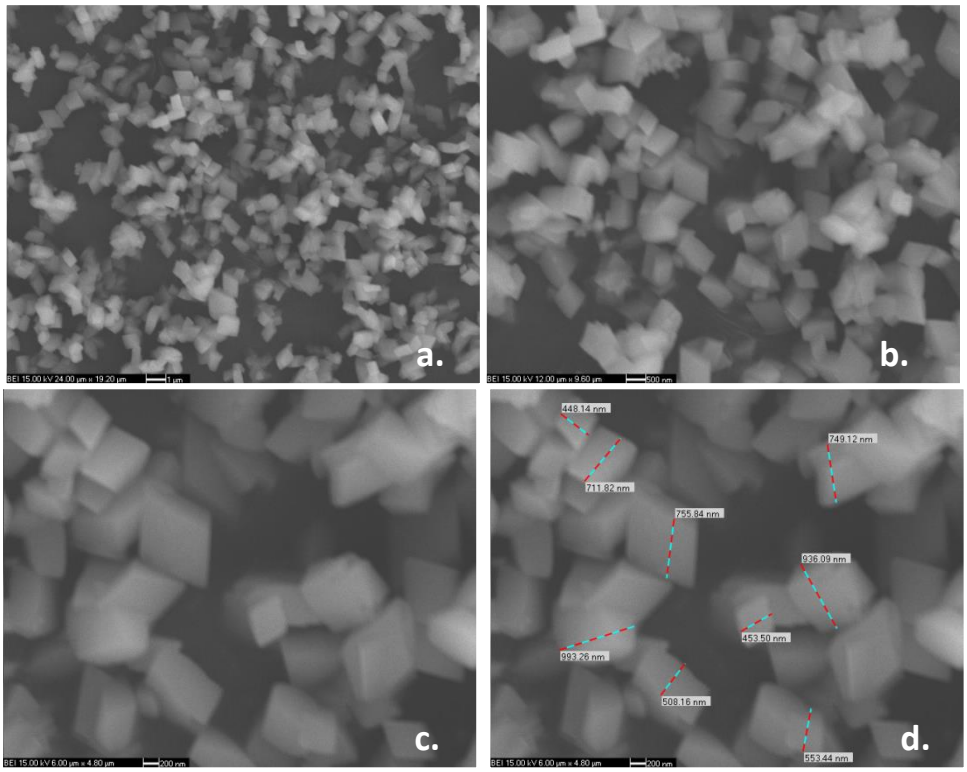
8.5.2 Set 2

Çinko klorür, sodyum hidroksit ve borik asitin hammadde olarak kullanıldığı Set 2 için 90 ^{o}C sıcaklıklarda 55, 50, 45 ve 40 dakikalarda elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.37, Şekil 8.38, Şekil 8.39 ve Şekil 8.40’ da gösterilmiştir.



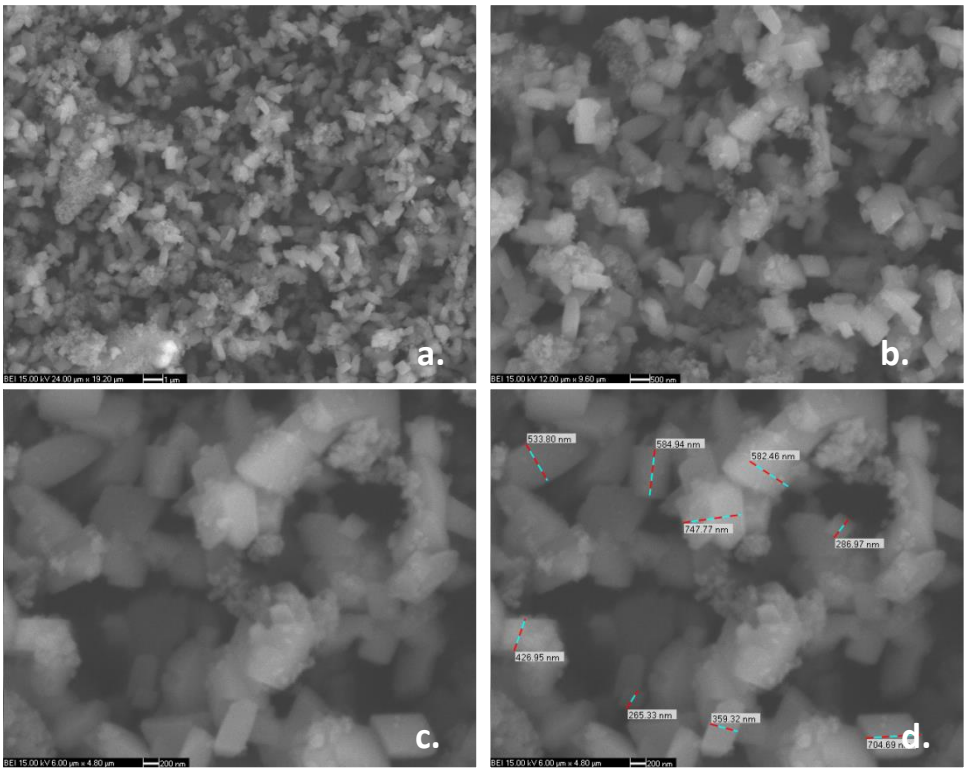
Şekil 8.37 Set 2 90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

Set 2 için 90 ^{o}C sıcaklıkta 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların homojen dağılmadığı görülmektedir. Parçacıklar kübik yapıdadır ve parça boyutu 1,30 µm ile 310 nm arasında değişmektedir.



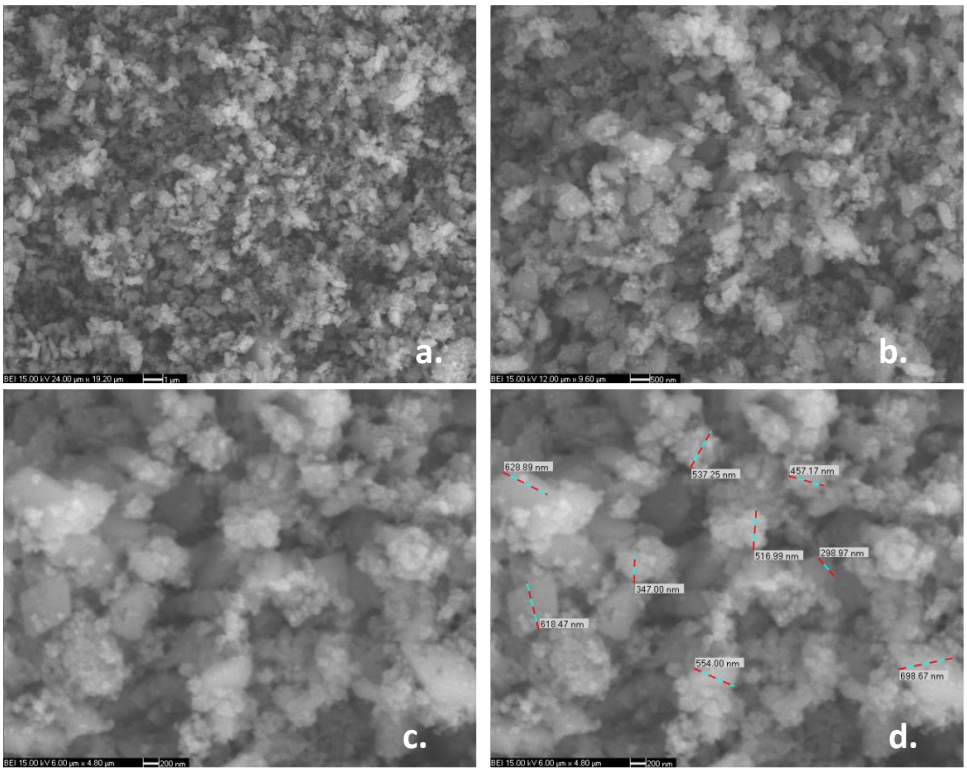
Şekil 8.38 Set 2 90 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

90 ^{o}C sıcaklık ve 50 dakikada sentezlenen numunenin parçacıkları küp şeklindedir. Parçacık boyutu 993-448 nm arasındadır.



Şekil 8.39 Set 2 90 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

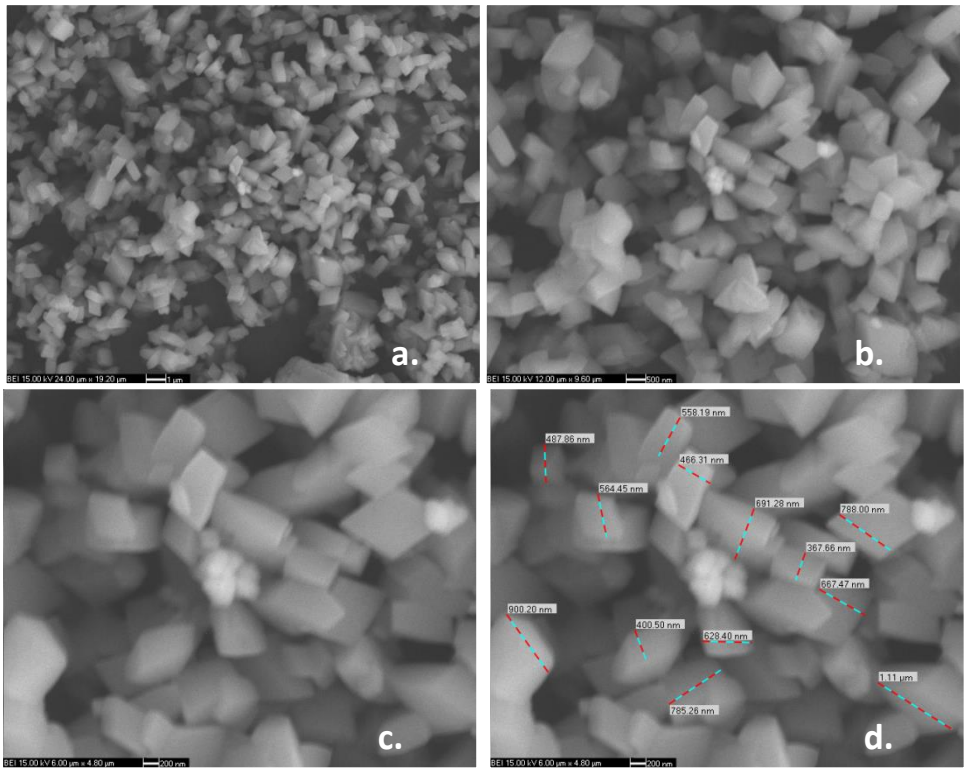
Set 2 için 90 ^{o}C sıcaklıkta 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntülerinde aglomera yapılar görülmektedir. Parçacıklar küp şeklindedir ve ölçülen en küçük parçacık boyutu 426 nm'dir.



Şekil 8.40 Set 2 90 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

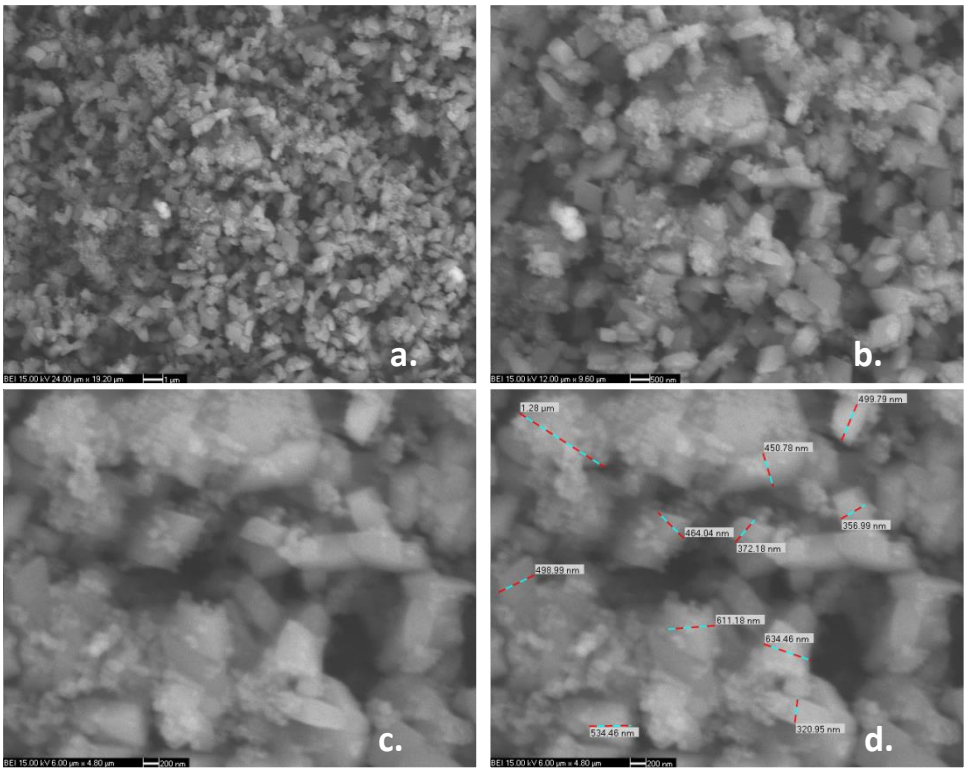
Şekil 8.37, 8.38, 8.39 ve 8.40 incelendiğinde sentez süresinin azalmasıyla birlikte, 90 ^{o}C reaksiyon sıcaklığında elde edilen numune görüntülerinde aglomera yapıların arttığı görülmektedir. Bu yağıların arasında belirgin olmayan kübik şekiller görülmektedir. 40 dakika reaksiyon süresinde elde edilen numunenin parçacık boyutu 690 nm ile 550 nm arasında değişmektedir.

Set 2 için 85 ^{o}C sıcaklıkta 55, 50, 45 ve 40 dakika sürelerde sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.41, Şekil 8.42, Şekil 8.43 ve Şekil 8.44'de gösterilmiştir.

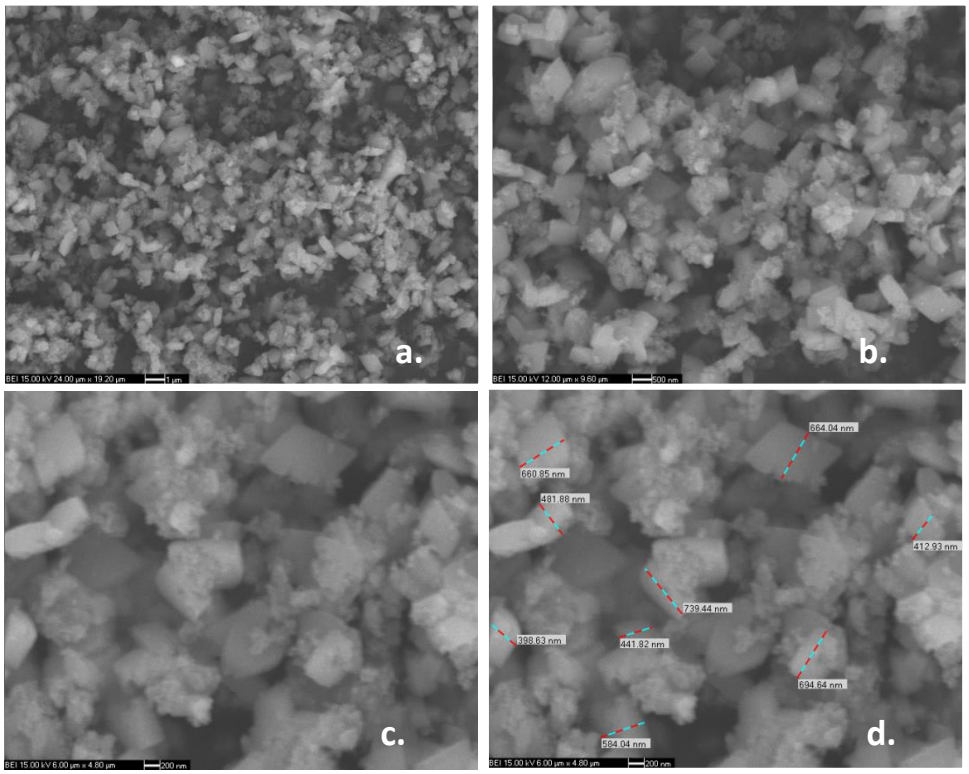


Şekil 8.41 Set 2 85 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

Set 2 için 85 ^{o}C sıcaklıkta 55 dakikada sentezlenen numune görüntüleri 90 ^{o}C sıcaklıkla benzerlik göstermektedir. Şekil 8.41.a incelendiğinde belirgin kübik yapılar görülmektedir. Bu numuneye ait parçacık boyutu 1.1 µm ile 558 nm arasındadır.

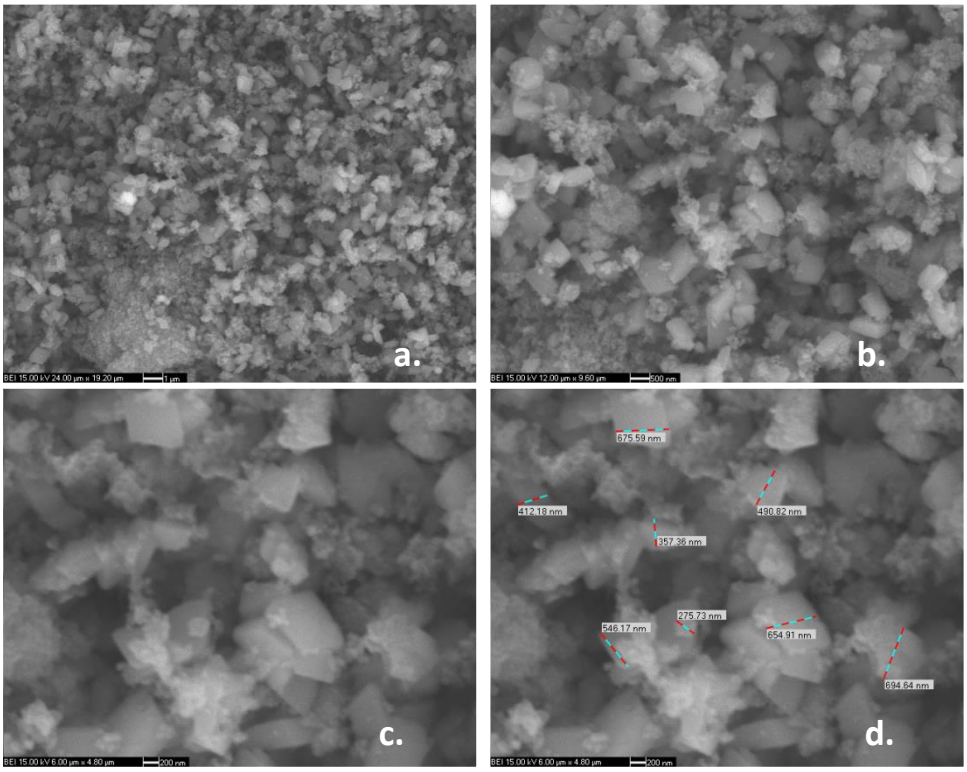


Şekil 8.42 Set 2 85 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



Şekil 8.43 Set 2 85 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

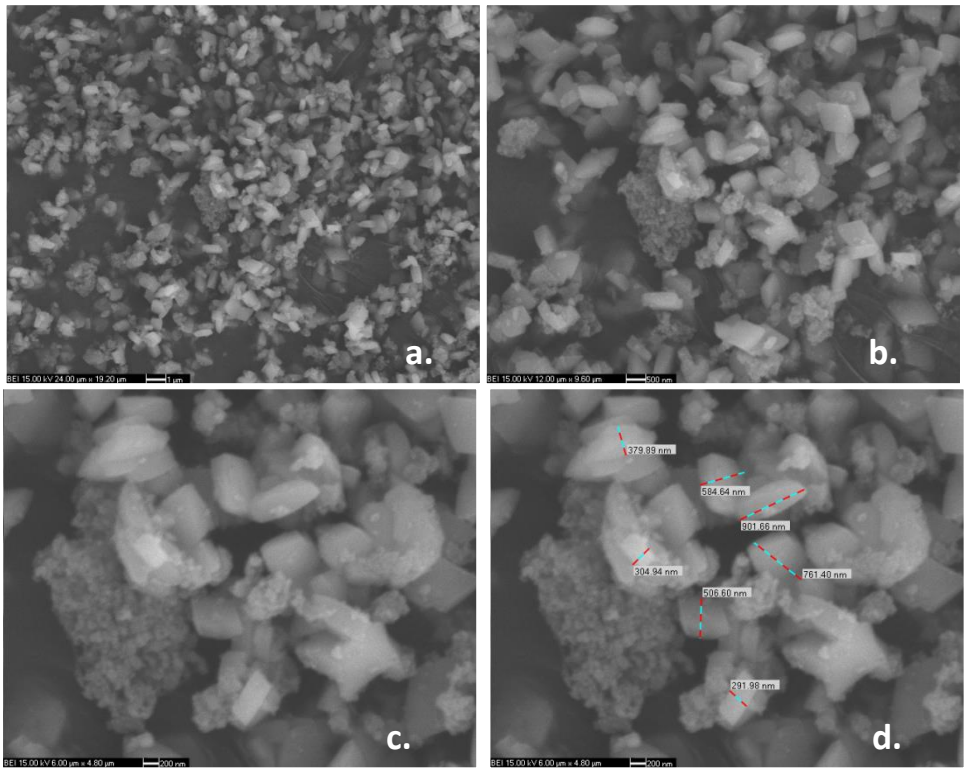
Şekil 8.42 ve 8.43 incelendiğinde, Set 2 için 85 ^{o}C sıcaklıkta reaksiyon süresinin 50 ve 45 dakikalara düşürülmesiyle aglomera yapıların arttığı ve parçacık şekillerinin belirginliğinin azaldığı görülmektedir. Parça boyutları 50 ve 45 dakika için sırasıyla, 1.20 µm - 498 nm, 745-480 nm olarak ölçülmüştür.



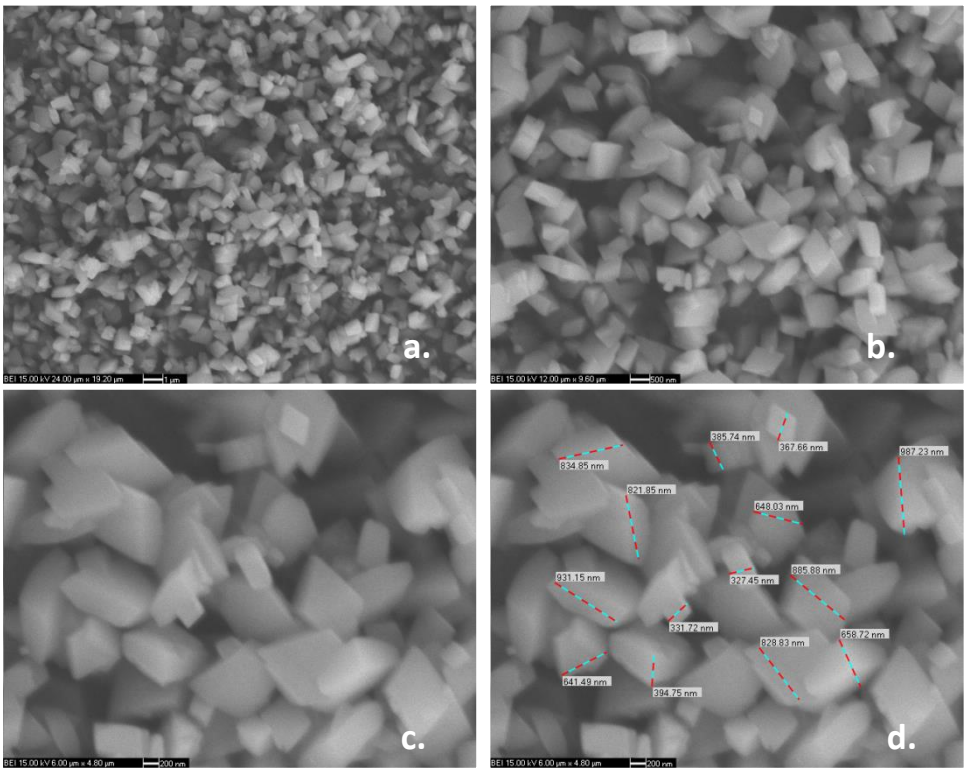
Şekil 8.44 Set 2 85 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

85 ^{o}C sıcaklıkta 40 dakika sürede sentezlenen numuneye ait parçacık boyutları 700-546 nm olarak ölçülmüştür.

Set 2 için 80 ^{o}C sıcaklıkta 55 ve 50 dakika sürelerde sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.45 ve Şekil 8.46'da gösterilmiştir.



Şekil 8.45 Set 2 80 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

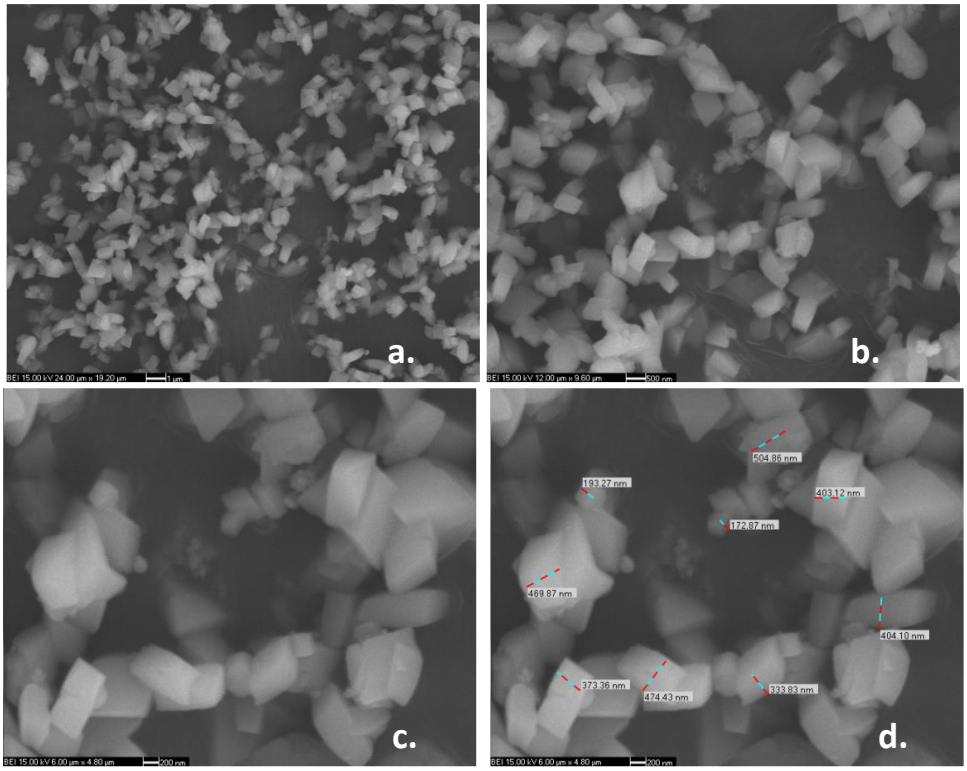


Şekil 8.46 Set 2 80 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

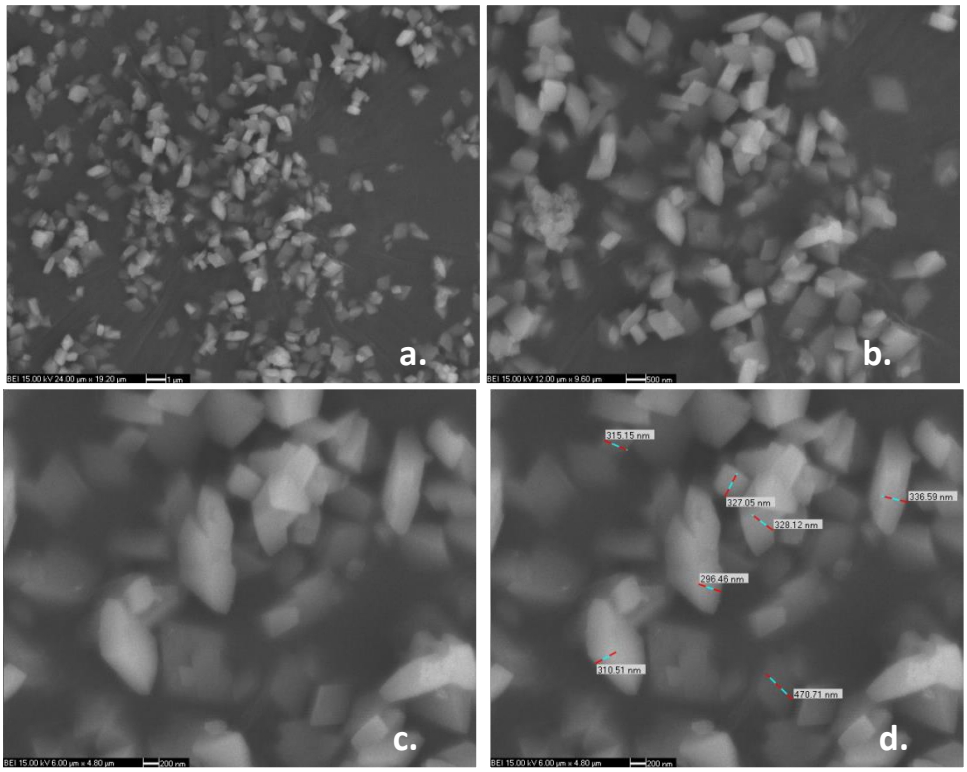
Set 2 için 80 ^{o}C sıcaklıkta 50 ve 55 dakika reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, parçacıkların diğerlerine benzer şekilde kübik yapıda olduğu ve parça boyutunun 880 nm ila 304 nm arasında değiştiği görülmektedir.

8.5.3 Set 3

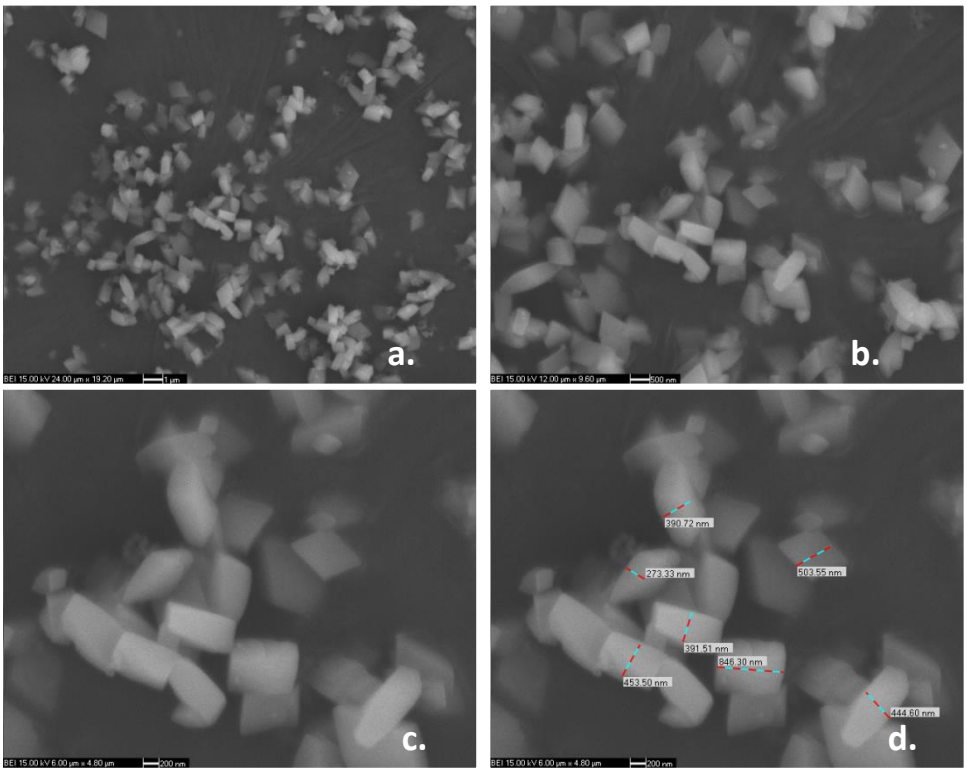
Çinko klorür, tinkalkonit ve borik asidin hammadde olarak kullanıldığı Set 3 için 90 ^{o}C sıcaklıklarda 55, 50, 45 ve 40 dakikalarda elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.47, Şekil 8.48, Şekil 8.49 ve Şekil 8.50' de gösterilmiştir.



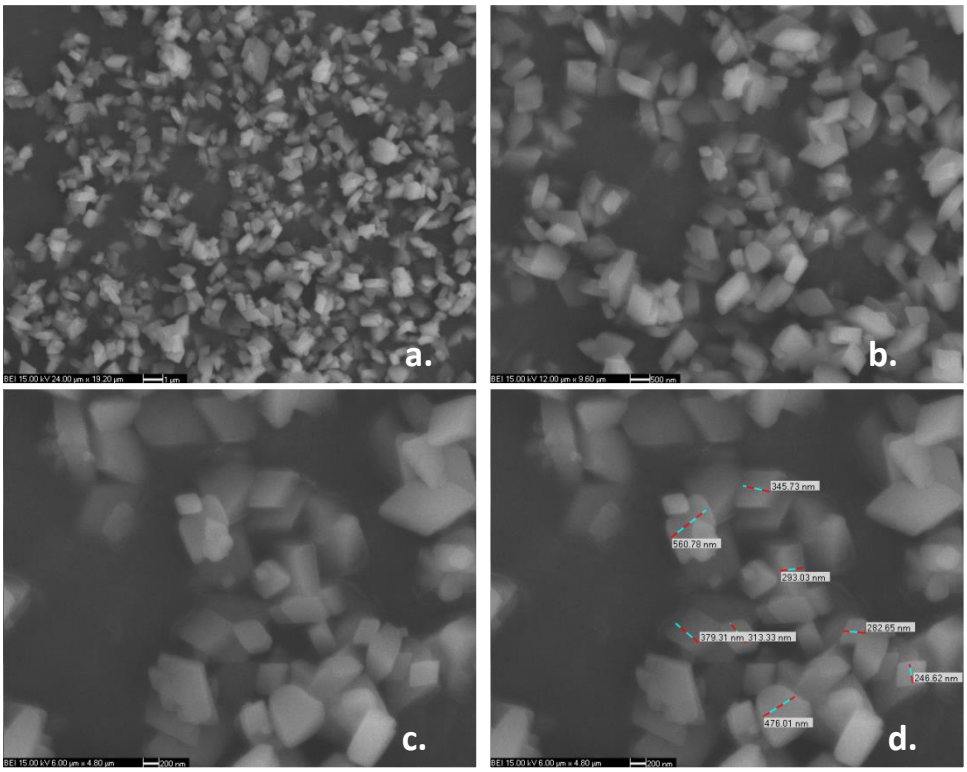
Şekil 8.47 Set 3 90 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



Şekil 8.48 Set 3 90 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



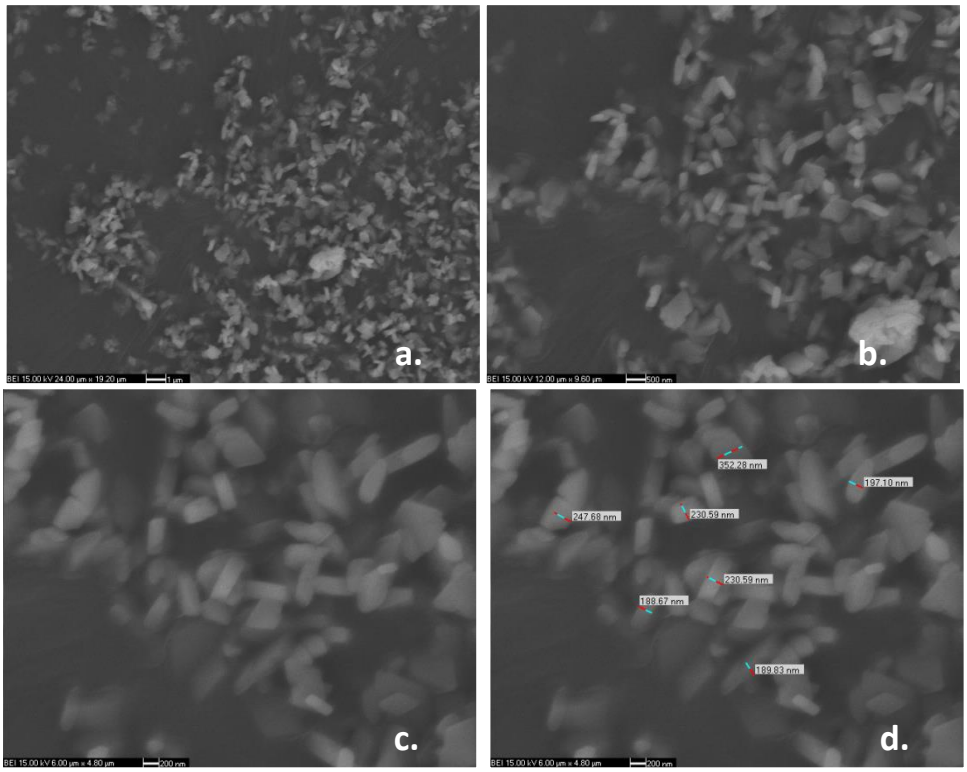
Şekil 8.49 Set 3 90 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



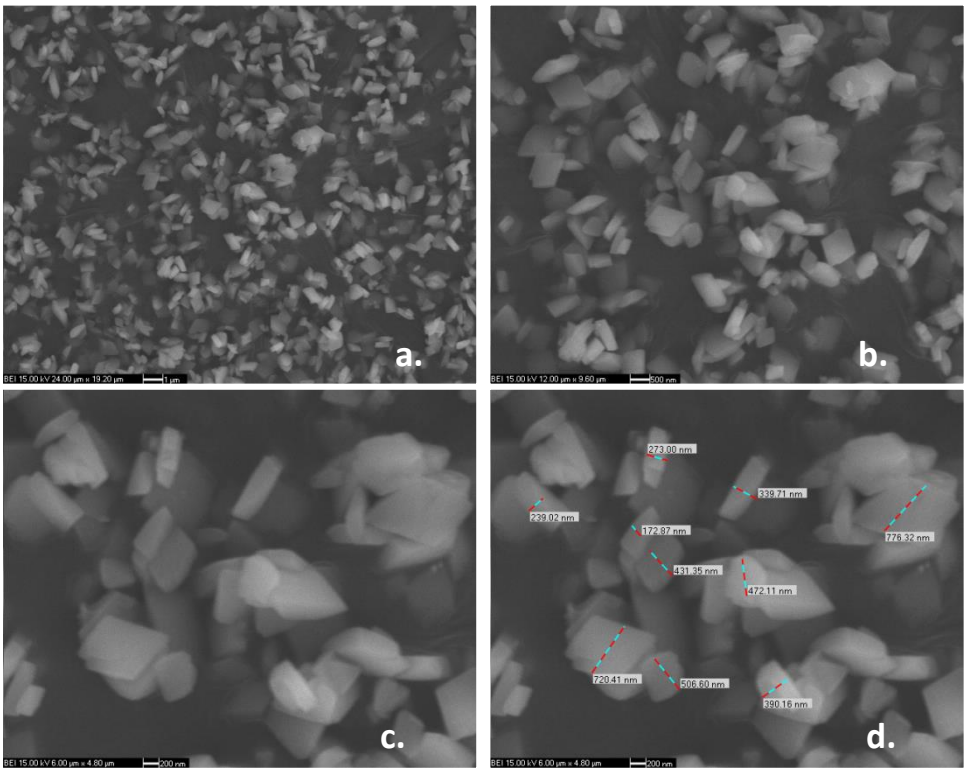
Şekil 8.50 Set 3 90 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

Set 3 için 90 ^{o}C sıcaklıkta sentezlenen ürünlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde dağılımın homojen olmadığı görülmektedir. Parçacık şekilleri kübik yapılara benzemektedir. 55 dakikada sentezlenen numunenin parçacık boyutu 474-193 nm, 50 dakikada sentezlenen numunenin parçacık boyutu 470-296 nm, 45 dakikada sentezlenen numunenin parçacık boyutu 846-273 nm ve 40 dakikada sentezlenen numunenin parçacık boyutu 560-282 nm aralığında ölçülmüştür.

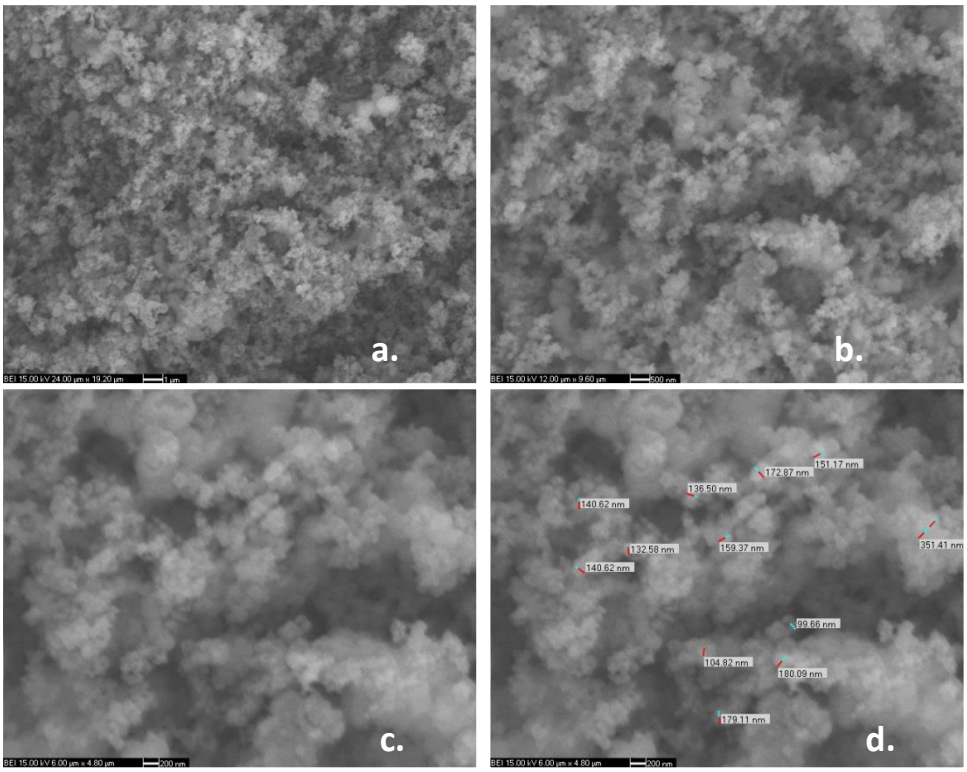
Set 3 için 85 ^{o}C sıcaklıkta 55, 50, 45 ve 40 dakika sürelerde sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.51, Şekil 8.52, Şekil 8.53 ve Şekil 8.54'de gösterilmiştir.



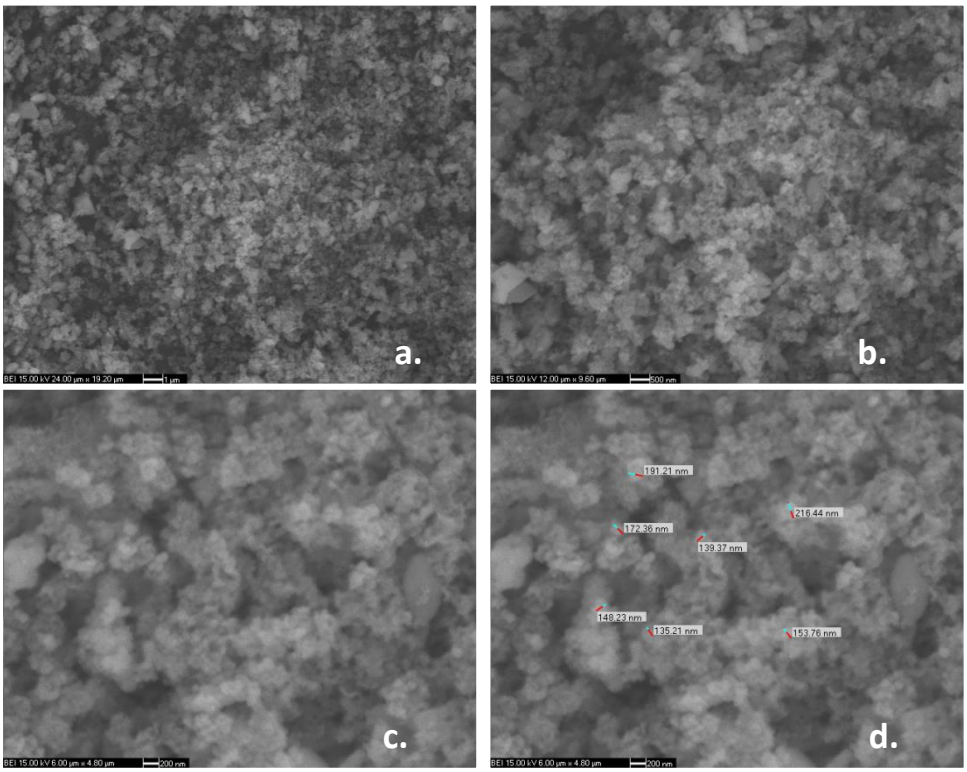
Şekil 8.51 Set 3 85 ^{o}C 55 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



Şekil 8.52 Set 3 85 ^{o}C 50 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



Şekil 8.53 Set 3 85 ^{o}C 45 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)



Şekil 8.54 Set 3 85 ^{o}C 40 dakikada sentezlenen numuneye ait SEM görüntüleri a.x5000 b. X10000 c.x20000 d.20000(ölçüm)

85 ^{o}C sıcaklıkta sentezlenen numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 55 ve 50 dakika reaksiyon sürelerinde kübik yapıya benzer şekiller gözlenirken, 45 ve 40 dakika sürelerde belirgin şekil görülmemektedir. Parçacık boyutu, 55 dakika için 352-188 nm aralığında, 50 dakika için 720-239 nm aralığında, 45 dakika için 445-215 nm aralığında ve 40 dakika için 351-180 nm aralığında değişmektedir.

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çinko karbonat ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 90°C ve 55 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen ön denemelerde, 1:1, 1:2 ve 1:3 Zn:B mol oranlarında çok düşük oranlarda çinko borat üretimi gerçekleşmiştir. Optimum oran seçilen 1:5 mol oranında ise 71 XRD skoruyla % 97 verimli bir üretim gerçekleşmiştir. Bu set için 90°C, 85°C ve 80°C sıcaklıkta 55, 50, 45 ve 40 dakika reaksiyon sürelerinde tekrarlanan deneylerin tamamına bakıldığında %91 den yüksek verimlerle çinko borat üretiminin gerçekleştiği görülmektedir.

Çinko klorür, sodyum hidroksit ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 90°C ve 55 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen ön denemelerde, 1:4, 1:5 ve 1:6 Zn:B mol oranlarında çinko borat üretimi gözlenmemiştir. Optimum Zn:B mol oranı olarak seçilen 1:8 Zn:B mol oranında %86 verimle çinko borat üretimi gerçekleşmiş olup, XRD skoru 84 olarak ölçülmüştür. 1:8 Zn:B mol oranında 90°C ve 85°C sıcaklılarda 55, 50, 45 ve 40 dakika reaksiyon sürelerinde tekrarlanan deneylerde %72'den yüksek verimlerle çinko borat üretimi gerçekleşmiştir. 80°C sıcaklıkta yapılan deneylerde ise sadece 55 ve 50 dakika sürelerde çinko borat oluşumu gözlenmiş, bu reaksiyonların verimleri yaklaşık %80 olarak hesaplanmıştır.

Hammadde olarak çinko klorür, tinkalkonit ve borik asit kullanılan deneylerde, 90°C ve 55 dakikada yapılan ön denemelerde, 1:4, 1:5 ve 1:6 Zn:B mol oranlarında çinko borat oluşumu gözlenmemiştir. Optimum oran olarak seçilen 1:8 mol oranında, %89 verimle 92 XRD skoruyla çinko borat üretimi gerçekleşmiştir. Bu mol oranında 90°C sıcaklıkta

55, 50, 45 ve 40 dakika sürelerde tekrarlanan deneylerde %82'den yüksek verimlerle çinko borat sentezlenmiştir. 85°C sıcaklıkta tekrarlanan deneylerde %85'in üzerinde verimler elde edilirken, 80°C sıcaklıkta çinko borat sentezi gerçekleşmemiştir.

Çinko klorür, boraks ve borik asit hammaddelerinin kullanıldığı set için 90°C sıcaklıkta ve 55 dakika reaksiyon süresinde yapılan ön denemelerde 1:4, 1:5 Zn:B mol oranlarında çinko borat sentezi gerçekleşmemiştir. 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranlarında %71 ile %94 verimlerle çinko borqat üretimi gerçekleşmiştir. 1:8 Zn:B mol oranında 90°C ve 85°C sıcaklıklarda tekrarlanan deneylerde sadece 55 ve 50 dakika reaksiyon sürelerinde çinko borat elde edilmiş olup bu reaksiyonlara ait verimler %83'den yüksek olarak hesaplanmıştır. 80°C'de gerçekleştirilen deneylerde ise çok düşük oranlarda çinko borat elde edilmiştir.

Genel olarak, reaksiyon süresi ve sıcaklığı azaldıkça verimler düşmekte ve elde edilen çinko borat oranı azalmaktadır. Çinko kaynağı olarak çinko karbonat kullanılan deneylerde çinko klorür kullanılan deneylere göre daha yüksek verimlerle çinko borat sentezi gerçekleştiği görülmektedir. Çinko kaynağı olarak çinko klorür kullanılan deneyler kendi içinde karşılaştırıldığında, en yüksek verim ve XRD skorunun bor kaynağı olarak tinkalkonit ve borik asit kullanılan deneylere ait olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Bor Minerallerinin Kullanım Alanları, http://www.alternaturk.org/borkullanim.php, 06.07.2015.

[2] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Bor Elementi, http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi-73s.htm , 06.07.2015.

[3] Ceylan, N., (1997). Isparta Şarkikaraağaç Yöresindeki Üzümlerde Çinko Derişimlerinin Atomik Absorpsiyon Spektroskopi Yöntemi ile Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[4] Rheinzink, Çinkonun Tarihçesi, http://www.rheinzink.com.tr/kalite/cinkonun-tarihcesi/ , 14.07.2015.

[5] Çinko Nedir?, Çinko Elementinin Özellikleri, http://www.nkfu.com/cinko-nedir-cinko-elementinin-ozellikleri/ , 14.07.2015.

[6] Gökçe, A., (1995). Maden Yatakları, Cumhuriyet Üni. Yayınları, No:59, S.178, Sivas.

[7] Habashi, F., (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 2, WILEY-VCH, Germany.

[8] Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi, Borun Tarihçesi, http://www.balikesir.edu.tr/index.php/baun/birim/bor_arastirma_uygulama_merkezi/menu/90122 , 15.07.2015.

[9] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Borun Tarihçesi, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi, 15.07.2015.

[10] Çeçen, D., (1968). "Bor Cevherleri ve Borun Çağımızdaki ve Gelecekteki Önemi", Madencilik, VIII (1) :10-18.

[11] Sümer, G., (2004). "Bor Bileşikleri", Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.

[12] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Bor Elementi, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi , 18.07.2015.

[13] DPT, (2006). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu Raporu.

[14] Engin, B., (2009). Çinko Borat Üretimi Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[15] Yılmaz, A., (2002). "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, 414: 38-41.

[16] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Bor Rezervleri, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-rezervleri , 18.07.2015.

[17] Davies, T.W., Colak, S. ve Hooper R.M., (1991). "Boric Acid Production by The Calcination and Leaching of Powdered Colemanite", Powder Technology, 65: 433-440.

[18] Sapmaz, A., Gözen, M. ve Gözler, M.Z., Dünya Bor Sektörü ve Türkiye Açısından Önemi, Eti Holding A Ş. Genel Müdürlüğü, Ankara.

[19] Cahill, R., (2004-2005)." Green Chemistry and The Producer: Flame Retardants, MRes in Clean Chemical Technology".

[20] Tektaş E. ve Mergen A., (2003). Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, Eti Holding A.Ş. Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Türkiye.

[21] Shen, K. K., Kochesfahani, S. ve Jouffret, F., (2008). "Zinc Borates as Multifunctional Polymer Additives", Polymers For Advanced Technologies, 19, 469-474.

[22] Yüce, S., (2009). Çinko Borat Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[23] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, http://www.etimaden.gov.tr, 02.08.2015.

[24] LookChem, Boric Acid, Zinc Salt, http://www.lookchem.com/cas-133/1332-07-6.html, 02.08.2015.

[25] Wiley, J., (1999). Kirk-Othmer Enegelopedia of Chemical Technology, The Economy of Boron, 1-7, 606, 1970.

[26] Schubert, D., Alam, F., Visi, M. ve Knobler, C., (2003). "Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)^{3+}$", Chemistry of Materials, 15:866-871.

[27] Gönen, M., Savrık, S.A., Alp, B., Balköse, D. ve Ülkü, S., (2008). "Çinko Borat Türlerinden $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$'nun Dehidratasyon Davranışları", 2. Ulusal Bor Çalıştay, 17-18 Nisan 2008, Ankara.

[28] Fire Retardant Chemicals Association, (1996). Flame Retardants 101: Basic Dynamics, 1st edition, FMC Corporation, Maryland.

[29] Bardakcı, M., (2009). Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Belirlenmesi ve Kinetiğinin İncelenmesi, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[30] Bardakcı, M., (2011). Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] Igarashi, H., Sawada, H., Tatebe, A. ve Sakao, K., (2002). Zinc Borate, and Production Method and Use Thereof, Patent No: 6780913, A.B.D.

[32] Zhiyong, L., Hongbin, C., ve Peiyu D. ve Tao, L., (2014). "Experimental Investigation on Electroformed Copper-based Zirconia Nanocomposites Aided by Ultrasonic", Key Engineering Materials, 584:73-78.

[33] Zheng, W., Meixia, D., Feng, F., Chen, G., Liao, M., Liu, Y., Tang, L. ve Zhigang, X., (2015). "Fast and Efficient Synthesis of Mono-(6-*p*-toluenesulfonyl) -β-cyclodextrin via Ultrasound Assisted Method", Advanced Materials Research, 1083:51-54.

[34] Chaves, A. S., Raponi, O., Gelfuso, M.V. ve Thomazini, D., (2014). "Synthesis of Strontium Titanate Nanoparticles by Ultrasonic Irradiation", Materials Science Forum, 798-799:703-706.

[35] Shan, W., Yan, Q., Li, D., Fang, D. ve Zang, S., (2014). "Ultrasonic Synthesis of Ag_2Se Nanocrystal in Perrhenate Solution", Advanced Materials Research, 919-921:2109-2111.

[36] Zou, M., Jinfeng, L., Zhang, F. ve Jin, Y., (2010). "Ultrasonic Synthesis of Gold Nanoparticles and Its Use In Immunochromatographic Assay for Detection of Kanamycin" Analytical Letters, 43: 867–875.

[37] An, L., Wang, G., Cheng, Y., Zhao, L., Fang, G. ve Tian, Y., (2014). "Ultrasonic-Assisted Synthesis of Visible-Light-Driven TiO_2/Bi_2O_3 Nanocomposite Photocatalysts: Characterization, Properties and Azo Dye Removal Application", Res Chem Intermed, 10.1007/s11164-014-1836-x.

[38] Yongzhong, J., Shiyang, G., Shuping, X. ve Jun, L., (2000). "FT-IR Spectroscopy of Supersaturated Aqueous Solutions of Magnesium Borate", Spectrochimica Acta Part A, 56: 1291–1297.

[39] Shete, A.V., Sawant, S.B. ve Pangarkar, V.G., (2004). "Kinetics of Fluid–Solid Reaction with an Insoluble Product: Zinc Borate by the Reaction of Boric Acid and Zinc Oxide", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79(5):526–532.

[40] Eltepe H.E., Balköse D. ve Ülkü S., (2007). "Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium", Industrial Engineering Chemistry Research, 46:2367-2371.

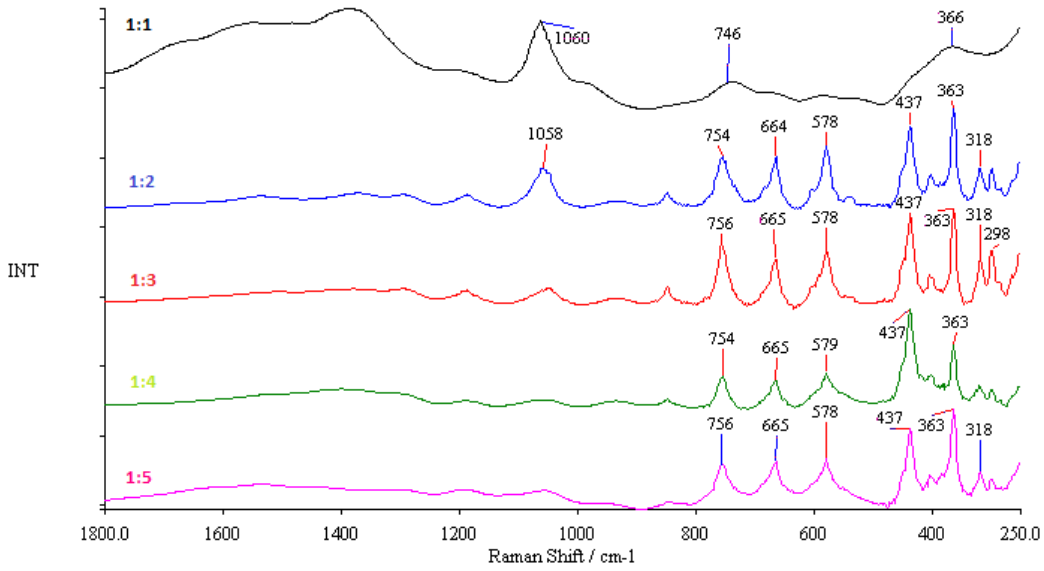
[41] Jun, L., Shupping, X. ve Shiyang, G., (1995). "FT-IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates", Spectrochimica Acta, 51(4):519-532.

[42] Duman, İ., (2009). Bor Madenleri ve Stratejik Bor Ürünleri, Kimya Mühendisleri Odası Dergisi, 35:7-11.

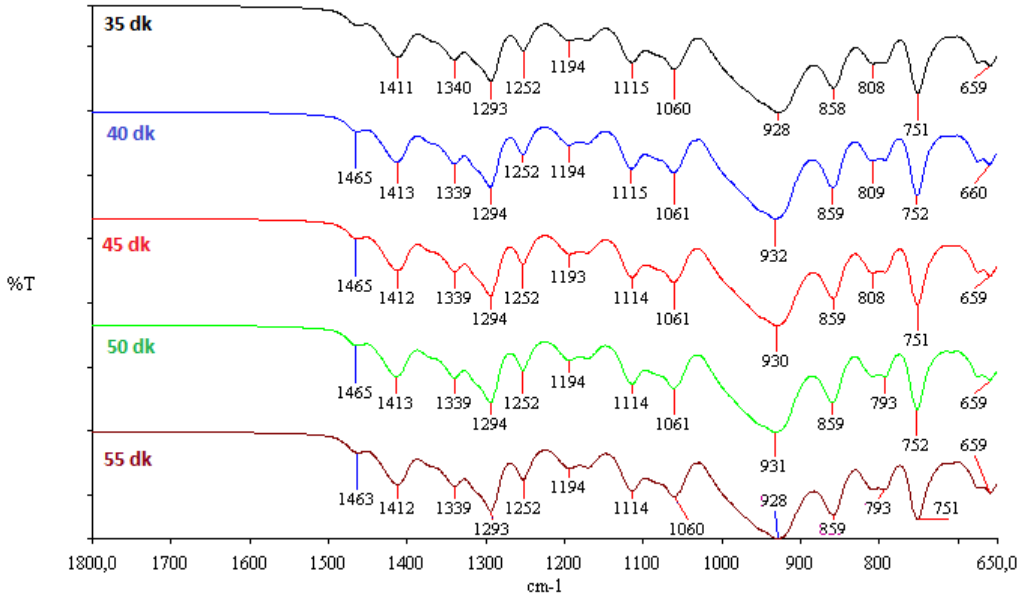
EK-A

FT-IR SPEKTRUMLARI

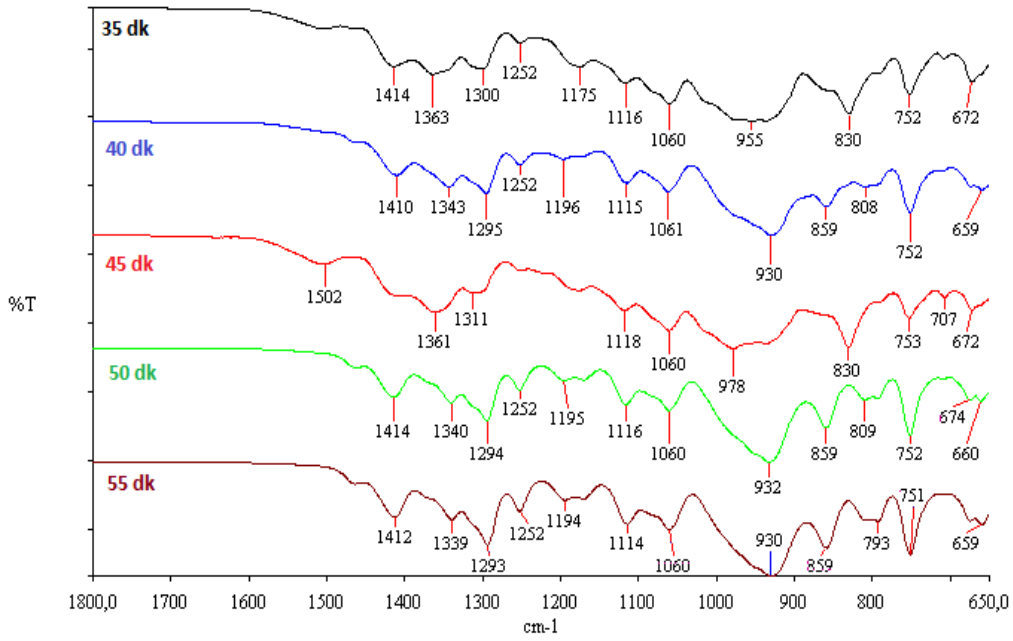
EK-A' da Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4 için 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıkta tekrarlanan deneylere ait numunelerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



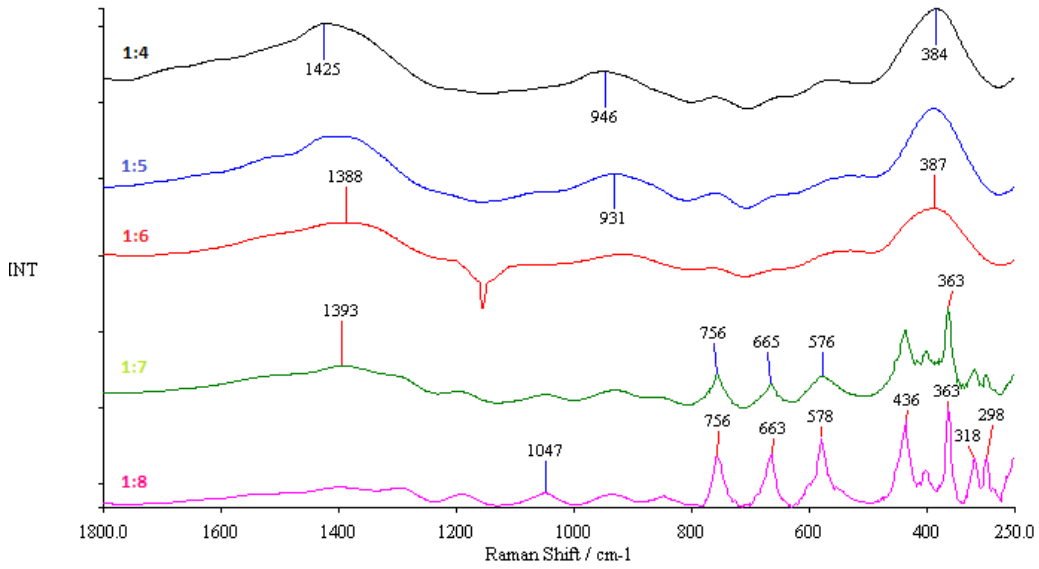
Şekil A.1 Set 1 oran taramasına ait FT-IR spektrumları



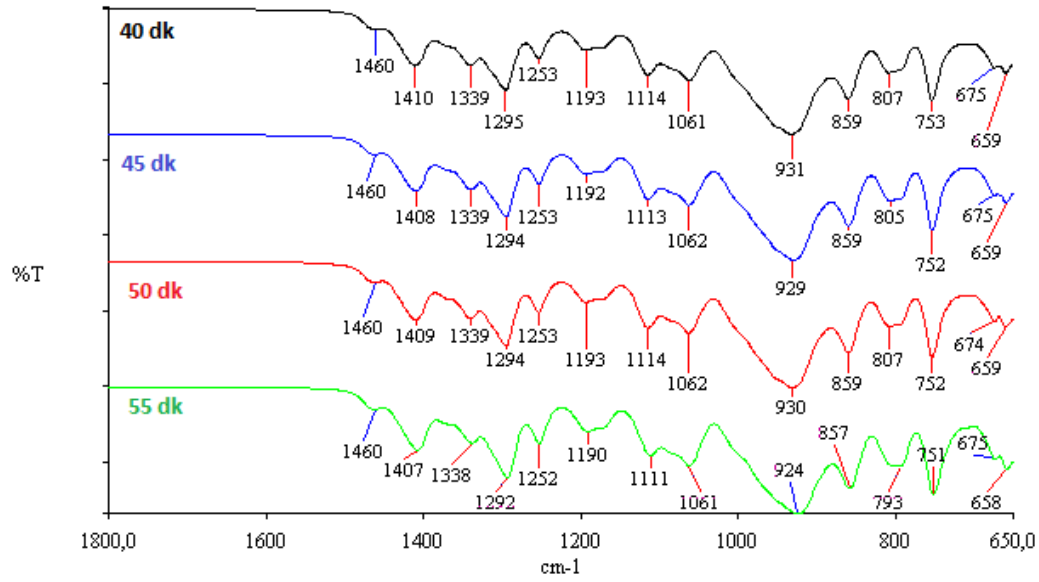
Şekil A.2 Set 1 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları



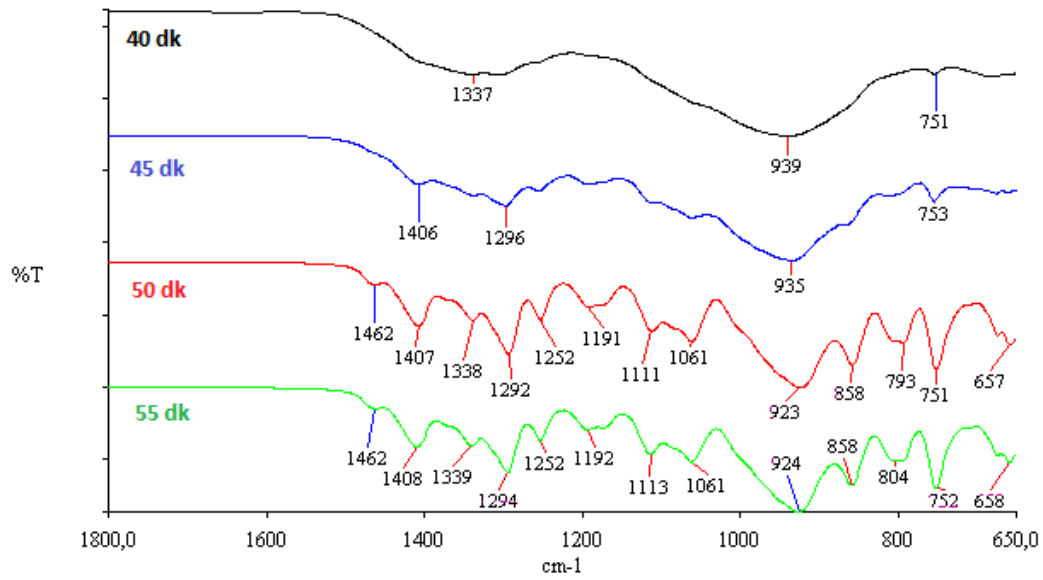
Şekil A.3 Set 1 80°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları



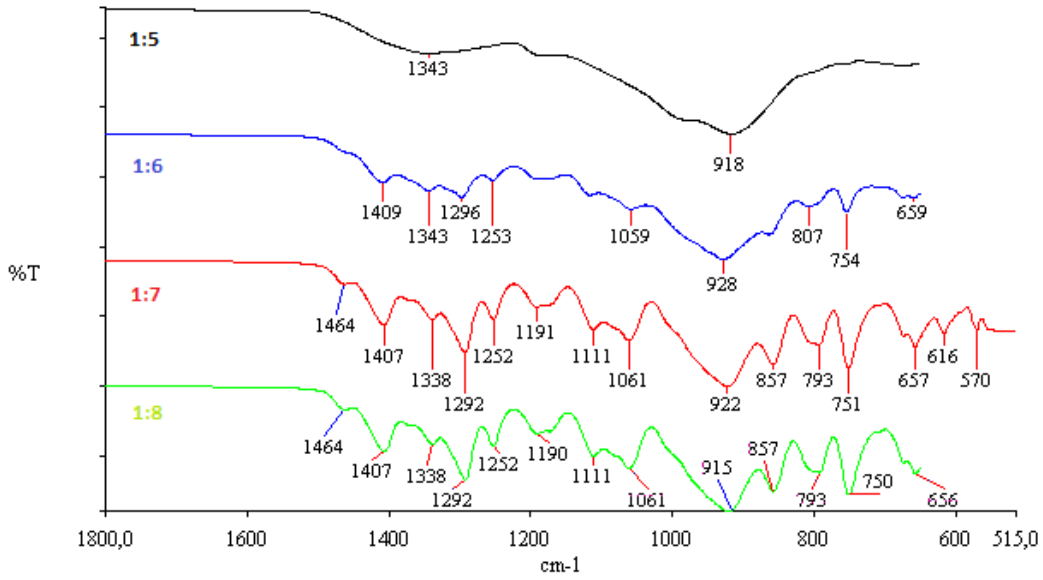
Şekil A.4 Set 2 oran taramasına ait FT-IR spektrumları



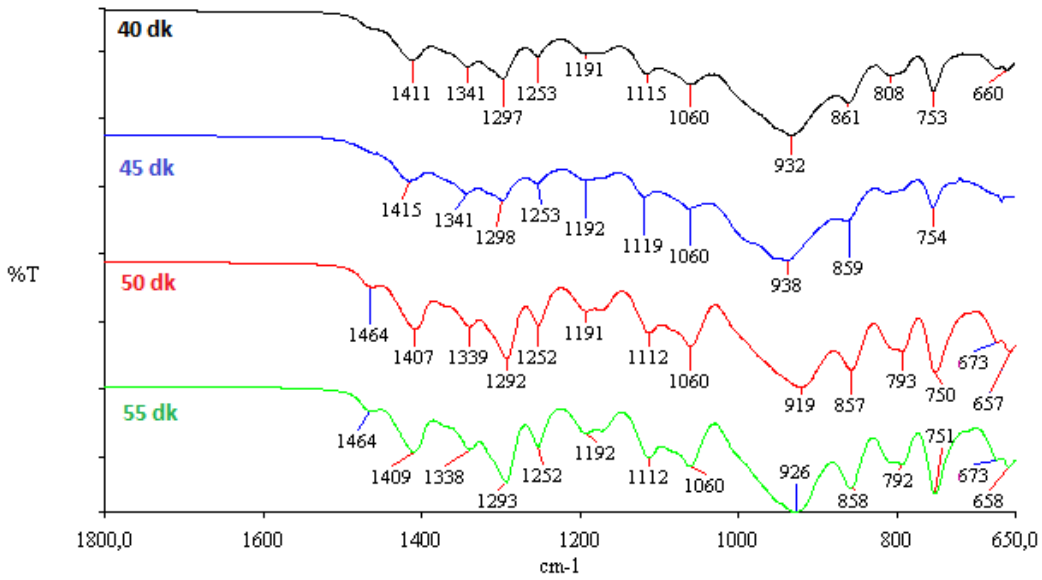
Şekil A.5 Set 2 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları



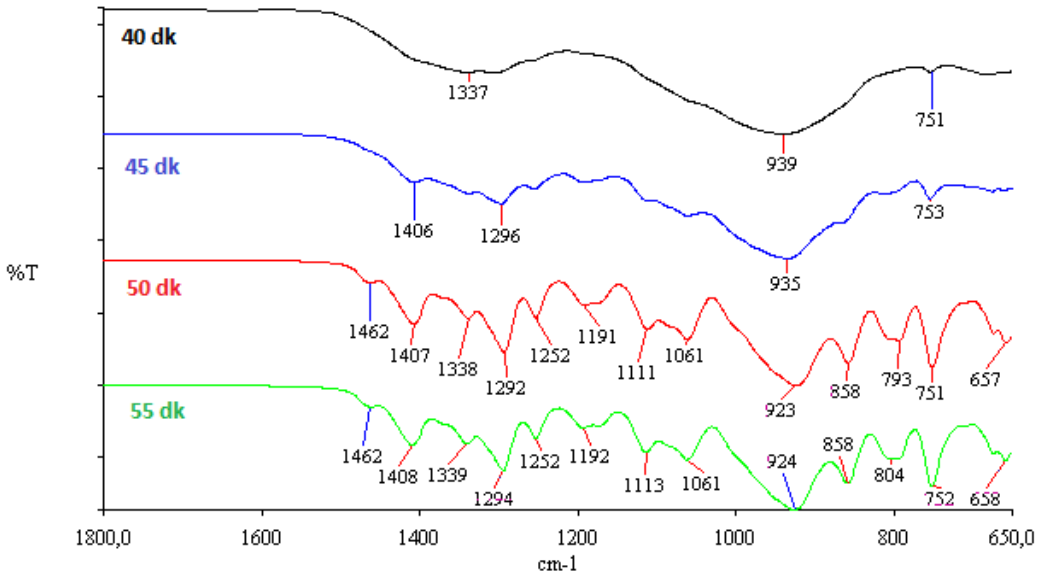
Şekil A.6 Set 2 80°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları



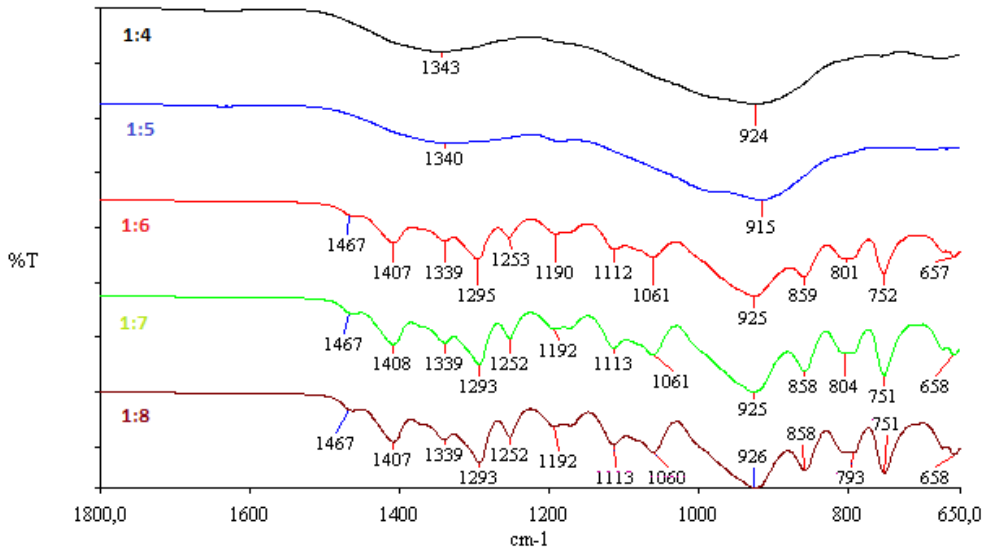
Şekil A.7 Set 3 oran taramasına ait FT-IR spektrumları



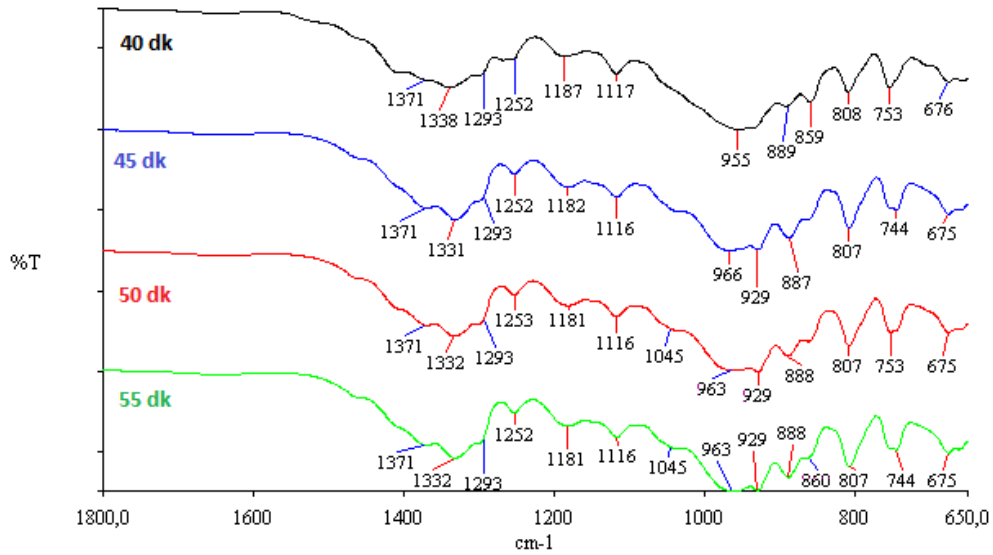
Şekil A.8 Set 3 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları



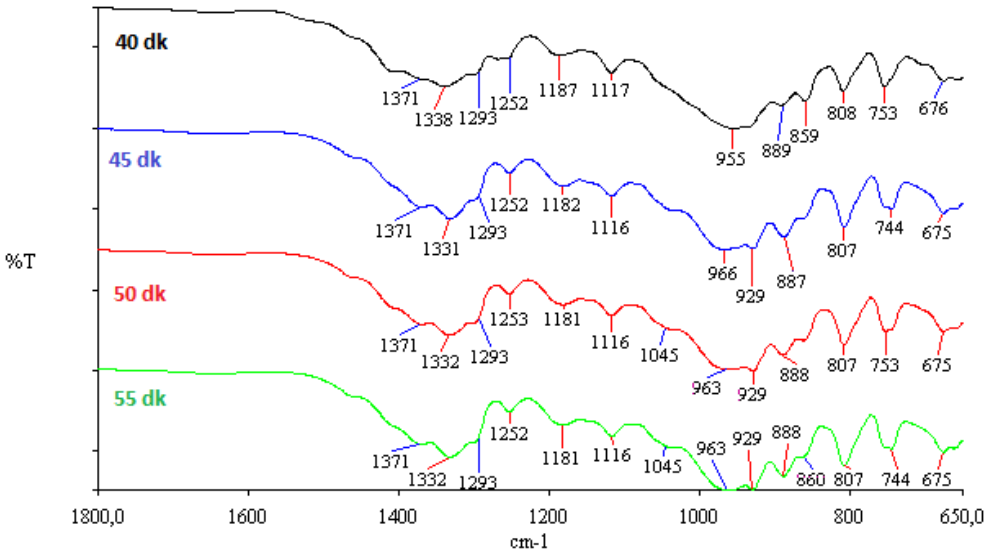
Şekil A.9 Set 3 80°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları



Şekil A.10 Set 4 oran taramasına ait FT-IR spektrumları



Şekil A.11 Set 4 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları

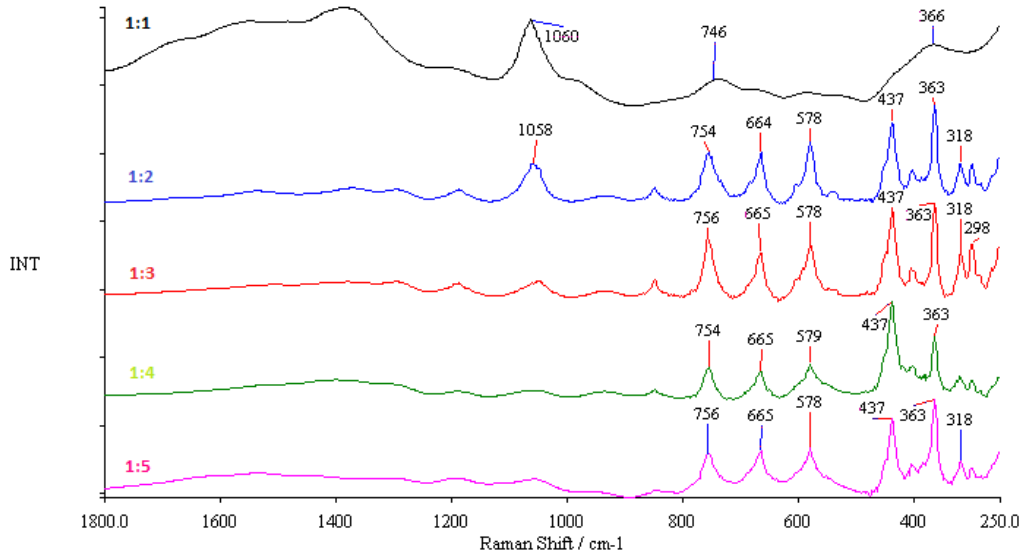


Şekil A.12 Set 4 80^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait FT-IR spektrumları

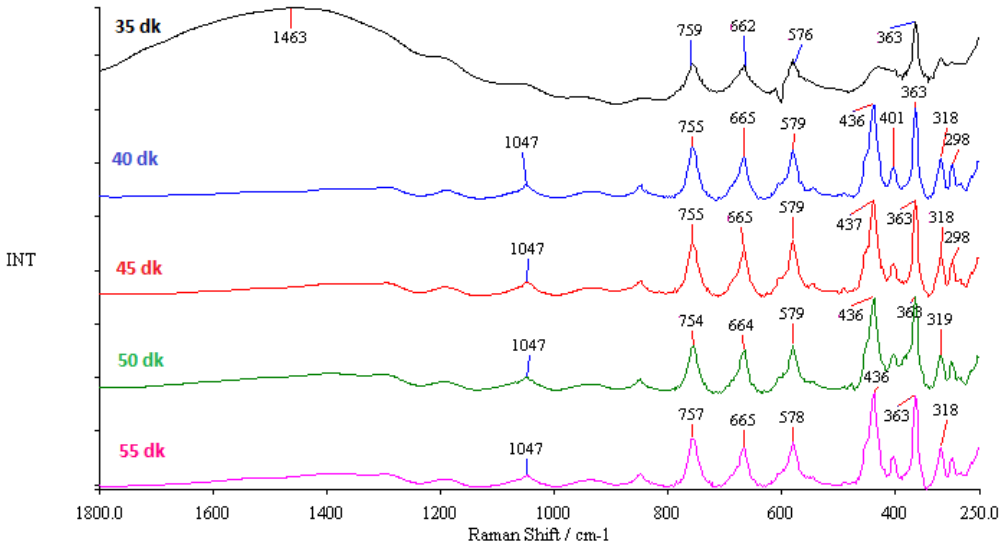
EK-B

RAMAN SPEKTRUMLARI

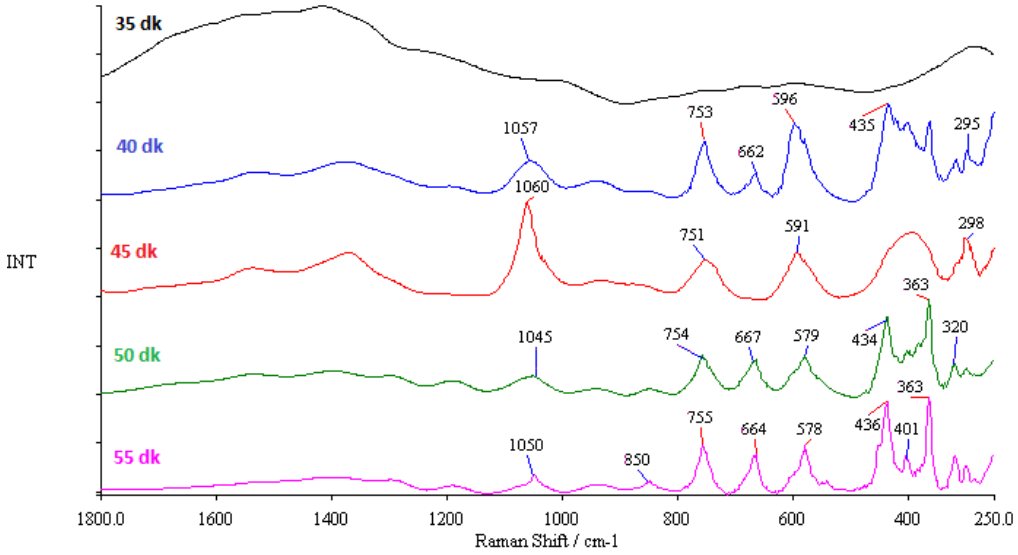
EK-B' de Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4 için 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C sıcaklıkta tekrarlanan deneylere ait numunelerin Raman spektrumları verilmiştir.



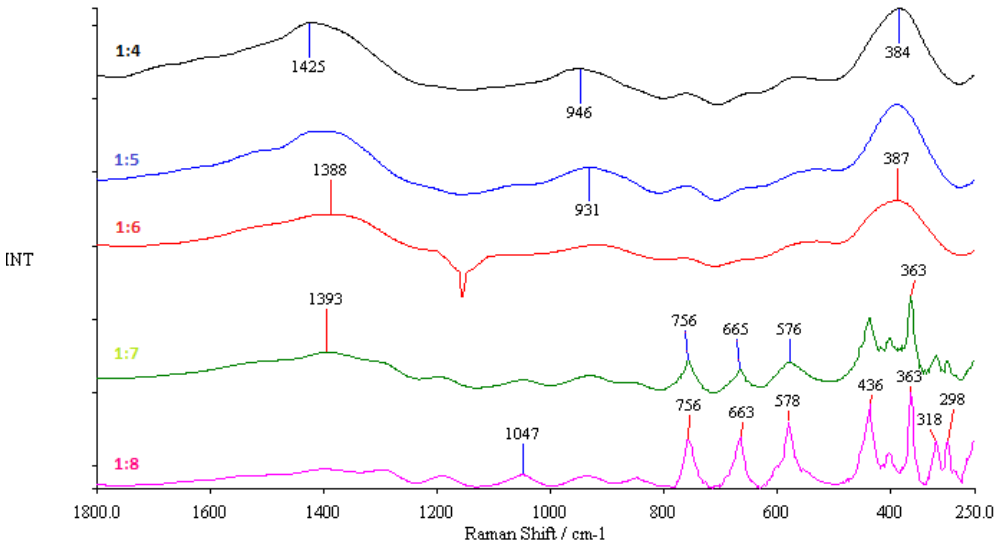
Şekil B.1 Set 1 oran taramasına ait Raman spektrumları



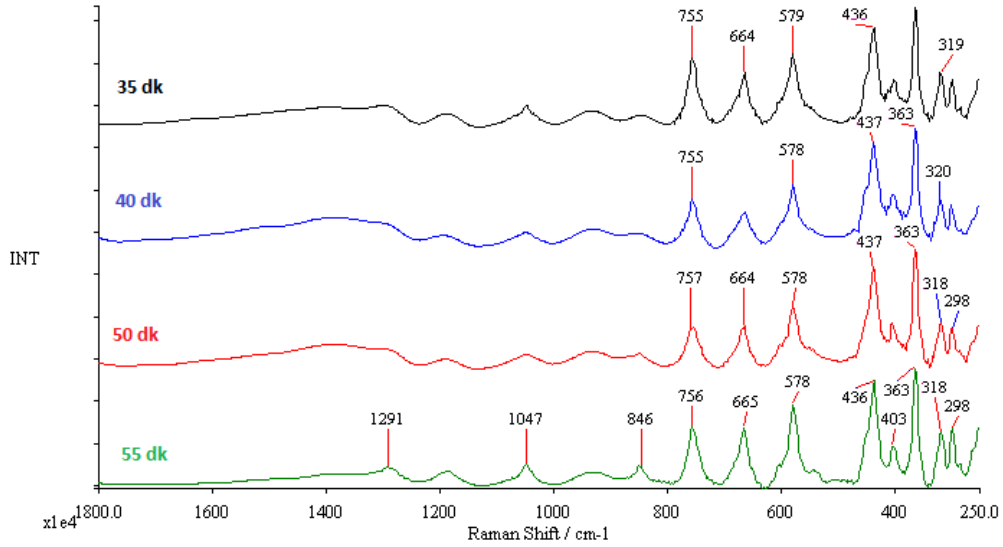
Şekil B.2 Set 1 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



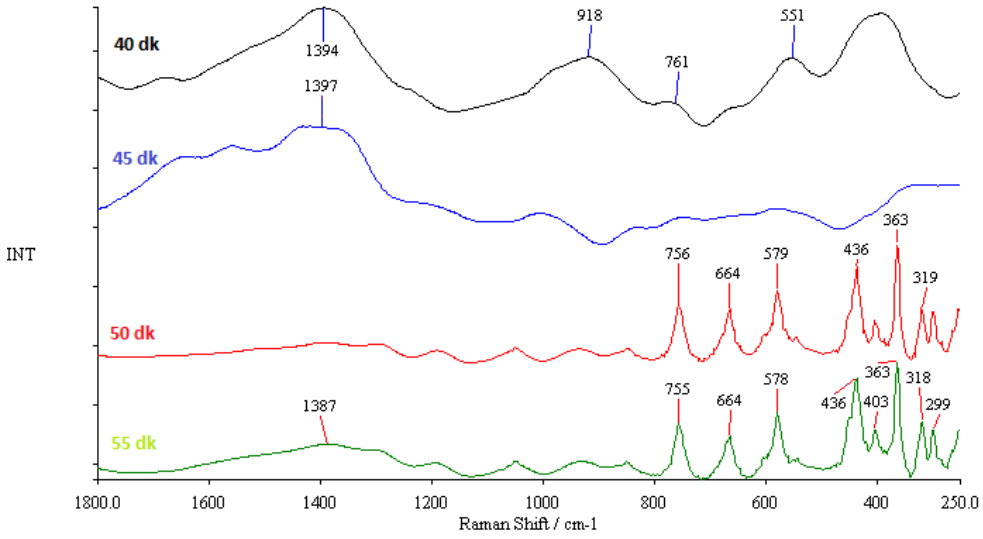
Şekil B.3 Set 1 80°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



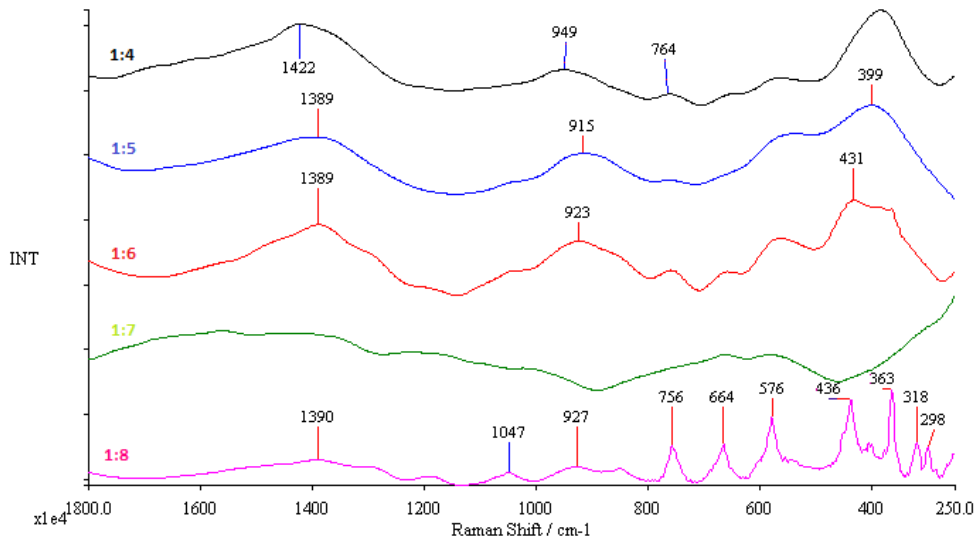
Şekil B.4 Set 2 oran taramasına ait Raman spektrumları



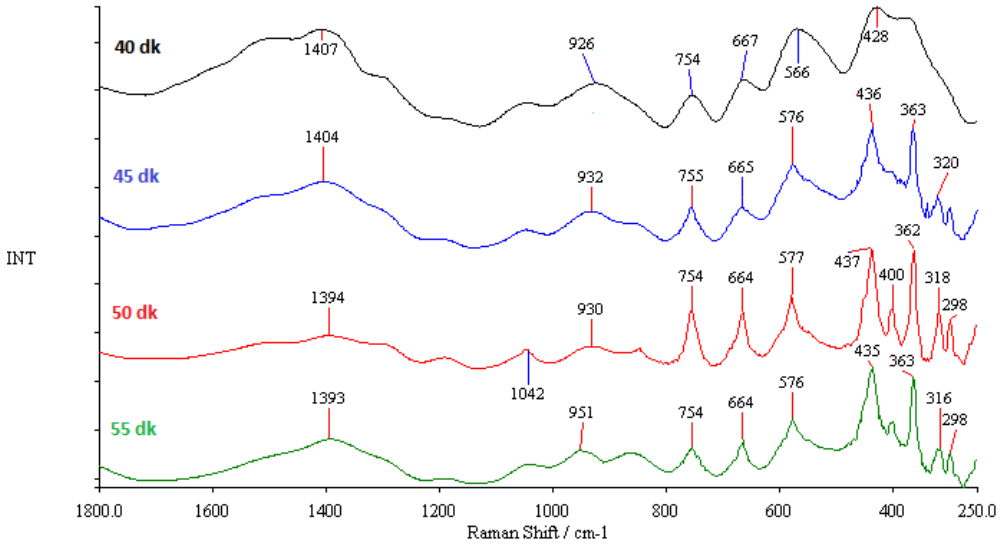
Şekil B.5 Set 2 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



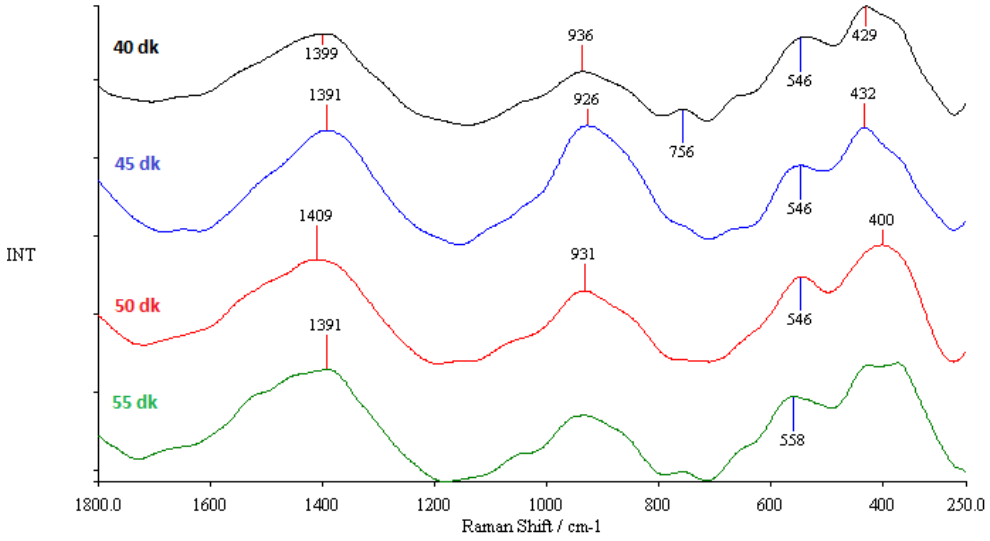
Şekil B.6 Set 2 80°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



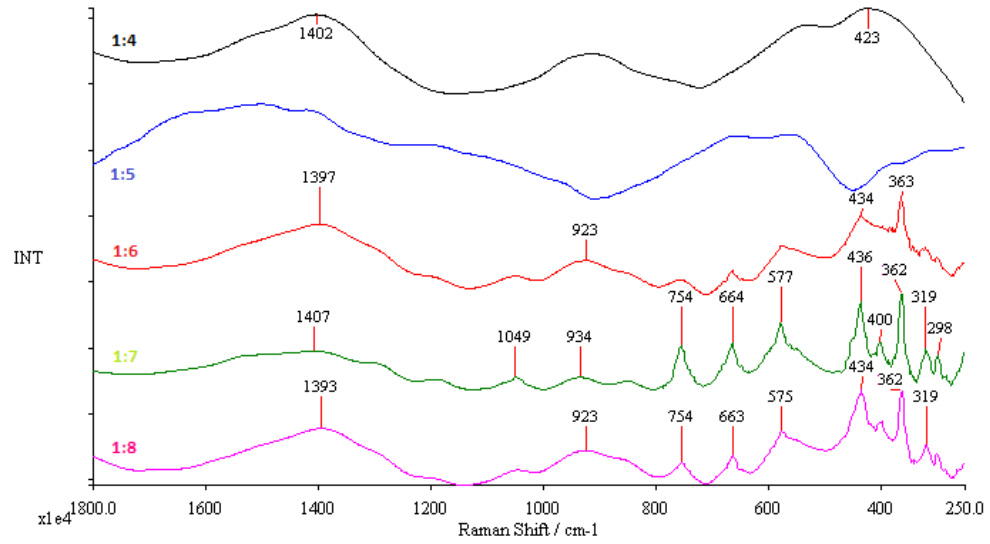
Şekil B.7 Set 3 oran taramasına ait Raman spektrumları



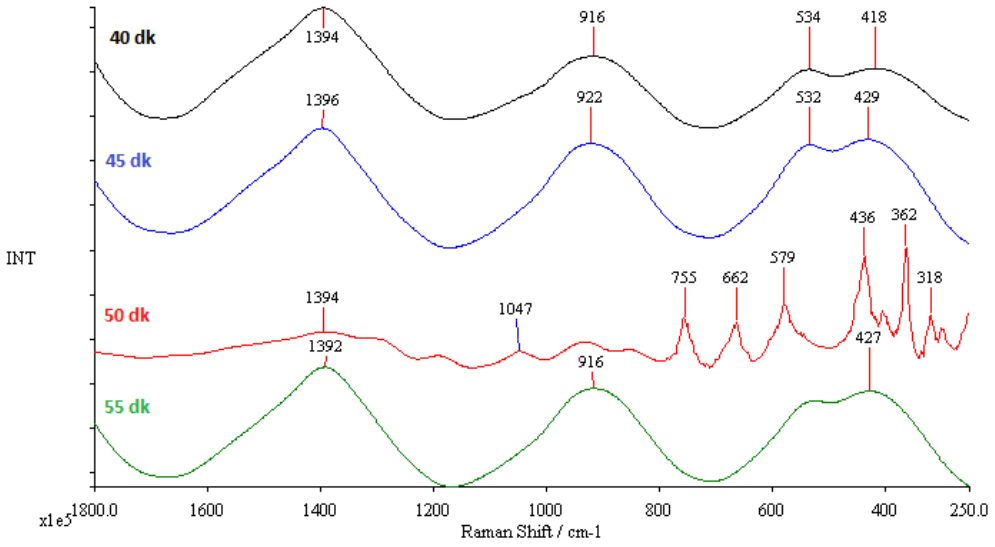
Şekil B.8 Set 3 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



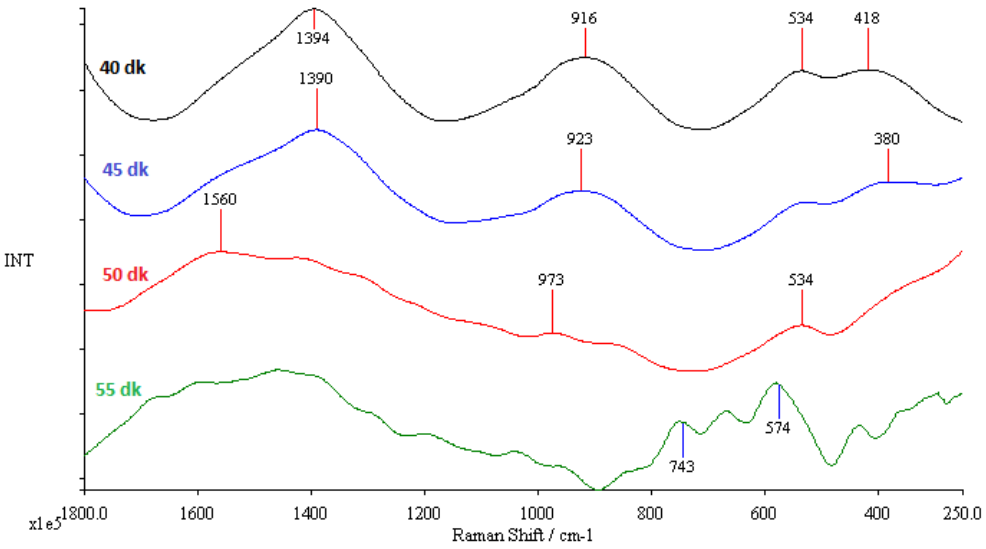
Şekil B.9 Set 3 80°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



Şekil B.10 Set 4 oran taramasına ait Raman spektrumları



Şekil B.11 Set 4 85°C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları



Şekil B.12 Set 4 80^{o}C' de gerçekleştirilen deneylere ait Raman spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Duygu Sena VARDAR

Doğum Tarihi ve Yeri : 06.10.1991 / Yalova

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : duygusenaa@windowslive.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Şehit Osman Altınkuyu Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma	Görevi
2013	Abdi İbrahim İlaç San.	Üretim Planlama Mühendisi