T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI BOR VE ÇİNKO KAYNAKLARINDAN ULTRASONİK YÖNTEM İLE ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ CAN ERŞAN

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

FARKLI BOR VE ÇİNKO KAYNAKLARINDAN ULTRASONİK YÖNTEM İLE ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali Can ERŞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 20/11/2015 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 _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle benim bu değerli çalışmada yer almamı sağlayan sabır, hoşgörü ve manevi desteğini esirgemeyip çalışmalarım boyunca elinden gelen desteği ve ilgiyi gösteren, değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için laboratuvar imkanlarını bana sunan ve engin tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e,

Eğitimim süresince bilgi, tecrübelerini benimle paylaşan, sabır ve hoşgörüsü ile bana destek olan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında sonsuz emeği olan, tez süreci boyunca elinden gelen tüm manevi desteği esirgemeyen, desteğiyle, tecrübesiyle bana yol gösteren, çalışmamda hızla yol almamı sağlayan, bana bir hocadan daha öte her zaman bir ağabey olarak yanımda olan, değerli hocam Arş. Gör. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK'a,

Yüksek lisansa başladığım günden son güne kadar manevi olarak desteğini hiç eksik etmeyen değerli hocam Arş. Gör. Dr. Ekin YILDIRIM KIPÇAK'a,

Deneylerimde ve analizlerimde bana yardımcı olan meslektaşlarım ve arkadaşlarımdan başta Arş. Gör. Meral Yıldırım ile Kimya Mühendisi Ahmet Murat ERAYVAZ'a

Doğduğum günden bu güne, hayatımın her alanında, her anımda, her dakikamda benden desteğini eksik etmeyen, bugünlere gelmemde, bütün zorlukları aşmamda her zaman payı olan, hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım annem Mualla ERŞAN'a

teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2015

Ali Can ERŞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xv

ÖZET xvii

ABSTRACT xix

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 2
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

BOR 4

2.1 Borun Tarihçesi 4
2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 5
2.3 Bor Ürünleri Terminolojisi 7
2.4 Bor Mineralleri 8
2.4.1 Boraks (Tinkal) 9
2.4.2 Kernit (Razorit) 10
2.4.3 Kolemanit 11
2.4.4 Üleksit 11
2.4.5 Probertit 12
2.4.6 Szaybelit 13
2.4.7 Datolit 13
2.4.8 Pandermit (Priseit) 14

2.4.9 Borasit 14
2.4.10 Hidroborasit 15
2.5 Ham Bor Ürünleri 15
2.6 Rafine Bor Ürünleri 16
2.6.1 Boraks Pentahidrat (Tinkalkonit) 17
2.6.2 Boraks Dekahidrat (Tinkal) 18
2.6.3 Susuz Boraks 18
2.6.4 Borik Asit 18
2.6.5 Susuz Borik Asit (Bor Oksit) 19
2.6.6 Sodyum Perborat 20
2.6.7 Sodyum Metaborat 21
2.7 Uç Ürünler 21
2.8 Borun Kullanım Alanları 22
2.9 Türkiye'de ve Dünya'da Bor 25

BÖLÜM 3

BORATLAR 32

3.1 Boratların Kimyasal ve Yapısal Özellikleri 33
3.2 Boratların Oluşumu 36
3.3 Metal Boratlar 37
3.3.1 Kalsiyum Boratlar 38
3.3.2 Magnezyum Boratlar 39
3.3.3 Baryum Boratlar 39
3.3.4 Çinko Boratlar 40
3.3.5 Alüminyum Boratlar 40
3.4 Metal Borat Üretimi 40
3.5 Boratların Kullanım Alanları 41
3.5.1 İnşaat Yardımcı Malzemeleri 41
3.5.2 Naylon Halı 41
3.5.3 Gübre 42
3.5.4 Isıya Dayanıklı Cam 42
3.5.5 Sır ve Emaye 42
3.5.6 Otomotiv Sanayi 42
3.5.7 Elektrik- Elektronik Sektörü 43

BÖLÜM 4

ÇİNKO BORAT 44

4.1 Çinko Metali 44
4.2 Çinko Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 44
4.3 Çinko Metalinin Kullanım Alanları 46
4.4 Çinko Borat 47
4.4.1 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 49
4.4.2 Çinko Boratın Temel Davranışı 52
4.4.3 Çinko Boratın Kullanım Alanları 54
4.4.4 Çinko Boratın Alev Geciktirici Olarak Kullanılması 56
4.4.5 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilerle Karşılaştırılması 57

4.4.6 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları 59
4.4.7 Çinko Boratın Ekolojik ve Çevresel Faktörleri 60
4.4.8 Ticari Öneme Sahip Çinko Boratlar ve Özellikleri 61
4.4.8.1 Firebrake ® ZB 61
4.4.8.2 Firebrake ® 500 63
4.4.8.3 Firebrake ® 415 64
4.4.8.4 Borogard ® ZB 65
4.4.9 Türkiye ve Dünya'da Çinko Borat Pazarı 66
4.4.10 Çinko Borat Üretim Yöntemleri 68

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 79

5.1 Hammaddelerin Temin Edilmesi ve Hazırlanması 79
5.2 Ultrasonik Yöntem ile Çinko Borat Sentezi 81
5.2.1 SET-1 Deneyleri 82
5.2.2 SET-2 Deneyleri 84
5.2.3 SET-3 Deneyleri 85
5.2.4 SET-4 Deneyleri 86
5.3 Sentezlenen Çinko Boratların Karakterizasyon Çalışmaları 87

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR 89

6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları 89
6.2 Sentezlenen Çinko Boratların Karakterizasyon İşlemleri 92
6.3 Sentezlenen Ürünler İçin XRD Sonuçları 93
6.3.1 SET-1 için XRD Sonuçları 93
6.3.2 SET-2 için XRD Sonuçları 99
6.3.3 SET-3 için XRD Sonuçları 104
6.3.4 SET-4 için XRD Sonuçları 110
6.4 Sentezlenen Ürünler İçin FTIR Sonuçları 116
6.4.1 SET-1 için FTIR Sonuçları 116
6.4.2 SET-2 için FTIR Sonuçları 117
6.4.3 SET-3 için FTIR Sonuçları 118
6.4.4 SET-4 için FTIR Sonuçları 119
6.5 Sentezlenen Ürünler İçin Raman Sonuçları 120
6.5.1 SET-1 için Raman Sonuçları 120
6.5.2 SET-2 için Raman Sonuçları 121
6.5.3 SET-3 için Raman Sonuçları 122
6.5.4 SET-4 için Raman Sonuçları 123
6.6 Sentezlenen Ürünler SEM Görüntüleri 124
6.6.1 SET-1 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri 124
6.6.1.1 SET-1 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri 125
6.6.2 SET-2 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri 128
6.6.2.1 SET-2 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri 131
6.6.3 SET-3 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri 135
6.6.3.1 SET-3 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri 136

6.6.4 SET-4 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri 139
6.6.4.1 SET-4 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri 140

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER..... 147

KAYNAKLAR 149

EK-A

FTIR SPEKTRUMLARI 159

EK-B

RAMAN SPEKTRUMLARI..... 164

ÖZGEÇMİŞ 169

SİMGE LİSTESİ

Cu Kα	X-ışını tüpü kaynağı
nm	Nanometre
pm	Pikometre
µm	Mikrometre
GPa	Gigapascal
MPa	Megapascal
Ohm	Direnç birimi
Pa	Pascal
mohs	Sertlik birimi

KISALTMA LİSTESİ

ATH Alüminyum Tridioksit

BNCT Bor ile Nötron Taramaları Terapi

DTA Diferansiyel Termal Analiz

HIPS Yüksek Yoğunluklu Polistiren

EVA Etilen Vinil Asetat

FTIR Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi

NMR Nükleer Manyetik Rezonans

PA Poliamid

PO Fenoksi Reçinesi

PPE Polifenilen Eter

PTFE Politetrafloroetilen

PVC Polivinil Klorür

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

TG Termal Gravimetri

XRD X-Işını Kırınımı

ZB Çinko Borat

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Elementsel borun görünümü 7
Şekil 2. 2 Boraks mineralinin görünümü 10
Şekil 2. 3 Kernit mineralinin görünümü 10
Şekil 2. 4 Kolemanit mineralinin görünümü 11
Şekil 2. 5 Üleksit mineralinin görünümü 12
Şekil 2. 6 Probertit mineralinin görünümü 12
Şekil 2. 7 Szaybelit mineralinin görünümü 13
Şekil 2. 8 Datolit mineralinin görünümü 13
Şekil 2. 9 Pandermit mineralinin görünümü 14
Şekil 2. 10 Borasit mineralinin görünümü 14
Şekil 2. 11 Hidroborasit mineralinin görünümü 15
Şekil 2. 12 Boraks pentahidratın görünümü 17
Şekil 2. 13 Boraks dekahidratın görünümü 18
Şekil 2. 14 Borik asitin görünümü 19
Şekil 2. 15 Bor oksidin görünümü 20
Şekil 2. 16 Sodyum perboratın görünümü 21
Şekil 2. 17 Borun kullamım alanları 22
Şekil 2. 18 Dünya bölgesel bor tüketimi 26
Şekil 2. 19 Eti Maden bor ürünleri satışının sektörel dağılımı 29
Şekil 2. 20 Eti Maden bor ürünleri satışının bölgesel dağılımı 31
Şekil 3. 1 Olası bor bağlanma şekilleri 34
Şekil 3. 2 Borat okso-anyonların şematik gösterimi 36
Şekil 4. 1 Çinko boratın moleküler yapısı 48
Şekil 4. 2 Çinko boratın görünümü 50
Şekil 4. 3 Çinko boratın termal analiz grafiği 53
Şekil 4. 4 Çeşitli çinko boratların TGA eğrileri 61
Şekil 4. 5 Firebrake® ZB'nin molekül formülü 62
Şekil 4. 6 Alev geciktiricilerin pazar bölgeleri 67
Şekil 4. 7 Yıllara göre ABD'deki çinko borat fiyatları 68
Şekil 4. 8 Çinko borat üretim prosesi 69
Şekil 5. 1 X-Işını kırınımı cihazı 79
Şekil 5. 2 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopi cihazı 80
Şekil 5. 3 Raman spektroskopisi cihazı 80
Şekil 5. 4 Saf su cihazı 81

Şekil 5. 5 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob 81
Şekil 5. 6 Ultrasonik Prob ve manyetik karıştırıcı sistemi 82
Şekil 5. 7 Ürün saflaştırma düzeneği 83
Şekil 5. 8 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 88
Şekil 6. 1 Kullanılan çinko kaynaklarının XRD patternleri 90
Şekil 6. 2 Kullanılan bor kaynaklarının XRD patternleri 90
Şekil 6. 3 Kullanılan bor kaynaklarının FTIR spektrumları 91
Şekil 6. 4 Kullanılan çinko kaynaklarının FTIR spektrumları 91
Şekil 6. 5 Kullanılan bor kaynaklarının Raman spektrumları 92
Şekil 6. 6 SET-1 oran taraması XRD patternleri 94
Şekil 6. 7 SET-1 90 ˚C süre taraması XRD patternleri 95
Şekil 6. 8 SET-1 85 ˚C süre taraması XRD patternleri 97
Şekil 6. 9 SET-1 80 ˚C süre taraması XRD patternleri ı 98
Şekil 6. 10 SET-2 oran taraması XRD patternleri 100
Şekil 6. 11 SET-2 90 ˚C süre taraması XRD patternleri 101
Şekil 6. 12 SET-2 85 ˚C süre taraması XRD patternleri 102
Şekil 6. 13 SET-2 80 ˚C süre taraması XRD patternleri 104
Şekil 6. 14 SET-3 oran taraması XRD patternleri 105
Şekil 6. 15 SET-3 90 ˚C süre taraması XRD patternleri 107
Şekil 6. 16 SET-3 85 ˚C süre taraması XRD patternleri 108
Şekil 6. 17 SET-3 80 ˚C süre taraması XRD patternleri 109
Şekil 6. 18 SET-4 oran taraması XRD patternleri 111
Şekil 6. 19 SET-4 90 ˚C süre taraması XRD patternleri 112
Şekil 6. 20 SET-4 85 ˚C süre taraması XRD patternleri 114
Şekil 6. 21 SET-4 80 ˚C süre taraması XRD patternleri 115
Şekil 6. 22 SET-1 oran taraması FTIR spektrumları 116
Şekil 6. 23 SET-2 oran taraması FTIR spektrumları 117
Şekil 6. 24 SET-3 oran taraması FTIR spektrumları 118
Şekil 6. 25 SET-4 oran taraması FTIR spektrumları 119
Şekil 6. 26 SET-1 oran taraması Raman spektrumları 120
Şekil 6. 27 SET-2 oran taraması Raman spektrumları 121
Şekil 6. 28 SET-3 oran taraması Raman spektrumları 122
Şekil 6. 29 SET-4 oran taraması Raman spektrumları 123
Şekil 6. 30 SET-1 1:3 oranına ait SEM görüntüleri 20000x 124
Şekil 6. 31 SET-1 1:3 oranına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x 124
Şekil 6. 32 SET-1 1:4 oranına ait SEM görüntüleri 20000x 125
Şekil 6. 33 SET-1 1:4 oranına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x 125
Şekil 6. 34 SET-1 1:3 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x 126
Şekil 6. 35 SET-1 1:3 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x… ve 1000x……. 126
Şekil 6. 36 SET-1 1:3 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x 127
Şekil 6. 37 SET-1 1:3 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x... ve 1000x……. 127
Şekil 6. 38 SET-1 1:3 80 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x 128
Şekil 6. 39 SET-1 1:3 80 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x… ve 1000x……. 128
Şekil 6. 40 SET-2 1:2:6 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x 129

Şekil 6. 41 SET-2 1:2:6 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 129
Şekil 6. 42 SET-2 1:2:7 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x 130
Şekil 6. 43 SET-2 1:2:7 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 130
Şekil 6. 44 SET-2 1:2:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x 131
Şekil 6. 45 SET-2 1:2:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 131
Şekil 6. 46 SET-2 1:2:7 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 132
Şekil 6. 47 SET-2 1:2:7 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 132
Şekil 6. 48 SET-2 1:2:7 90 °C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 133
Şekil 6. 49 SET-2 1:2:7 90 °C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 133
Şekil 6. 50 SET-2 1:2:7 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 134
Şekil 6. 51 SET-2 1:2:7 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 134
Şekil 6. 52 SET-2 1:2:7 80 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 135
Şekil 6. 53 SET-2 1:2:7 80 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 135
Şekil 6. 54 SET-3 1:1:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x 136
Şekil 6. 55 SET-3 1:2:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 136
Şekil 6. 56 SET-3 1:1:8 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 137
Şekil 6. 57 SET-3 1:1:8 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 137
Şekil 6. 58 SET-3 1:1:8 90 °C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 138
Şekil 6. 59 SET-3 1:1:8 90 °C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 138
Şekil 6. 60 SET-3 1:1:8 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 139
Şekil 6. 61 SET-3 1:1:8 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 139
Şekil 6. 62 SET-4 1:1:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x 140
Şekil 6. 63 SET-4 1:2:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 140
Şekil 6. 64 SET-4 1:1:8 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 141
Şekil 6. 65 SET-4 1:1:8 90 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 141
Şekil 6. 66 SET-4 1:1:8 90 °C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 142
Şekil 6. 67 SET-4 1:1:8 90 °C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 142
Şekil 6. 68 SET-4 1:1:8 90 °C 40 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 143
Şekil 6. 69 SET-4 1:1:8 90 °C 40 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 143
Şekil 6. 70 SET-4 1:1:8 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 144
Şekil 6. 71 SET-4 1:1:8 85 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x..... 144

Şekil 6. 72 SET-4 1:1:8 85 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 145
Şekil 6. 73 SET-4 1:1:8 85 °C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x……. 145
Şekil 6. 74 SET-4 1:1:8 80 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x..... 146
Şekil 6. 75 SET-4 1:1:8 80 °C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1000x……. 146
Şekil EK-A. 1 SET-1 90 ^{o}C, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları.160
Şekil EK-A. 2 SET-2 90 ^{o}C, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları.161
Şekil EK-A. 3 SET-3 90 ^{o}C, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları.162
Şekil EK-A. 4 SET-4 90 ^{o}C, 85 ^{o}C ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları.163
Şekil EK-B. 1 SET-1 90 °C, 85 °C ve 80 °C'lerdeki çinko boratların ..... . Raman spektrumları 165
Şekil EK-B. 2 SET-2 90 °C, 85 °C ve 80 °C'lerdeki çinko boratların ..... Raman spektrumları 166
Şekil EK-B. 3 SET-3 90 °C, 85 °C ve 80 °C'lerdeki çinko boratların ..... Raman spektrumları 167
Şekil EK-B. 4 SET-4 90 °C, 85 °C ve 80 °C'lerdeki çinko boratların ..... Raman spektrumları 168

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 6
Çizelge 2. 2 Ticari öneme sahip bor mineralleri, kimyasal formülleri ve bulunduğu yerler 9
Çizelge 2. 3 Ham bor ürünleri 16
Çizelge 2. 4 Rafine bor ürünleri 17
Çizelge 2. 5 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları 23
Çizelge 2. 6 Dünya bor rezervleri 28
Çizelge 2. 7 Bazı bor minerallerinin rezerv miktarları 29
Çizelge 2. 8 Eti Maden bor kimyasalları ve ürün kapasiteleri 30
Çizelge 2. 9 Türkiye bor rezervelerinin maden sahalarına göre dağılımı 31
Çizelge 3. 1 Borat anyolarının yapısı ve formülleri 35
Çizelge 4. 1 Çinkonun fiziksel ve kimyasal özellikleri 46
Çizelge 4. 2 Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri 51
Çizelge 4. 3 Çinko borat çeşitlerinin dehidrasyon sıcaklıkları 51
Çizelge 4. 4 Çinko boratların uygulama alanları 54
Çizelge 4. 5 Çinko boratın polimer özellik gösteren maddelere sağladığı yararlar 55
Çizelge 4. 6 A.B.D.'de ve Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin oranı 59
Çizelge 4. 7 Firebrake® ZB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri 62
Çizelge 4. 8 Firebrake 500'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri 64
Çizelge 4. 9 Firebrake® 415'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri 65
Çizelge 4. 10 Dünya'daki bazı çinko borat üreticileri 66
Çizelge 5. 1 SET-1 oran taraması reaksiyon özet bilgileri 84
Çizelge 5. 2 SET-2 oran taraması reaksiyon özet bilgileri 85
Çizelge 5. 3 SET-3 oran taraması reaksiyon özet bilgileri 86
Çizelge 5. 4 SET-4 oran taraması reaksiyon özet bilgileri 87
Çizelge 6. 1 Kullanılan hammaddelerin XRD sonuçları 89
Çizelge 6. 2 Oran taraması sonuçları 92
Çizelge 6. 3 SET-1 Oran taraması XRD sonuçları 93
Çizelge 6. 4 SET-1 90 ˚C süre taraması XRD sonuçları 95
Çizelge 6. 5 SET-1 85 ˚C süre taraması XRD sonuçları 96
Çizelge 6. 6 SET-1 80 ˚C süre taraması XRD sonuçları 98
Çizelge 6. 7 SET-2 Oran taraması XRD sonuçları 99
Çizelge 6. 8 SET-2 90 ˚C süre taraması XRD sonuçları 101

Çizelge 6. 9 SET-2 85 ˚C süre taraması XRD sonuçları 102
Çizelge 6. 10 SET-2 80 ˚C süre taraması XRD sonuçları 103
Çizelge 6. 11 SET-3 Oran taraması XRD sonuçları..... 105
Çizelge 6. 12 SET-3 90 ˚C süre taraması XRD sonuçları 106
Çizelge 6. 13 SET-3 85 ˚C süre taraması XRD sonuçları 108
Çizelge 6. 14 SET-3 80 ˚C süre taraması XRD sonuçları 109
Çizelge 6. 15 SET-4 Oran taraması XRD sonuçları..... 110
Çizelge 6. 16 SET-4 90 ˚C süre taraması XRD sonuçları 112
Çizelge 6. 17 SET-4 85 ˚C süre taraması XRD sonuçları 113
Çizelge 6. 18 SET-4 80 ˚C süre taraması XRD sonuçları 115

ÖZET

FARKLI BOR VE ÇİNKO KAYNAKLARINDAN ULTRASONİK YÖNTEM İLE ÇİNKO BORAT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali Can ERŞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd.Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Bor elementi doğada karbon ve benzeri başka elementler ile bileşik oluşturduğundan dolayı, bor mineralleri ve bileşikleri olarak bulunmaktadır. Endüstride yüksek saflıkta bor üretimi pahalı ve zorlu bir süreç ile gerçekleşmektedir. Bor mineralleri içerdikleri ana elementlerine bağlı olarak, kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, sodyum boratlar, sodyum-kalsiyum boratlar ve diğer boratlı bileşikler olmak üzere beş ana gruba ayrılırlar. Çinko boratlar doğal olarak bulunmamakla birlikte laboratuvar koşullarında sentezlenebilmektedir.

Farklı tiplerdeki çinko boratlar, alev geciktirici ve korozyon azaltıcı olarak inorganik hidrate boratlarda kullanımı açısından önemlidir. Çinko ve bor oksit içeriklerine bağlı olarak bunların özellikleri çeşitlilik göstermekte ve plastik, kauçuk, seramik, boya, kablo, elektrik izolasyonu, ahşap uygulamaları, çimento ve farmasotik endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çinko boratlar sentetik hidrate metal boratlar içinde de sınıflandırılabilir.

Çinko borat, borik asit ve çinko oksitin sulu ortamda 70 ˚C' üzerinde aralarında oluşan reaksiyonla üretilir. Çinko borat ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3,5{\cdot}H_2O$) birçok çinko borat tipinden birisidir. Bu bileşik 290 ˚C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidratasyona uğrayan su gibi farklı bir içeriğe sahiptir. Bu termal stabilite çinko boratı, plastik ve kauçuklar için yüksek sıcaklık gerekli olan proseslerde alev geciktirici bir katkı olarak çekici kılmaktadır. Çinko borat ayrıca kaplama alanında anti korozif pigment olarak da kullanılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında farklı çinko bileşikleri kullanılarak çeşitli bor kaynakları yeni bir yöntem olan ultrasonik yöntem kullanılarak reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sıcaklığının ve süresinin üretime olan etkileri incelenmiştir. Üretilen malzemeler sırası ile X-Işınları Kırınım (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR), Raman Spektroskopi teknikleri ile analiz edilecek ve son olarak yüzey morfolojileri ve tane büyüklükleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerin sonucunda en verimli set, XRD sonuçları göz önüne alınarak en yüksek skorlu çinko boratın sentezlenmiş olduğu Set-3 olarak belirlenmiştir. 90°C 55 dakikada sentezlenen ürünün skoru 75, verimi %98 olarak elde edilmiştir. Sentezlenen çinko boratların için sentezin gerçekleşme süresi göz önüne alındığında en verimli set Set-4 olarak belirlenmiştir. Bu sette sentez süresi 55 dakikadan 40 dakikaya kadar düşürülmüştür. 90°C 40 dakikada sentezlenen ürünün skoru 66, verimi %98,70 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko borat, borik asit, çinko oksit, ultrasonik

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZINC BORATES OBTAINED FROM DIFFERENT TYPES OF BORON AND ZINC COMPOUNDS WITH ULTRASONIC METHOD

Ali Can ERŞAN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL

Boron is, due to forming compounds with carbon and other similar elements, are found as compounds of boron minerals. Industrial production of high-purity boron is carried out in an expensive and difficult process. Depending on the main elements boron minerals contain calcium borate, magnesium borate, sodium borate, sodium-calcium borate and other borate compounds are divided into five main groups. Zinc borate can be synthesized in a laboratory, although not found naturally.

The different types of zinc borate is important for reducing the use of inorganic hydrated borate as flame retardant and corrosion. Zinc and boron oxide content to vary depending on their properties and plastic, rubber, ceramics, paint, cable, electrical insulation, wood applications, cement is commonly used in pharmaceutical industry. In addition, synthetic hydrated zinc borate can be classified as metal borates.

Zinc borate, as a result of entry of the reaction of boric acid and zinc oxide in the aqueous

medium is produced over 70 °C. Zinc borate ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3,5.\ H_2O$) is one of the many kinds of zinc borate. These compounds at temperatures above 290 °C has a different content, such as water subjected to hydration. This thermal stability, zinc borate flame retardant in plastics and rubbers for high temperature processes are required as an additive makes it attractive. Zinc borate is also used as anti-corrosive pigments in the coating.

In this master thesis it was examined a variety of different zinc sources using boron compounds to be reacted with a new method using ultrasonic methods and their effects on the production of the reaction temperature and time. The materials are analyzed with X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy techniques. Finally, the surface morphology and particle size of materials are determined by Scanning Electron Microscope (SEM).

As a result of performed experiments, Set-3 was determined the most efficient set, which is the highest scored products according to the XRD results. In 90°c and 55 minutes, the score was obtained 75 in %98 yield. According to the time for realization for the synthesis of the synthesize zinc borates, Set-4 was determined the most efficient set. Synthesis time was reduced from 55 minutes to 40 minutes in this set. In 90°c and 55 minutes, the score was obtained 66 in %98,70 yield.

Keywords: Zinc borate, boric acid, zinc oxide, ultrasonic

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Endüstri için önemi her geçen gün artan bor elementi çesitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin üretimi doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalürjik işlemlerden geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor bileşikleri içerdikleri B_2O_3 miktarlarına veya sahip oldukları fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılmaktadır [1].

Türkiye %72 ile dünyanın en geniş bor rezervine sahip olması sebebiyle büyük bir gelir kaynağı potansiyeline sahiptir. Bor madenleri hem yüksek cevher kalitesi hem de geniş kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle Türkiye için çok önemli bir maden kaynağıdır. Bundan dolayı bor madenlerinin gerek çıkarılması gerekse işlenmesinin çevreye en az zarar verecek şekilde olmasına önem verilmelidir [2]. Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal bor minerali bulunmasına rağmen ticari değere sahip olanları; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermit, hidroborasit ve kernittir.

Bor mineralleri ve ürünleri dünyada cam sanayi, seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, yanmayı önleyici maddeler, ilaç ve kimya sanayi, tarım, metalürji, enerji depolama, arabalarda (hava yastıkları, hidrolik fren vb.), atık sulardan ağır metallerin temizleme işlemleri, pigment ve kurutucu olarak, nükleer uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Çinko borat son yıllarda alev geciktirici pazarında büyük bir pay kazanmış ve bu payını her geçen gün daha da artırmaktadır. Çinko borat alev geciktirici olmasının yanı sıra mantar, böcek öldürücü olarak ahşap eşyaların korunmasında, bor silikat hammaddesi ve seramik

sanayinde ergime noktası düşürücü olarak da kullanılmaktadır [3]. Bor rezervleri açısından dünyanın en önde gelen ülkeleri arasında yer alan ülkemiz ne yazık ki çinko borat pazarında yer almamaktadır.

1.1 Literatür Özeti

Bor teknolojisi alanında gündemde olan çinko borat, çok farklı ve çeşitli uygulamalarda alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde, kaplamalarda ve ahşap yapılarda küf önleyici olarak kullanılmaktadır. Çinko borat, özellikle yalıtım malzemelerinde yanmazlık özelliğinden ve yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290-300°C gibi) sahip olması açısından birçok avantaja sahiptir. 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 değerlendirilmektedir. Özellikle hidrofobik ve nano yapılı çinko borat, ahşap sanayinde gerek alev geciktirici olarak, gerekse malzemenin mukavemetini arttırması nedeniyle sanayi açısından üretimi büyük önem arzetmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Çinko borat minerallerinin kuvvetli direnç özelliklerine rağmen ülkemizde çinko borat üretimi üzerine çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada farklı çinko kaynakları ve borik asit reaktifleri hammadde olarak kullanılarak çinko borat üretimi ve üretimi etkileyen faktörler incelenerek sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Üretim yöntemi olarak ultrasonik metod kullanılmıştır.

Çinko borat üretimi daha önce hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür taraması sonucu üretimin, çinko oksit kullanılarak yapılan deneylerde 80°C'de 3 saat, 90°C'de 3 saat ve 100°C'de 2 saat ve üzerinde gerçekleştiği görülmektedir. Ultrasonik yöntemle sürenin ve sıcaklığın daha aşağılara çekilmesi hedeflenmiştir.

İstenen kalitedeki ürünlerin sentezlenmesinin ardından XRD, FT-IR, RAMAN ve SEM analizleriyle karakterizasyon yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Dünyadaki rezervleri göz önüne alındığında %72'lik payla ilk sırada yer alan Türkiye açısından bor stratejik öneme sahip bir maden konumundadır. Ancak çinko boratların dünyadaki konumu incelenecek olursa farklı bir resim ortaya çıkmaktadır. Çinko borat mineralleri sıklıkla Çin, Hindistan, Norveç ve Amerika' da bulunmaktadır. Türkiye' deki madenlerimizde de küçük oluşumlar gözlenmektedir

Yapılan bu çalışmanın diğer bir amacı da çinko borat üretimini Türkiye'de yaygınlaştırmaktır.

Yapılan literatür taramasında da dikkat çekildiği gibi gerek ülkemizde gerekse de dünyada yapılmış çalışmalar çok yüksek enerji gerektirdiği gibi istenen kalitede ürün sentezlenememiştir. Bu çalışma doğrultusunda yüksek enerji maliyetinin düşürülmesi ve kristal yapıda istenen kalitede ürünün üretilmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

BOR

2.1 Borun Tarihçesi

Bor minerali ekonomik değere sahip olmasıyla birlikte çok yönlü kullanımları açısından dünyanın en ilginç minerallerinden biridir. Boraksın ilk kez, 4000 yıl önce Babiller tarafından akışkanlığı arttırdığı için, altın işlenmesinde ve çeşitli amaçlarda kullanıldığı tahmin edilmektedir. Zaman içerisinde yapılan keşiflerle seramiklerde sır malzemesi olarak, Mısırlılar tarafından mumyalama işlemlerinde, tedavi amaçlı mikrop öldürücü olarak ve temizlik maddesi olarak kullanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmış, ilaç olarak ilk kez Araplar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir [4].

Bor elementi ilk kez 1808 yılında Joseph Louis Gay- Lussac ile Louis Jacques Thernad ve onlardan bağımsız olarak Sir Humphry Davy, borik asidi (H_3BO_4) potasyum ile ısıtılarak ayrıştırılmıştır. Bu yöntemle üretilen ve saf olmayan, amorf haldeki kahverengimsi siyah toz, yüzyılı aşkın bir süre borun bilinen en saf hali olarak kalmıştır. Modern boraks endüstrisi 13. yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlamaktadır. Doğruluğu tam olarak ispatlanmasa da birçok kaynak boraksı Avrupa'ya getirenin Marko Polo olduğunu belirtmektedir [5].

Borik asitin varlığının, Tuscany (İtalya) yakınlarındaki sıcak kaynak suları içinde Franceska Lardoret tarafından saptanması 1828'de olmuştur. Daha sonra 1852'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği Şili'de başlamış ve tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanmıştır. 1964'de Kaliforniya'daki tuzlu göllerde borun varlığı saptanmış ve üretime

geçilmiştir. 1927 yılına kadar dünyanın çeşitli ülkelerinde dağınık ve küçük işletmeler şeklinde sürdürülen boraks madenciliği, Kaliforniya'daki boraks ve kernit yataklarının bulunmasıyla birden değişmiş ve dünya tüketiminin büyük bir kısmı yataklardan karşılanarak üretim denetimi A.B.D.'nin eline geçerek ve günümüze kadar gelmiştir.

Dünyada borun tarihi bu kronolojide ilerlerken Türkiye'deki özellikle Susurluk (Balıkesir) civarındaki, bor yataklarının ilkel olarak işletildiğini kanıtlayan veriler olmasına rağmen, ilk madenciliğin 1865'de bir Fransız kuruluşunun Osmanlı Devleti'nden "imtiyaz" almasıyla başladığı görülmektedir [6].

2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal simgesi (B) olan Bor, periyodik tablonun 2. periyod III A grubunda yer alan elementidir. Atom numarası 5, kütle numarası 10 olup, elektron düzeni ($1s^2$ $2s^2$ $2p^1$) dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800,6, 2427,1 ve 3659,7 kJ/mol^{-1}' dur ve aynı grupta bulunan diğer elementlerden iyonlaşma enerjisi büyüktür. Borun elektronegatifliği 2,04' tür [7]. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Bor doğada serbest halde bulunmaz, Ca, Na ve Mg 'un tuzları şeklinde bulunur. Na-, Na-Ca-, Mg-Ca-, Sr-borat minerallerinin sayısı yüzü aşkındır Oksijene olan ilgisi nedeniyle bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Doğada %19,78 saflıkta ^{10}B ya da %80,22 saflıkta ^{11}B olarak iki kararlı izotop halinde bulunmaktadır. Her ikisi de nükleer manyetik rezonans (NMR) araştırmalarında kullanılmaktadır. Borun radyoaktif izotopları ^{8}B ve ^{12}B'dir. Doğada kristalin ve amorf olmak üzere iki şekilde bulunur. Kristal bor önemli ölçüde hafif, sert ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bor kızıl ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır. Borun elektrik iletkenliği normal oda sıcaklığında düşük, daha fazla sıcaklıkta ise yüksektir [8].

Çizelge 2. 1 Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri [21]

Atom Ağırlığı	10,811 ±0,005 g/mol
Fiziksel Durumu (20 °C 1 atm)	Katı
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Kaynama Noktası (°C)	3927
Erime Noktası (°C)	2076
Yoğunluk (g/cm^3)	2,34
Molar Hacim (cm^3)	4,39
Sıvı Haldeki Yoğunluğu (g/cm^3)	2,08
Buhar Basıncı	0,348 Pa
Yükseltgenme Basamağı	3
Atom Yarıçapı	85 pm
Buharlaşma Isısı	480 kj/mol
Isı Kapasitesi	11,087 J/mol.K
Görünüş	Siyah, kahverengi
Kristal Yapısı	Hekzagonal
İyon Yarıçapı	0,25 nm
Spesifik Isısı	1,02 J/g.K

Bor yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir.Katı halde bor çok sert olup kırılgandır. Şekil 2.1 de gosterildiği gibi metalik parlaklığa sahiptir.



Şekil 2.1 Elementsel borun görünümü [10]

Bor elementinin toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile baglanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır [8].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girebilirken, kristal bor kolay reaksiyona girmez yani kimyasal olarak inerttir. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asit ile muamele edilirse yavaş yavaş oksitlenir. Mineral asitleri ile olan reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde görülmekle birlikte, ara ürün olarak Borik Asit oluşmaktadır. Bor elementini saf olarak elde etmek zordur ve % 95-98 saflıkta bor, borik oksidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri içerir ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir [9].

2.3 Bor Ürünleri Terminolojisi

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Bor ürünlerinin sınıflandırılması genel olarak göz önüne alındığında; rezervler söz konusu ise ''bor mineralleri rezervleri'',

konsantre cevher ürünleri söz konusu ise ‘’ham bor ürünleri’’, konsantre cevherlerden rafinasyon ya da reaksiyon sonucu birincil olarak üretilen boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, sodyum perborat, borik asit ve susuz borik asit söz konusu ise “rafine bor ürünleri”, rafine bor ürünlerinden üretilen; çinko borat, sodyum borhidrür, bor karbür, bor nitrür, disodyum oktaborat tetrahidrat, amonyum pentaborat, boranlar gibi ürünler söz konusu ise “özel bor ürünleri” terminolojisini kullanmak uygun olmaktadır.

Tekstil/izolasyon tipi fiberglas, borosilikat camlar, sır, sırça sabun, deterjan gibi ürünler için ise “bor kullanılan sanayi ürünleri” ya da “bora dayalı sanayi ürünleri” terminolojisini kullanmak daha doğru görünmektedir [11].

2.4 Bor Mineralleri

Bor elementi, doğada değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeriği ile 250 den fazla mineralin yapısında yer almaktadır. Buna rağmen, ekonomik anlamda en önemli bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunmakta ve bu elementlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Bor minerallerinden ticari öneme sahip olanları, tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermit, szaybelit, hidroborasit ve kernittir [2]. Çizelge 2.2’de ticari öneme sahip bazı bor mineralleri ve bunların kimyasal formülleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri, kimyasal formülleri ve bulunduğu yerler [12]

Mineral	**Kimyasal Formül**	**%B_2O_3**	**%H_2O**	**Bulunduğu Yer**
Boraks(tinkal)	$Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$	36,6	47,2	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit(razorit)	$Na_2B_4O_7{\cdot}4H_2O$	51,0	26,4	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}{\cdot}5H_2O$	50,8	21,9	Emet, Bigadiç, Küçükler,A.B.D
Üleksit	$NaCaB_5O_9{\cdot}8H_2O$	43,0	35,6	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Probertit	$NaCaB_5O_9{\cdot}5H_2O$	49,6	25,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Szaybelit (aşarit)	$MgBO_2$ (OH)	41,4	10,7	Kazakistan, Çin
Datolit	$Ca_2B_4Si_2O1_2{\cdot}2H_2O$	26,7	5,6	Rusya,Kazakistan
Pandermit(priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}{\cdot}7H_2O$	49,8	18,0	Sultançayır,Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	-	Almanya
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}{\cdot}6H_2O$	50,5	26,1	Emet

2.4.1 Boraks (Tinkal)

Kimyasal bileşimi $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ olan boraks diğer adıyla tinkal, doğada renksiz ve saydam olarak bulunan bir bor mineralidir. İçinde bulunan bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı ve gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2,5 mohs, özgül ağırlığı 1,7 gr/cm^3 bor içeriği % 11,3, B_2O_3 içeriği % 36,5'tir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşan boraks, kısa prizmatik kristalli, Şekil 2.2 de görüldüğü gibi bazen de levhamsı kristal görünümüne sahip monoklinik kristal sistemindedir.



Şekil 2.2 Boraks mineralinin görünümü [15]

Boraks suyunu kaybederek kolaylıkla çok ince taneli, beyaz görünümlü tinkalkonite ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) dönüşebilir. Su da kolaylıkla çözülür ve çözünürlüğü çözeltinin sıcaklığının artmasıyla artar [13], [14].

Boraks ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesindeki sahalarda üretilmektedir. Ocaktan çıkarıldığında ortalama % 20-29 B_2O_3 içeren mineralin, konsantratör tesisinde zenginleştirilmesi ile % 32 B_2O_3 içerikli konsantre üretilmektedir. Zenginleştirme; kırma, mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile boraks minerali içinde bulunan gang minerallerinin ayrılması ve uzaklaştırılması esasına dayanır. Üretilen boraks konsantresinin bir kısmı boraks pentahidrat (tinkalkonit) ve boraks dekahidrat üretimlerinde kullanılmakta ve kalan kısmı ise yurt dışına satılmaktadır [16].

2.4.2 Kernit (Razorit)

Kimyasal formülü $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ olan Türkiye'de ilk olarak rastlanan su içeren sodyum-tetraboratlardandır. Şekil 2.3'te de görüldüğü üzere renksiz, şeffaf, kısmen beyaz, ince uzun iğneler ve demetler halindeki kernit kristalleri masif boraks içersinde yaklaşık 60 ve 40 cm. olan elipsoidimsi bir şekilde oluşmuştur.



Şekil 2.3 Kernit mineralinin görünüşü [17]

Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı 1,95 gr/cm^3 ve B_2O_3 13 içeriği % 51'dir. Soğuk suda az çözünür. Eskişehir-Kırka'da Na-Borat kütlesinin alt seviyelerinde yer alır. Türkiye dışında Arjantin ve A.B.D.'de yaygın olarak bulunmaktadır [18].

2.4.3 Kolemanit

Kimyasal formülü $Ca_2B_6O_{11}{\cdot}5H_2O$ olan kolemanit monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4- 4,5, özgül kütlesi 2,42 g/cm^3'dür. B_2O_3 içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Isıtıldığında çatırdayarak dağılır Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır.

Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada ABD'de bulunur [19]. Kolemanit mineralinin görüntüsü Şekil 2.4' te görülmektedir.



Şekil 2.4 Kolemanit mineralinin görünümü [20]

2.4.4 Üleksit

Kimyasal formülü $NaCaB_5O_9{\cdot}8H_2O$ olan Üleksit, içerisinde kalsiyum ve sodyum bulunduran ticari öneme sahip bor minerallerinden biridir. İlk defa Alman Kimyacı Georg Ludwig Ulex tarafından 1850'li yıllarda keşfedilmiştir. Yer kabuğunda nadir yerlerde lokalize olarak bulunmaktadır. Şekil 2.5 'te görüldüğü gibi Üleksit minerali yumru, lifsi ve sütun şeklinde bulunmaktadır. Saf olanı beyaz renktedir.



Şekil 2.5 Üleksit mineralinin görünümü [23]

Kristal sistemi triklinik, sertliği 2,5'tir. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte oluşmuştur. B_2O_3 içeriği % 43'tür. Düşük yoğunlukta olan Üleksit, soğuk suda çözünmeyiğ sıcak suda çözünmesi ayırt edici özelliklerindendir. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde rastlanmaktadır [22].

2.4.5 Probertit

Kimyasal formülü $NaCaB_5O_9{\cdot}5H_2O$ olan Probertit kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunmaktadır. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişmektedir. B_2O_3 içeriği % 49,6'dır. Türkiye'de Kestelek ve Emet bölgelerinde yaygın olarak görülmektedir [5]. Şekil 2.6'da probertit mineralinin küçük kristal kümesi belirgin halde görülmektedir.



Şekil 2.6 Probertit mineralinin görünümü [24]

2.4.6 Szaybelit

Kimyasal formülü $MgBO_2(OH)$ olan szaybelit kristal sistemi monoklinik olan beyaz açık sarı arası bir renkte olup donuk donuk görünümdedir. Yoğunluğu 2,62 g/cm$^{3'}$ tür. Asitlerde yavaşça çözünebilmektedir. Kazakistan ve Çin'de bulunmaktadır [25]. Şekil 2.7' de Szaybelit mineralinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.7 Szaybelit mineralinin görünümü [25]

2.4.7. Datolit

Kimyasal formülü $Ca_2B_4Si_2O1_2{\cdot}2H_2O$ olan Datolit, 1806 yılında keşfedilmiştir. Kristal sistemi monoklinik olan datolit yeşil, kahve rengi, sarı veya açık yeşil renklerde bulunabilmektedir. Sertliği 5,5 mohs spesifik yoğunluğu 2,8-3,0 g/cm^3 aralığındadır. Şekil 2.8' de görüldüğü gibi saydam ve opak görünüştedir [26].



Şekil 2.8 Datolit mineralinin görünümü [26]

2.4.8 Pandermit (Priseit)

Kimyasal formülü $Ca_4B_{10}O_{19}\cdot 7H_2O$ olan Pandermit minerali, Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt kristal biçimli ve triklinik kristal sistemdedir. Pandermit, 3-3,5 mohs sertliğe ve 2,42 gr /cm^3 yoğunluğa sahiptir. Kimyasal bileşimi % 32,11 CaO, % 49,8 B_2O_3, % 18,05 H_2O olan Pandermit, beyaz renkte, masif olup kireçtaşına benzemektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Pandermit mineralinin görünümü [29]

Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuş olan pandermit kil ve jips yataklarında da bulunmaktadır [27]. Suda çözünmeyip asitlerde kolayca çözünmesi ve akkor ateşte erimesi ayırt edici özelliklerindendir [28].

2.4.9 Borasit

Kimyasal formülü $Mg_3B_7O_{13}Cl$ olan Borasit, magnezyum borat minerallerindendir. Borasit, ortorombik-piramidal kristal sistemde, mavi-yeşil, renksiz, gri, sarıdan beyaza kristaller şeklinde görülmektedir. Şekil 2.10' da görüldüğü gibi Borasit, genellikle jips ve anhidrit kristalleri ile iç içe geçmiş şekilde bulunur.



Şekil 2.10 Borasit mineralinin görünümü [30]

Sertliği 7-7,5 mohs, özgül ağırlığı 2,9 gr/cm^{3}'tür. Su da çözünebilmesi bu mineralin kullanımında en önemli avantajlarındandır. İlk olarak 1978 yılında Almanya dolaylarında bulunmuştur [31].

2.4.10 Hidroborasit

Kimyasal formülü $CaMgB_6O_{11}{\cdot}6H_2O$ olan Hidroborasit, lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy bölgelerinde ve Kestelek'te görülmektedir [13]. Şekil 2.11'de hidroborasit mineralinin fiziksel görüntüsü belirgin halde görülmektedir.



Şekil 2.11 Hidroborasit mineralinin görünüşü [32]

2.5 Ham Bor Ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanmakta ve kullanılmaktadır. Bu tür ürünler ham bor olarak tanımlanabilmektedir. Ham bor ürünlerinin (konsantreler) mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 2.3'de gösterilmektedir [14].

Çizelge 2.3 Ham bor ürünleri [33]

Ürün	Formül	Bulunduğu Yer
Tinkal konsante	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit konsantre	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit konsantre	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin,Şili
Hidroborasit konsantre	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	Türkiye, Arjantin
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	Kazakistan, Çin

Ham bor ürünleri % 90 dolayında borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı (fiberglas), borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalürjide kullanılmaktadır. Özellikle, borlu çelik yapımında kolemanit, çelik üretiminde fluorit yerine üleksit ve kolemanit tercih edilmeye başlanmıştır [14].

2.6 Rafine Bor Ürünleri

Konsantre bor cevherlerinden rafinasyon ya da reaksiyon sonucu birincil olarak üretilen boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, sodyum perborat, borik asit ve susuz borik asit gibi ürünler “rafine bor ürünleri” olarak sınıflandırılmaktadır. Bor minerallerinin yapısındaki kilin arındırılması için yapılan yıkama ve zenginleştirme işlemleri sonucunda elde edilen ürün ham bor (konsantre) olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri konsantre bor ve öğütülmüş konsantre bor halinde piyasaya belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise sanayide rafine bor bileşikleri halinde kullanılmaktadır [34].

Rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak, cam ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, metalürji, ilaç ve kozmetik, elektronik ve bilgisayar sanayi dalları sayılabilir [35].

Rafine bor ürünleri bor elementinin en çok tüketilen kısmını oluşturmaktadır. Rafine boraks ürünlerinin dünyada kurulu üretim tesislerinin toplam kapasitesi 1.600.000 ton dolayında olup, bunun 452.000 tonu Türkiye’de bulunmaktadır. Türkiye’nin boraks penta ve dekahidrat üretimi ise yıllık 135.000 ton B_2O_3 düzeyindedir; bu üretim düzeyi dünya

üretiminin % 23'ünü karşılamaktadır [6]. Dünya borik asit üretim kapasitesi ise yaklaşık 800.000 ton civarındadır. Kurulu kapasitenin % 25'i US Boraks'a, % 11'i Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne aittir. Türkiye'nin borik asit üretimi 30.000 ton B_2O_3 dolayında olup, dünya üretiminin ancak % 11'ini oluşturmaktadır [14]. Çizelge 2. 4'te rafine bor ürünlerini görülmektedir.

Çizelge 2. 4 Rafine bor ürünleri [35]

Ürün Adı	**Formülü**	**B_2O_3 (%)**
Boraks pentahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47,8
Boraks dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5
Susuz boraks	$Na_2B_4O_7$	69,3
Borik asit	H_3BO_3	56,5
Susuz borik asit	B_2O_3	100
Sodyum perborat	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	22
Sodyum metaborat	$NaBO_2 \cdot 4H_2O$	64,2

2.6.1 Boraks Pentahidrat (Tinkalkonit)

Mineral adı tinkalkonit olan disodyum tetraborat penhidratın ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) molekül ağırlığı 291,35 g/mol, yoğunluğu 1,88 g/cm^3, oluşum ısısı -1143,5 kcal/mol'dür. Doymuş boraks çözeltisinin 60°C'nin üzerinde kristalleşmesi ile oluşur [14]. Boraks pentahidrat rafine ürününün görünümü Şekil 2.12'deki gibidir.



Şekil 2.12 Boraks pentahidratın görünümü [36]

2.6.2 Boraks Dekahidrat (Tinkal)

Doğada tinkal minerali olarak bulunan disodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden birisidir. Molekül ağırlığı 381,4 g/mol, yoğunluğu 1,71 g/cm^3, oluşum ısısı – 1497,2 kcal/mol'dür. Renksiz, monoklinik kristal yapısında bir tuzdur. Sulu çözeltileri konsantrasyondan bağımsız olarak hafif alkali reaksiyon gösterir (pH=9,2). Doygun boraks çözeltisi 105°C'de kaynar [14]. Boraks dekahidratın görünüşü Şekil 2.13'teki gibidir.



Şekil 2.13 Boraks dekahidratin görünümü [37]

2.6.3 Susuz Boraks

Boraks pentahidrat'ın kalsine edilmesi ile susuz boraks üretimi sağlanmaktadır. Bu işlem boraks hidratın 600-700°C'de dehidrasyonu ile stabil yapıda susuz boraks üretimi sağlanabilmektedir. Kimyasal formülü ($Na_2B_4O_7$) molekül ağırlığı 201.27 g/mol, özgül ağırlığı 2,3 g/l oluşum ısısı –783,2 kcal/mol olan renksiz ve çok sert bir kristaldir. Kolay öğütülebilir kristalin bir kütle olarak bulunur. Ergime sıcaklığı 741°C olan susuz boraksın üretimi boraks hidratın 600-700°C'de dehidrasyonu ile sağlanabilmektedir [38].

2.6.4 Borik Asit

Borik asit (H_3BO_3), sanayi dalında oldukça yaygın olarak kullanılan, Şekil 2.14' teki gibi beyaz ve parlak olan yaprakcıklar seklinde kristallenmektedir. Doğada ılıcalarda bulunan boric asit, molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B_2O_3 içeriği % 56,3, ergime noktası 169°C, özgül ağırlığı 1,44 gr/cm^3, oluşum ısısı –1089 kj/mol, çözünme ısısı 22,2 kj/mol olan kristal yapılı bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi

kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi 80°C'den 40°C'ye soğutmak yeterli olmaktadır.



Şekil 2.14 Borik asitin görünümü [40]

Türkiye'de Eti Bor A. Ş. tarafından üretilen borik asit üretimi için birçok metot bulunmaktadır. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturmaktadır. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir Doğal borik asit sassolit olarak adlandırılıp $B(HO)_3$ seklinde kimyasal olarak ifade edilir [13].

İyi bir dezenfektan olan borik asit, ısıya dayanıklı camlar (borosilikat camları), cam elyaf, porselen, emaye, bor bileşikleri üretiminde, metalurjide, boya endüstrisinde, ateşe dayanıklı malzemelerde, dıştan kullanılan ilaçlarda, kozmetiklerde v.b. kullanılmaktadır [39].

2.6.5 Susuz Borik Asit (Bor Oksit)

Bor oksit (B_2O_3), borun ana oksiti ve bor yüzdesi en fazla olan bileşiğidir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilmektedir. Renksiz cam görünüşlüdür. Borun havada ya da oksijende ısıtılmasıyla oluşmaktadır fakat genellikle borik asidin, $B(OH)_3$, dehidrasyonu ile hazırlanmaktadır. Borik asit önce suyunu kaybederek metaborik aside dönüşmekte daha sonra metaborik asit suyunu kaybederek bor oksidi oluşturmaktadır.

$$\mathbf{2H_3BO_3} \xrightarrow[-H_2O]{} \mathbf{2HBO_2} \xrightarrow[-H_2O]{} \mathbf{B_2O_3}$$

Bu dönüşüm sırasında kristalin halde içinde 6 üyeli $(BO)_3$ halkalarının bulunduğu trigonal sıralı BO_3 birimlerinden oluşan ağ yapısı yüksek sıcaklıklarda artarak bozunmaya uğrayarak

ve 450°C üzerinde polar B=O gruplarını oluşturmaktadır. 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda buhar tamamen monomerik B_2O_3 moleküllerini içermektedir. B_2O_3 karakteristik olarak borat camlarına renk vermek için metal oksitlerin çoğunu çözmektedir. En önemli uygulamaları kolay uygulanabilirliği ve termal genleşme katsayısının küçüklüğü sebebiyle bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisidir [41]. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir [14]. Borun oksitin görünüşü Şekil 2.15'teki gibidir.



Şekil 2.15 Bor oksidin görünümü [42]

2.6.6 Sodyum Perborat

Boraksın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir. Sodyum perborat ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$) genellikle tetrahidrat yapısındadır. Perborat üretiminde % 33 B_2O_3 içeren boraks minerali kullanılmaktadır. Sodyum perborat, Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları işletmeleri tarafından üretilmektedir. Sodyum perborat, ağartıcı etkisi olduğundan yaygın olarak sabun ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik maddelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [14]. Sodyum perboratın görüşünü şekil 2.16'daki gibidir.



Şekil 2.16 Sodyum perboratın görünümü [43]

2.6.7 Sodyum Metaborat

Sodyum metaborat çözeltisi, boraks pentahidrat ve sodyum hidroksitten ile birlikte hazırlandıktan sonra hidrojen peroksit ile geniş oranda ticari bir ürün olan sodyum perborat pentahirat sentezinde kullanılır. Bu % 10 oranında hidrojen peroksit içerir. Sodyum metaborat sanayide kumaşta terbiyeleme işlemlerinde ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır [14].

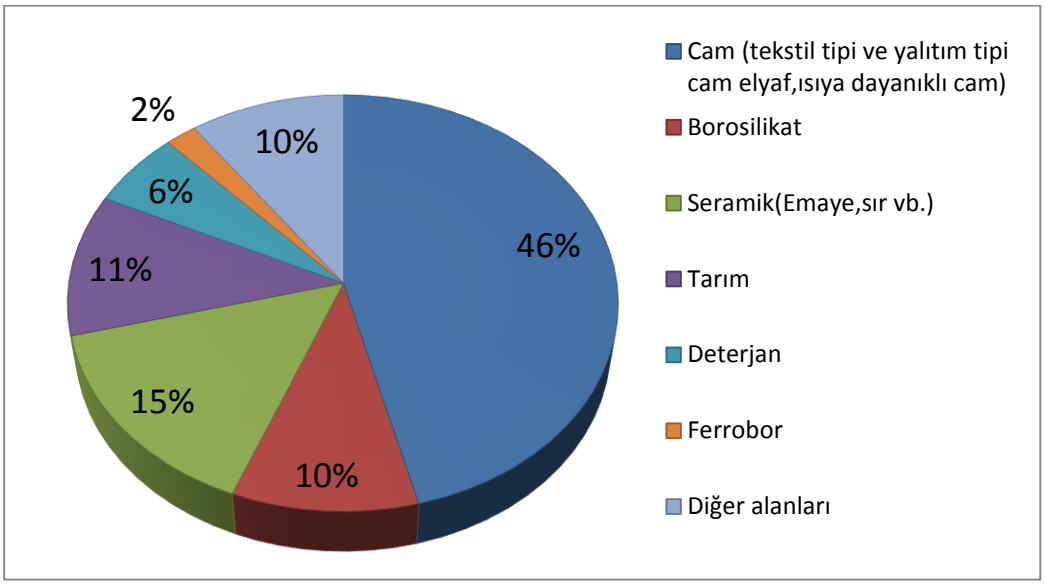
2.7 Uç Ürünler

Uç ürünler daha önce belirtilen ham rafine ürünlerden üretilmektedir. En önemli özelliklerinden biri ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilmeleridir. Ham rafine bor ürünlerine göre üretilen uç ürün sayısı daha fazladır. Belli başlı uç ürünler elementer bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımlarıdır [14]. Elementer bor, günümüzde askeri faaliyetler sırasında, aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır [35]. İlk defa 1909 yılında iki bakır elektrot arasında meydana getirilen bir elektrik akımından geçirilen bor triklorür ve hidrojen karışımındaki BCl_3, hidrojenle indirgenerek % 96,8'lik saflıkta bor elde edilmiştir. 1930 yılında Van Arkel tarafından bor tribromür (BBr_3) ısıtılmış wolfram teli üzerinde ayrıştırılarak boru saf halde elde edilmiştir [44]. Bor karbür, parlak siyah renkli, kristal yapılı fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı çok dayanıklı bir malzemedir. Yoğunluğu 2,5 g/cm^3'tür. Susuz borik asidin grafit hücrede petrol koku ve $CaCO_3$ ile birlikte 2500-2600°C'ye kadar ısıtılması yoluyla elde edilmektedir. Bor karbür elde etmek için ikinci bir yol da, çok ince borik asit tozunun magnezyum ve kömür tozu ile birlikte 1400°C'ye kadar ısıtılması şeklindedir [45].

2.8 Borun Kullanım Alanları

Çok geniş bir yelpazede birçok alanda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerine olan gereksinim teknolojinin gelişmesiyle birlikte giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 'una yakın bir bölümü doğrudan kullanılırken geriye kalan %90 'lık kısım bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [33].

Özellikle gelişmiş ülkelerin sanayilerinin vazgeçilmez temel maddesi olan bor sanayideki hammadde hazırlama bölümlerinin olmazsa olmazıdır.



Şekil 2.17 Borun kullanım alanları [47]

Şekil 2.17'de ülkemizde bor ürünlerinin kullanım alanları yüzde oranlarla verilmektedir.

Boratlar yüksek gerilim dayanımlı fiberglas malzemelerin üretiminde %6 -%30 oranında kullanılmaktadır. E–glas ya da tekstil fiberglası, elektriksel amaçlı işler için kullanılmaktadır. Çizelge 2.5'te bazı bor ürünlerinin kullanıldıkları alanlar listelenmektedir.

Çizelge 2.5 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları [6]

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri piroteknik, nükleer güç reaktörlerinde muhafaza, Fişek ve roket yakıtı, Vakum tüpleri imali, Zımpara ve aşındırıcılar, Alüminyum üretiminde, Güneş pillerinde koruyucu malzeme, Hava ve uzay araçları için yapı malzemesi, Yarı iletkenler, Çelik sertleştirme
Bor flamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor Halojenürleri	İlaç sanayii, katalistler, elektronik parçalar, bor flamentleri ve fiber optikler, Yarı iletken brominasyon malzemeler, Kurutucular için polimerizasyon maddesi, Sıvı sülfür trioksit için dengeleştirici madde, Nötron analizi
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai ilaçlar
Bor Esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiricileri
Kolemanit	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, nükleer atık muhafazası
Üleksit ve Probertit	Yalıtım, Borasilikatlı (sert) camlar, İzalasyon cam yünleri
Susuz Boraks	Borasilikatlı (sert) camlar, İzalasyon cam yünleri, Porselen boyaları, cila, Metalurjik eritgen, Kaynak lehim, Gübrecilik
Sodyum Perborat	Çamaşır tozu ve detarjanlarda katkı maddesi, Tekstil ve tekstil boyaları, Dezenfekte maddesi,
Disodyum Metaborat	Deterjan, Tekstil, Yapıştırıcılar, Tarım ilaçları, Fotoğrafçılık,
Amontum Pentaborat	Elektrik kondansatörleri, Kağıt kaplama, Yangına karşı yapılan dayanaklı işler
Amonyum Tetraborat	Nötralleştirme maddesi, Yangına karşı yapılan dayanaklı işler
Bor Karbür	Zırh plakaları, Aşındırıcılar ve zımpara, Keski kalemleri, Nükleer reaktörler için kontrol kalemleri
Bor Nitrür	Zırh plakaları, Aşındırıcılar ve zımpara, Keski kalemleri,
Baryum Meta Borat ve Ağır Metal Borat	Yanmayan ve erimeyen boyalar, ultraviyole soğutucu

Bor minerallerinin en önemli özelliklerinden birisi de yakıt olarak kullanılabilmesidir. Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması nedeniyle borlu yakıtlar aynı zamanda çevreci yakıtlar olarak nitelendirilmektedir. Bu nedenle kara ve deniz taşıtlarında da yakıt olarak kullanılması çalışmaları bulunmaktadır.

Bor, yakıt üretiminde kullanılmasının yanı sıra kompozit malzeme üretiminde de kullanılmaktadır. Havacılık sanayinde üretilen araçlarda kullanılan malzemelerin büyük bir bölümünü borlu kompozit malzemeler oluşturmaktadır [48].

Belirli organizmalarda metabolik süreçleri durdurabilmesiyle bor bileşikleri, kozmetikten ahşap yapılara birçok uygulamada böcek, mantar ve bakteri engelleyici olarak kullanılmakta, bitkilerin oluşumu ve gelişimi için önemli olup ürün kalitesini ve verimini önemli ölçüde arttırarak tarımda gübre içeriği olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kanser tedavisinden nükleer kalkanlara birçok uygulamada nötron ve kızıl ötesi ışın absorplayıcı olarak da kullanılmaktadır.

Ağartıcı ve leke giderici olarak deterjanlarda ve diğer temizlik ürünlerinde etkin kimyasal madde olarak da kullanılabilen boratlar aynı zamanda deterjanlar, yangın önleyiciler ve film işleme çözeltileri gibi birçok uygulamada kimyasal özellikleriyle alkalilik ve asitlik dengesi kurarak kararlı pH değerleri sağlamaktadır. Bununla birlikte dağılmış farklı içeriklerdeki parçacıkları bağlayabilme bir arada tutabilme özelliğiyle boyalarda viskozite, kozmetikte yapıştırıcı etkeni olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri yapısını değiştirerek camlara kimyasal ve ısıl dayanıklılığı kazandırmasıyla, ultra ince LCD ekran, cam elyaf, seramik sır ve çinilerin üretiminde ve demir içeren yüzeylerle etkileşerek metali korozyondan korumasıyla çeşitli antifriz ve aerosol kutuları üretiminde kullanılmaktadır [48].

Borun başlıca kullanım alanları;

- ✓ cam sanayi,
- ✓ seramik sanayi,
- ✓ sabun ve deterjan sanayi,
- ✓ tarımsal ilaç sanayi,
- ✓ metalurji,

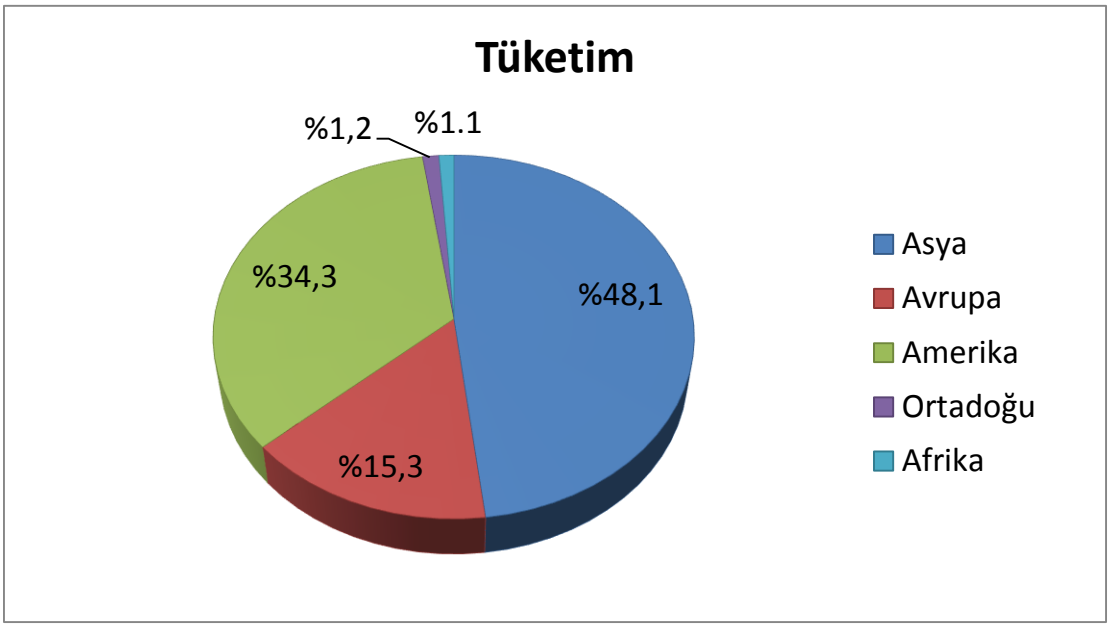
- ✓ fotoğrafçılık,
- ✓ elektronik,
- ✓ bilgisayar,
- ✓ uzay ve havacılık sanayi,
- ✓ tıbbi cihaz ve ilaç sanayi,
- ✓ yakıt sanayi,
- ✓ kimya sanayi,
- ✓ savunma sanayi,
- ✓ nükleer sanayi
- ✓ otomotiv sanayi gibi çesitli sektörlerdir [47-61].

2.9 Türkiye' de ve Dünya' da Bor

Dünyadaki Durum: Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D'de olup dünya ticari bor rezervleri dört bölgede toplanmaktadır. Bunlar;

- ✓ ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü",
- ✓ Güney Amerika'da yer alan "And Kemeri",
- ✓ Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemeri" ve Doğu Rusya'dır.

Bor cevherlerinin devletleştirilmesi ve Eti Holding A.Ş.'ye geçmesiyle birlikte; Dünya'da en büyük Bor üreticileri Amerika'da yerleşik U.S. Borax ile Türkiye'de Eti Holding A.Ş. olmuştur. Ancak, bu iki büyük üretici dışında, Arjantin, Şili, Çin ve Rusya da diğer bor üreticisi ülkelerdir. A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. A.B.D.'de en çok tüketim fiberglas yalıtım sanayide, Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayide, Japonya'da ise en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayinde gerçekleşmektedir [62]. Dünyadaki bor tüketiminin bölgesel olarak tüketim oranları Şekil 2.18'de gösterilmektedir.



Şekil 2.18 Dünya bölgesel bor tüketimi [55]

Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika: Rio Tinto firması tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatağın toplam rezervi firmanın 2010 yılı faaliyet raporundaki verilere göre B_2O_3 bazında 24 milyon tondur.
- Sırbistan: Jadar Bor Havzasının işletme hakkını Rio Tinto firması 2005 yılında almış olup, havzanın Li_2O içeriği %1,8 ve B_2O_3 içeriği ise %13,1'dir. Yatak kolemanit ve jadar minerallerinden oluşmaktadır. Rio Tinto firmasının 2010 yılı faaliyet raporuna göre bu havzanın tahmini muhtemel rezervi 16,2 milyon ton olarak verilmektedir. Rio Tinto'nun (Rio Tinto Borax, RTB, Rio Tinto Mineral veya US Borax) Sırbistan'daki bor kaynaklarını işletmeye 2015-2016 yıllarında başlaması beklenmektedir. Kanada'da yerleşik Erinventure ve Sırbistan'da yerleşik JP PEU firmalarının ortaklaşa geliştirmekte olduğu Sırbistan'ın güneyindeki Piskanja bor yatağında yaklaşık 2,9 milyon ton B_2O_3 olduğu tahmin edilmektedir.
- Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı Mojave Desert, Kaliforniya: Fort Cady Minerals tarafından çözelti madenciliği yöntemi ile işletilen yatak düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (~410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.

- Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine**:** American Borate Company tarafından yer altı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatak kolemanit, üleksit ve propertit içermektedir. Ancak bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.
- Güney Amerika Bor Yatakları**:** Söz konusu yatakların en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise; bu yatakların And dağlarının ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca, bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür. Güney Amerika rezervlerinin büyük bir bölümünü üleksit (sodyum kalsiyum borat bazdan) oluşmaktadır.
- Tincalayu, Arjantin (2007)**:** Söz konusu yatak, 300 bin ton B_2O_3 bazında tinkal ve kernit rezervine sahiptir.
- Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili**:** Arica'nın(Şili) deniz seviyesinden 4.050 m yükseklikte bulunan yatak 1,5 milyar ton tuvönan (B_2O_3 bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük üleksit yataklarından biridir. Söz konusu yatak, QuiBorax tarafından işletilmekte olup, esas olarak borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir.
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili**:** SQM Salar tarafından işletilen Salar de Carcote ve Salar de Ascotan 7 milyon ton B_2O_3 bazında üleksit rezervine sahiptir.
- Asya Bor Yatakları**:** Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikattan oluşur. Bu cevherler, genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Askarit cevheri özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama B_2O_3 tenörü % 8-10'dur. Çin'de doğal bor yatakları geniş olmasına rağmen, yatakların %90'dan fazlasının tenörü %12 B_2O_3'ün altındadır. Doğal bor üretiminin büyük bir bölümü Çin'in kuzeydoğu bölgesindeki askarit yataklarından gerçekleştirilmektedir. Bu rezervler azalmaktadır ve 2012 yılında tükenebilecektir. Qinghai (Çin) bor yatakları 4.000 m yükseklikte bulunduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler.

- Rusya Bor Yatakları**:** Rusya'nın en önemli bor yatağı, dünyada bilinen 3 önemli datolit bor yataklarından biri olan Dalnegorsk (Rusya) yatağı olup ortalama B_2O_3 tenörü % 9-12' dir [55].

Çizelge 2. 6 Dünya bor rezervleri (Bin ton B_2O_3) [55]

Ülke	**Görünür Ekonomik Rezerv**	**Muhtemel Mümkün Rezerv**	**Toplam Rezerv**	**Toplam Rezervdeki Pay (%)**
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,2
A.B.D	40.000	40.000	80.000	6,8
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,5
Çin	27.000	9.000	36.000	3,1
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,8
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,6
Şili	8.000	33.000	41.000	3,5
Peru	4.000	18.000	22.000	1,9
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,3
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,3
Toplam (Bin Ton)	**369.000**	**807.000**	**1.176.000**	**100**

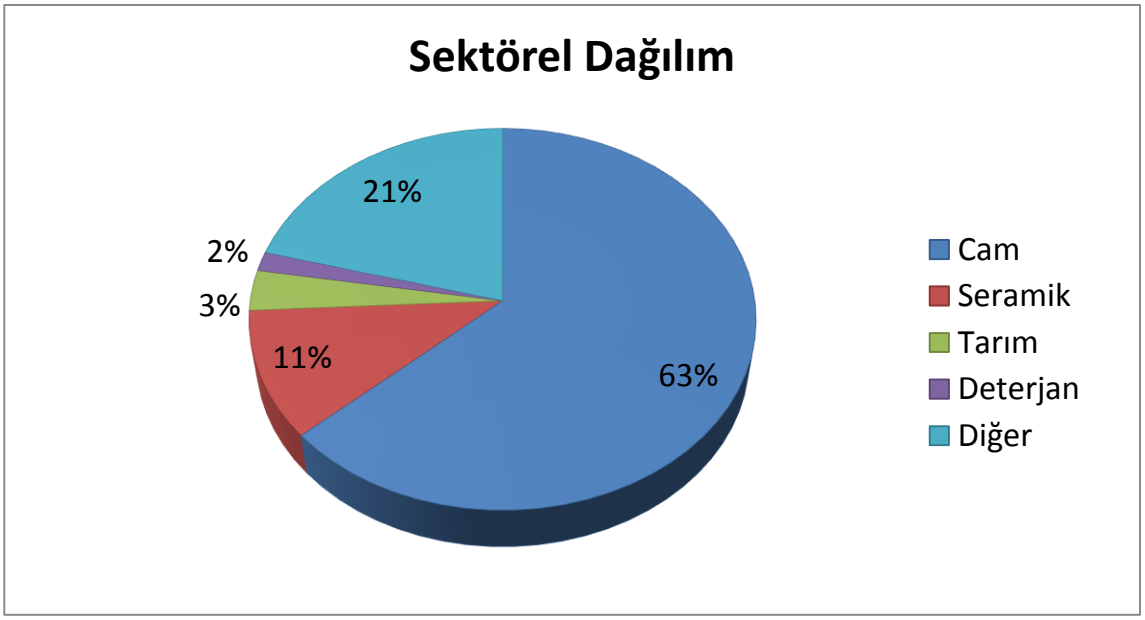
Türkiye'deki Durum:1956 yılında Emet yakınlarında bulunan kolemanit yataklarının bir kamu kurumu olan Etibank tarafından işletmeye alınmasıyla Türk bilim adamları bor kimyasalları ile çalışmaya başlamıştır. Bor bileşikleri ile ilgili ilk endüstriyel araştırmalar Prof. Dr. Raşit Tolun tarafından 1964'de başlatılmıştır [63]. Türkiye'de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır.Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($Na_2O{\cdot}2B_2O_3{\cdot}10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$)'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında

aşağıda verilmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahiptir. Bor minerallerinin rezerv miktarları Çizelge 2.7'de gösterilmektedir [55].

Çizelge 2.7 Bazı bor minerallerinin rezerv miktarları [55]

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon Ton)	Pay (%)
Kolemanit	883	26,8
Üleksit	46	1,4
Tinkal	836	25,4
Propertit+Üleksit	1,528	46,4
Toplam	**3.293**	**100**

Güncel olarak ülkemizde bor minerallerinin rezervleri Türkiye'de işletilen bor yatakları Zonguldak-Mersin arasında çizilecek bir çizginin batısında yer almaktadır. % 37'si Bigadiç, % 34'ü Emet, % 28'i Kırka ve % 1'i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır. Bigadiç işletmesinde başlıca bor mineralleri kolemanit ve üleksittir. Eti Maden bor ürünlerinin ton bazındaki satışının sektörel dağılımı Şekil 2.19'da gösterilmektedir.



Şekil 2.19 Eti Maden bor ürünleri satışının sektörel dağılımı (ton bazında %) [55]

Bor mineralleri ve bileşiklerinin ülkemiz içinde kullanılması çok kısıtlıdır. Kırka (Eskişehir) ve Bandırma (Balıkesir) bölgelerinde yer alan tesislerde bor mineralleri rafine ürüne dönüştürülmektedir[5-14]. Türkiye, dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan ve buna paralel olarak dünyada en yüksek bor üretimi gerçekleştiren ülkedir (Çizelge 2.8). İç piyasadaki bor talebinin tamamı karşılanmaktadır. Dünya bor talebinin de önemli bir kısmı Türkiye tarafından sağlanmaktadır. Türkiye Eti Maden'in 2009 yılı toplam satış gelirlerinin yaklaşık % 97'si yurt dışı satış gelirlerinden oluşmaktadır. Eti Maden'in ihraç ettiği başlıca bor ürünleri; konsantre kolemanit, konsantre üleksit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, kalsine tinkal, susuz boraks ve öğütülmüş kolemanittir.

Çizelge 2.8 Eti Maden bor kimyasalları ve ürün kapasiteleri [55]

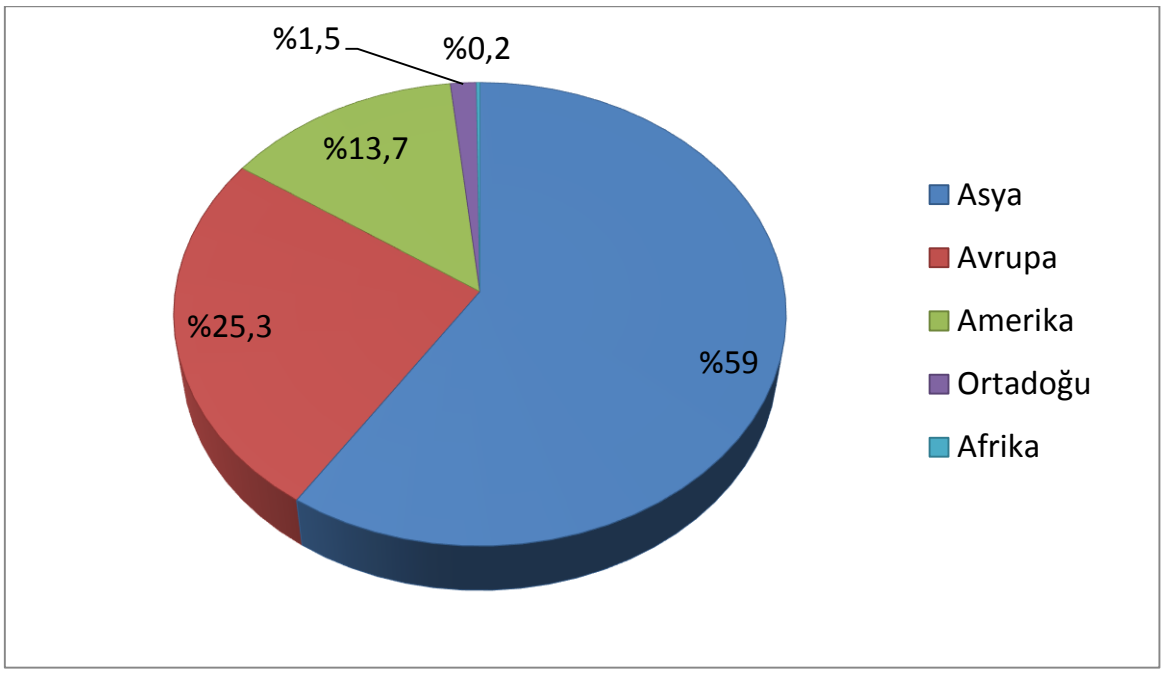
Rezerve Yerleri	**Ürünler**	**Bin Ton/Yıl**
Bandırma	Boraks Dekahidrat	115
Bandırma	Borik Asit	95
Emet	Borik Asit	120
Bandırma	Sodyum Perborat	35
Bandırma	Bor Oksit	2
Kırka	Boraks Pentahidrat	600
Kırka	Kalsine Tinkal	5
Bigadiç	Öğütülmüş Kolemanit	300
Toplam		**1.272**

Rafine boratlar genelde B_2O_3 içeriğine göre satılmakta ve su ya da hidrasyon basamaklarına göre tanımlanmaktadır. Türkiye'deki bor rezervelerini maden sahalarına göre dağılımı Çizelge 2.9 da verilmektedir.

Çizelge 2.9 Türkiye bor rezervelerinin maden sahalarına göre dağılımı [64]

Maden Sahası	**Tabii Borat**	**Toplam Rezerv (Bin Ton)**	**%B_2O_3**
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	623.459	29 – 31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.682.562	28 – 30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6.995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750.620	26

Eti Maden bor ürünlerinin ton bazındaki satışının bölgesel dağılımı şekil 2.20'de gösterilmektedir.



Şekil 2.20 Eti Maden Bor ürünleri satışının bölgesel dağılımı (ton bazında %) [55]

BÖLÜM 3

BORATLAR

Boratlar, bor içerikli doğada kendiliğinden oluşabilen ve endüstride kullanılmak üzere geliştirilen üstün özellikli maddelerdir. Doğada kendiliğinden oluşan boratlara baktığımızda; doğada saf halde bulunamayan bor elementi, genelde oksijen, hidrojen atomları ve metaller ile az miktarda toprak, kaya ve su içerdiğinden diğer elementlerle de birleşerek borik asit ve boratlar denen inorganik tuzları oluştururlar [65].

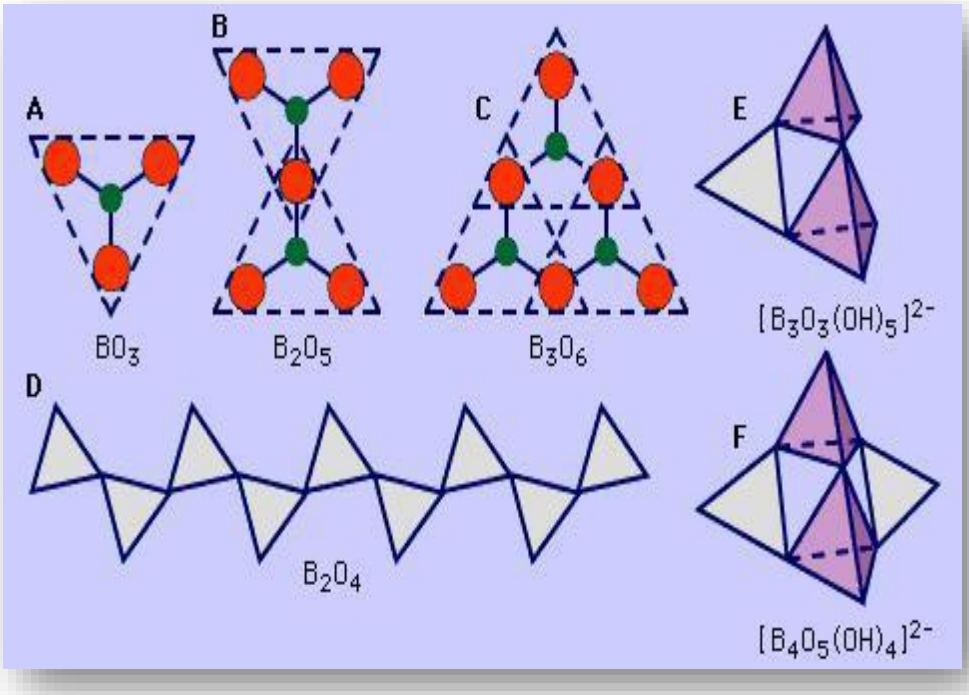
Her yıl milyonlarca ton borat madeninin çıkarılıp işlenmesi ve dünyaya dağıtılmasına rağmen yağmur, volkanik faaliyetler, yoğuşma ve diğer atmosferik hareketler gibi doğal kuvvetlerle gezegenimizde kullanılan ticari boratın az iki katı yeniden oluşmaktadır.

Boratlar, zararsız olması ve kullanışlı olması gibi üstün özelliklerinden dolayı birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Yüzyıllardır kullanılan boratların normal koşularda kullanımında doğaya, insanlara ya da diğer canlılara zehirli etkisi yoktur. Kozmetikten ahşap yapılara birçok uygulamada böcek, mantar ve bakteri engelleyici olarak kullanılmakta, bitkilerin oluşumu ve gelişimi için önemli olup ürün kalitesini ve verimini önemli ölçüde arttırarak tarımda gübre içeriği olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kanser tedavisinden nükleer kalkanlara birçok uygulamada nötron absorplayıcı olarak da kullanılmaktadır. Ağartıcı ve leke giderici olarak deterjanlarda ve diğer temizlik ürünlerinde etkin kimyasal madde olarak da kullanılabilen boratlar aynı zamanda deterjanlar, yangın önleyiciler ve film işleme çözeltileri gibi birçok uygulamada kimyasal özellikleriyle alkalilik ve asitlik dengesi kurarak kararlı pH değerleri sağlamaktadır. Bununla birlikte dağılmış farklı içeriklerdeki parçacıkları bağlayabilme bir arada tutabilme özelliğiyle boyalarda viskozite, kozmetikte yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır [66].

Boratların yaptığı en önemli bileşikler; borat fosfatları, borat floridleri ve poliboratlardır. Bu borat bileşiklerinin sıra dışı fiziksel özelliklerinden en önemlileri ise ışık yayma ve lineer olmayan optik özellikleridir [67]. Benzersiz kimyasal özellikleri ve ekonomik olması boratların yaygın olarak kullanılmasını desteklemektedir. Günümüzde bor, çok çeşitli ürün ve proseslerde kullanılmaktadır. Fiberglas yalıtımı, tekstilde cam lifleri, detarjan ve ağartıcılar, emaye, sır ve tarım uygulamaları başlıca kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Boratlar ısı etkisi ve ısıl direci ile cam ve cam liflerinde temel dayanımı arttırıcıdır. Günlük yaşamdan kontakt lens solüsyonu, barbekü kömürü, fren hidroliği ve mutfak gereçlerinin tümü boratları içermektedir. Gelişmekte olan kullanım alanlarından çeşitli bitki zararlıları kontrolü, yalıtım ürünleri, gübre, ahşap koruyucu ve alev geciktiriciler için üleksit, kolemanit gibi minerallerin yanı sıra farklı bor bileşiklerinin kullanımı artmaktadır [68].

3.1 Boratların Kimyasal ve Yapısal Özellikleri

Borat mineral yapılarını, köşelerine oksijen ya da hidroksil gruplarının yerleşmiş olduğu bor merkezli üç yüzlü BO_3 ya da dört yüzlü BO_4 grupları oluşturmaktadır [21]. Bu yapılarda B-OH grupları ve boşluklarda H_2O molekülleri bulunmaktadır. Hidroksilli boratların çoklu anyonlarında iki bor ile paylaşılan oksijenlere bir proton eklenip ve bunlar hidroksil gruplarını oluşturmaktadır. Bu B-O üç yüzlüleri ve dört yüzlüleri köşe paylaşarak çoklu çekirdek yapısındaki anyonları oluşturup aynı yapıda bulunduğunda tek oksijen paylaşımıyla ya da hidroksil grubu içeren metal iyonlarıyla bağlanarak ileri bor-oksijen ağ yapılarını meydana getirebilmektedir. Böylece bu gruplar birbirlerine bağlı olmayan çok yüzlü birimler veya polimerleşerek sonlu/sonsuz yumaklar, zincirler, sonsuz düzlemler veya sonsuz çerçeveler oluşturmaktadır [65]. Borun, borat çoklu anyonları oluşturmak üzere olası bağlanma türleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Olası bor bağlanma şekilleri (A) BO_3 üç yüzlüsü, (B,C) çoklu gruplar, (D) borat zincirleri, (E) üç yüzlü ve (F) dört yüzlü grup kompleksleri [69]

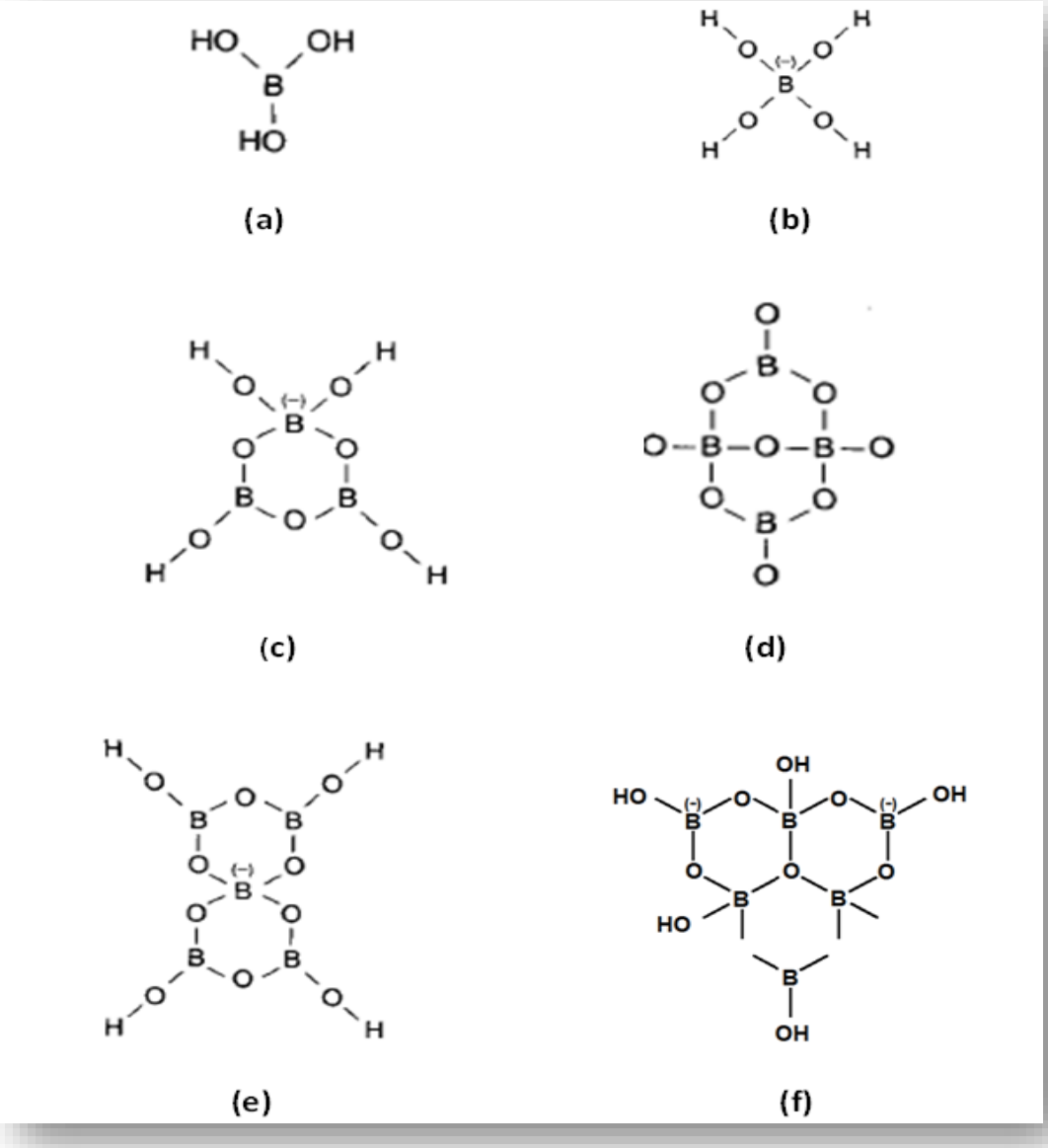
Dört yüzlü grup kompleksinin oluşumu nadir olup bu durum, boraks mineralinde görülmektedir. Boratlar oluşan bu çoklu anyonlarda bir molekül su bırakıp çeşitli biçimlerde birleşerek değişik bor minerallerini meydana getirmektedir. Herhangi bir mineralde, mineralin oluştuğu sıcaklık ve basınçta bor-oksijen kompleksinin boyutu artmaktadır [69]. Boratlar oluşan bu çoklu anyonlarda bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşerek değişik bor minerallerini meydana getirmektedir. Herhangi bir mineralde, mineralin oluştuğu sıcaklık ve basınçta bor-oksijen kompleksinin boyutu artmaktadır.Kristal yapılarda ve çözeltilerde bor yapısal birim olarak diborat, triborat, tetraborat gibi poliborat anyonları halinde bulunmaktadır [70].

Borat bileşikleri, bor okso-anyon içerdiklerinden dolayı iyonik karakter gösterirler. Mesela metaborat anyon $[B(OH)_4]^-$, Na^+ gibi katyonik türleri ile kombinasyon halindedir. Örneğin sodyum metaborat $Na^+[B(OH)_4]^-$ şeklinde veya $Na_2B_4O_4 \cdot 4H_2O$ veya çözünük oksit $NaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ şeklinde de gösterilebilir. En çok bilinen boratların yapı formülleri ve tek değerli katyonlarla kombinasyon halinde oluşan ilgili bileşiklerin çözünük oksit formülleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir [71].

Çizelge 3.1 Borat anyolarının yapısı ve formülleri [71]

Bor Oksoanyon	**Yaygın İsmi**	**Metal Katyon (M^+) İçeren YapıFormülü**	**Çözünük Oksit Formülü**
$B(OH)_3$	Monoborat	-	$B_2O_3{\cdot}3H_2O$
$[B(OH)_4]^-$	Metaborat	$M[B(OH)_4]$	$M_2O{\cdot}B_2O_3.4H_2O$
$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	Tetraborat	$M_2[B_4O_5(OH)_4]$	$M_2O{\cdot}12B_2O_3{\cdot}4H_2O$
$[B_5O_6(OH)_4]^-$	Pentaborat	$M[B_5O_6(OH)_4]$	$M_2O{\cdot}5B_2O_3{\cdot}4H_2O$
$[B_3O_3(OH)_4]^-$	Triborat	$M[B_3O_3(OH)_4]$	$M_2O{\cdot}3B_2O_3{\cdot}4H_2O$
$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$	Triborat	$M_2[B_3O_3(OH)_5]$	$2M_2O{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$
$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$	Heksaborat	$M_2[B_6O_7(OH)_6]$	$M_2O{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$

Okso-anyonların kimyasal yapıları birbirlerinden farklıdır. Örneğin tetraborat anyonu sekiz tane B-O halkasına, triborat anyonu altı tane B-O halkasına sahipken ve pentaborat anyonu bir tane ortak bor atomu paylaşan iki tane altılı B-O halkasından meydana gelmektedir. Ayrıca heksaborat anyonu üç bor atomu ve bir oksijen atomu paylaşan üç tane B-O halkasından meydana gelirken, metaborat anyon dörtyüzlü yapıya sahiptir. Bu yapıların şematik gösterimi Şekil 3.2'deki gibidir [28].



Şekil 3. 2 Borat okso-anyonların şematik gösterimi a) Monoborat ($B(OH)_3$) b) Metaborat ($B(OH)_4]^-$), c) Triborat ($[B_3O_3(OH)_4]^-$) d) Pentaborat ($[B_5O_6(OH)_4]^-$), e) Triborat ($[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$) f) Heksaborat ($[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$) [28]

3.2 Boratların Oluşumu

Borat mineralleri doğada iki farklı mekanizmayla oluşabilmektedir. Bunlardan biri, başkalaşım geçirmiş karbonatça zengin kayaların ya da benzer bir şekilde derine gömülü çökelti yumrularının ısı ve basıncın etkisiyle dönüşümüyle oluşmaktadır. Bu oluşumda boratlar, yoğuşma evresi ya başkalaşım esnasında sıcak granitlerden oluşan bor içerikli

buharın reaksiyonundan ya da buharlaşan boratların yeniden kristalleşmesiyle meydana gelmektedir.

Borat mineralleri, diğer oluşum mekanizması volkanik hareketler sonucu su geçirmez havzalarda oluşan borat içerikli çözeltilerden ticari olarak daha değerli olan bileşenlerin elde edildiği süreçleri içermektedir. Meydana gelen buharlaşma sonucu bu çözeltide, borat minerallerinin toprak alkali ve sulu alkalileri çökelti oluşturmaktadır. Oluşan çökeltinin daha derinlere gömülmesiyle meydana gelen borat yataklarında, sıcaklık ile basınç etkenlerine bağlı olarak tabakalaşmış borat bileşenleri kristalleşmektedir. Boratın çökerek oluşması için gereken doğal buharlaşmayı izleyen ikinci buharlaştırma işlemi yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmediğinden laboratuvar koşullarında da kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Alkali borat çözeltilerine magnezyum, kalsiyum gibi metal iyonlarının eklenmesiyle çeşitli doğal metal borat bileşikleri meydana gelmektedir [69].

3.3 Metal Boratlar

Hem mineral hem de yapay formlardaki sadece oksijene bağlı metal boratlar sayısız olmakla birlikte birçoğu yaygın olarak endüstride kullanılmaktadır. Yapay metal boratların çoğu yapısal olarak; ayrılmış çoklu borat iyonları ya da karmaşık çoklu borat halkaları, zincirleri, tabakaları ya da ağları içeren minerallere benzemektedirler. Bununla birlikte, son zamanlarda, borat mineralleri için geliştirilen yapı kararlılık teorileri, tutarlı bir şekilde yapay boratlara uygulanamaz. Katyonların borat bileşiklerindeki borat yapısal birimlerini nasıl yönettiğini anlamak, yararlı özelliklere sahip olan metal boratlar için yapay stratejilerin gelişimine temel olmaktadır [65]. Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri şu şekildedir:

- ✓ Sulu boratlarda, protonlar ilk önce serbest O^{-2} iyonlarını serbest OH^{-} iyonlarına

dönüştürmektedir. Arta kalan protonlar borat iyonunda dört yüzlü ve üç yüzlü düzlemlerdeki oksijen atomları tarafından kullanılır. Daha sonra ilave edilen protonlar ise serbest OH^{-} iyonlarını suya dönüştürmektedir.

- ✓ Sulu ada gruplar ayrıştırılmadan, çeşitli yollarla polimerize edilebilmektedir; bu işlem çoklu anyon kafes içinde, bor-oksijen bağlarının kırılmasıyla meydana getirilmektedir.
- ✓ Kompleks borat çoklu anyonları tek bir kenar grubunun bağlanmasıyla değiştirilebilmektedir.

✓ İzole edilmiş $B(OH)_3$ grupları veya onların polimerleri diğer anyonların varlığında

mevcuttur. Metallerin birçoğu için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirerek kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve bileşiklerini oluşturmak mümkündür. Her metal için oluşturulabilen bu metal tuzları ve bileşiklerinden yalnızca bazıları ticari öneme sahiptir. Genellikle ağır metallerin kristal suyu içeren boratları, metallerin oksit, sülfat ya da halojenür çözeltileri ile borik asit ya da boraks gibi alkali metal boratların karıştırılarak kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Hafif asidik olan ana çözeltide oluşan çökelti genelde çeşitli bileşimlere sahip az çözünen amorf katılardır. Örneğin kristal suyu içeriği bakımından üç farklı türü bilinen ve alev geciktirici, küf önleyici katkı maddesi olarak da kullanılabilen baryum meta borat, $BaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}XH_2O$, baryum klorik çözeltisi ile sodyum meta boratın oda sıcaklığında reaksiyonundan oluşmaktadır [72].

Bakır, magnezyum ve kobaltın borat tuzları, günümüzde üretimi olmamakla birlikte, diğer metal borat tuzlarına benzer işlemlerle boraksın sulu metal (II) sülfat ya da klorür çözeltilerine eklenmesiyle oluşturulmaktadır.

Kristal suyu içermeyen metal boratlar ise su içeren tuzların 300-500°C sıcaklığa ısıtılmasıyla veya B_2O_3 ya da borik aside metal oksitlerin doğrudan füzyonu ile hazırlanmaktadır. B_2O_3 içeren birçok ikili ya da üçlü sistemler, bileşenlerin belirli kademelerindeki camsı fazlarda oluşmaktadır [65].

3.3.1 Kalsiyum Boratlar

Kalsiyum hidroksit ve borik asit reaksiyonlarından çeşitli kalsiyum boratlar ($2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$) elde etmek mümkündür. Bilinen tüm kalsiyum boratlar arasında doğal mineral kolemanit ($2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$) alev geciktiriciler arasında en çok bilinenidir. 290-300°C arasında suyunu açığa çıkaran kolemanit dışında tüm kalsiyum boratlar düşük dehidrasyon sıcaklığına sahiptir.

Genelde lastik takviyeli çatı membranlarında kullanılan kalsiyum boratların içerdiği safsızlıklar, diğer termoplastik polimerlerde kullanımı için sınırlayıcı faktördür. Daha düşük dehidrasyon sıcaklığına sahip kalsiyum boratlar dolgu ve sızdırmazlık malzemelerinde alev geciktirmede kullanılmaktadır. Kalsiyum metaboratın özellikle sodyum silikat temelli alev duvarlarında alev geciktirici olarak fritlerin içinde kullanılması avantajlıdır. Bu kompozitlerin ısınması esnasında kalsiyum borosilikatın oluşacağı

öngörülmektedir [73], [74]. Kalsiyum boratlara örnek olarak kolemanit, ve pandermit verilebilir.

3.3.2 Magnezyum Boratlar

Boyutuna göre yüksek şarj olma özelliğine bağlı olarak Mg^{2+} katyonunun, koordinasyon küresinde kuvvetli su hapsetme eğilimi bulunmaktadır. Böylece birçok sentetik $xMgO{\cdot}yB_2O_3{\cdot}zH_2O$ genel formülüne sahip magnezyum boratlar, düşük dehidrasyon sıcaklığına neden olan, hidroksil formda olmayan su içermektedir. Plastiklerde kullanımında bu magnezyum boratlar, tamamen ya da kısmen suyunu vermek zorundadır. Kyocera Şirketi elektronik paketlemede silika dolgulu epoksi/fenolde işlenmemiş magnezyum borat kullanmakta ve magnezyum borat eklenmesi sıcaklık dayanımı ve küflenme düzeyini iyileştirmektedir. Bunun dışında, magnezyum borat nano tabakaları [$2MgO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O/MgBO_2(OH)^{+}$]da sentezlenmiş fakat polimerlerde alev geciktiriciliği henüz geliştirilmemiştir [73], [74]. Magnezyum boratlara örnek olarak borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$), hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}{\cdot}6H_2O$) ve szaybelit ($MgBO_2(OH)$) verilebilir.

3.3.3 Baryum Boratlar

Baryum metaborat ($BaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$), baryum sülfit ve borakstan elde edilebilmektedir. Silika destekli formu, kaplamalarda korozyon ve mantar pigmenti önleyici olarak kullanılmaktadır. Esnek PVC (polivinil klorür)'de antimon trioksit yerine kullanıldığı fakat Çinko Borat kadar etkili olmadığı belirtilmektedir. Plastiklerde kullanımı düşük dehidrasyon sıcaklığına bağlı olarak sınırlandırılmaktadır [73], [74]. Örneğin kristal suyu içeriği bakımından üç farklı türü bilinen ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstil ve kağıt ürünlerinde alev geciktirici, küf önleyici katkı maddesi olarak da kullanılabilen baryum metaborat, baryum klorid çözeltisi ile sodyum metaboratın oda sıcaklığında reaksiyonundan oluşmaktadır. Baryum metaboratın tetrahidrat ve pentahidrat yapılarının her ikiside $B(OH)^{4-}$ anyonu içermekte ve $Ba[B(OH)_4]_2{\cdot}xH_2O$ (x= 0 veya 1) formülü ile ifade edilmektedir. Bu bileşikte metaborat fazlası kullanılırsa kristalin içerdiği su oranı artmakta ve su oranı ne olursa olsun 140°C üzerindeki sıcaklıklarda dehidratasyona uğramaktadır. Başlangıçta baryum sülfattan baryum sülfidin elde edilmesiyle de hazırlanabilen baryum metaboratın, x= 1.67 oranında su içeren ve B:Ba molar oranı ikiden küçük olan kristali ise 300°C sıcaklığında su içeriğin tamamen kaybetmektedir. Elde edilen ürün içinde kalan

sülfit safsızlıkları ise bazı uygulamalar için sorun teşkil etmektedir. Bu bileşiğin 300°C'de dehidrasyonu ile bor atomlarının hem üçlü hem de dörtlü koordine bağlarıyla bağlanmış olduğu $BaO \cdot B_2O_3$ oluşmaktadır [75].

3.3.4 Çinko Boratlar

Çinko boratlar ($xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$), bor temelli alev geciktiricilerden ticari öneme sahip olarak en yaygın kullanım alanına sahip bor bileşikleridir. Yapısında ZnO/B_2O_3 mol oranı 0,25-5 arasında bulunmakta, suyunu kaybetme (dehidrasyon) sıcaklığını belirleyen su oranı ise geniş aralıkta değişebilmektedir [55]. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak çeşitli bileşimlerde ve amorf ya da kristal yapılarda çinko boratlar üretmek mümkündür.

Çok yönlü alev geciktirici olan çinko boratlar, duman baskılayıcı, yanma sonrası alev durdurucu ve kıvılcım önleyici fonksiyonlarıyla özellikle selülozik malzemeler ile halojen içeren ve içerrmeyen çok çeşitli polimerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca diğer alev geciktiricilere göre daha çevre dostu ve ekonomiktir [73], [74].

3.3.5 Alüminyum Borat

Alüminyum borat ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) lifleri "yüzeysel akış" yöntemiyle üretilmektedir. Alkali metallerin kloridleri, sülfatları ya da karbonatları alüminyum ve borik oksite (ya da borik asit) eklenmekte ve alüminyum borat lifleri (10-30 µm uzunluğunda, 0.5-1.0 µm çapında) üretilmek üzere 800-1000°C'ye ısıtılmaktadır. 1440°C erime noktasına, çok düşük ısıl genleşme katsayısına ve asitlere karşı kuvvetli dirence sahiptir. Alüminyum lifleri yalnızca ısıl bozunum sürecini düzeltmekle kalmayıp epoksinin camsı geçiş sıcaklığını da iyileştirmektedir [73,74].

3.4 Metal Borat Üretimi

Metallerin birçoğu için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirerek kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve kompleksleri oluşturmak mümkündür. Her metal için oluşturulabilen bu metal tuzları ve komplekslerinden yalnızca bazıları polimer, ahşap, seramik, boya endüstrilerinde ticari öneme sahiptir.

Genellikle ağır metallerin kristal suyu içeren boratları, metallerin oksit, sülfat ya da halojenür çözeltileri ile borik asit ya da boraks gibi alkali metal boratların karıştırılarak

kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Hafif asidik olan ana çözeltide oluşan çökelti genelde çeşitli bileşimlere sahip az çözünen amorf katılardır.

Bakır, manganez ve kobaltın borat tuzları, günümüzde üretimi olmamakla birlikte, diğer metal borat tuzlarına benzer işlemlerle boraksın sulu metal (II) sülfat ya da klorür çözeltilerine eklenmesiyle oluşturulmaktadır [75].

Kristal suyu içermeyen metal boratlar ise su içeren tuzların 300-500°C sıcaklığa ısıtılmasıyla veya B_2O_3 ya da borik aside metal oksitlerin doğrudan füzyonu ile hazırlanmaktadır. B_2O_3 içeren birçok ikili ya da üçlü sistemler, bileşenlerin belirli kademelerindeki camsı fazlarda oluşmaktadır [76].**,**

3.5 Boratların Kullanım Alanları

Boratlar birçok avantajlı özelliklerinden dolayı endüstri alanında geniş kullanım alanılar sahiptir. Uzun yıllardır kullanılmakta olan boratların normal koşulardaki kullanımında doğaya, insanlara ve diğer canlılara herhangi bir zehirli etkisi bulunmamaktadır.

3.5.1 İnşaat Yardımcı Malzemeleri

Boratlar evlerin korunmasında yardımcı olmakla birlikte döşeme tahtalarını, ahşap çatı kerestelerini, çivi ve kirişleri karınca ve böcek gibi haşeratlardan korumakta ve çürümeye karşı dayanım sağlamaktadır. Bazı boya ve astarlarda, dış cephe kaplamalarında hasara neden olan hava ve zararlarından korumak için boratlar kullanılmaktadır. Evlerin duvar ve tavanları alçı duvar kaplamasından yapılmaktadır ve boratlar bu duvar kaplamalarını daha hafif ve kuvvetli kılmaktadır [77].

3.5.2 Naylon Halı

Dayanıklı halılar yüksek oranda naylon içermektedir. Boratlar naylon üretiminde anahtar bileşen olarak kullanılmaktadır [77].

3.5.3 Gübre

Bitkilerin büyümesi için gerekli yedi tane mikro besinden biri olan bahçe yeşilliğinde kullanılan gübreler bor içermektedir. Örneğin; disodyum oktoborat ve sodyum pentaborat gübrelerde kullanılmaktadır [77].

3.5.4 Isıya Dayanıklı Cam

Boratlar mutfak ve çamaşır odalarında kullanılan ısıya dayanıklı camlar için önemli bir bileşendir. Borosilikat camlardan yapılan fırın kapıları, ısıya dayanıklı tencere ve halojen ampuller oda sıcaklığına dayanabilmektedir. [77].

3.5.5 Sır ve Emaye

Sır ve emaye, sabit bir alt tabaka üzerinde erimiş ince bir cam kaplamadır. Sır ve emaye hammaddeleri pişirme sıcaklığında erimeli ve cam oluşturmalıdır. Erime noktası silikadan düşük olduğundan düşük sıcaklıkta cam yapabilmektedir. Böylece az bir miktar bor katkısı düşük sıcaklıkta cam oluşumunu sağlamaktadır. Borosilikat camlar kimyasal şoklara dayanıklıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklık seramiklerinde değerlidir. Az miktarda bor katkısı, eriyiğin viskozitesini azaltırken akıcılığını artırması sayesinde düzgün yüzey oluşmaktadır. Boratlar termal genleşme katsayısını düşürerek bünye ile cam tabaka arasında iyi bir uyum sağlamaktadır. Böylece yüzey termal şoklara dayanıklı hale gelmektedir [78].

3.5.6 Otomotiv Sanayi

Otomobil gövdeleri bileşenleri birbirlerine kaynaklanmış düzinelerce preslenmiş çelikten oluşmaktadır. Boratlar burada paslanmayı önlemede yardımcı olarak kullanılmaktadır. Borosilikat cam güçlüdür, yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve diğer cam türlerine göre kimyasal şoklara daha dayanıklıdır. Boratlar motor yağında, vites yağında ve iletim sıvılarında korozyonu önlemektedir ve bunların yanında sürtünmeyi ve çamur birikmesini azaltmaktadır. Boratlar fren ve hidrolik direksiyon sıvılarında, buhar kısılması ve pH'ı sabitlemek için su emmeyi önlemeye yardımcı olurlar. Örneğin; lityum tetraborat seramiklerde kullanılmaktadır [77].

3.5.7 Elektrik- Elektronik Sektörü

Bor ve bor ürünlerinden mamül optik cam elyafı, ışık fotolarının etkin bir şekilde transferini sağlamaktadır. Gerek telefon gerekse bilgisayar sektöründe geniş bir kullanım alanı bulan fiber optik kablolar ile teknolojilerin vazgeçilmez ürünleridir. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda geliştirilen yeni fiber optik kablolar üzerinden çok kısa zamanlarda çok yüksek veri transfer hızına ulaşılmıştır. Örneğin; amonyum pentaborat elektrik kondansatörlerinde kullanılmaktadır [79].

BÖLÜM 4

ÇİNKO BORATLAR

4.1 Çinko Metali

Çinko metali çatı yalıtımında, deniz kenarındaki yapılarda, otomobillerde ve gemilerde atmosferik, su ve toprak korozyonuna karşı yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Aynı zamanda yumuşak, kolay işlenebilir ve ucuz olması avantajlı özelliklerindendir. Çinko ilk olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım elementi olarak, pirinç yapımında kullanılmıştır. Bilinen en eski çinko arkeolojik kalıntı Romanya Transilvanya'da Doroseh sehrindeki prehistorik Dacian yerlesim merkezinde bulunmuştur.

Günümüzde çinko çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Güçlü elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Çinko metal ana ürün olarak, galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarında kullanılmaktadır.

Toplam çinko tüketiminin yaklaşık %50'si galvanizli çelik, %20'si pirinç, %15'i döküm, %8'i çinko oksit üretiminde, %7'si yarı mamul ürünlerinde kullanılmaktadır [80].

4.2 Çinko Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zn sembolü ile ifade edilen çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesi ile elde edilmektedir. Ergime noktasının üzerinde tutularak

buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanmaktadır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda $ZnSO_4$ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir [80]. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirebilen çinko mineral asitlerinde H_2 çıkışıyla çözünmektedir; ancak nitrik asitte NO_x çıkışı meydana gelmektedir. Dolayısıyla çinko, özellikle toz halde çok etkili bir ingirdeyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratmaktadır. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazla olsa da yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girmektedir. Civa ile sert bir amalgam meydana getirebilen çinkonun klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünmektedir. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok az çözünmektedirler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri daha fazladır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir. [81]. Çinko, mavimsi beyaz renkli bir metaldir. Yoğunluğu 7,14 g/cm^3 olup**,** demirinkine yakındır. Ayrıca, ergime noktası çok düşük olan bu metal yaklaşık 420 °C' de ergiyip 907 °C' de kaynamaktadır.

Çinko elektropotansiyel sırasındaki yeri itibariyle korozyona dayanıklı bir metal değildir; ancak atmosfere ve nötral sular içine bırakılan çinko metali yüzeyinde kısa süre içinde ince bir bazik çinko karbonat filmi $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$ filmi oluşmaktadır. Yüzeye sağlamca yapışan bu film metali korozyondan korumaktadır. Klorür iyonları ve asitler bu filmin bozulmasına neden olur. Bu nedenle çinko deniz atmosferine dayanıklı değildir [82]. Çinko metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Çinkonun fiziksel ve kimyasal özellikleri [81], [82]

Atom Numarası	30
Atom Ağırlığı (g/mol)	65,409
Yoğunluğu (g/cm^3)	7,140
Sıvı Haldeki Yoğunluğu (g/cm^3)	6,57
Erime Noktası (°C)	419,53
Kaynama Noktası (°C)	907
Ergime Isısı (kJ/mol)	7,32
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	123,6
Isı Kapasitesi (J/mol.K)	25,390
Elastikiyet Modülü (GPa)	85,5
Çekme Gerilmesi (MPa)	28-63
Isı İletkenliği	112
Elektriksel Direnci (Ohm.m)	$6{,}0.10^{-8}$
Kristal Yapısı	Hekzagonal
İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	906,4
Elektronegatifliği	1,65 Pauling ölçeği
Mohs Sertliği	2,5

4.3 Çinko Metalinin Kullanım Alanları

Çinko metali diğer metallerle çok sayıda alaşımın yapısına katılmaktadır. Otomotiv, elektrik ve donanım endüstrilerinde kullanılan döküm kalıplarının yapımında da çinko yer almaktadır. Demir ve benzeri metallerin, korozyona karşı önlem amacıyla galvanizlenmesinde de kullanılmaktadır.

Çinko oksit; boya, yazıcı mürekkepleri, sabun, tekstil ürünleri, elektronik alerler, lastik sanayi, kauçuk yan ürünleri, ahşap koruyucular, yer kaplamaları, plastik ve kozmetik ürünler gibi günlük yaşamımızın çeşitli tamamlayıcılarında karşımıza çıkmaktadır.

Çinko sülfit floresan özelliğe sahiptir ve parlak kadranların, floresan lambaların, saatlerdeki akrep ve yelkovanların, X- ışını ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılmaktadır. Hayvanların beslenmesinde de önemli rol oynamaktadır [83]. Çinko metil, ($Zn(CH_3)_2$) pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır. Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımından da kullanılan çinko kuru pillerin gövdelerinin yapısında da bulunmaktadır.

Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunan ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önleyen çinko Y-yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılmaktadır [81].

Galvanik anotlu katodik koruma sistemlerinde çinko anotlar saf olarak, özellikle gemilerin ve deniz içi çelik yapıların korozyonunu önlemek amacıyla büyük ölçüde kullanılmaktadır. %1 bakır ve %0,1 titanyum içeren çinko levhalar, çatıların kaplanmasında kullanılmaktadır. Alaşım içine az miktarda katılan titanyum, çinko ile metalsi bir bileşik olusturarak, korozyona karsı direnci arttırmaktadır [82].

Çinko son yıllarda gittikçe artan bir şekilde, organik ve inorganik çinko tozu boya üretiminde de kullanılmaktadır. Bu boyaların bilesiminde % 90'dan fazla çinko tozu bulunmaktadır. Bu çinko metali aynı zamanda katodik olarak da korur [82]. Günümüzde çinko metali birincil ve ikincil çinko olarak iki tipte üretilmektedir.

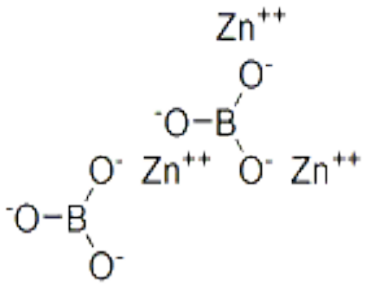
Birincil çinkonun kaynağı cevherdir. İkincil çinkonun kaynağı ise galvaniz drosu, pres döküm artıkları, köpük veya çinko külü, çinko oksit tozu, kimyasal artıklar, alaşım tozları, klise artıkları, çinko kırpıntıları ve diğer hurda çinko malzeme artıklarından oluşmaktadır.

Gelişen teknolojiye uygun olarak son zamanlarda, çinko metali, kompozit malzemelerin üretiminde alaşım girdisi olarak da önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle uzay sanayi ve robotların geliştirilmesinde, otomatik kontrol sistemlerinde kullanım sahası genişlemektedir [80].

4.4 Çinko Borat

Plastik malzemeler günlük yaşantımızda yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastik malzemelerin günden güne artan miktarlarda kullanımı alev geciktirici maddelerin

önemini artırmaktadır. Sulu çinko boratlar kaplama ve polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanım için geliştirilmiştir. En çok kullanılan çinko boratın kimyasal formülü $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$'dur ve molekül yapısı Şekil 4. 1'deki gibidir.



Şekil 4. 1 Çinko boratın moleküler yapısı [84]

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 [85].

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişik $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ mol oranlarında çinko boratlar üretilmektedir. Bilinen bazı çinko boratlar:

- ✓ $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$
- ✓ $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$
- ✓ $ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}4.5H_2O$
- ✓ $2ZnO{\cdot}3B_2O_3$
- ✓ $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$
- ✓ $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$
- ✓ $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$
- ✓ $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}9H_2O$
- ✓ $3ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}14H_2O$

- ✓ $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$
- ✓ $6ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}3H_2O$

En geniş kullanım alanına sahip çinko borat $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ bileşiği olup, son yıllarda bu bileşiğin molekül formülünün $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ şeklinde olduğu belirlenmiştir [86-87]. $3ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}14H_2O$ ve $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$ yapılarındaki çinko boratlar, 1940'lardan beri endüstriyel olarak kullanılmaktadır; fakat bu bileşikler, düşük dehidrasyon sıcaklıkları sebebiyle sınırlı uygulama aralığına sahiptir. Bugün en önemli ticari Çinko borat olan $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ yaklaşık 30 yıl önce üretilmeye başlanmıştır ve şimdi dünya çapında yıllık 10.000 tonu aşkın bir üretime sahiptir [87]. Çinko boratların ısıl kararlılıkları bileşimlerine bağlı olarak genellikle 290- 300 °C arasında değişmektedir; ancak hidratasyon suyunu daha yüksek sıcaklıklarda kaybeden, bu nedenle de özellikle polimerik malzemelerde katkı malzemesi olarak kullanıma uygun çinko boratların üretimi de çeşitli çalışmalarda gerçekleştirilmiştir [65].

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 [72], [87]. Çinko Borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit, antimon bileşikleri, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir. Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını teşkil etmektedir. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının yanma esnasında zehirli gaz açığa çıkarmalarından dolayı kullanımları yasaklanmıştır. Halojenli bileşiklerin yasaklanması kombine bileşiklerin kullanımını artırmıştır. Bu amaçla alüminyum trihidrat ile çinko boratların kullanımı artış göstermiştir [87].

4.4.1 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ticari anlamda yaygın olarak kullanılan çinko borat; beyaz, nem çekmez, yarı kristal toz bir mamuldür (Şekil 4.2).



Şekil 4. 2 Çinko boratın görünümü [91]

Amorf haldeki özgül ağırlığı 3,64 ve kristal haldeki ise 4,22 g/cm^3'tür. Amorf çinko borat su ve HCl içinde kısmen çözünmektedir. Çinko boratın en önemli özellikleri suda düşük çözünebilir ve yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip olmasıdır. Çinko boratlardan geniş kullanıma sahip olan $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ ve $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$, dehidrasyon sıcaklıkları 290°C sıcaklığından büyük olup susuz çinko borat olarak bilinen boratın ısıl dayanımı 400°C sıcaklık civarına çıkabilmekte ve ancak kuvvetli asit ve bazlar ile hidroliz edilebilmektedir. Bu özelliğiyle tutuşma sıcaklığına gelmeden kompozitteki su molekülleri uzaklaştırılır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayıp ileri bir yanmayı engelleyerek ateşe karşı dayanıklılık sağlamaktadır [87], [89].

Çinko borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de şeffaflık ve yarı şeffaflığı muhafaza etmektedir [90].

Farklı kristal yapıdaki çinko borat türlerinde ürünlerin yapı ve özelliklerini belirleyen 0.25 ile 5 arasında değişen ZnO/B_2O_3 mol oranıdır. Yapıda bulunan B_2O_3 yanma anında ve sonrasında yanan malzeme yüzeyini kaplayarak yanma atığını kararlı hale getirip O_2 ile bağlantısını kesmekte ve kül oluşumunu desteklemektedir. Çinko boratta bulunabilecek olan serbest haldeki ZnO ise kumaşlara sertlik verdiğinden, özellikle tekstilde kullanılacak ürünlerde serbest ZnO uzaklaştırılmalıdır. Çinko boratın başlıca fiziksel özellikleri Çizelge 4. 2'de verilmektedir.

Çizelge 4. 2 Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri [72]

B_2O_3, %	48,05
ZnO, %	37,45
Kristal Suyu, %	14,50
Ortalama Tane Boyutu (µm9	7- 12
Ergime Noktası	~ 550°C
pH	7,6
Çözünürlüğü (oda sıcaklığında, %ağırlıkça)	<0,28
Özgül Ağırlık (g/ml)	2,77
Kırılma İndisi	1,58

2.7- 3.7 g/cm^3 aralığında olan özgül ağırlığı ile eklendiği sistemlerde tortu bırakmamakta ve birim fiyatı düşürerek ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Yapıda suyun bulunması ve bulunma oranı ise ürünün alev geciktirme fonksiyonu ile birebir ilişkili olan dehidrasyon sıcaklığını belirlemektedir. Çinko borat çeşitlerinin dehidrasyon sıcaklıkları Çizelge 4. 3' de verilmektedir.

Çizelge 4. 3 Çinko borat çeşitlerinin dehidrasyon sıcaklıkları [79]

Çinko Borat Yapısı	**Dehidrasyon Sıcaklığı (°C)**	**Ticari İsmi**
$2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$	170	ZB- 237
$ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$	183	ZB- 112
$2ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$	200	ZB- 223
$2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$	290	Firebrake® ZB
$4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$	415	Firebrake® 415
$2ZnO{\cdot}3B_2O_3$	600	Firebrake® 500

Çinko boratlardan 3,5 mol sulu çinko borat; $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ 290°C gibi yüksek bir dehidrasyon sıcaklığına sahiptir. Bu termal dayanıklılık onu yüksek proses ısısı gerektiren

plastik ve kauçuk gibi malzemelerde, tercih edilen bir yangın geciktirici katkı maddesi olmasını sağlamıştır. Ayrıca bu ürün kaplamalarda anti-korozif boya malzemesi olarak da kullanılmaktadır [93].

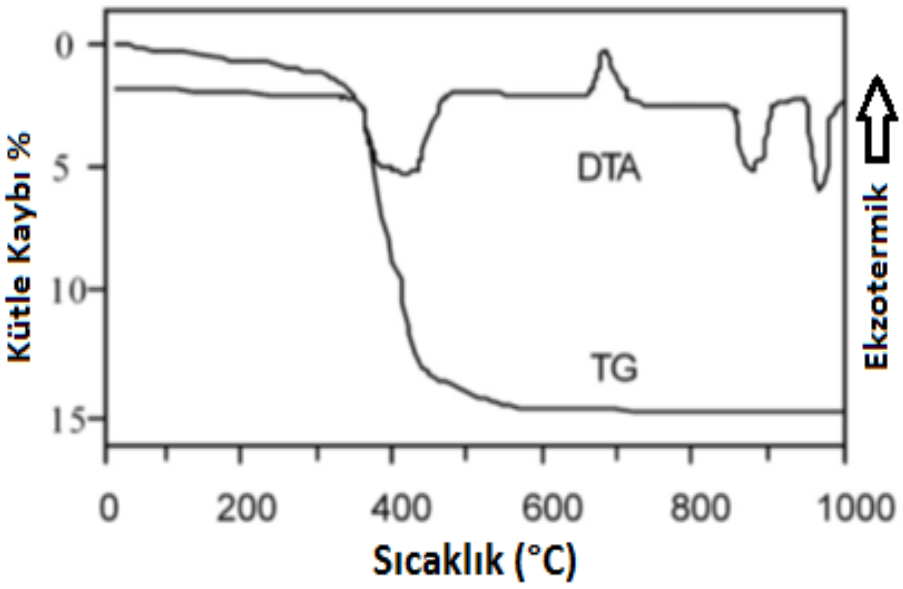
Çinko boratın en çok tercih edilen diğer tipi tek sulu ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) çinko borattır. Genellikle polimer katkı malzemesi ve ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Çünkü 415°C'den yüksek sıcaklıklarda dehidrasyona başlar ve diğer yüksek su dehidrasyonu olan Çinko boratlara göre plastik ve lastik gibi polisülfonat ve poliketonlarda artan ısılarda daha avantajlıdır. Polimer katkı malzemesi olarak diğer yangın geciktiricilerle kullanılarak sinerjik bir etki yaratmakta, duman ve parlama bastırıcı, kömürleşmeyi destekleyici, elektriksel ve optik özellikleri değiştirici olarak da kullanılmaktadır[93].

4.4.2 Çinko Boratın Termal Davranışı

Çinko boratın ısıl kararlılığı özellikle ahşap koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanımda oldukça önemli bir özelliktir. Isıl kararlılığın yüksek olması ahşap korumada ısıya dayanımı arttırarak ısıyla oluşabilecek herhangi bir korozyonu engellerken, alev geciktirmede çinko boratın ısının artmasıyla yapısındaki suyu açığa çıkarması ortam sıcaklığını düşürerek tutuşma sıcaklığını yükseltmekte ve yanma anında oluşabilecek zararlı emisyonların seyrelmesini sağlamaktadır.

Termal analiz çinko boratın aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi gibi kinetik parametrelerinin belirlenmesini ile ürünün ısıl davranışının ve bozunum sürecinin incelenmesini sağlamaktadır.

Genel olarak çinko borat 50- 200 °C sıcaklık aralığında, ürün yüzeyindeki nemini ve varsa reaksiyon anında eklenmiş ve uzaklaştırılamamış çözücüsünü vermektedir. Üretim koşullarına ve sonuçta elde edilen ürünün özelliklerine bağlı olarak 120- 600°C aralığında nemsiz çinko borat, yapısındaki tüm su ile tüm uçucu maddeleri vererek susuz faza geçmektedir.



Şekil 4. 3 Çinko boratın termal analiz grafiği [92]

Çinko boratın Şekil 4. 3'teki TG eğrisine bakıldığında ilk keskin pik, B-OH yoğunlaşmasından kristalizasyon suyunun kaybı ile amorf $2ZnO{\cdot}3B_2O_3$ bileşiğinin oluşumu ile ilişkilidir. 600°C üzerinde iki susuz çinko borat fazı, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3$ ve $4ZnO{\cdot}3B_2O_3$ ile iki ekzotermik pik oluşmaktadır. Isıtmanın devam etmesiyle Çinko Borat, yaklaşık 800°C üzerinde tamamen amorf $2ZnO{\cdot}3B_2O_3$ ve kristal $4ZnO{\cdot}3B_2O_3$ faza dönüşmekte ve yapı geri kristallenmekte, sonunda $4ZnO{\cdot}3B_2O_3$ yaklaşık 960°C'de erimektedir [92-94].

$2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ üretiminde reaksiyon başlangıcında borik asit/çinko oksit oranının stokiyometrik oranın üzerinde tutulduğunda reaksiyonun tam olarak gerçekleştiği ve buna bağlı olarak kristal suyunun yüksek sıcaklıklarda kaybedilmeye başlandığı gözlenmiştir (350°C). Fakat bu oran stokiyometrik orana yaklaştırıldığında reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği ve dolayısıyla kristal suyunun daha düşük sıcaklıklarda (200°C) kaybedilmeye başlandığı gözlenmektedir [95]. Sonuç olarak çinko borat üretiminde borat kaynağının fazlalığı elde dilen ürünün ısıl kararlılığını arttırmaktadır.

Çinko borat polimer kompozitlerinde, sıcaklık polimerin bozunum başlangıç sıcaklığına ulaştığında çinko borat dehidrasyon yoluyla su açığa çıkararak, içerdiği suyu buhar fazına geçirmektedir. Böylece, dönüşümde ısı absorblanarak polimerin bozunum başlangıç sıcaklığı yükselmektedir. Ayrıca açığa çıkan suyun buhar fazına geçmesiyle, polimer bozunumundan oluşan uçucu bileşen emisyonları da etkili biçimde seyrelmektedir [96].

4.4.3 Çinko Boratın Kullanım Alanları

Çinko borat sahip olduğu özelliklere bağlı olarak plastik, lastik, seramik, boya, kablo, elektrik yalıtımı, ağaç uygulamaları, çimento ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 4. 4'de bazı uygulama alanlarında kullanılan çinko boratların yüzdeleri verilmektedir.

Çizelge 4. 4 Çinko boratların uygulama alanları [72]

Kauçuk, lastik, silgi (%)	5- 8
Plastik (%)	10- 25 (en fazla)
İp ve tekstil (%)	5- 10
Seramik (%)	8- 25
Boya (%)	5- 8
Kâğıt (%)	5- 15
Korozyon önleyici malzeme (%)	10- 20
Antiseptik (%)	15- 25
İlaç (%)	5- 15
Yangın önleyici malzeme (%)	15- 30

Çinko boratlar genel olarak; PVC, halojenli polyester ve naylonlarda alev geciktirici, duman bastırıcı ve korozyon geciktirici olarak, yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında, elektrik/elektronik parçalarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamlarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayinde ergime noktasını düşürücü (Flux) olarak kullanılmaktadır [98].

Çinko borat, madeni yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu borat bileşikleri ikincil harmonik üreteçlerin, elektro-optik cihazların ve fotorekraftif cihazların yapımında da kullanılmaktadır. Alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olmasından dolayı çinko boratın, daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabilmesini sağladığından elektronik ürünlerde tercih edilen bir bileşiktir [97].

Ayrıca alg kontrol ajanı olarak deniz taşıtları ve beton harç ve çimentosunda, yapı malzemelerinde antibakteriyel ürünler elde etmek için kullanılmaktadır

Çinko borat, seramik endüstrisinde sinterlenmemiş ürünün mukavemetini arttırıcı ve ergime noktasını düşürücü ajan, sızdırmazlık ajanı, ağaç bileşiklerini koruyucu (mantar ve böcek öldürücü) madde olarak da kullanılmaktadır. Dahası çinko borat, boyalara ve korozyon inhibitörü, alev geciktirici, koruyucu, küf, tanen ve leke önleyici gibi fonksiyonları olan kaplamalara eklenmektedir [89], [90]. Ayrıca çinko borat, nem absorplamaması ve suda çözünmeyip kolayca ıslanabilmesi özelliğiyle naylon ve diğer polyesterlerde dikkate değer anti-ark özellikleri kazandırarak metallerle reçineler arasında yapışma özelliğini de arttırır. Böylece malzeme antiseptik özellik kazanmaktadır [103]. Borik asit gibi bazı malzemelerin seramik cilalara yüksek sıcaklıkta eriyik bloklar halinde eklenmesi gerekirken çinko borat daha düşük sıcaklıklarda prosese uygulanabilir. Bu da proseste kolaylık ile ucuzluğun yanı sıra iyi çözünürlük ve katılaştırma sıcaklığının düşürülmesi ile ürün kalitesi ve beyazlığının arttırılmasını sağlamaktadır [72].

Çinko borat yoğunluğunun az olması nedeni ile ekonomiktir ve dağılım sistemlerinde çökelti verme olasılığı düşüktür. Bu nedenle boyalarda kullanımda iyi performans sergilemektedir. Hatta fosfor ile karıştırılmış uygulamalarında boyaya paslanmayı önleyici bir özellik de kazandırmaktadır [72]. Çinko boratın Çizelge 4. 5'te verildiği gibi polimerlere birçok katkısı bulunmaktadır.

Çizelge 4. 5 Çinko boratın polimer özellik gösteren maddelere sağladığı yararlar [100]

Polimer	**Yararları**
PVC	Duman bastırıcı Alev geciktirici Antimon oksit ile birlikte kül oluşumunu artırıcı
Plastik reçine Elastomerler Poliolefin Poliamid	Duman bastırıcı Kül oluşumunu artırıcı Kısmen veya tamamen antimon yerine LOI (oksijen limit endeksi) değerini artırıcı

4.4.4 Çinko Boratın Alev Geciktirici Olarak Kullanılması

Alevlenme, polimerlerin bozunması sonucu oluşturduğu yanıcı gazların havadaki oksijenle etkileştiği anda görünen bir olaydır. Yanma sırasında polimer zincirleri daha yanıcı olan küçük zincirlere veya moleküllere parçalanırken, ortamın alevlenme özelliği sürekli artar. Polimerin yanması sırasında oluşacak gazların türü, polimerin ve katkı maddelerinin yapısına yakından ilgilidir. Örneğin; polivinil klorür (PVC), politetrafloretilen (PTFE) gibi yapılarında halojen atomları bulunan ya da halojen içerikli katkı maddeleri içeren polimerler yandığında karbon, hidrojen veya başka atomlar yanında halojenler de salınmaktadır. Halojen atomları hidrojenle birleşip ve HF, HCl, HBr, HI gibi ağır gazlar oluşturmaktadır. Ağır gaz tabakası yanma bölgesinin üstünü örterek oksijeni yanma bölgesinden uzak tutmaktadır ve yanmayı engellemektedir [102].

Yanma sırasında yüksek derecede zehirli ve aşındırıcı gazların oluşması nedeniyle halojen bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımında yasaklama yoluna gidilmektedir.

Polimerin doğal olarak yanmaya dayanıklı olması için; düşük sıcaklıklarda kömürleşmenin çok fazla olması, 400°C sıcaklık üstünde ısısal kararlılığa sahip olması (yüksek erime sıcaklığı), 400°C sıcaklık altında meydana gelen bozunma ürünlerinin yanmayan gazlardan oluşması (CO_2, HCl, H_2O vs.) gerekmektedir [72].

İdeal bir alev geciktirici, polimer katkı maddesi polimere;

- ✓ ateş ve alev yayılmasına karşı yüksek dirençlilik,
- ✓ düşük tutuşma hızı,
- ✓ düşük miktarda duman oluşumu,
- ✓ yanabilen gazların düşük seviyede tutuşabilmesi
- ✓ zehirli olmaması,
- ✓ kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi,
- ✓ belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin uygun olması,
- ✓ malın fiyatına etkisinin az olması gibi bir takım özellikleri kazandırmalıdır [72].

Polimerlerde yanmayı geciktirici katkı maddesi polimere ayrıca, termooksidatif kararlılık, düşük tutuşabilirlik, aynı zamanda metallerle rekabet edebilecek derecede yüksek sıcaklıklarda malzemenin dayanımını artırma, düşük korozyon, daha iyi yorulma mukavemeti ve daha düşük maliyet sağlamalıdır [89]. Yanma önleyiciler, ısınma, piroliz,

tutuşma veya alev yayılması sırasında yanma sürecini bölmek için kimyasal ve/veya fiziksel bir mekanizma aracılığıyla ya buhar evresinde ya da yoğunlaşma/sıvılaşma/yoğuşma evresinde harekete geçmektedirler [72].

Çinko borat yapısındaki borat, alev alan madde yüzeyini kaplayarak alev ile oksijen bağlantısını keserek alevi boğmakta, inorganik zincir oluşumunu desteklemektedir. Bu inorganik zincir yanmamış maddenin ateşten izole olmasını sağlamakta ve yanması için gerekli yakıtı azaltmaktadır. Ayrıca borun var olan halojenle yaptığı bileşiğin yanması sırasında açığa çıkardığı hidrojen-halojen bileşikleri yüksek aktivitedeki serbest radikallerle zincir reaksiyonunu engellemede katalizör görevi üstlenerek tek alev geciktirici malzemeye göre daha etkili olmaktadır [72], [89].

Çinko boratlar, özellikle halojene polimerler ve halojen polimer sistemleriyle, sinerjistik etkisi olan yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO_2 yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirmektedir. Böylece buharlaşma önlenerek; uçucu olmayan kömür halindeki ürünlerin katı fazda gözenekli karbon (kül) tabakası oluşturmasını sağlamakta ve bu tabaka B_2O_3 tarafından kararlı hale getirilmektedir. Ayrıca bu kül tabakası ile polimer yüzeyini kaplayan camsı B_2O_3 tabakası, oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yaparak karbon oksidasyonunu önleyip yangının önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır [72].

Sahip olduğu yüksek ısısal kararlılık ve dehidrasyon sıcaklığı ile çinko borat, tutuşma sıcaklığına ulaşmadan kompozitteki su moleküllerini uzaklaştırarak piroliz sıcaklığının yükselmesini sağlamakta dolayısıyla ısıya karşı dayanıklılığı arttırmaktadır ve alevlenmede gecikmeyi sağlamaktadır. Çinko borat 300°C üzerinde yanma esnasında bünyesindeki kristal suyunu açığa çıkararak ısıl enerjinin çoğunun absorplanmasını ve sıcaklığın düşmesini sağlamaktadır. Suyun açığa çıkmasıyla havadaki oksijen yoğunluğu azalarak yanma reaksiyonu belirgin bir şekilde engellenmektedir [72].

4.4.5 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilerle Karşılaştırılması

Çinko borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları alüminyum, bor, fosfor, antimon, klor, brom gibi elementlerden oluşan;

- ✓ alüminyum trihidrat,
- ✓ magnezyum hidroksit,

- ✓ antimon bileşikleri,
- ✓ bromlu feniller,
- ✓ fosfazinler,
- ✓ triazinler,
- ✓ bromin,
- ✓ klorür ve fosfat bileşikleridir [72].

Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli ve aşındırıcı duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklanma yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımını teşvik etmiştir. Çinko borat, alüminyum trihidrat ile birlikte artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bu iki madde, halojen olmayan bir biçimde olup yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkarmaktadır. Bunun yanında çinko borat, çinko borat-antimon oksit birleşimi ile veya yalnız başına da kullanılabilmektedir [72,89].

Çinko boratlı ürünlerde yanma alev almadan veya çok az alev çıkartıp kömürleşerek devam etmektedir. Böylece boratın varlığı kül oluşumunu desteklemekte ve çinko boratı etkin bir alev geciktirici yapmaktadır. Bu durumda yanmanın alev alması engellenerek yangın kontrol altına alınabilmektedir [72].

Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkması dışında, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelmektedir. Bu durumda çinko borat eriyik parçacıklarının sıcaklığını düşürerek yeni yanma kaynaklarını engellemektedir. Alev geciktirici kullanılmayan durumlarda alev genişlemekte ve yanan malzemeden çıkan diğer alevler yangını büyütmektedir. Bu durumda çinko borat kullanımıyla yanma sırasında oluşan inorganik zincir alevin büyümesini engellemektedir. Ayrıca çinko borat kullanımıyla elektrik kabloları yandıktan sonra bile elektrik yalıtımını sağlamakta, kısa devre ve kıvılcımlar önlenmektedir [72].

Çinko borat tek başına kullanılabildiği gibi gösterdiği uyum performansı sayesinde antimon ve halojen içerikli diğer polimer katkı maddeleriyle birlikte de kompozit olarak kullanılabilmektedir [103].

Birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahip olan çinko boratın, hem boyama (renk verme) kuvveti zayıftır, hem de antimon oksidin aksine çinko borat reçine tabakalarında şeffaflık ve yarı şeffaflık özelliği muhafaza etmektedir [103].

Alternatiflerine göre daha ekonomik olan çinko borat, halojen ve antimon içerikli alev geciktiricilerin kullanımı sonucu meydana gelen zehirli ve aşındırıcı halojenür gazları salınımına sebep olmayan çevre dostu bir duman bastırıcıdır. Ayrıca zehir etkisi olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel cihazlara ihtiyaç yoktur.

Çizelge 4.6'da çinko borattan ayrı olarak A.B.D.'de ve Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin oranları verilmektedir.

Çizelge 4.6 A.B.D.'de ve Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin oranı [76]

Alev Geciktirici Maddeler	**A.B.D.'de Kullanılan**	**Batı Avrupa'da Kullanılan**
$Al(OH)_3$	39	47
Brom Bazlı	27	13
Fosfor Bazlı	12	23
Klor Bazlı	11	3
Antimon oksitler	8	7
$Mg(OH)_2$	1	2
Çinko borat ve diğer boratlar	2	5

4.4.6 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları

Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Duman emisyonu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır.
- ✓ Çok çeşitli sayıda plastikte etkili alev geciktirici olarak kullanılır.
- ✓ Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar. Antimon ile birlikte alev geciktirici özelliği artar.
- ✓ ATH ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir.

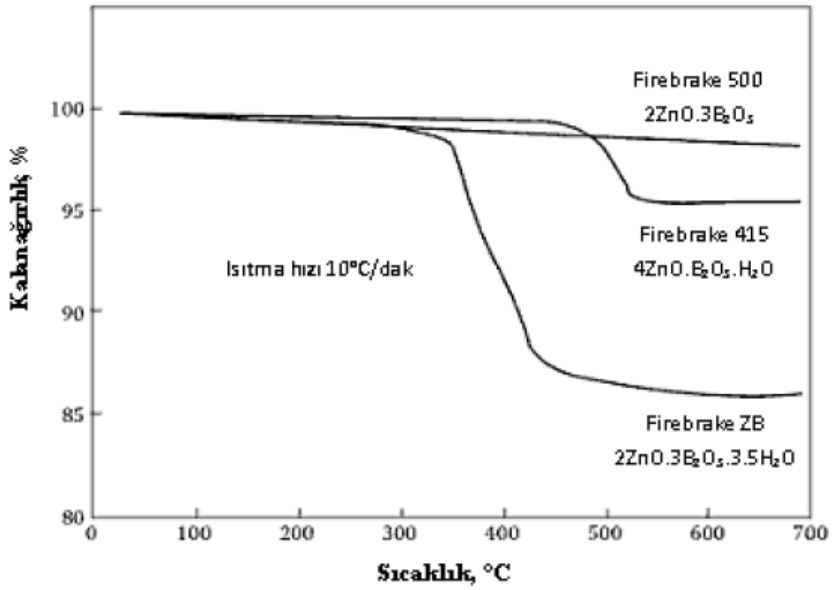
- ✓ Zor okside olur.
- ✓ Antimon ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur.
- ✓ İyi elektriksel yalıtım sağlar.
- ✓ Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini arttırır.
- ✓ Antimon oksidin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir.
- ✓ Zehirli özelliğe sahip olmadığından reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur.
- ✓ Nem absorplamaz ve suda çözünmez [100].

4.4.7 Çinko Boratın Ekolojik ve Çevresel Faktörleri

- ✓ Çinko boratın dolaylı ya da doğrudan fabrikalarda üretimi sırasında çevreyi kirletmeye yönelik herhangi bir durum meydan gelmemektedir.
- ✓ Çinko boratın 23°C suda çözünürlüğü çok düşüktür. Bu yüzden de sentetik matrisler içinde mikrobiyolojik bir ajan olarak görev yapabilir, matristeki iyon seviyelerine göre de toksik etkisi çok düşüktür.
- ✓ Başka malzemelere alev geciktirici olarak katıldığında (PVC ürünleri, seramikler, başka kimyasallar, vb.) çinko borat kimyasal bir değişim göstermektedir.
- ✓ Kimyasal reaksiyonlarla çinko borat, çinko oksit ve bor bileşikleri oluşturabilmektedir. Bunlar toprakta, bitkiler için besin olabilecek minerallerde bulunmaktadır. Ayrıca tarımda da bu iki madde kullanılmaktadır. Çevresel zararlılığının olmadığı görülmüştür. Örneğin bir tuzlu su balığı üzerinde yapılan bir deneyde; değişik konsantrasyonlarda, sabit koşullarda balık, Çinko boratlı ortamda bekletilmiş ve 96 saat sonra bulunduğu ortamın değişmediği ve aynı şekilde hayatına devam ettiği gözlenmiştir. Bu açıkça göstermektedir ki balıklara karşı dahi zehirli etkisi yoktur. Ekolojik olarak da zararlı olmadığı söylenebilir [101].

4.4.8 Ticari Öneme Sahip Çinko Boratlar ve Özellikleri

1970 yıllarında RTM/U.S. Borax firması $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$ 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. Talebe bağlı olarak, ince duvarlı elektrik parçaları, mühendislik plastikleri gittikçe artan sıcaklıklarda işlenmektedir. Bu durumdan dolayı RTM/U.S. Borax, en az 500°C'ye kadar kararlılığını koruyan, susuz, Firebrake® 500 ticari adıyla, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3$ formülasyonundaki çinko boratı ve 415°C üzerinde karalı olan, Firebrake® 415 ticari adıyla, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ formülasyonundaki çinko boratı da geliştirmiştir [73]. Farklı tiplerde bu çinko boratların termal analiz eğrileri Şekil 4. 4'te verilmektedir.



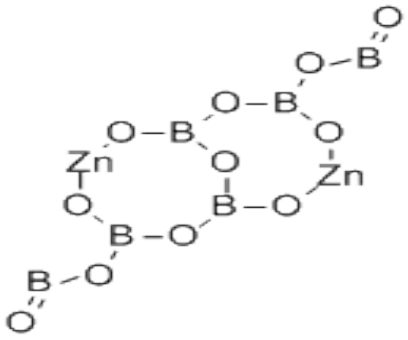
Şekil 4. 4 Çeşitli çinko boratların TGA eğrileri [73]

Ayrıca proses esnasında ürünlerin yüzey nemini yüksek sıcaklıklara kadar açığa çıkarmamakta, Firebrake® 500 en yüksek ısıl kararlılığa, Firebrake® 415 ise kristal suyunu açığa çıkardığı 415°C sıcaklığa kadar en düşük nem salınımı özelliğine sahiptir.

4.4.8.1 Firebrake® ZB

Molekül formülü $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$ olan Firebrake® ZB formundaki çinko borat toz ürünü borik asit ve çinko oksitin ya da boraks pentahidrat ile çinko sülfatın reaksiyonuyla elde edilmektedir. Firebrake® ZB alev geciktirici, duman bastırıcı ve anti-ark/anti-tracking

olarak polimer sistemlerde örnegin; PVC, naylon, epoksi, polietilen, polipropilen, polyester, termoplastik elastomerlerde ve kauçukta kullanılmaktadır. Firebrake® ZB'nin moleküler yapısı Şekil 4. 5'teki gibidir.



Şekil 4. 5 Firebrake® ZB'nin molekül formülü [105]

Firebrake® ZB'nin fiziksel özellikleri ve teorik yapısı Çizelge 4. 7' de verilmektedir.

Çizelge 4. 7 Firebrake® ZB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [101]

Kimyasal Formülü	$2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	434,66
Görünüş	Beyaz, kokusuz, toz
Bor Oksit Bileşimi (%)	48,05
Çinko Oksit Bileşimi (%)	37,45
Kristal Su Bileşimi (%)	14,50
Ortalama Tane Boyutu (µm)	3- 7
Çözünürlüğü (ağırlıkça yüzde)	<0,28
Yoğunluğu (g/cm^3)	2,77
Kırılma İndisi	1,58

Firebrake® ZB, 290 °C 'ye kadar stabil olup, kuvvetli asit ve bazlarla hidroliz edilebilmektedir [101].

Firebrake® ZB ticari adıyla bilinen çinko boratın Firebrake® ZB, Firebrake® ZB -Fine ve Firebrake® ZB -XF olmak üzere üç tipi bulunmaktadır. Firebrake® ZB -Fine ve Firebrake® ZB -XF maksimum yanma testi performansının gerekli olduğu uygulamalarda ve/veya film ya da yapıştırıcılar gibi kritik fiziksel özellikleri olan uygulamalarda tercih edilmektedir [73], [106], [107]. Firebrake® ZB -XF, Firebrake® ZB ile aynı kimyasal formüle sahip olup daha küçük tane boyutlarında üretilmektedir. Firebrake® ZB -XF, maksimum alev testi sonuçlarının arzu edildiği ve film yapımı gibi kritik fiziksel özelliklerin arandığı yerlerde kullanılmaktadır. Firebrake® ZB 'nin aksine ZB-XF, 12 µm'den büyük tanelere sahip değildir. Ortalama tanecik boyutu 2 µm'dir [103].

4.4.8.2 Firebrake® 500

Molekül formülü $2ZnO{\cdot}3B_2O_3$ olan Firebrake® 500, alev geciktirici çinko boratın dehidrasyonu ile elde edilmektedir ve değişik polimerlerde çok fonksiyonlu olarak uygulanmaktadır. Hidrat suyu içermediğinden 600 °C 'ye kadar stabil haldedir bu sayede yüksek proses sıcaklığına ihtiyaç duyulan polimer sistemlerinde kullanılabilmektedir. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (ekstrüder), veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilmektedir. Firebrake® 500 alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak polieterketon, polisülfon, fluropolimer, polyester ve naylon gibi değişik polimerlerde kullanılmaktadır [103]. Firebrake® 500'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4. 8 'de verilmektedir.

Çizelge 4. 8 Firebrake 500'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri [73], [107]

Kimyasal Formülü	$2ZnO{\cdot}3B_2O_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	371,6
ZnO Bileşimi (%)	56,20
B_2O_3 Bileşimi (%)	43,80
H_2O Bileşimi	-
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz
Ortalama Parçacık Boyutu (µm)	10
Çözünürlük	<0,28 (suda % ağırlık)
Yoğunluk (g/cm^3)	2,6
Kararlılık	>415 °C'ye kadar ısıl kararlılık
Ağırlık kaybı (TGA)	400 °C'ye kadar maksimum %1,5
Kırılma İndisi	1,58

4.4.8.3 Firebrake® 415

Firebrake® 415 $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ molekül formülüne sahip olup bir mol hidrat suyu içermektedir. Yeni geliştirilen bazı plastikler için 290 °C 'den daha yüksek sıcaklıklara (300 -400 °C) gereksinim duyulduğundan Firebrake® 415 geliştirilmiştir. Beyaz toz seklinde olup, diger katı polimer katkı maddeleri ile aynı yöntemle yani, sıkma (ekstrüder) veya püskürtmeli kalıplama yoluyla beslemesi yapılabilmektedir. Firebrake® 415 alev geciktirici olarak değişik polimerlerde kullanılmaktadır. Özellikle naylon gibi yüksek sıcaklık gerektiren proseslerde ve bazı kaplamalar içinde termal stabiliteyi arttırmak için oldukça yararlıdır. Firebrake® 415, esnek PVC gibi sistemler için de mükemmel bir duman bastırıcı olarak kullanılmaktadır [103]. Firebrake® 415'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4. 9'da verilmektedir.

Çizelge 4. 9 Firebrake® 415'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri [104], [107]

Kimyasal Formülü	$4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	413,15
ZnO Bileşimi (%)	78,79
B_2O_3 Bileşimi (%)	16,85
H_2O Bileşimi (%)	4,36
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz
Ortalama Parçacık Boyutu (µm)	5
Çözünürlük	7,1 mg/L (suda % ağırlık)
Yoğunluk (g/cm^3)	3,7
Kararlılık	600 °C e kadar stabil, yüzey nem çekebilir
Ağırlık kaybı (TGA)	400 °C'ye kadar maksimum %1,5
Kırılma İndisi	1,65
Erime Noktası (°C)	1150- 1200

4.4.8.4 Borogard® ZB

Firebrake® ZB gibi $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3,5H_2O$ kimyasal yapısına sahip ticari adı Borogard® ZB olan çinko borat, ahşap malzemeleri mantar, böcek ve çeşitli haşeratlardan koruma amaçlı kullanılmaktadır. Ahşabın korunması ahşabın türüne, reçine ve balmumu içeriğine, reçinenin tipine ve koruma yöntemine bağlıdır.

Ahşap kompozitler, çürümeye dayanıklı çatı gibi dış yapılar, termitlere dayanıklı sıvı geçirmeyen yer döşemeleri gibi çeşitli kullanım alanlarına sahip olan Borogard® ZB ile muamele edilen malzemelerin dış görünüşünde ve mekanik mukavemetinde herhangi bir değişim görülmemektedir. Ancak bu kompozitler toprakla temasa karşı dayanıklı değildir ve dış mekanlarda kullanımında su geçirmez kaplamalar eşliğinde uygulanmalıdır. Bu ürün organik bileşen içermemektedir ve kuru toz olarak uygulanıp iyi bir dağılım sağladığından organik çözücü kullanımı da gerektirmemektedir.

Borogard® ZB 290°C sıcaklığa kadar kimyasal dayanım sağlamakta ve oda sıcaklığında suda yalnızca ağırlıkça < 0.28 (suda, % ağ.) oranında çözünerek yıkanmaya dayanım sağlamaktadır. Yoğunluğu 3,58 g/cm^3'tür yani Firebrake ® ZB'den daha fazla yoğundur. [108].

4.4.9 Türkiye ve Dünya'da Çinko Borat Pazarı

Dünyada üretilen alev geciktiricilerin % 85'i plastik ürünler için tüketilmekte olup bunların en önemlisi $Al(OH)_3$'tür. $Al(OH)_3$'ün bu alandaki pazar payı %50 civarındadır. Mevcut durumda bor bileşikleri dünya alev geciktirici pazarında düşük bir pay (yaklaşık % 1) ile yer almaktadır. Bununla birlikte ABD'de bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımı 1990'lı yıllarda artışa geçmiştir ve dünya çinko borat pazarının yıllık % 12-15'lik bir büyümeye sahip olacağı tahmin edilmektedir [55]. Dünya ve Türkiye'de Rafine-Özel Bor Kimyasalları Üretimi ve Pazarında Eti Maden İş Gen Komisyon Raporu'nda (2005), çinko boratın dünya çapındaki yıllık üretim kapasitesi 15.600 ton, toplam tüketimi 14.643 ton, ortalama fiyatı 2.500 $/ton, pazar hacmi ise 37 milyon $ olarak verilmektedir. Çizelge 4.10 'da dünyadaki bazı çinko borat üreticileri verilmektedir.

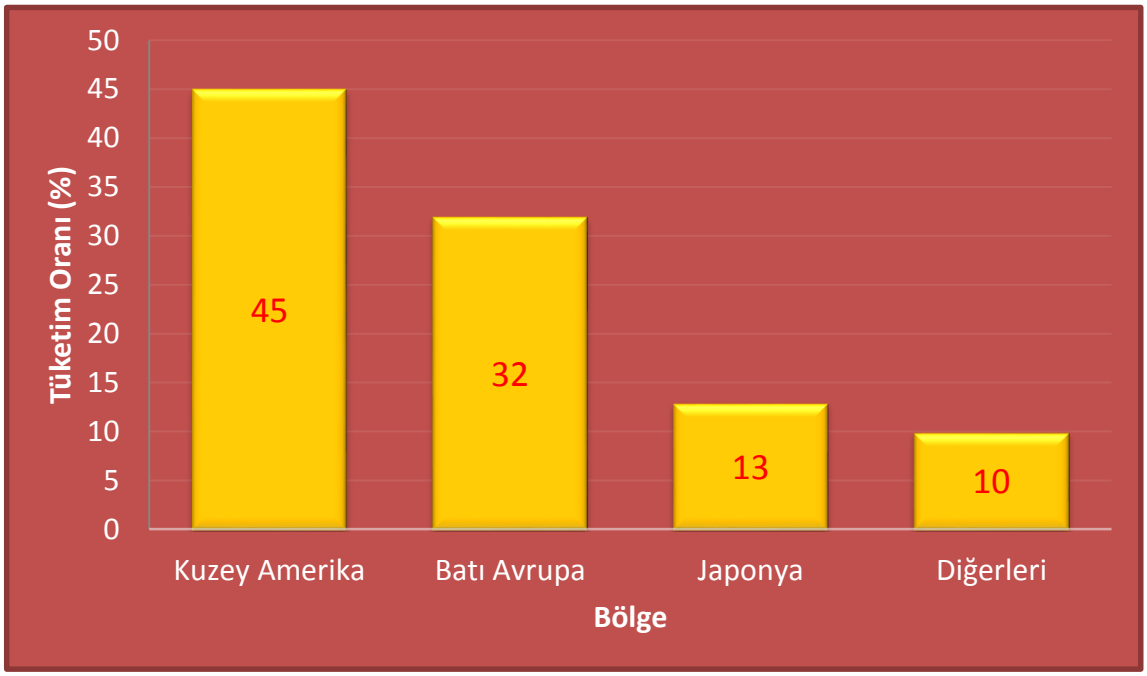
Çizelge 4. 10 Dünya'daki bazı çinko borat üreticileri [72]

Ülke	Firma	Tesis Yeri
Çin	Hainan Zhongxin Chemical Shanghai Jinghua Chemical Wuxi Daxhong Chemical Zhenjiang Sulphuric Acid Plant	Haiko Wujing Jiangsu Zhenjiang City
Hindistan	C-Tech	Mumbai
Norveç	Waardels	Skalevik
A.B.D	US Borax Allchem Endustries William Young And Co.	Wilmington Florida Minesota

Yüksek kaliteli bor rezervlerine sahip olan ülkemizde ise uzun yıllardır ithal olarak sağlanan çinko boratın üretimi, laboratuvar çapında deneme aşamasında olup, ticari alanda üretimi ancak özel sektör tarafından sınırlı kapasitede yapılmaktadır. BOREN tarafından

geliştirilen tarımbor- ahşapbor ve çinko borat üretimi ise özel sektör tarafından yapılmaktadır [109].

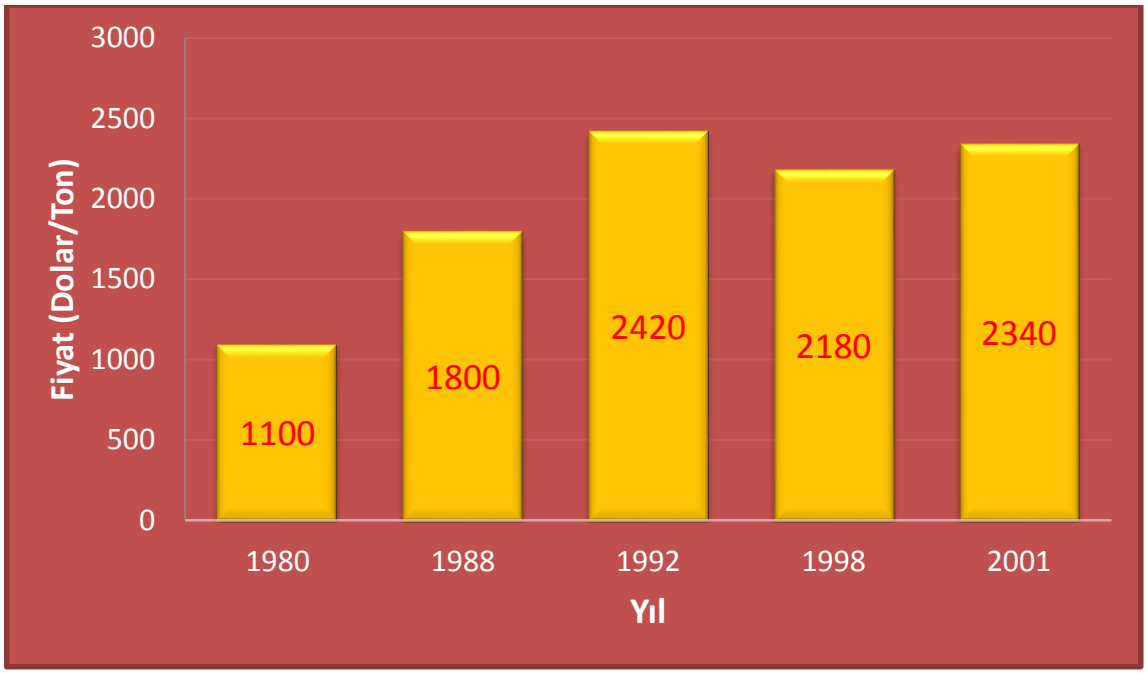
United States & Chemical Corp. tarafından Firebrake® ZB, Borogard® ZB ve ZB-467 ticari isminde pazarlanmaktadır. Alev geciktiricilerin tüketildiği en büyük pazarlar ABD ve Batı Avrupa'dır [110]. ABD ve Batı Avrupa'da kullanılan farklı alev geciktiricilerin % dağılımları Şekil 4.6'daki gibidir.



Şekil 4. 6 Alev geciktiricilerin pazar bölgeleri [110]

Alev geciktirici malzemelerin dünya pazarı 2 milyar dolar civarındadır. Bu pazarda ABD'nin payı 758 milyon dolar, Avrupa'nın payı ise 800 milyon dolardır. US Borax'ın 10.000 ton/yıl çinko borat üretip sattığı kabul edilirse, US Borax'ın pazar payı 24 milyon dolar olarak hesaplanabilir (2.4 $/kg baz alınmıştır) [55].

Dünya çinko borat pazarının yıllık % 12-15'lik bir büyümeye sahip olacağı tahmin edilmektedir. ABD'de çinko borat fiyatları 2001 yılında 2300 dolar/ton civarında olmasına rağmen, dünya pazarında 1250 dolar/ton ve 1470 dolar/ton gibi düşük fiyatlara da rastlanmaktadır [55]. ABD'deki çinko borat fiyatlarının yıllara göre değişimi Şekil 4. 7'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 7 Yıllara göre ABD'deki çinko borat fiyatları [76]

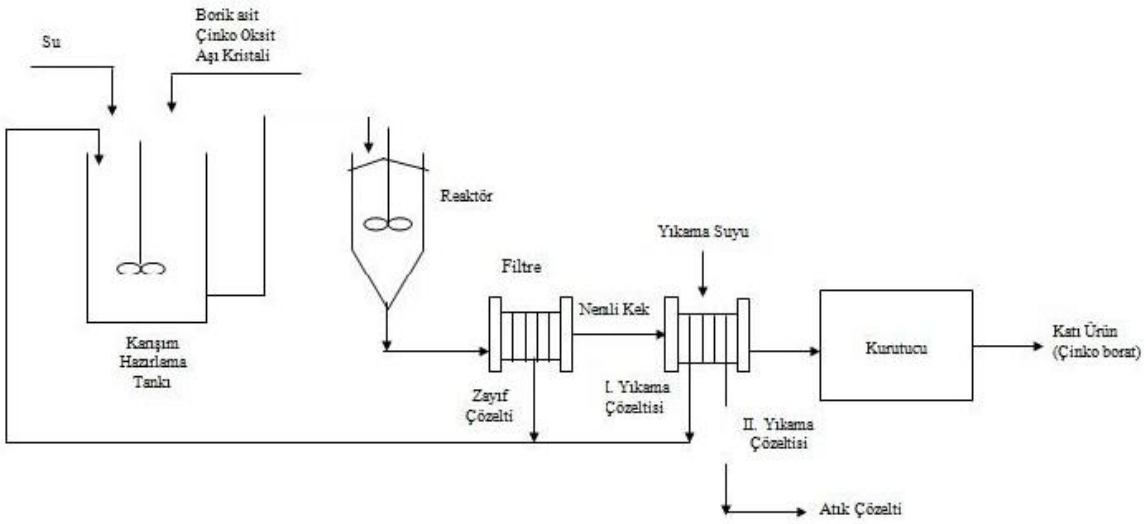
Albemarle ile Borax Polymer Additive Group (US Borax) çinko borat alev geciktirici ürünlerinin Asya'da pazarlanması hususunda ticari bir anlaşma imzalamışlardır. Yeni çinko borat ürünler Albemarle şirketinin halojen olmayan alev geciktirici sistemleri ürün yelpazesini genişletecektir. Albemarle ve Borax Flame Retardant Group (US Borax) aralarında imzaladığı anlaşma ile US Borax'ın üretmiş olduğu çinko boratın Albemarle firmasının ürettiği alev geciktiricilerle birlikte kombine kullanımı sağlanacaktır. Bu anlaşmanın amacı halojen ve halojen olmayan alev geciktiricilerin polimerlerde kullanımının artırılmasına yöneliktir. Bu gelişmeler çinko boratın alev geciktirici pazarındaki payının artabileceğini göstermektedir [101].

4.4.10 Çinko Borat Üretim Yöntemleri

Çinko borat ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3,5H_2O$) genel olarak borik asit ve çinko içeren çinko sülfat, çinko oksit, çinko karbonat gibi hammaddeler kullanılarak üretilmektedir. Borik asit 90-

95°C sıcaklıkta su içerisinde çözülmekte ve katı toz halindeki çinko oksit ile aşı kristali olarak kullanılan çinko borat belli bir oranda çözeltiye ilave edilmektedir. Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırma aparatıyla ayrılmaktadır [92], [97]. Katı çinko borat oluşumunun tuttuğu çözeltideki borik asit, oluşumun kademeli olarak

sıcak ve soğuk yıkanması işlemi ile kazanılmakta ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir. Yıkanmış nemli çinko borat ise bir kurutucuda kurutulduktan sonra paketleme ünitesine gönderilmektedir [72], [92]. Çinko borat üretim şeması Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Çinko borat üretim prosesi [55]

Çinko boratların üretim yöntemleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu konuda çoğunluğu patent olmak üzere birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazılarına aşağıda kısaca değinilmiştir.

İlk olarak çinko boratın sentezi ve kullanım alanları hakkında Myhren ve Nelson tarafından yapılan patent çalışmasında, boraks ve çinko sülfat çözeltileri ile çinko sülfat fazlasını almak için NaOH kullanılarak $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$ yapısında çinko borat elde edilmiştir. Bu sentez oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve yüksek sıcaklıklarda çinko boratın hidroliz yoluyla bozunma eğiliminde olduğu belirtilmiştir [111].

Humphrey tarafından yapılan ve yine patent konusu olan bir başka çalışmada ise $Zn(NH_3)_4{\cdot}B_2O_4{\cdot}xH_2O$, $2Zn(NH_3)_4{\cdot}3B_2O_4{\cdot}xH_2O$ ve $3Zn(NH_3)_4{\cdot}2B_2O_4{\cdot}xH_2O$ bileşimlerinde sentezlenen çinko amonyum borat kompleksleri ısıl işlemle parçalanarak sırasıyla $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$ ve $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}5H_2O$ formüllerindeki çinko boratlara dönüştürülmüştür [112].

Nies vd. sodyum potasyum tetraborat ve çinko tuzlarını (çinko klorür, çinko bromür, çinko sülfat, çinko nitrat) kullanarak $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$ formülünde çinko borat ile aşılama da yaparak, 95°C reaksiyon sıcaklığı ve 5,5, 6 ve 24 saat süren farklı reaksiyon sürelerinde düşük hidrasyon değerine sahip çinko borat üretim yöntemini geliştirmiştir ve bu çalışmayla patent almıştır [113].

Bourbigot vd., EVA alev geciktiricilerinde çinko boratların kullanımının avantajlarını incelemişlerdir. Çalışmada çinko boratlar, etilen vinil asetat (EVA)-alüminyum trihidroksit (ATH) ve etilen vinil asetat (EVA)-magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) alev geciktirici bileşiklerinde sinerjik ajanlar ve duman bastırıcı olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, çinko boratların (FB-ZB ve FB-415), EVA24-ATH ve EVA24-$Mg(OH)_2$ bileşiklerinde yararlı sinerjik ajanlar oldukları ve duman bastırıcı gibi davrandıkları ispatlanmıştır. Ayrıca, koni kalorimetri deneylerinden alınan tortuların katı hal NMR spektrası, bu alev geciktirici sistemler için bir hareket mekanizması önerilmesine izin vermektedir. Polimerin ısıtılması esnasında, ATH'nin alüminyum oksite (Al_2O_3) bozunmasının tutuşma zamanında bir yükselmeye neden olduğu ispatlanmıştır. Polimerin yanması sırasında, ATH'den Al_2O_3 oluşumu, tutuşmayı azaltır. Aynı zamanda, çinko boratın yapısı değişir ve çinko boratın, yanma hızını azaltan, camdan yapılmış bir koruyucu tabakanın geliştirilmesinde yardımcı olarak kullanılması önerilmektedir [127].

Schubert tarafından yapılan patent konusu olmuş başka bir çalışmada, ZnO ve $B(OH)_3$ kullanılarak kaynama sıcaklığında 4ZnO·B2O3·H2O bileşiği çöktürme yoluyla sentezlenmiş aldığı Amerikan patentinde $ZnO:B_2O_3$ oranı 4:1 olan çinko borat bileşiklerini ve susuz çinko boratı, çinko oksit ve çinko sülfat ile borik asit ya da sodyum tetraborat pentahidrat kullanarak, karışımın kaynama sıcaklığının üstünde 500-700°C sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde etmiştir. Bu patentte ayrıca $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$'nun geri soğutucu altında ısıtılması ile en azından beş günlük bir işlem sonucunda $6ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}3H_2O$'ya ve yine geri soğutucu altında ZnO ilavesi ile aşılama yoluyla $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$'ya dönüştürülebileceğini belirtmiştir. Alınan bu patent çinko borat bileşiklerinin ve özellikle yüksek sıcaklıklarda plastik ve lastik bileşiklerinde kullanılmasında özgün avantajlar sağlayan yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip sulu çinko boratların geliştirilmesi hakkındadır. Sonuç olarak, çok yüksek proses sıcaklıklarına uyum sağlayan susuz çinko borat bu çalışmada elde edilmiştir [87].

Schubert vd., ilk olarak çinko oksit ve borik asitten oluşan $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$ yapısının katı halde borat iyonlarının yavaş polimerizasyonu ile $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ yapısına dönüştüğünü saptamıştır. Schubert vd., çinko klorür çözeltisine borik asit çözeltisi ekleyerek, aynı ortamda bir gün süreyle kalan yığından çinko borat $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$, tekli kristalleri elde etmiştir. Hidroklorik asit kullanılan bu yöntemde, sulu bir çinko klorür çözeltisi, bir miktar hidroklorik asit içinde çinko oksitin pH'ı 4 olana kadar çözülmesiyle oluşur ve bu çözelti 95°C'deki borik asit çözeltisine azar azar eklenmiştir. Aşırı pH düşüşü damla damla çinko oksit çözeltisi eklenmesiyle giderilmiştir. Aynı ortamda bir gün süreyle kalan karışım yığınından çinko borat tekli kristalleri elde edilmektedir. Sonuç olarak Schubert vd. çinko boratın kimyasal yapısını incelemiş ve boratın alüminat, silikat gibi temelinde oksitin başrol oynadığı diğer oksit malzemelerden daha farklı olduğunu ve son zamanlarda borat minerallerine ilişkin öne sürülen teoriler borat yapılarının anlaşılmasına yardımcı olsa da sentetik boratların yapısını tam olarak ifade edemediğini belirtmiştir [28].

Sawada vd., çalışmalarında çinko boratın üretimi ve uygulama alanlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ yapılı çinko borat, borik asit ve çinko oksitin iki kademeli reaksiyonuyla üretilmiştir. İlk basamakta çinko oksit ile borik asitin 45- 65°C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyonu ince çinko borat kristalleri elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiş ve reaksiyon hızını arttırmak amacıyla aşı olarak çinko borat kristalleri kullanılmıştır. Reaksiyon ilerledikçe ince çinko borat kristallerinin oluşumuna bağlı olarak reaksiyon karışımının viskozitesi artan katı-sıvı oranıyla artmış ve bir miktar su çinko borat yapısına hem hidroksil grupları hem de kristal suyu olarak katılmıştır. İkinci basamakta ise, oluşan çinko borat kristallerinin 70-110°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda gelişimi gözlenmektedir. Reaksiyonun bu aşamasında $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$ yapısındaki çinko borat $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ yapısına dönüşmektedir. Bu aşamada düşen viskozite değerleri de $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ oluşumu dolayısıyla reaksiyon karışımındaki suyun arttığını göstermektedir. Sonuç olarak Sawada vd. aldıkları Amerikan patentinde, çok az sodyum bileşeni içeren kristal yapılı çinko boratı incelemiştir. İlk kademede yaklaşık 60°C sıcaklıkta 1,5 saat çinko borat kristallerinin oluşumu, ikinci kademede ise sıcaklıkta 4 saat boyunca çinko borat kristallerinin gelişimi gözlenmiştir [114].

Shete vd., çinko oksit ve borik asit kullanılarak katı-sıvı reaksiyonundan çinko boratın oluşum kinetiğini incelemiştir. Bu çalışmada, çinko borat üretimini etkileyen reaksiyon

parametreleri ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon parametrelerinin etkilerini belirlemek için karıştırma hızı, karıştırıcı tipi, çinko oksitin ortalama parçacık boyutu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, borik asitin başlangıç kosantrasyonu, reaktan oranı gibi parametreler incelenmiştir. Ayrıca çinko oksit dönüşümü incelenmiş, katı-sıvı reaksiyonuyla çinko borat eldesinde, parçacık süspansiyonu için minimum hızda prosesin kinetik kontrolü sağlanarak, reaksiyon kinetikleri geliştirilmiş ve hız sabiti deneysel dönüşüm süresi verilerine göre hesaplanmıştır. Shete vd., çinko oksit ve çinko borat parçacıkları küresel olup, çinko oksit parçacıklarının suda çözünmediği, borik asit çözeltisindeki borik asit iyonlarının çinko oksit parçacıklarıyla tabakanın yüzeyinde reaksiyona girdiği varsayımlarını kabul ederek; kinetik model olarak, çinko oksit parçacıklarına borik asitin difüze olduğunu, borat halkalarının zamanla yeniden düzenlenerek borat iyonlarına dönüşümünün gerçekleşmediğini belirtmiştir. Hidrodinamik ve reaksiyon koşullarının kesikli sistemde çinko borat üretimine etkileri incelenmiştir. Sonuçta, karıştırma parametrelerinin (karıştırıcı tipi, karıştırma hızı) ve çinko oksit parçacık boyutunun çinko borat parçacık boyutunu etkilediği saptanmıştır. Çözünmüş borik asit ile çinko oksit yüzey reaksiyonunun kinetik açıdan kontrol basamağı olduğu, hızlı dönüşüm ve küçük boyutta çinko borat kristalleri elde etmek için karıştırıcı hızının ve reaksiyon süresinin artması, çinko oksit parçacık boyutunun ise azalması gerektiği belirtilmiştir [102].

Eltepe vd., sulu ortamda çinko oksit ve borik asitten çinko borat türlerinin oluşumuna sıcaklık ve zamanın etkisini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda; güçlü karıştırıcı kullanımı, iyi bir sıcaklık kontrolü ve su buharlaşmasını engellemek için geri akım kullanarak hacmi sabit tutmanın, istenilen çinko borat türlerinin elde edilmesinde önemli oldukları görülmüştür [65].

Chang vd., çinko borat, ZnB_4O_7, nano tüpleri ilk olarak, argon gazında gümüş katalizörlüğünde çinko nano parçacıkları ve borat içeren içeren tozun karıştırılıp basitçe sinterlenmesiyle sentezlemiştir. Bu çalışmada ZnB_4O_7 nano tüpleri, kavisli tabaka benzeri yapılardan katı faz reaksiyon mekanizması temelinde elde edilmiştir. Sentezlenen polikristal yapılı ZnB_4O_7 nano tüpleri birkaç on nanometre çapında ve birkaç mikrometre uzunluğundadır [115].

Yumei Tian vd., kristal ve hidrofobik çinko borat nano diski ($Zn_2B_6O_{11}\cdot 3H_2O$) hammadde olarak $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ ve $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ kullanarak ıslak bir method ile sulu ortamda başarıyla elde etmişlerdir. Modifiye ajanı olarak oleik asid kullanmışlardır. Reaksiyon 70°C' de 6,5 saatte gerçekleşmiştir [119].

Yi-Hong Gao vd. hidrotermal yöntemle $Zn_2B_6O_{11}\cdot 7H_2O$ ile $Zn_3B_{10}O_{18}\cdot 14H_2O$ sentezleyip termokimyalarını incelemişlerdir. $Zn_2B_6O_{11}\cdot 7H_2O$ için 6,671 g boraks ile 0,203 g ZnO içeren karışım, 77,5 ml distile su içindeki 5,032 g'lık $ZnSO_4\cdot 7H_20$ karışımına ilave edilmiştir. 11 saat sonra yıkama ve ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. $Zn_3B_{10}O_{18}\cdot 14H_2O$ için 3,048 g boraks 50 ml distile su içindeki 4,945 borik asit çözeltisine ilave edilmiştir. Bu karışım da 10 ml su içindeki 2.304 g $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ 'ya ilave edilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat gerçekleşmiştir [122].

Shi vd., yaptıkları çalışmalarda reolojik faz reaksiyon metodu uygulamışlardır. Geleneksel sıvı çözelti reaksiyonunda hammaddelerin suda reaksiyonu gerçekleştirmek için çözülmesi veya ısıtma ve diğer katı-hal başlangıç malzemeleri ile oluşturulmuş sulu bulamaç içinde reaksiyona girmesi gerektiğinden, bu yöntemlerle, reaksiyon sürecinin ve hammadde oranının ciddi bir kontrol gerektirdiğini ve hammaddelerin dönüşümlerinin tamamlanmasının garanti edilemeyeceğini, sıvı çözelti reaksiyonu yöntemlerinde ana çözeltinin yeniden kullanılabilmesi mümkün olsa da hammaddelerin dönüşümleri tamamlanıncaya kadar bir geri döngüsünün söz konusu olmadığının ve bu nedenle bu yöntemlerin az ya da çok çevre kirliliğine yol açtığını, dahası bu yöntemlerin son ürün elde etmede çözme, çalkalama, filtreleme, yıkama ve kurutma gibi çok adımlı prosesleri gerektirdiğini öne sürmüşlerdir [92].

Shi vd., bir başka çalışmada $2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 3H_2O$ çinko boratı sentezlemek için reolojik faz reaksiyon yöntemini uygulamıştır. Hammaddeleri tamamen kullanabilmek ve çevre kirliliğini önlemek amacıyla, stokiyometrik oranda çinko oksit ve borik asitin çok az (bir-iki damla) su varlığında manuel olarak karıştırılmasıyla eş dağılımlı reolojik faz reaksiyonunu kapalı bir kapta 95°C'de 8 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, daha az proses aşamasıyla çevre kirliliğine sebep olmadan gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun meydana geldiği proseste artan hammadde olmadığından teorik değerin % 100'üne yakın verim elde edilmiştir [116].

Shi vd. nano ve mikro düzeyde çubuk, çizgi, tabaka, küre gibi farklı şekillerde ($4ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot H_2O$) çinko borat yapısını yüzey aktif madde destekli kolay bir hidrotermal

yöntemle üretmişlerdir. Başlangıç pH değerini, hidrotermal sıcaklık, zaman ve hammaddelerin konsantrasyonunu içeren hidrotermal reaksiyon parametrelerinin $4ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}H_2O$ nano/mikro yapıları oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı nano/mikro $4ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}H_2O$ kristal yapıları üzerinde polietilen glikolün (PEG 300) yüzey aktif madde olarak önemli bir etkisi vardır. Bu çalışmada yapının oluşum mekanizması da kısaca ele alınmıştır. Ayrıca bu çalışmada $4ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}H_2O$ nano kristallerinin mantar ve bakteri önleyici özellikleri üzerinde de durulmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada $4ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}H_2O$ nano kristallerinin F. oxysporium, R. solani, G. zeae, D. gregaria ve C.gossypii mantarlarına karşı etkin, B. cinereapers mantar türüne karşı ise etkisiz olduğu, bu etkinliğin yapı şekillerine de bağlı olduğu belirtilmiştir. Tabaka halindeki nano kristaller çizgi ve çubuk haline göre mantar aktivitelerine karşı daha etkindir. Elde edilen ürünler E. coli bakterilerinin gelişimine karşı etki gösterememiştir [117].

Gürhan D. vd. çekirdek kristalleri kullanarak ince çinko borat kristallerinin sentezini geliştirmişlerdir. Hidrotermal yöntemle 75 ile 90 °C arasında 275, 400, 800 ve 1600 dönme hızında, 10 ve 2 µm çekirdek kristal çapında gerçekleşmiştir. En uygun çinko borat ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) üretimi 5/1 borik asit çinko oksit oranında, 800-1600 dönme hızında 85-95 ^{O}C aralığında gerçekleşmiştir [123].

Ting vd. yeni ağ benzeri $ZnO{\cdot}yB_2O_3{\cdot}zH_2O$ (y=0,3–0,4, z=1,0–1,4) yapısındaki çinko boratı amorf faz halde düzenli homojen çökelme yöntemi ile sentezlemiştir. Çinko oksitin amonyakla çinko nitrat olarak çöktürülerek borik asit çözeltisine ilave edilmesiyle sentezlemiştir. 45 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (2, 3, 4 saat), sürekli karıştırma ile gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edilen beyaz çökelti, santrifüj ile ayrılıp distile su ile yıkanarak vakum fırınında kurutulmuştur. Elde edilen çinko boratın, PP (polipropilen) ve HDPE (yüsek yoğunluklu polietilen) içinde alev geciktirici performansı ticari çinko borat ZB-2335 ile karşılaştırılmış ve daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir [97].

Ting vd., ince nano tabaka benzeri $2ZnO{\cdot}2{,}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$ çinko borat yapısını; düşük sıcaklıkta, amonyak, çinko nitrat ve boraks hammaddeleri kullanarak düzenli homojen çökelme yöntemiyle üretmiştir. Bu çalışmada elde edilen çinko boratın, PP için etkin bir alev geciktirici olduğu, malzemede çinko borat içeriği ağırlıkça yaklaşık % 12 olduğu ve PP'nin küllenme (karbon atık) oranının % 75'e yükseldiği gözlenmiştir [118].

Gürhan D. vd. çekirdek kristalleri kullanarak ince çinko borat kristallerinin sentezini geliştirmişlerdir. Hidrotermal yöntemle 75 ile 90 °C arasında 275, 400, 800 ve 1600 dönme hızında, 10 ve 2 µm çekirdek kristal çapında gerçekleşmiştir. En uygun çinko borat ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) üretimi 5/1 borik asit çinko oksit oranında, 800-1600 dönme hızında 85-95 °C aralığında gerçekleşmiştir [123].

Ata O. N. vd., çinko oksit ve borik asitin sulu ortamda reaksiyonu sonucu ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) çinko borat elde etmişlerdir. Reaksiyonlar, 68 ve 120 °C aralığında, 333-767 rpm dönme hızında, borik asit çinko oksit oranı 3-10, reaksiyon süresi ise 60-200 dk koşullarında gerçekleşmiştir. Çalışma sonucunda en verimli üretim 85 °C de 766 rpmde, borik asit çinko oksit oranı 10 alınarak ve 183 dk sürede yapılmıştır. Çinko oksitin dönüşüm % 99 olarak bulunmuştur [120].

Mergen A. vd. nano yapılı çinko borat olan $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$'ı hidrotermal yöntemle $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$'ü kullanılarak üreterek PVC üzerindeki etkisini incelemişlerdir. $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$'ün amonyak çözeltisinde 45 ^{O}C 'de eritilmesinden sonra beyaz toz halini alana kadar kaynatılmıştır. Elde edilen malzemenin karakterizasyonu XRD, FTIR, DTA ve TEM ile gerçekleştirilmiştir [125].

Pei Zao vd (2012) yeni bir organik-inorganik hibrid karışımlı çinko boratı $[Zn(dab)_{0.5}(dab')_{0.5}(B_4O_6(OH)_6)]{\cdot}H_2O$ hidrotermal yöntemle 1,4 diaminobütan kullanılarak sentezlemişlerdir. Karakterizasyon işlemleri XRD, TG ve IR ile gerçekleştirilmiştir [126].

Jun Gao vd., farklı yapılarda ve morfolojilerde çinko borat sentezlenmesi ve polivinil alkolün bu çinko boratlardaki termal ve oksidasyon kararlığını incelenmesi üzerinde bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çinko borat sentezi sulu ortamda çinko sülfat $Zn_4SO_4(OH)_6$ ve borik asit reaktifleriyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 80 ve 90 °C olduğunda çinko boratın formülü $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ olarak elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 80 °C'den az olduğunda çinko boratın formülü $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$ 'dur. Ortamda polivinil alkol ve sodyum dodezil benzen sülfat varlığı $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$'in küçük yapılı çok yüzlü olmasına neden olmaktadır. Reaksiyon 6 saatte gerçekleştirilmiş, kurutma işlemi de 120 ^{O}C' de 24 saatte gerçekleştirilmiştir [124].

S. Gostu vd., çinko külünün hidrometalurjik olarak işlenmesinden çöktürme, süzme ve arıtma yoluyla çinko borat elde etmişlerdir. %71 oranında çinko içeren çinko külü, sülfürik

asitle önce süzülmüş daha sonra süzülen çözelti ph ayarlamasıyla arıtılmış, son olarakta boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen çinko borat fazının ($3ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$) çöktürme sıcaklığı 95 °C'nin üzerinde, pH aralığı 5,5-6 arasında B/Zn oranı ise 4'ün üzerinde ve yaşlandırma süresi ise 3,5- 7 saat arasında bulunmuştur [121].

Garba [88], çinko boratların bazı tropikal odunlar üzerindeki alev geciktirici etkisini araştırmıştır. Çalışmada, bazı tropikal odunlara termal karakterlerine göre çinko borat aşılamıştır. Sonuç olarak, çinko borat, hidrojen klorat varlığında, özellikle buhar fazında ve yoğunlaştırılmış fazda ve/veya dehidrasyon prosesinde kullanıldığında, göz önüne alınan bütün odunlar için etkili bir alev geciktirici gibi çalışmaktadır. HCl ile asitlendirilmiş çinko boratın malzeme ile birleştirilmesi, alev yayılma hızını, parlaklık sonrası süresini ve alev sıcaklığını azaltır. Diğer taraftan bu davranışın, Kritik Oksijen Değerini (LOI) ve kalıntı oluşumunu artırdığı tespit edilmiştir.

Ivankov vd. [128], çinko borat gözlüklerinin optik özelliklerini araştırmışlardır. Çeşitli kompozisyondaki ikili çinko borat gözlükleri, iyi optik kalitedeki numunelere eriyik su verme tekniğiyle hazırlanmışlardır. Absorpsiyon, floresans ve cam matrislerin optik eksitasyon spektrumları incelenmiştir. Sonuç olarak, ikili çinko borat gözlükleri yakın ultraviyole spektral aralığı yüksek enerjili radyasyon altında etkili floresans gösterir. Eksitasyon dalga boyu uzak ultraviyole ışınıdır. Cam matrisindeki çinko oksit konsantrasyonun artışı, en düşük optik absorpsiyon bandının kırmızı kaymasına ve emisyon Stokes kaymalarının azalmasına sebep olmaktadır.

Giúdice ve Benítez [129], klor içeren kaplamalarda çinko boratların alev geciktirici pigment olarak kullanımını araştırmışlarıdır. Bunun için, klor içeren alev geciktirici kaplamalarda antimon trioksit yerine $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ ve $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ formüllü çinko boratların kullanılmasının etkilerini incelenmiştir. Deneysel kaplamalar laboratuvar ölçekli üretilmiştir, odun paneller üzerinde fırçalanarak uygulanmıştır ve sonunda bir sınırlayıcı oksijen odası içinde, bir alev dolabında ve iki yollu alev tünelinde test edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, yanma meydana geldikten sonra, kompozisyonlarında çinko boratı alev geciktirici olarak içeren boyalar anhidrit bileşikleri üretirler, diğer taraftan antimon oksidin (buhar fazı alev geciktiricisi) yanarak kömürleşme oluşumu üzerinde küçük bir etkisi olduğu görülmüştür. Çeşitli prosedürlerle bulunan bazı deneysel

boyaların mükemmel performansını açıklayan ana tartışma konusu, antimon oksidin klor içeren reçinelerde sinerjik katkı olarak kullanılması ve çinko boratın endotermik davranışıdır. Çinko borat 2:3:7.5 bileşiği çinko borat 2:3:3.5 bileşiğinden daha iyi performans sergilediği ve bu durum yüksek sıcaklıklarda serbest kalan daha yüksek miktardaki hidrat suyu moleküllerinin daha fazla miktarda ısı absorplayabilmesiyle açıklanmıştır. Antimon oksidin yerine tamamen çinko borat kullanılması durumunda ise, daha düşük performans elde edilmesine karşın daha iyi fiyat/verim oranı sergilediğinden, alev geciktirici boyaların üretiminde çinko boratın başarılı olacağı belirtilmiştir.

Kılınç vd. [130], sulu ortamda çinko oksit ve borik asit reaksiyonundan çinko borat ölçek büyütme sentezini araştırmışlarıdır. Çinko borat sentezi, proses değişkenlerinin reaksiyon parametreleri ve son ürün ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) üzerine etkisini görmek için laboratuvarda ve kesikli reaktörde yürütülmüştür. 85°C sabit sıcaklıkta laboratuvar (4L) ve pilot ölçekli (85L) reaktörde, karıştırma hızının, perdelerin varlığının, aşı miktarının, partikül boyutunun, çinko oksit saflığının ve H_3BO_3:ZnO mol oranının çinko borat oluşum reaksiyonun üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, (4L) veya (85L) ölçekli reaktör kullanımı (1.5L) laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde alınan sonucu değiştirmediği görülmüştür. Daha önceki çalışmalardaki 3.5 mol hidrat sulu çinko borat üretimine uygun reaksiyon modeli, büyük kapasiteli reaktörlere uygulanabilir. Sonuçlar model parametresi, özgül büyüme hızı, reaktan oranlarının ve aşı miktarının değişmesinden etkilenmediğini, perdelerin varlığında ve çinko oksit partikül boyutu artarken azaldığını, ayrıca karıştırma hızı ve çinko oksit saflığı artarken arttığını göstermektedir. Daha da önemlisi reaksiyon tamamlanma süresi reaktör ölçeğinden etkilenmez.

Zheng vd. [131], çinko borat nano kristal flamanların sentezi ve performansını araştırmışlardır. Çalışmada, çinko borat ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) nano kristal flamanlar modifiye ajan olarak fosfat esterlerle sodyum borat ($Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$) ve çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) sulu çözeltilerinde tek basamak çöktürme reaksiyonuyla sentezlenmişlerdir. Sonuç olarak, XRD diyagramı ürünün yüksek saflıkta ve monoklinik olduğunu göstermektedir. SEM analizi 50-100 nm çapındaki, yaklaşık 1 µm boyundaki ve 10-20 boy oranlarındaki nano kristal flaman ürünlerin morfolojisini göstermektedir. Bu sonuçlar fosfat ester varlığının ve sıcaklık değişiminin, çinko borat nano kristal flaman hazırlamak için çok önemli olduğunu göstermektedir.

Carpentier vd. [104], alev geciktirici etilen vinil asetat kopolimerinin kömürleştirilmesini araştırmışlarıdır. Çalışmada çinko borat sinerjik ajan olarak EVA-$Mg(OH)_2$ alev geciktirici formülasyonunda kullanılmıştır. Termal işlemden sonra toplanan katı hal karbon NMR kalıntıları, alev geciktirici sistemlerin kömürleştirilmesi çalışmasına izin vermektedir. Sonuç olarak, çinko boratların yanma sırasında polimerlerin bozunmasını yavaşlattığı, polietilen zinciri için fiziksel bir bariyer gibi hareket eden camsı yapılı koruyucu bir tabaka, bir kafes, oluşturduğu belirtilmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

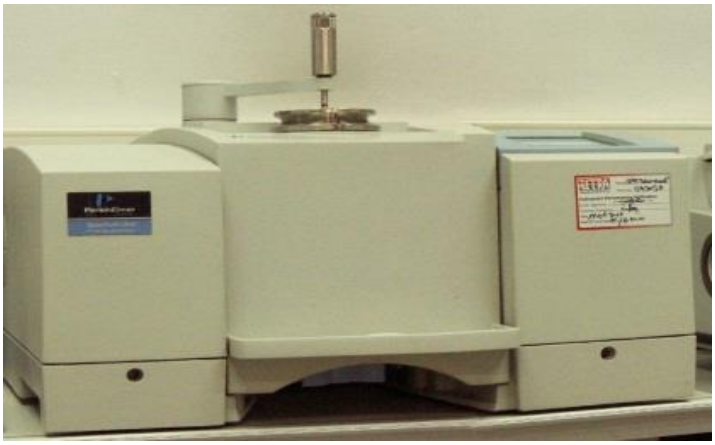
5.1 Hammaddelerin Temin Edilmesi ve Hazırlanması

Çinko borat sentezinde çinko kaynağı olarak çinko oksit ve çinko sülfat, bor kaynağı olarak ise borik asit, tinkalkonit ve boraks kullanılmıştır. Çinko sülfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) ve çinko oksit (ZnO) Sigma Aldrich Reagent Plus firmasından (≥99.0% saflıkta), set 2 için kullanılan sodyum hidroksit bileşiği (NaOH) Merck KgaA, Darmstadt, Almanya, (Ürün kodu: 1.06462.5000, ≥97.0% saflıkta) firmasından, borik asit (H_3BO_3), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) ve boraks bileşikleri ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ise Bandırma Bor İşletmeleri'nden (Eti Maden, Balıkesir, Türkiye) temin edilmiştir. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ve NaOH ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılacak olan hammaddelerin önce Philips PANalytical X-Pert Prp (PAnalytical B.V. Almelo, Hollanda) X-Işını Kırınım (XRD) cihazında (Şekil 5.1), 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-Kα tüpünde elde edilen X-ışınlarla kimlik tespitleri yapılmıştır.



Şekil 5.1 X-Işını kırınımı cihazı (XRD) [132]

PerkinElmer Spektrum one FT-IR (PerkinElmer, MA, A.B.D) marka Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi (FT-IR) cihazı ile (Şekil 5.2) tarama sayısı 4 ve çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1} ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında hammaddelerin kendilerine ait özel bandları belirlenmiştir.



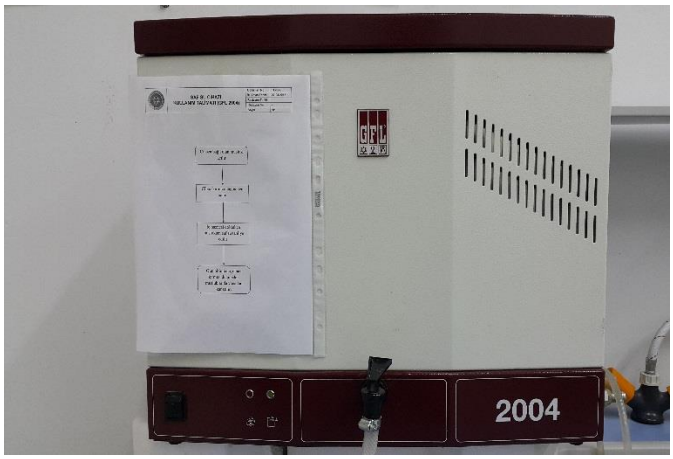
Şekil 5.2 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopi cihazı [132]

FT-IR analiz sonuçlarını kuvvetlendirmek için aynı numuneler Raman spektroskopi tekniği ile PerkinElmer Raman Station 400F, Raman spektroskopi cihazında (Şekil 5.3) 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 bantları tespit edilmiştir.



Şekil 5.3 Raman spektroskopisi cihazı [132]

Deneylerde kullanılan saf su, GFL 2004 (Gesellschaft für Labortechnik, Burgwedel, Almanya) marka cihazla üretilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Saf su cihazı

5.2 Ultrasonik Yöntem ile Çinko Borat Sentezi

Başlangıç deneyleri, farklı ham maddelerden çinko borat üretimi için farklı yollar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, çeşitli mol oranlarında $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ZnS), NaOH (Na), ZnO ve H_3BO_3 reaksiyona sokulmuştur. Deneyler dört set olarak gerçekleştirilmiştir. Her sette farklı mol oranlarında farklı hammadde kombinasyonları kullanılmıştır ve bu setlerde en uygun ve en verimli ürünün eldesi için oran taraması yapılmıştır. Her set için uygun oran seçildikten sonra farklı deney sıcaklıklarında ve sürelerinde taramalar yapılmıştır. Deney sıcaklıkları için 80 °C ile 90 °C aralığı, reaksiyon süreleri için ise 40 ile 55 dakika arası seçilmiştir. Deneylerde, Bandelin Sonoplus, HD 2070 marka ultrasonik homojenizatör (Bandelin Elektronik OmBH&Co. KG., Berlin, Almanya) %90 güç ve %80 devirde kullanılmıştır (Şekil 5.5).

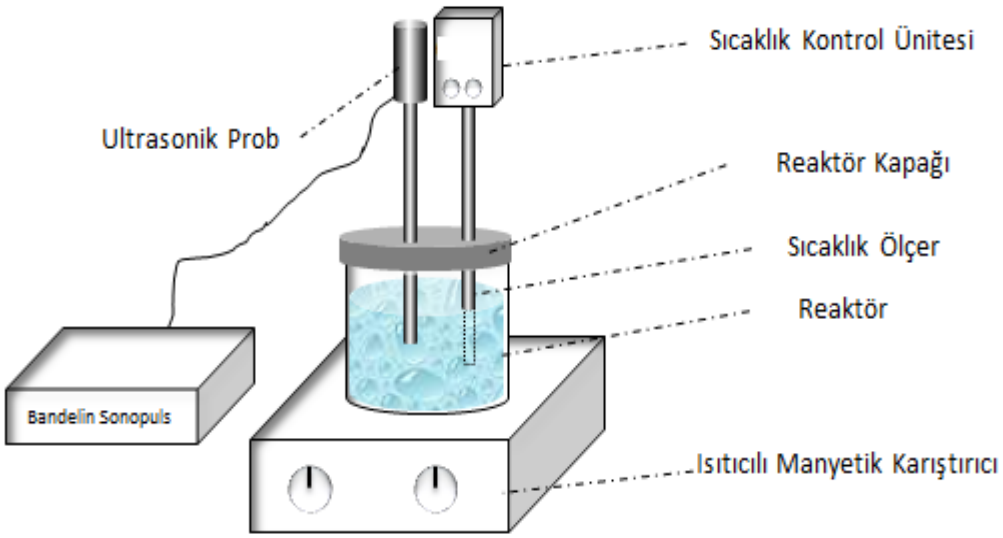


Şekil 5. 5 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob [132]

Daha önceki çalışmalarda kullanılmış hidrotermal yöntemden farklı olarak ultrasonik yöntemde, ultrasonik ses dalgaları akustik kavitasyon yaratmaktadır. Bu kavitasyon reaksiyonda yüzey alanını arttırmakta ve şok dalgaları oluşturmaktadır. Bu şok dalgaları reaktanların birbiriyle olan etkileşmi arttırmaktadır. Bu sayede reaksiyon yani ürünün sentezi daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir.

5.2.1 SET-1 Deneyleri

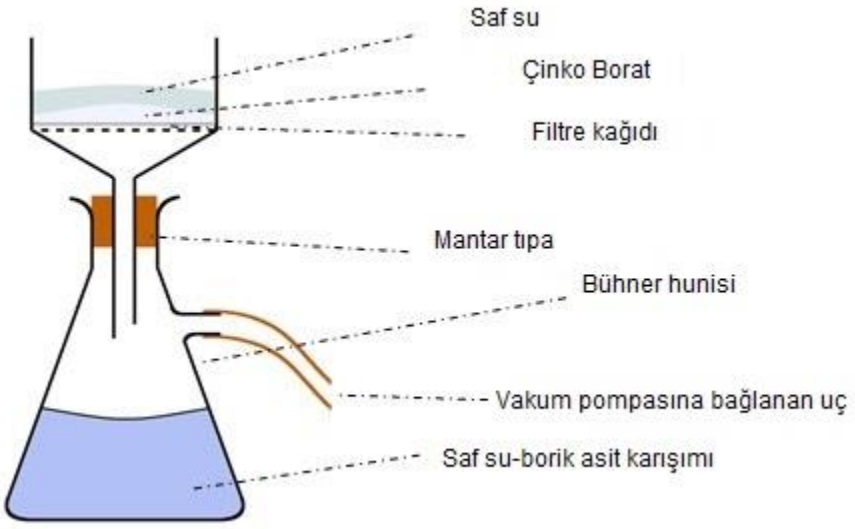
ZnO ve H_3BO_3'ün kullanıldığı SET-1 deneylerinde, 0,1- 0,2 mol aralığındaki H_3BO_3, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmış olan reaktör içindeki 20 ile 30 ml arasındaki saf su içinde çözülmüştür. Daha sonra farklı mol oranlarındaki ZnO reaktöre eklenmiştir. Hammaddelerin reaktöre eklenmesinden sonra, ticari çinko borat ($Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5H_2O$) daha iyi kristalizasyon gerçekleştirilebilmesi için ağırlık bakımından H_3BO_3'ün %1'i kadar karışıma eklenmiştir. Hammaddeler sıcaklık kontrollü kapalı sistem içinde ultrasonik ışınlama metodu yoluyla reaksiyona girmektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 Ultrasonik Prob ve manyetik karıştırıcı sistemi [132]

SET-1 için reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı oran taraması için 90 °C, reaksiyon süresi 55 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklığın aynı seviyelerde kalmasına dikkat edilmiştir. Reaksiyon bittikten sonra her bir çözelti bir süre soğumaya bırakılıp daha sonra Whatman marka mavi bantlı filtre kağıdıyla süzülmektedir. Daha sonra filtre kağıdı

üzerinde kalan kristallenmiş ürün Şekil 5.7’ de görüldüğü gibi kurulmuş düzenekte 1- 2 L saf suyla yıkanmıştır. Yıkama işleminin amacı reaksiyona girmemiş olan fazla borik asiti ayırmaktır.



Şekil 5.7 Ürün saflaştırma düzeneği [132]

Son olarakta, yıkanmış ürün Ecocell LSIS-B2V/EC55 MMM (GmB H. Planegg, Almanya) marka etüvde 105 °C’ de 3 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra ürün filtre kağıdından spatül ile ayrılarak havan içinde toz haline getirilerek karakterizasyonu yapılmak üzere poşetlenmiştir. SET-1 için gerekli olan bilgilerin özeti Çizelge 5. 1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 SET-1 oran taraması reaksiyon özet bilgileri

SET-1	**Mol Oranı**	**Sıcaklık**	**Süre**	**Kurutma Sıcaklığı**	**Kurutma Süresi**
ZnO-H_3BO_3	1:1	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:2	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:3	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:4	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:5	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat

5.2.2 SET-2 Deneyleri

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, NaOH ve H_3BO_3'ün kullanıldığı SET-2 deneylerinde, 0,1- 0,2 mol aralığındaki H_3BO_3 ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmış olan reaktör içindeki 20 ile 30 ml arasındaki saf su içinde çözülmüştür. Daha sonra NaOH ve çinko sülfat reaktanları sırasıyla reaktöre eklenmiştir. NaOH ilavesi sırasında ani gaz çıkışı ihtimali gözlemlenebileceği için hassas davranılmıştır. Hammaddelerin reaktöre eklenmesinden sonra, ticari çinko borat ($Zn_3B_6O_{12} \cdot 3.5H_2O$) daha iyi kristalizasyon gerçekleştirilebilmesi için ağırlık bakımından H_3BO_3'ün %1'i kadar karışıma eklenmiştir. SET-2 için reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı oran taraması için 90 ˚C olup, reaksiyon süresi 55 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklığın aynı seviyelerde kalmasına dikkat edilmiştir. Ürünün süzülme, yıkama ve kurutma işlemleri SET-1 de olduğu gibi uygulanmıştır. SET-2 için gerekli olan bilgilerin özeti Çizelge 5. 2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2 SET-2 oran taraması reaksiyon özet bilgileri

SET-2	**Mol Oranı**	**Sıcaklık**	**Süre**	**Kurutma Sıcaklığı**	**Kurutma Süresi**
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-NaOH-H_3BO_3	1:2:4	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:2:5	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:2:6	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:2:7	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:2:8	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat

5.2.3 SET-3 Deneyleri

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ve H_3BO_3'ün kullanıldığı SET-3 deneylerinde, 0,1- 0,2 mol aralığındaki H_3BO_3 ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmış olan reaktör içindeki 20 ile 30 ml arasındaki saf su içinde çözülmüştür. Daha sonra tinkalkonit ve çinko sülfat reaktanları sırasıyla reaktöre eklenmiştir. Hammaddelerin reaktöre eklenmesinden sonra, ticari çinko borat ($Zn_3B_6O_{12} \cdot 3.5H_2O$) daha iyi kristalizasyon gerçekleştirilebilmesi için ağırlık bakımından H_3BO_3'ün %1'i kadar karışıma eklenmiştir. SET-3 için reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı oran taraması için 90 °C olup, reaksiyon süresi 55 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklığın aynı seviyelerde kalmasına dikkat edilmiştir. Ürünün süzülme, yıkama ve kurutma işlemleri diğer setlerde olduğu gibi uygulanmıştır. SET-3 için gerekli olan bilgilerin özeti Çizelge 5. 3'de verilmektedir.

Çizelge 5.3 SET-3 oran taraması reaksiyon özet bilgileri

SET-3	**Mol Oranı**	**Sıcaklık**	**Süre**	**Kurutma Sıcaklığı**	**Kurutma Süresi**
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$-H_3BO_3	1:1:4	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:5	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:6	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:7	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:8	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat

5.2.4 SET-4 Deneyleri

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve H_3BO_3'ün kullanıldığı SET-4 deneylerinde, 0,1- 0,2 mol aralığındaki H_3BO_3 ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmış olan reaktör içindeki 20 ile 30 ml arasındaki saf su içinde çözülmüştür. Daha sonra boraks ve çinko sülfat reaktanları sırasıyla reaktöre eklenmiştir. Hammaddelerin reaktöre eklenmesinden sonra, ticari çinko borat ($Zn_3B_6O_{12} \cdot 3.5H_2O$) daha iyi kristalizasyon gerçekleştirilebilmesi için ağırlık bakımından H_3BO_3'ün %1'i kadar karışıma eklenmiştir. SET-3 için reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı oran taraması için 90 ˚C olup, reaksiyon süresi 55 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklığın aynı seviyelerde kalmasına dikkat edilmiştir. Ürünün süzülme, yıkama ve kurutma işlemleri diğer setlerde olduğu gibi uygulanmıştır. SET-4 için gerekli olan bilgilerin özeti Çizelge 5. 4'de verilmektedir.

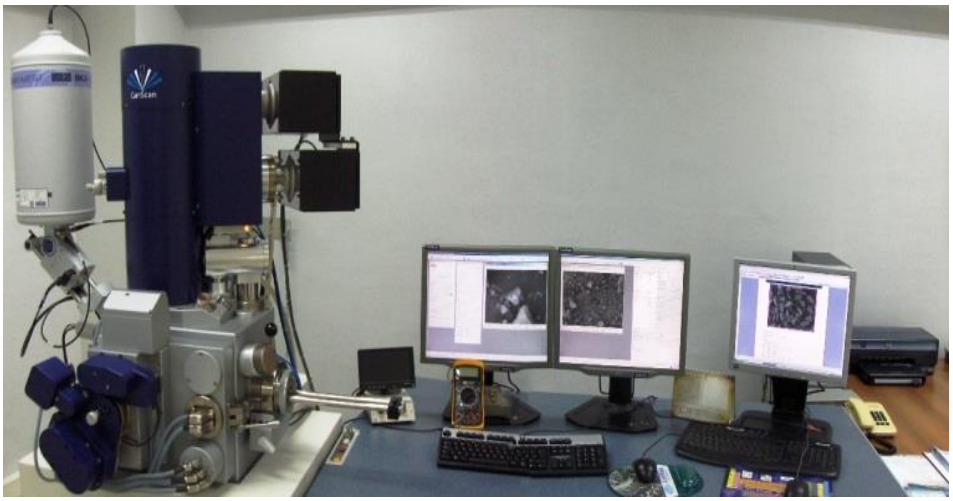
Çizelge 5.4 SET-4 oran taraması reaksiyon özet bilgileri

SET-4	**Mol Oranı**	**Sıcaklık**	**Süre**	**Kurutma Sıcaklığı**	**Kurutma Süresi**
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$-H_3BO_3	1:1:4	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:5	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:6	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:7	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat
	1:1:8	90 °C	55 dk	105-110 °C	3 saat

Bütün setlerde elde edilen numuneler karakterizasyon işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

5.3 Sentezlenen Çinko Boratların Karakterizasyon Çalışmaları

Analiz için hazır hale gelen numunelerin, sırası ile XRD, FT-IR ve Raman analizleri yapılmıştır. XRD analizleri, 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-Kα tüpünde elde edilen x-ışınlarla gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizlerinde spektrum genişliği 1800 cm^{-1} - 650 cm^{-1}, Raman analizlerinde ise 1800 cm^{-1} - 250 cm^{-1} olarak seçilmiştir. Çünkü 1800 cm^{-1} den büyük dalga sayılarında çinko borat piklerine rastlanmamıştır. Üretilen çinko borat minerallerinin yüzey morfolojilerini belirlemek ve tane boyutu analizi yapmak için, CamScan Apollo 300 field-emission (Camscan, Oxford, Birleşik Krallık) marka Taramalı Emisyon Mikroskobu (SEM-EDS) kullanılmış ve analizler 15 kV'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) [128]

BÖLÜM 6

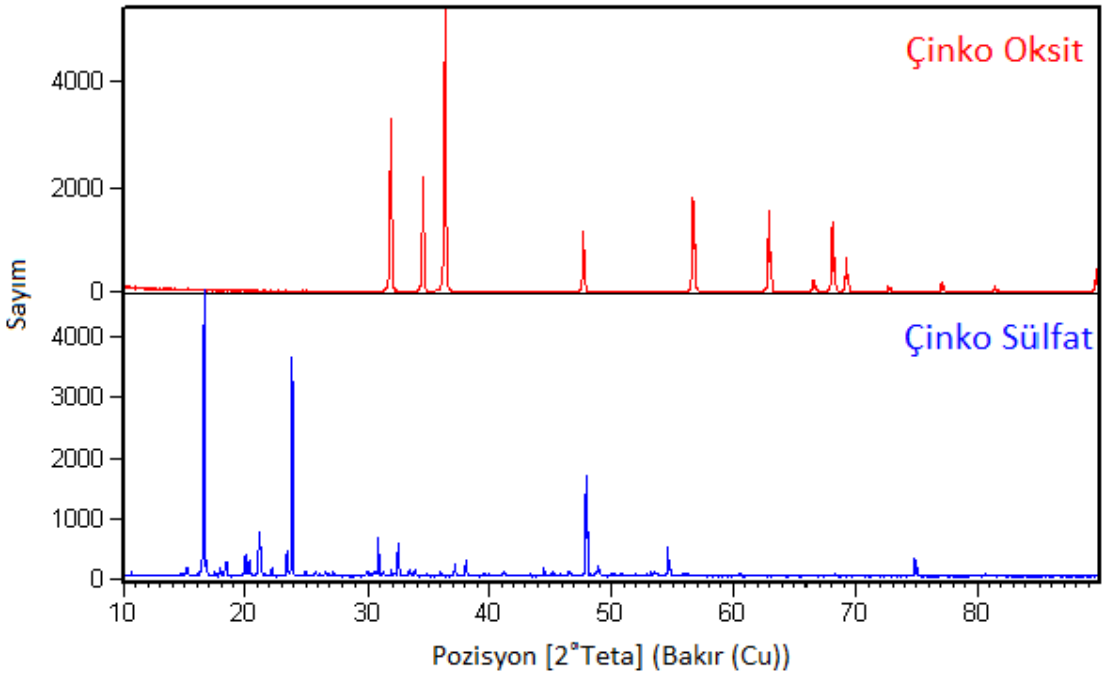
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

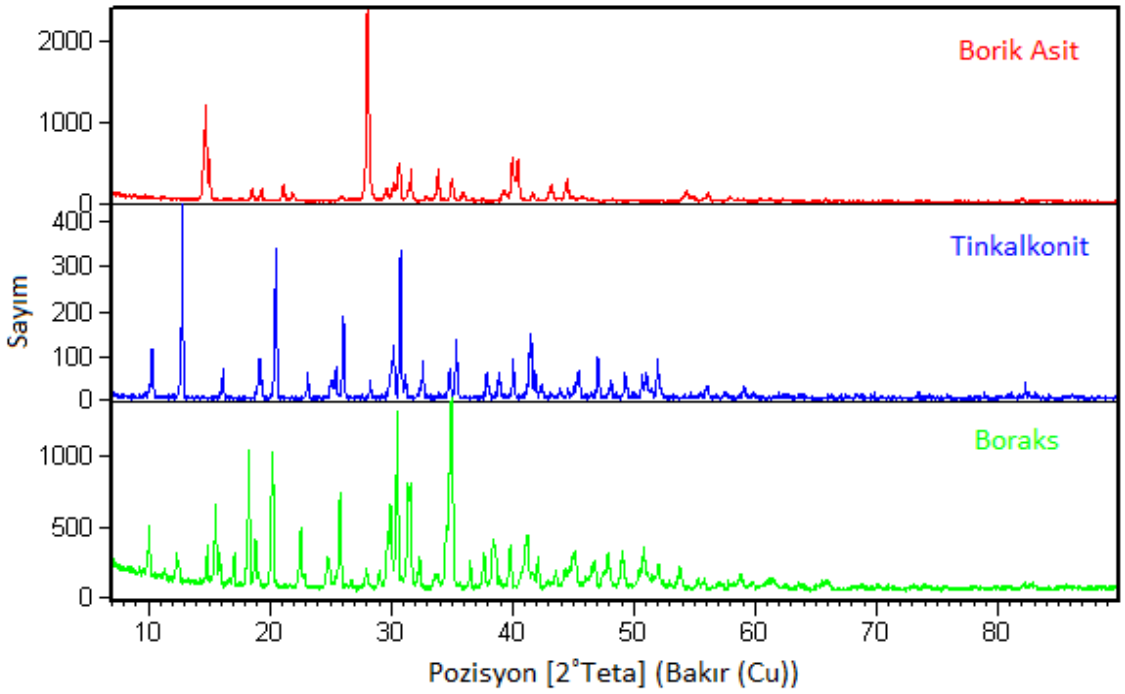
Kullanılan hammaddeler hakkındaki özet bilgiler ve XRD sonuçları Şekil 6.1 ve 6.2 ile Çizelge 6.1 verilmektedir.

Çizelge 6.1 Kullanılan hammaddelerin XRD sonuçları

Hammadde	Pdf #	Mineral İsmi	Formülü
Çinko Oksit	01-079-2205	Çinko Oksit	ZnO
Çinko Sülfat	01-075-0949	Goslarit	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
	01-075-0949	Biankit	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
Boraks Dekahidrat	01-075-1078	Boraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Borik Asit	01-073-2158	Sassolit	H_3BO_3
Boraks Pentahidrat	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$



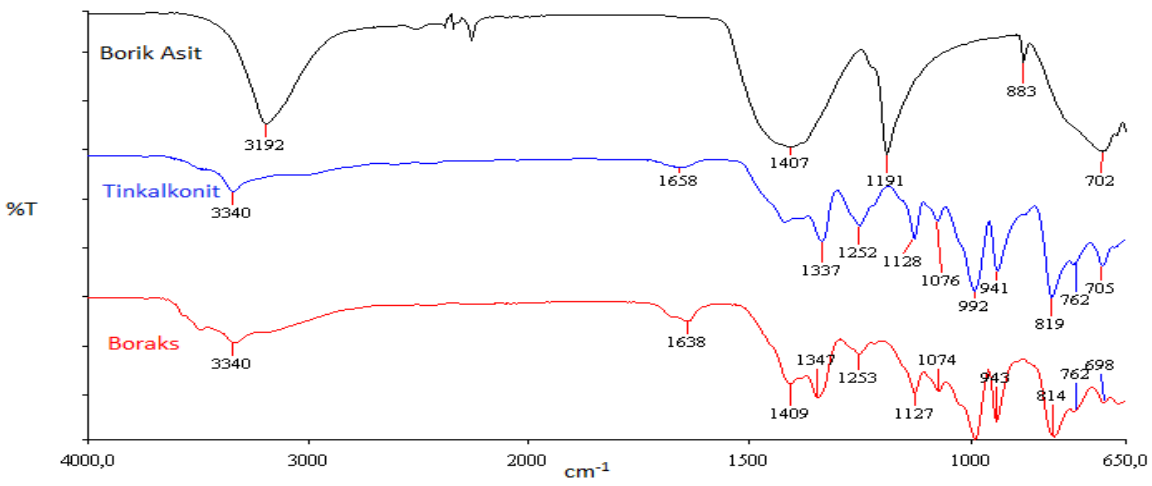
Şekil 6. 1 Kullanılan çinko kaynaklarının XRD patternleri



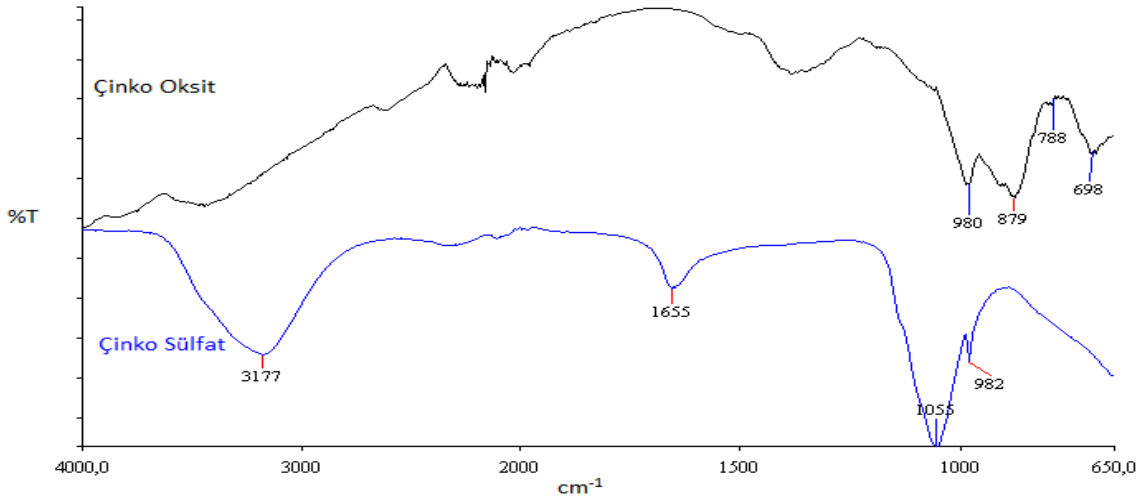
Şekil 6. 2 Kullanılan bor kaynaklarının XRD patternleri

Kullanılan çinko kaynaklarından çinko sülfatın sırasıyla “01-075-0949” ve ‘’ 01-075-0949’’ referans kodlarına sahip ‘’goslarit’’ ve ‘’biankit’’ içerdiği, bor kaynaklarından borik asitin ‘’01-073-2158’’ referans koduyla ‘’sassolit’’ içerdiği, boraks dekahidratın sırasıyla ‘’01-075-1078’’ ve ‘’ 00-007-0277’’ referans kodlarına sahip ‘’boraks’’ ve ‘’tinkalkonit’’ içerdiği, boraks pentahidratın ‘’00-007-0277’’ referans koduyla ‘’tinkalkonit’’ içerdiği belirlenmiştir.

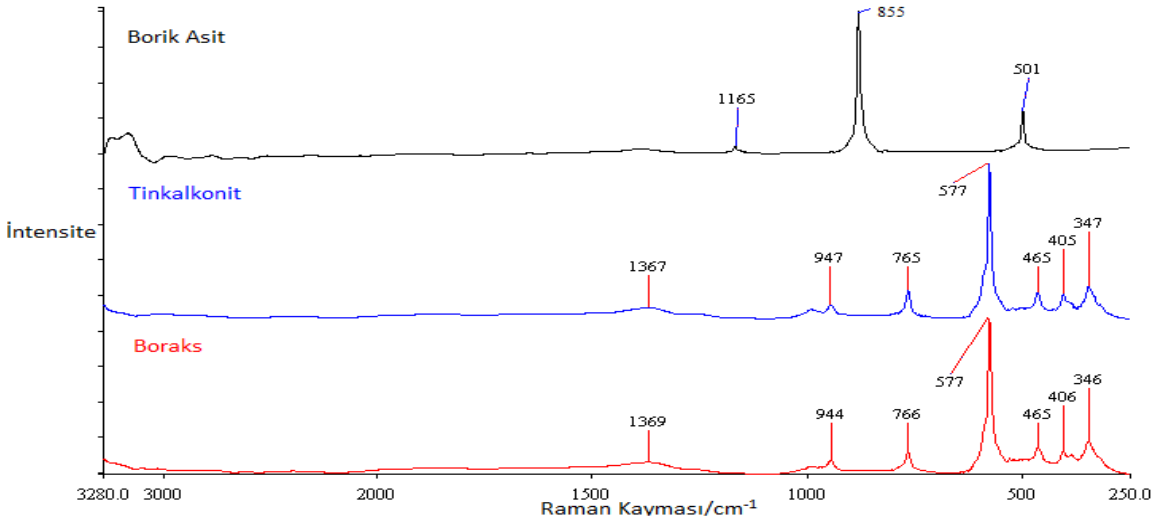
Kullanılan hammaddelerin karakteristik piklerinin yer aldığı FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’te gösterilmiştir.



Şekil 6. 3 Kullanılan bor kaynaklarının FTIR spektrumları



Şekil 6. 4 Kullanılan çinko kaynaklarının FTIR spektrumları



Şekil 6. 5 Kullanılan bor kaynaklarının Raman spektrumları

Hammaddelerin FT-IR ve Raman sonuçları incelendiğinde boraks, tinkalkonit ve borik asidin karakteristik piklerine rastlanmıştır. Çinko oksit ve çinko sülfatın FT-IR spektrumu elde edilmiş fakat Raman spektrumunda numunenin yansıtma özelliğinden dolayı spektrum elde edilememiştir.

6.2 Sentezlenen Çinko Boratların Karakterizasyon Sonuçları

Dört set üzerinden yürütülen çalışmalarda en uygun ve en verimli oranın seçilmesi için her sete ayrı ayrı oran taraması uygulanmıştır. Oran taraması 90 ˚C sıcaklığında ve 55 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Dört set için seçilen en uygun oranlar Çizelge 6.2'de verilmektedir.

Çizelge 6.2 Oran taraması sonuçları

Setler	**Oran**	**Sıcaklık**	**Süre**
Set-1	**1:3**	90 °C	55 dk
Set-2	**1:2:7**	90 °C	55 dk
Set-3	**1:1:8**	90 °C	55 dk
Set-4	**1:1:8**	90 °C	55 dk

Uygun oranlar seçildikten sonra bu oranlar üzerinden sıcaklık ve süre taramaları gerçekleştirilmiştir.

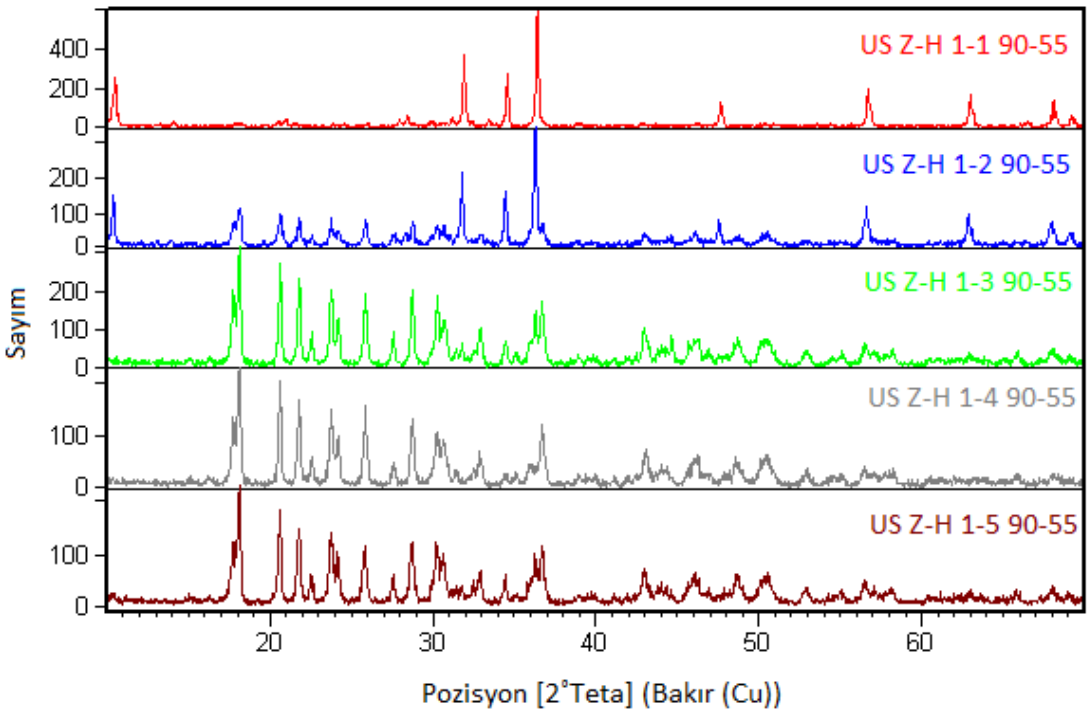
6.3 Sentezlenen Ürünler İçin XRD Sonuçları

6.3.1 SET-1 İçin XRD Sonuçları

SET-1 için yapılan deneylerde oran taraması 90 °C de ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Oran taraması sonucunda oluşan ürün ile ilgili bilgiler ve XRD sonuçları Çizelge 6.3'te, XRD patternleri Şekil 6.6'da verilmektedir.

Çizelge 6.3 SET-1 Oran taraması XRD sonuçları

	Mol Oranı	**Pdf #**	**Ürün Adı**	**Kimyasal Formülü**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-1	1:1	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	6	-
	1:2	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	40	-
	1:3	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	65	95
	1:4	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	63	91
	1:5	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	58	90



Şekil 6.6 SET-1 oran taraması XRD patternleri

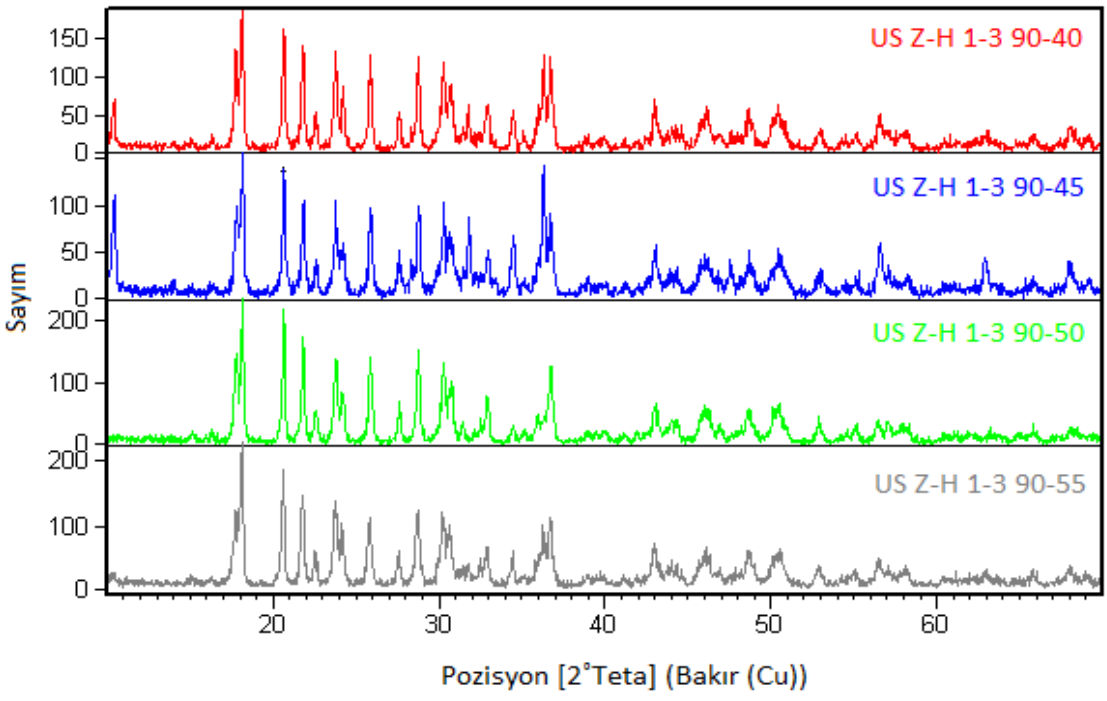
Oran taraması için XRD sonuçları incelendiğinde 1:1 ve 1:2 oranlarında çinko oksit borat hidrata ait karakteristik bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi bu oranda katılan hammaddeler istenen dönüşümü gerçekleştirememiştir. Çinko oksit borat hidrata ait belirgin pikler 1:3, 1:4, 1:5 oranlarına aittir. Hem skorun hem de verimin en yüksek olarak elde edildiği ürün 1:3 mol oranına sahip ürün olarak belirlenmiştir.

1:3 mol oranı belirlendikten sonra yapılan sıcaklık ve süre taramalarına ait veriler Çizelge 6.4, 6.5 ve 6.6'da görülmektedir.

Çizelge 6. 4 SET-1 90 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	Kimyasal Formülü	Ürün Adı	Süre	XRD Skoru	Verim (%)
SET-1	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	59*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	54*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	60	89
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	65	95

*Kristallenme tam gerçekleşmemiştir.



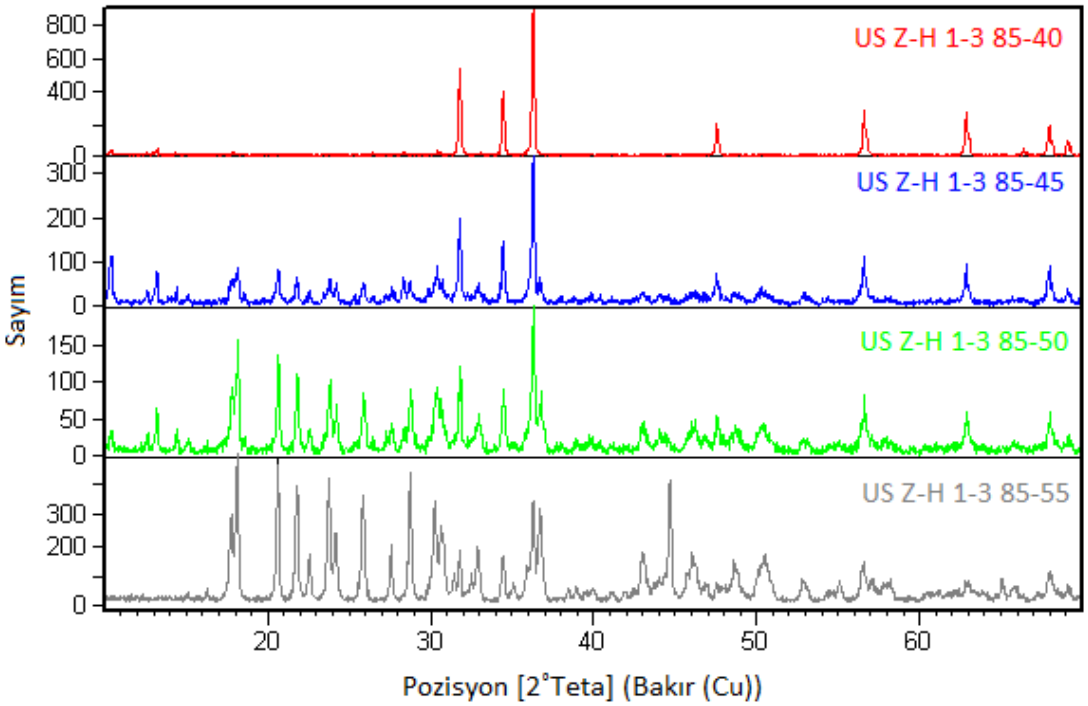
Şekil 6. 7 SET-1 90 ˚C süre taraması XRD patternleri

90 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde, 40 ve 45 dakikalarda yapılan deneylerde istenilen kristal ürünün tam olarak elde edilemediği yani kristallenmenin başladığı fakat tam dönüşümün henüz gerçekleşmediği, 50 ve 55 dakikalarda istenen skorda ve verimde ürünün elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 6.7 incelendiğinde 40 ve 45 dakikalarda elde edilen ürünlerde safsızlık pikleri görünmektedir. Tabloda verilen bilgilerde bu sürelerde XRD skoru elde edilse de nihai olarak elde edilmesi gereken üründe safsızlık istenmemektedir.

Çizelge 6. 5 SET-1 85 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-1	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	36*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	44*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	68	92

*Kristallenme tam gerçekleşmemiştir.



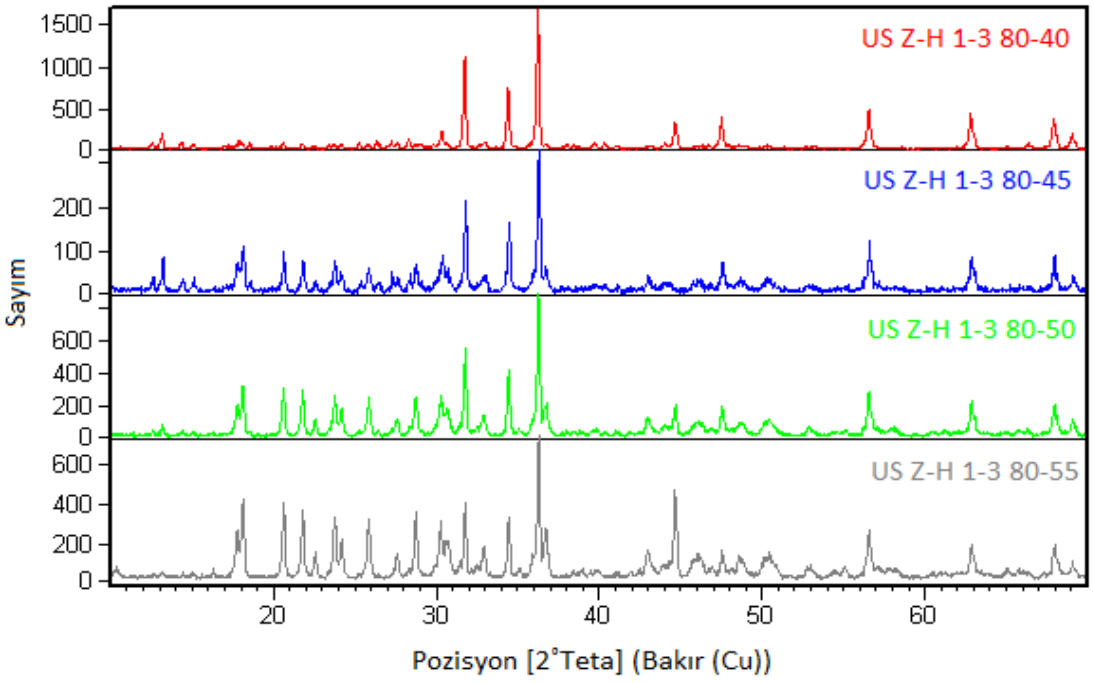
Şekil 6. 8 SET-1 85 ˚C süre taraması XRD patternleri

85 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde, , 45 ve 50 dakikalarda yapılan deneylerde istenilen kristal ürünün tam olarak elde edilemediği yani kristallenmenin başladığı fakat tam dönüşümün henüz gerçekleşmediği, 55 dakikada ise istenen skorda ve verimde ürünün elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 6.8 incelendiğinde çinko oksit borat hidrata ait istenilen tam eğri 55 dakikada gerçekleşene aittir. 40 ve 45 dakikada hammaddenin tam dönüşümü gerçekleşmediği için çinko oksite ait pikler görülmektedir.

Çizelge 6. 6 SET-1 80 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	Kimyasal Formülü	Ürün Adı	Süre	XRD Skoru	Verim (%)
SET-1	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	26*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	45*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	58*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	64	93

*Kristallenme tam gerçekleşmemiştir.



Şekil 6. 9 SET-1 80 ˚C süre taraması XRD patternleri

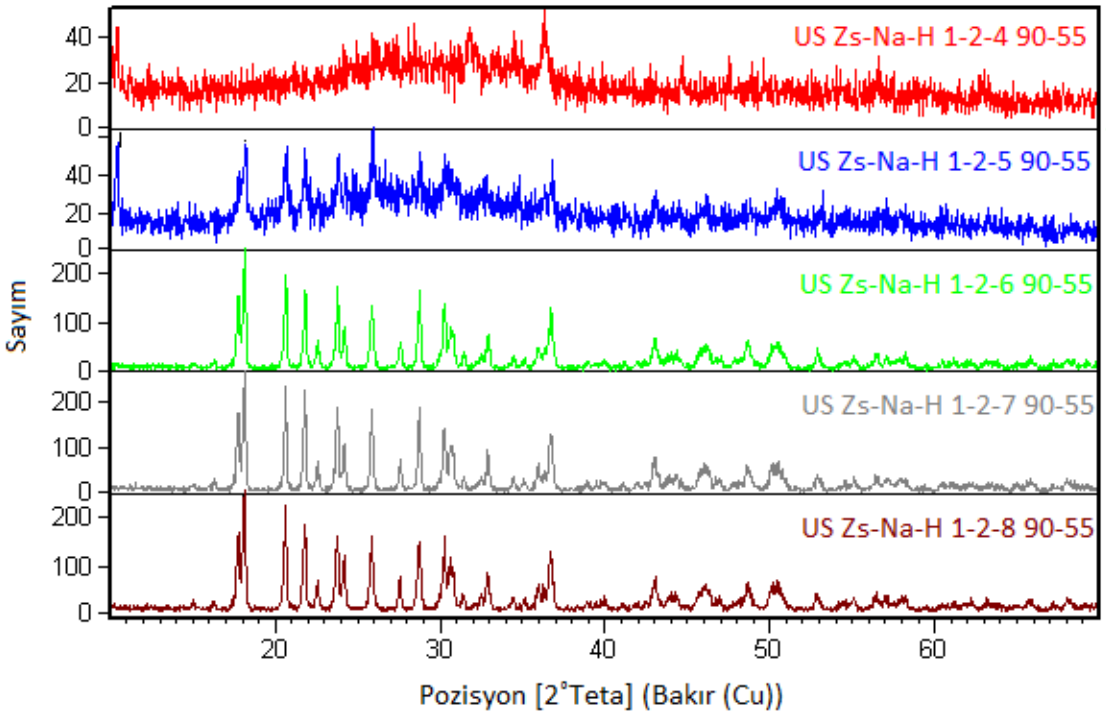
80 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde, 40, 45 ve 50 dakikadaki deneylerde istenilen kristal ürünün tam olarak elde edilemediği yani kristallenmenin başladığı fakat tam dönüşümün henüz gerçekleşmediği, 55 dakikada ise istenen skorda ve verimde ürünün elde edildiği belirlenmiştir.

6.3.2 SET-2 İçin XRD Sonuçları

SET-2 için yapılan deneylerde oran taraması 90 °C de ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Oran taraması sonucunda oluşan ürün ile ilgili bilgiler ve XRD sonuçları Çizelge 6.7'de, XRD patternleri Şekil 6.10'da verilmektedir.

Çizelge 6.7 SET-2 Oran taraması XRD sonuçları

	Mol Oranı	**Pdf #**	**Ürün Adı**	**Kimyasal Formülü**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-2	1:2:4	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	-	-
	1:2:5	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	-	-
	1:2:6	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	59	90
	1:2:7	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	62	96
	1:2:8	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	59	90



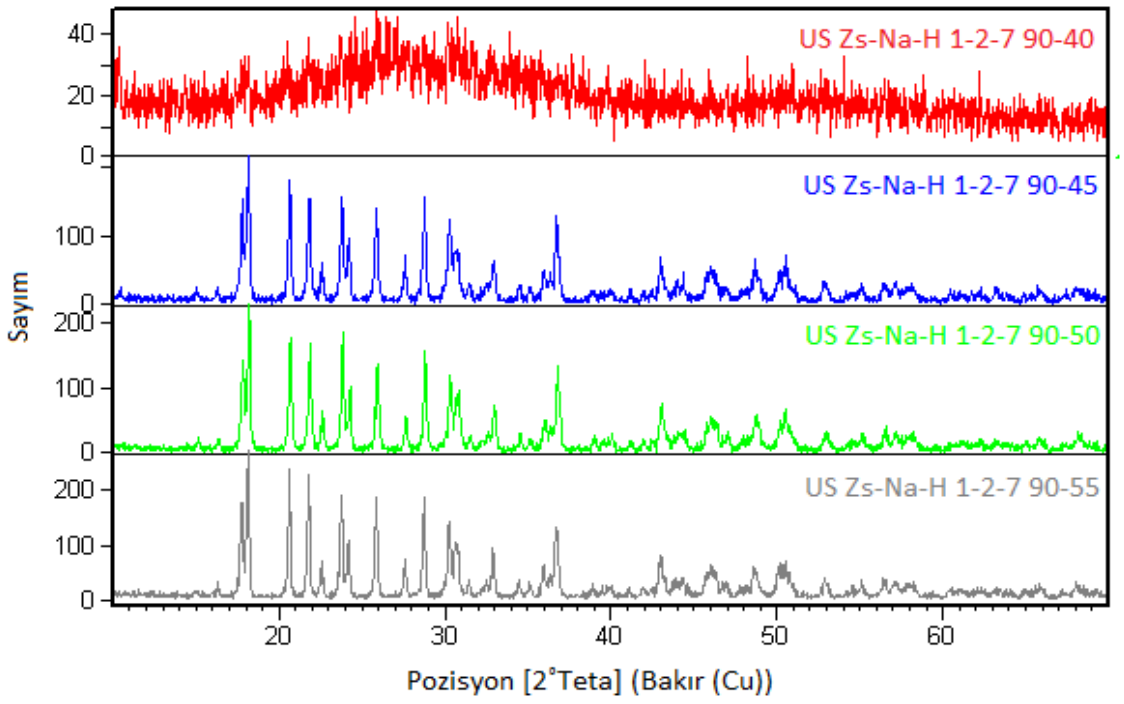
Şekil 6. 10 SET-2 oran taraması XRD patternleri

Oran taraması için XRD sonuçları incelendiğinde 1:2:4 ve 1:2:5 oranlarında çinko oksit borat hidrata ait karakteristik bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi bu oranda katılan hammaddeler istenen dönüşümü gerçekleştirememiştir. Çinko oksit borat hidrata ait belirgin pikler 1:2:6, 1:2:7, 1:2:8 oranlarına aittir. Hem skorun hem de verimin en yüksek olarak elde edildiği ürün 1:2:7 mol oranına sahip ürün olarak belirlenmiştir.

1:2:7 mol oranı belirlendikten sonra yapılan sıcaklık ve süre taramalarına ait veriler Çizelge 6.8, 6.9 ve 6.10'da görülmektedir.

Çizelge 6.8 SET-2 90 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-2	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	58	95
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	60	95,5
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	62	96

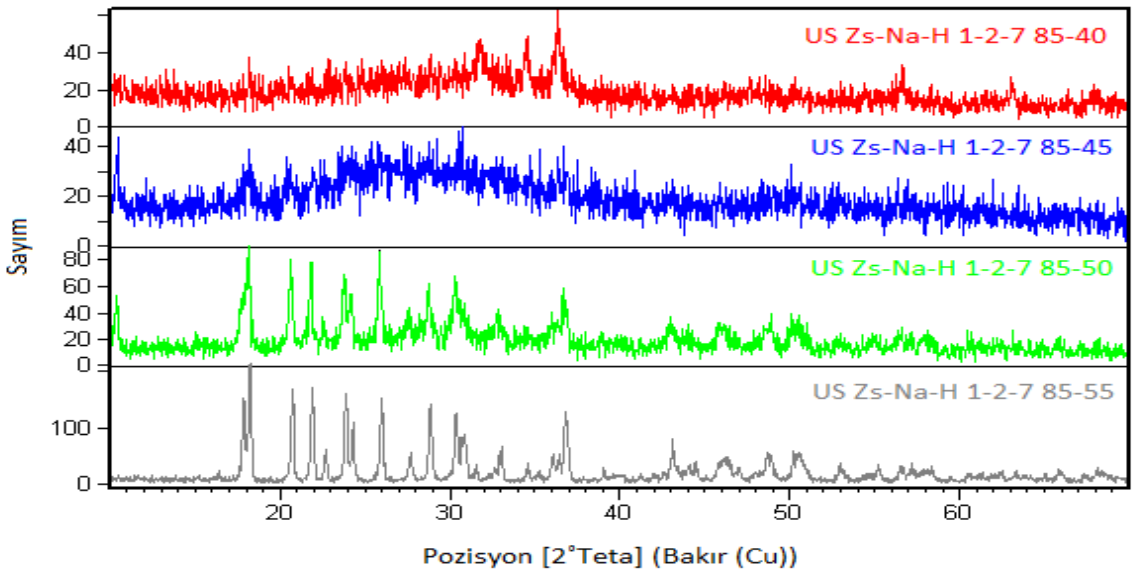


Şekil 6. 11 SET-2 90 ˚C süre taraması XRD patternleri

90 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde 45, 50 ve 55 dakikalarda yapılan deneylerde istenilen ürünün elde edildiği, 40 dakikada ise dönüşümün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Çizelge 6.9 SET-2 85 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-2	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	26*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	55	91

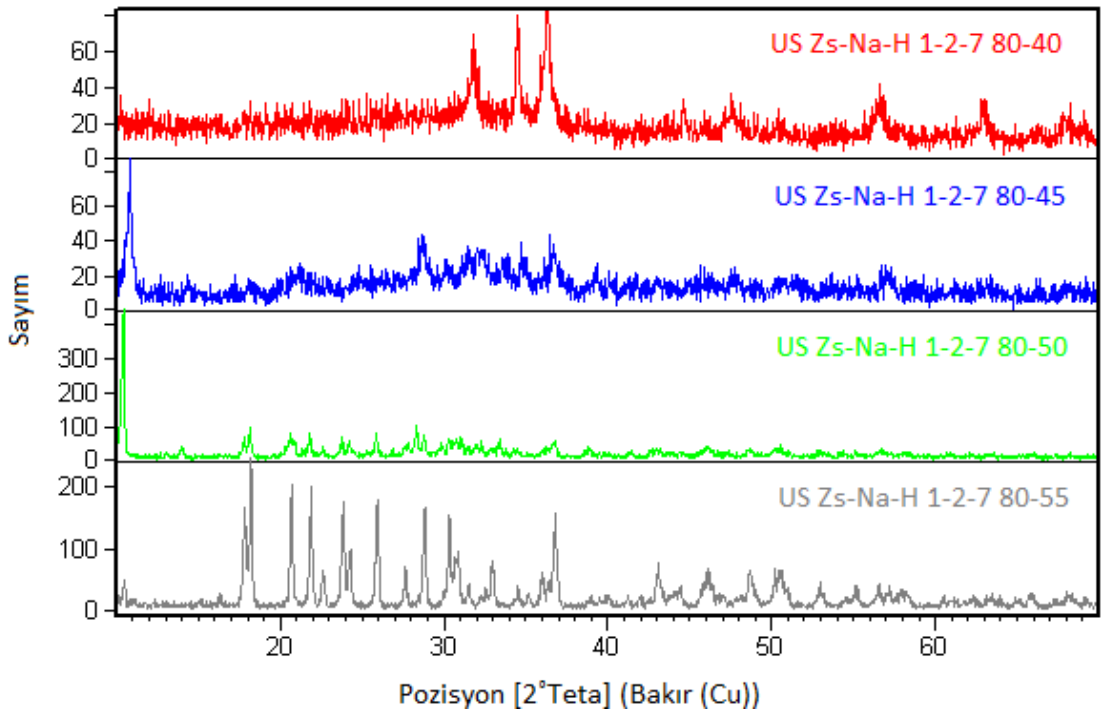


Şekil 6. 12 SET-2 85 °C süre taraması XRD patternleri

85 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde sadece 55 dakikada istenilen ürünün elde edildiği, 50 dakikada gerçekleşen deneyde istenilen kristal ürünün tam olarak elde edilemediği yani kristallenmenin başladığı fakat tam dönüşümün henüz gerçekleşmediği, 40 ve 45 dakikada ise istenilen ürünün elde edilemediği belirlenmiştir.

Çizelge 6.10 SET-2 80 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-2	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	26*	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	60	98



Şekil 6. 13 SET-2 80 °C süre taraması XRD patternleri

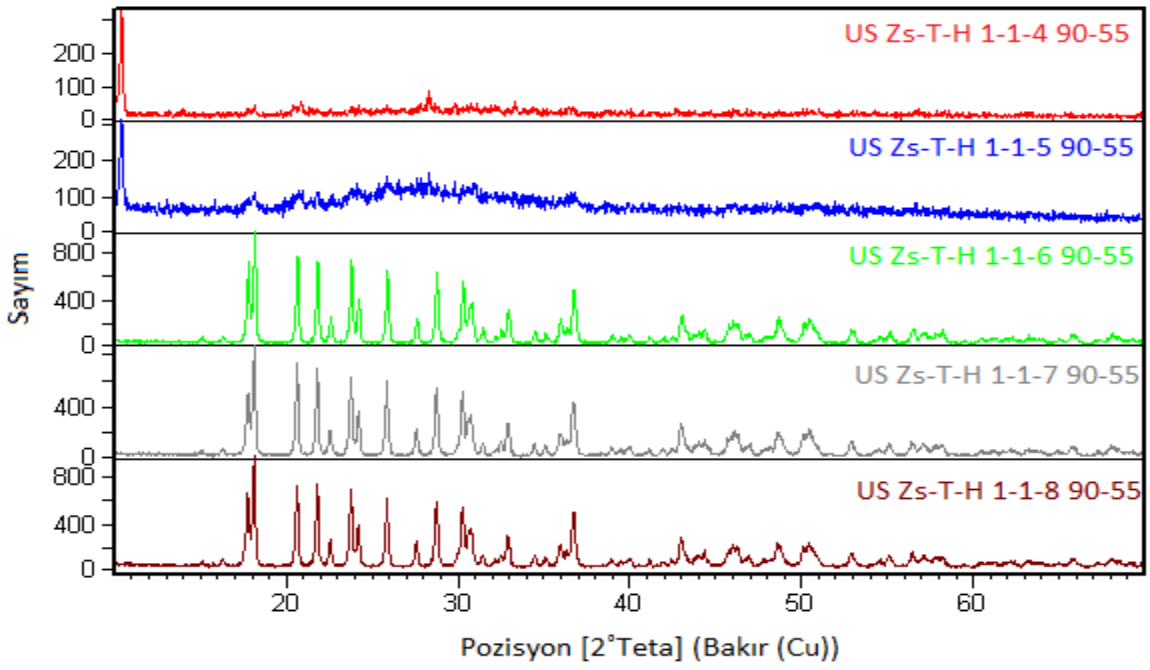
80 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde sadece 55 dakikada istenilen ürünün elde edildiği, 50 dakikada gerçekleşen deneyde istenilen kristal ürünün tam olarak elde edilemediği yani kristallenmenin başladığı fakat tam dönüşümün henüz gerçekleşmediği, 40 ve 45 dakikada ise istenilen ürünün elde edilemediği belirlenmiştir.

6.3.3 SET-3 İçin XRD Sonuçları

SET-3 için yapılan deneylerde oran taraması 90 °C de ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Oran taraması sonucunda oluşan ürün ile ilgili bilgiler ve XRD sonuçları Çizelge 6.11'da, XRD patternleri Şekil 6.14'da verilmektedir.

Çizelge 6.11 SET-3 Oran taraması XRD sonuçları

	Mol Oranı	**Pdf #**	**Ürün Adı**	**Kimyasal Formülü**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-3	1:1:4	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	-	-
	1:1:5	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$		-
	1:1:6	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	74	98
	1:1:7	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	74	98.2
	1:1:8	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	75	98.4



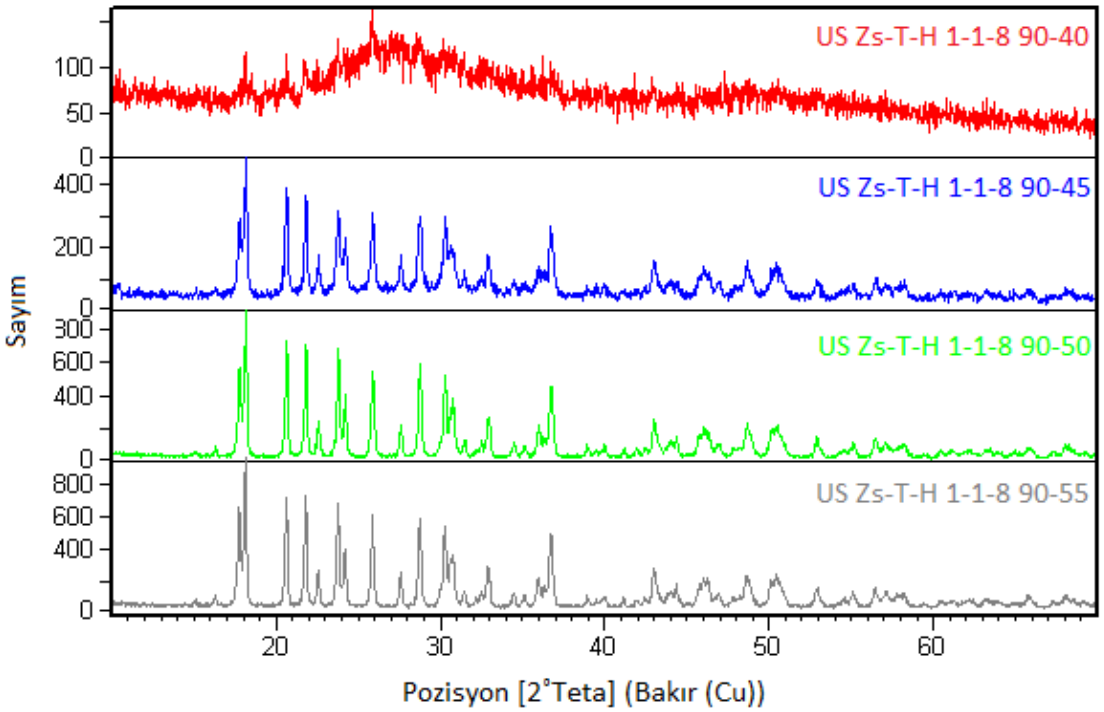
Şekil 6. 14 SET-3 oran taraması XRD patternleri

Oran taraması için XRD sonuçları incelendiğinde 1:1:4 ve 1:1:5 oranlarında çinko oksit borat hidrata ait karakteristik bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi bu oranda katılan hammaddeler istenen dönüşümü gerçekleştirememiştir. Çinko oksit borat hidrata ait belirgin pikler 1:1:6, 1:1:7, 1:1:8 oranlarında görülmektedir. Hem skorun hem de verimin en yüksek olarak elde edildiği ürün 1:1:8 mol oranına sahip ürün olarak belirlenmiştir.

1:1:8 mol oranı belirlendikten sonra yapılan sıcaklık ve süre taramalarına ait veriler Çizelge 6.12, 6.13 ve 6.14'da görülmektedir.

Çizelge 6.12 SET-3 90 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-3	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	55	91
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	71	97
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	75	98

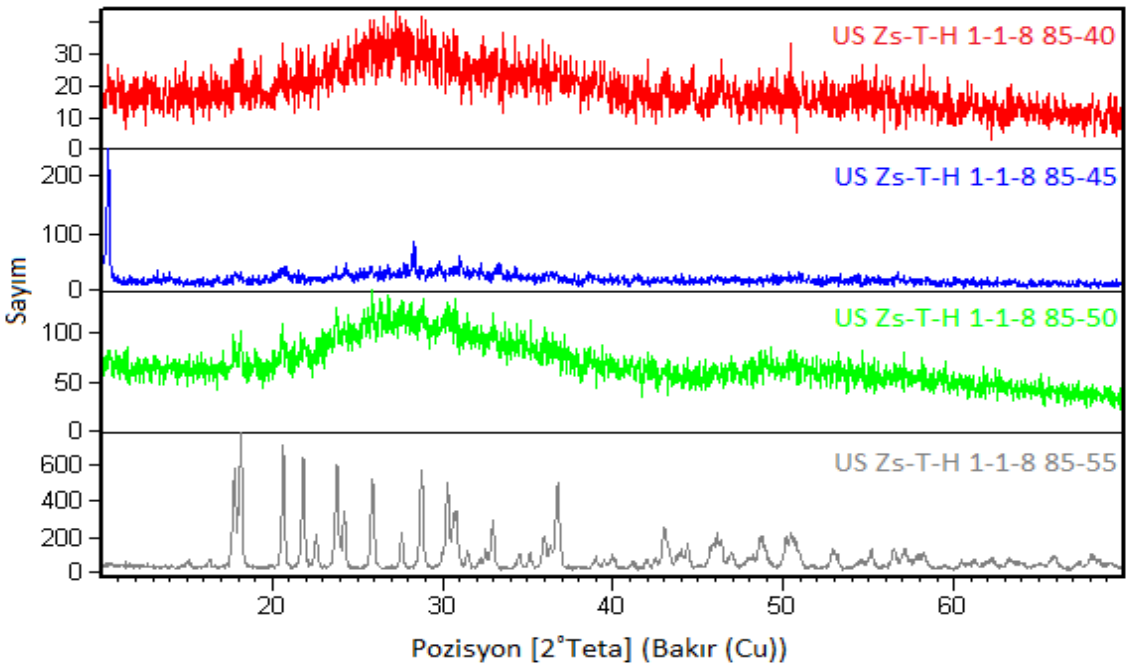


Şekil 6. 15 SET-3 90 °C süre taraması XRD patternleri

90 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde 45, 50 ve 55 dakikalarda yapılan deneylerde istenilen ürünün elde edildiği, 40 dakikada ise dönüşümün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Çizelge 6.13 SET-3 85 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-3	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	74	99

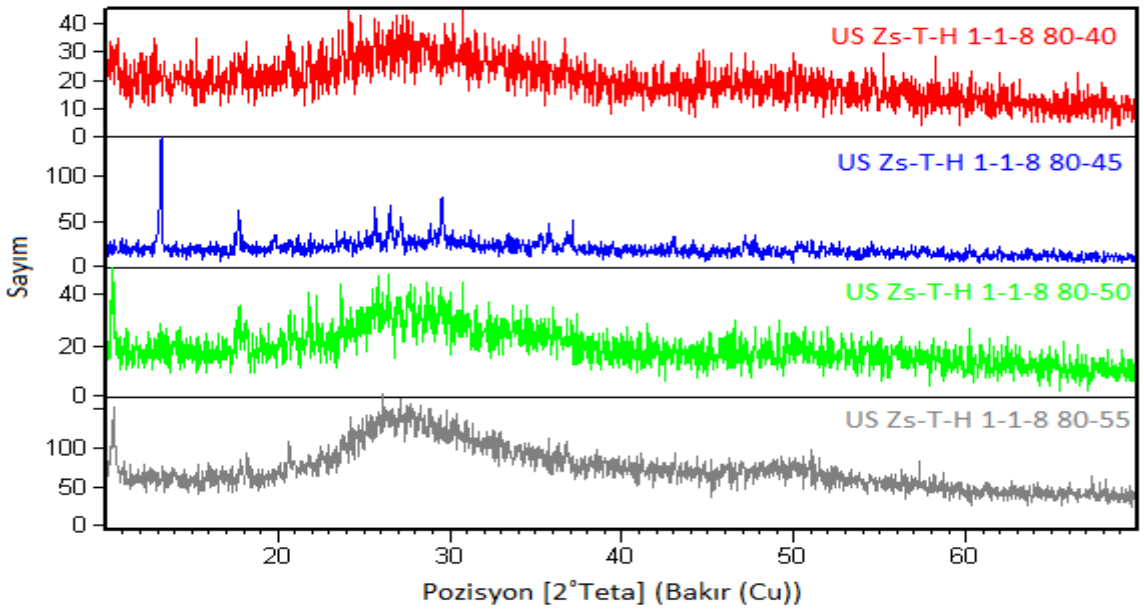


Şekil 6. 16 SET-3 85 °C süre taraması XRD patternleri

85 °C'de yapılan süre taramasında XRD incelendiğinde sadece 55 dakikada istenilen ürünün elde edildiği, diğer sürelerde dönüşümün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Çizelge 6.14 SET-3 80 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-3	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	-	-



Şekil 6. 17 SET-3 80 °C süre taraması XRD patternleri

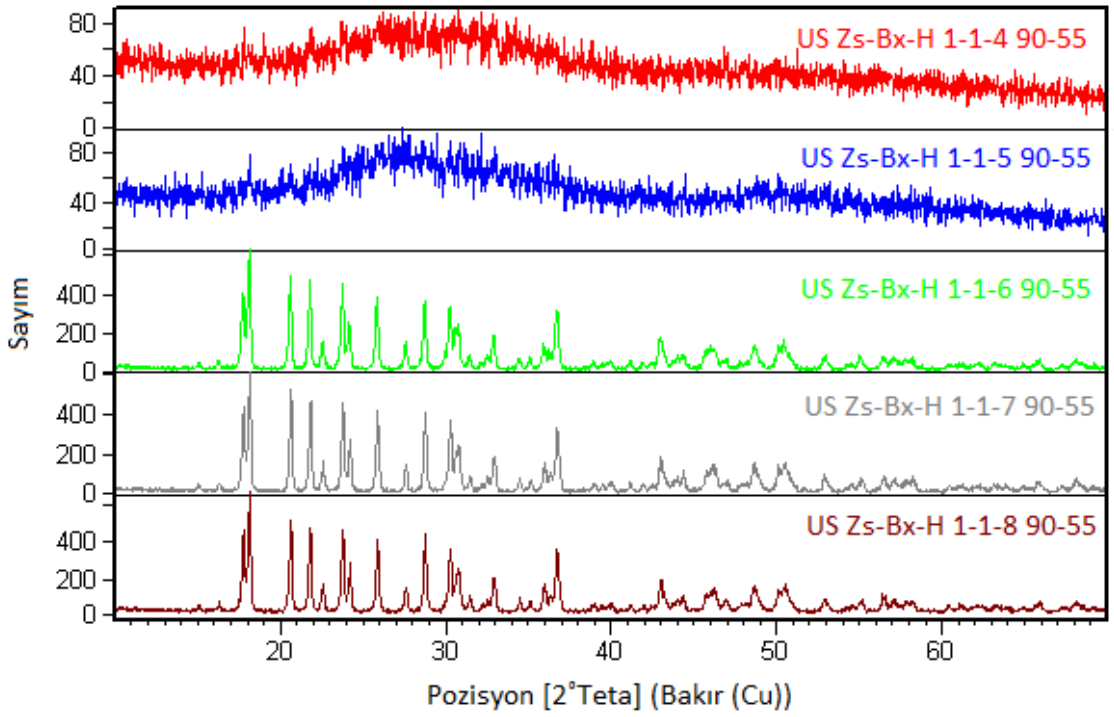
80 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları ve grafikleri incelendiğinde dört süre aralığında da dönüşümün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

6.3.4 SET-4 İçin XRD Sonuçları

SET-4 için yapılan deneylerde oran taraması 90 °C de ve 55 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Oran taraması sonucunda oluşan ürün ile ilgili bilgiler ve XRD sonuçları Çizelge 6.15'da, XRD patternleri Şekil 6.18'da verilmektedir.

Çizelge 6.15 SET-4 Oran taraması XRD sonuçları

	Mol Oranı	**Pdf #**	**Ürün Adı**	**Kimyasal Formülü**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-4	1:1:4	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	-	-
	1:1:5	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	-	-
	1:1:6	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	66	92
	1:1:7	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	70	93
	1:1:8	00-035-0433	Çinko Oksit Borat Hidrat	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	72	99



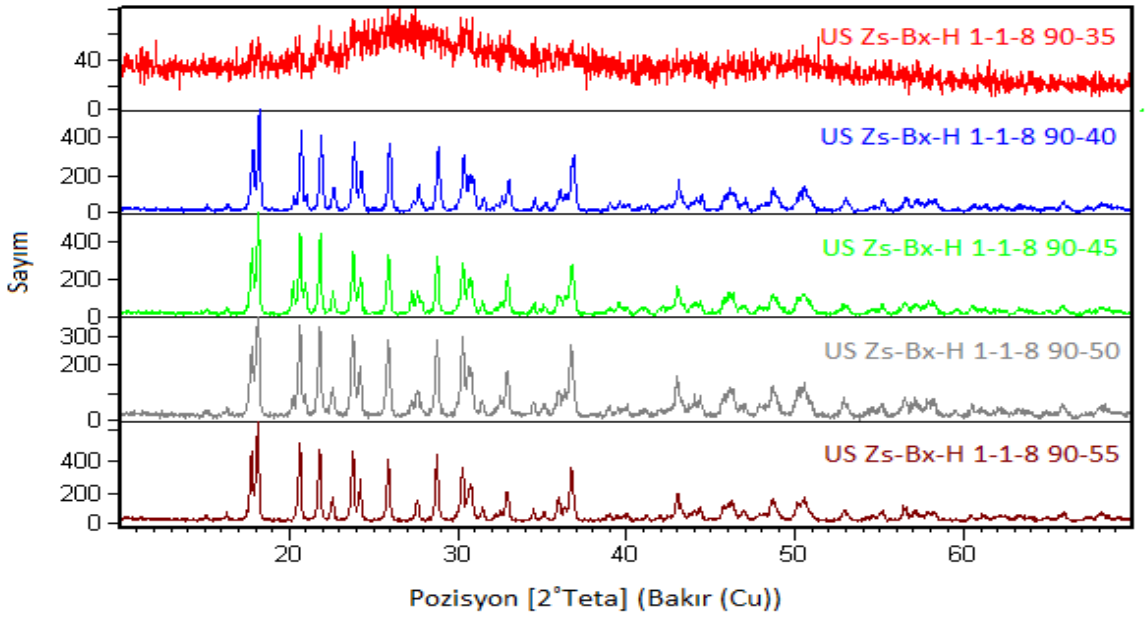
Şekil 6. 18 SET-4 oran taraması XRD patternleri

Oran taraması için XRD sonuçları incelendiğinde 1:1:4 ve 1:1:5 oranlarında çinko oksit borat hidrata ait karakteristik bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi bu oranda katılan hammaddeler istenen dönüşümü gerçekleştirememiştir. Çinko oksit borat hidrata ait belirgin pikler 1:1:6, 1:1:7, 1:1:8 oranlarında görülmektedir. Hem skorun hem de verimin en yüksek olarak elde edildiği ürün 1:1:8 mol oranına sahip ürün olarak belirlenmiştir.

1:1:8 mol oranı belirlendikten sonra yapılan sıcaklık ve süre taramalarına ait veriler Çizelge 6.16, 6.17 ve 6.18'da görülmektedir.

Çizelge 6.16 SET-4 90 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	Kimyasal Formülü	Ürün Adı	Süre	XRD Skoru	Verim (%)
SET-4	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	35 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	66	98,70
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	66	98,82
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	67	98,88
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	72	99,10

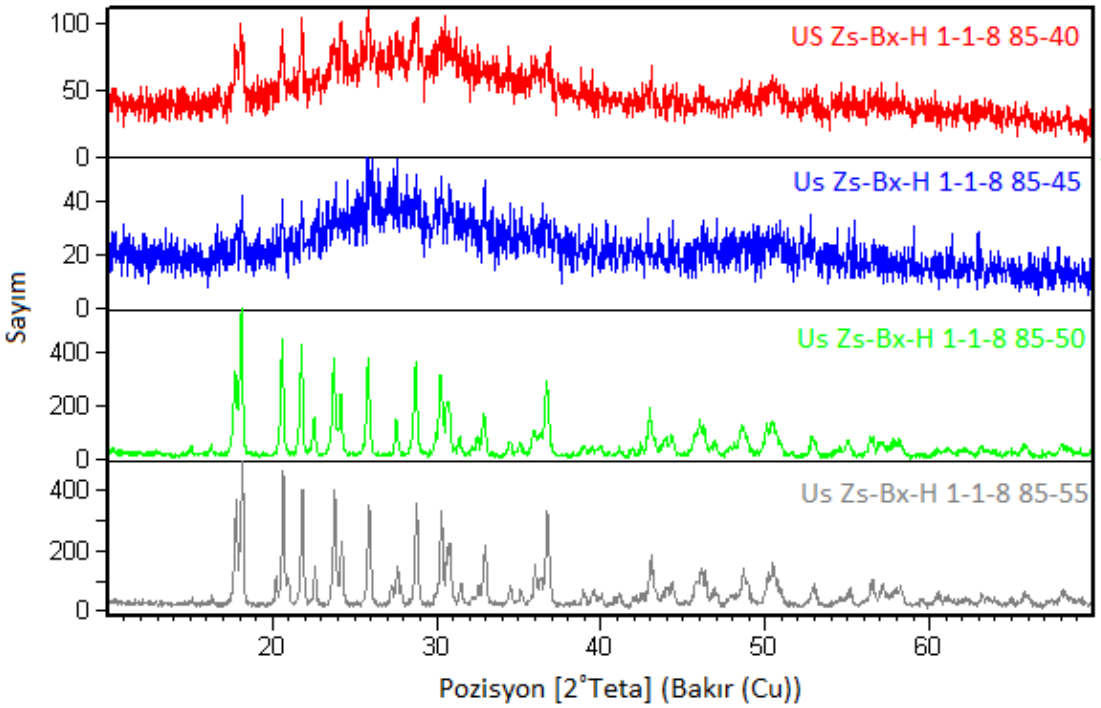


Şekil 6. 19 SET-4 90 °C süre taraması XRD patternleri

90 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde 40, 45, 50 ve 55 dakikalarda yapılan deneylerde istenilen ürünün elde edilmiştir. Dört süre taramasında da ürün elde edildiği için ilk üç setten farklı olarak 35 dakikada da süre taraması gerçekleştirilmiştir fakat çıkan sonuçlara göre bu süre aralığında istenilen ürün elde edilememiştir.

Çizelge 6.17 SET-4 85 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	**Kimyasal Formülü**	**Ürün Adı**	**Süre**	**XRD Skoru**	**Verim (%)**
SET-4	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	66	99,82
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	66	99,85

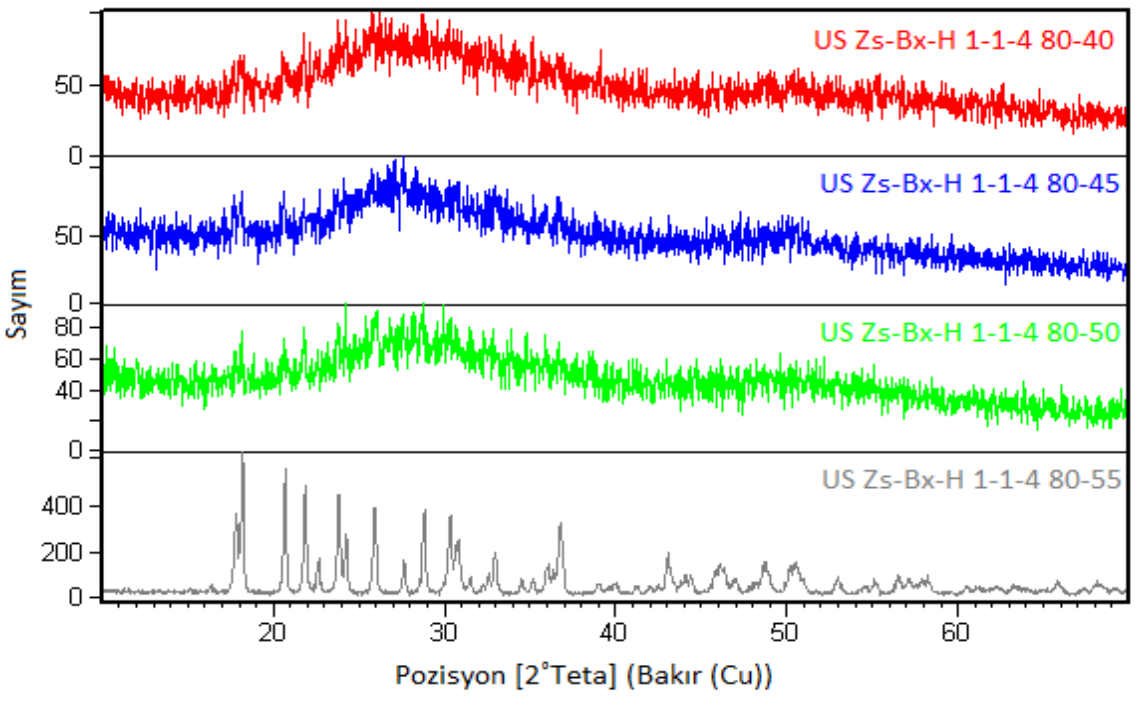


Şekil 6. 20 SET-4 85 °C süre taraması XRD patternleri

85 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde 50 ve 55 dakikada istenilen ürünün elde edildiği, diğer sürelerde istenilen ürünün elde edilemediği belirlenmiştir.

Çizelge 6.18 SET-4 80 °C süre taraması XRD sonuçları

	Pdf #	Kimyasal Formülü	Ürün Adı	Süre	XRD Skoru	Verim (%)
SET-4	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	40 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	45 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	50 dk	-	-
	00-035-0433	$Zn_3B_6O_{12}\cdot 3.5\ H_2O$	Çinko Oksit Borat Hidrat	55 dk	69	99



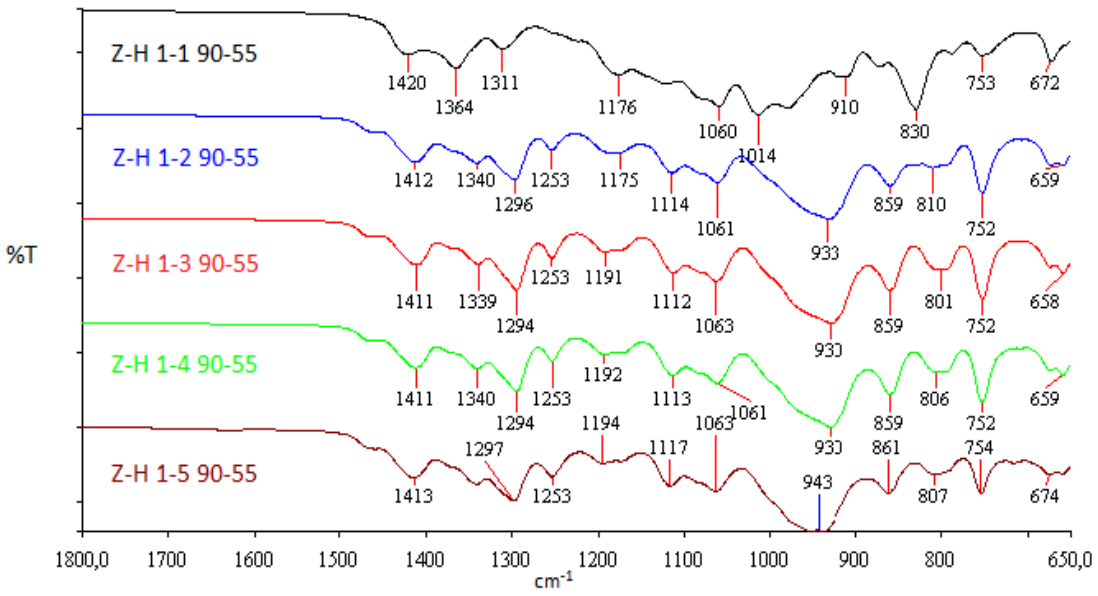
Şekil 6. 21 SET-4 80 °C süre taraması XRD patternleri

80 °C'de yapılan süre taramasında XRD sonuçları incelendiğinde sadece 55 dakikada istenilen ürünün elde edildiği belirlenmiştir. Diğer sürelerde dönüşüm gerçekleşmemiştir.

6.4 Sentezlenen Ürünler İçin FTIR Sonuçları

6.4.1 SET-1 İçin FTIR Sonuçları

Set-1 için gerçekleştirilen oran taramasına ait FTIR spektrumları Şekil 6.22'de verilmektedir.



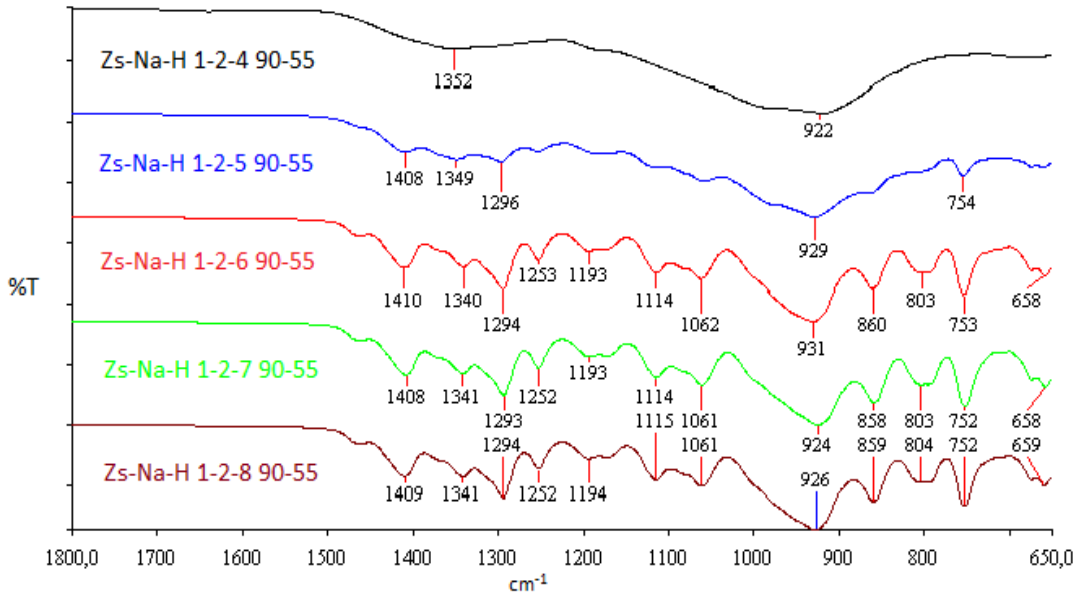
Şekil 6.22 Set-1 oran taraması FTIR spektrumları

Şekil 6.22 incelendiğinde 1500-1420 cm^{-1} aralığının H-O-H bağının eğilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 1420-1240 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir. 1240-1099 cm^{-1} aralığında görülen pikler B-O-H bağına aittir. 1175-1058 cm^{-1} bant aralığı tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 1058-924 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 876-859 cm^{-1} aralığı, tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir. 755-677 cm^{-1} aralığı $[B(OH)_4]^-$'e ait karakteristik pikin görüldüğü aralıktır. Son olarakta 676-642 cm^{-1} aralığı ise (B_3-O) bağlarının görüldüğü aralıktır.

Set-1 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 °C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait FTIR eğrileri EK-A'da verilmektedir.

6.4.2 SET-2 İçin FTIR Sonuçları

Set-2 için gerçekleştirilen oran taramasına ait FTIR spektrumları Şekil 6.23'te verilmektedir.



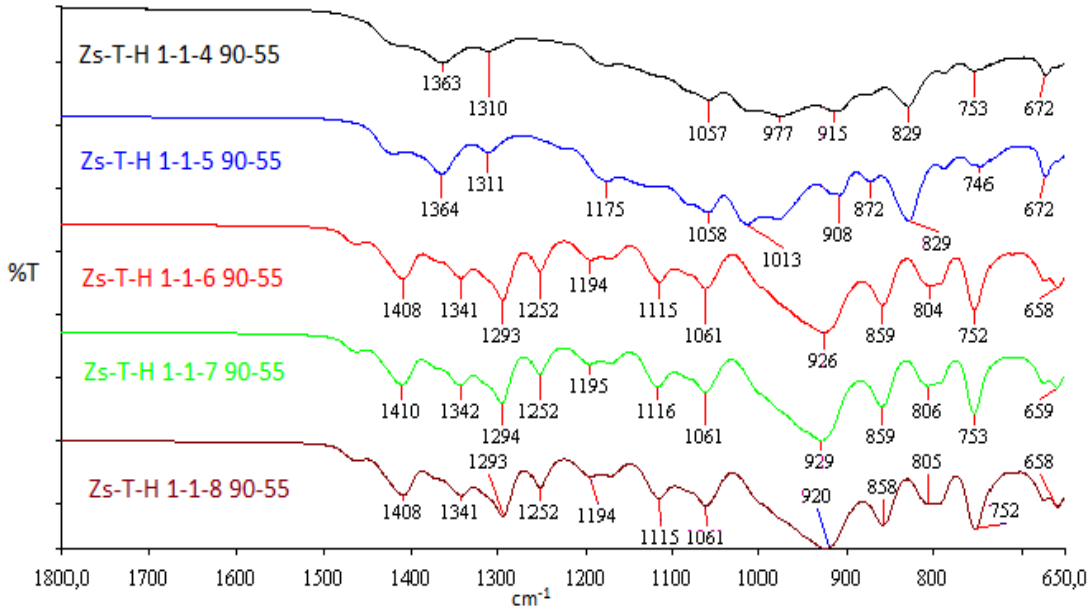
Şekil 6.23 Set-2 oran taraması FTIR spektrumları

Şekil 6.23 incelendiğinde 1:2:4 ve 1:2:5 oranları hariç; 1500-1420 cm^{-1} aralığında H-O-H bağının eğilme titreşimine ait ufak bir pik belirlenmiştir. 1420-1240 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir. 1240-1099 cm^{-1} aralığında görülen pikler B-O-H bağına aittir. 1175-1058 cm^{-1} bant aralığı tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 1058-924 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 876- 859 cm^{-1} aralığı, tetrahedral (BO_4) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 755-677 cm^{-1} aralığı $[B(OH)_4]^-$'e ait karakteristik pikin görüldüğü aralıktır. Son olarakta 676-642 cm^{-1} aralığı ise (B_3-O) bağlarının görüldüğü aralıktır. 1:2:4 ve 1:2:5 oranlarında 1420- 1240 cm^{-1} aralığında trihedral (BO_3) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine ait bir pik ve 1058-924 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine ait bir pik görülmektedir. 1:2:5 oranında 1:2:4 oranından farklı olarak 755-677 cm^{-1} aralığındaki $[B(OH)_4]^-$'e ait pik görülmektedir.

Set-2 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 °C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait FTIR eğrileri EK-A'da verilmektedir.

6.4.3 SET-3 İçin FTIR Sonuçları

Set-3 için gerçekleştirilen oran taramasına ait FTIR spektrumları Şekil 6.24'te verilmektedir.



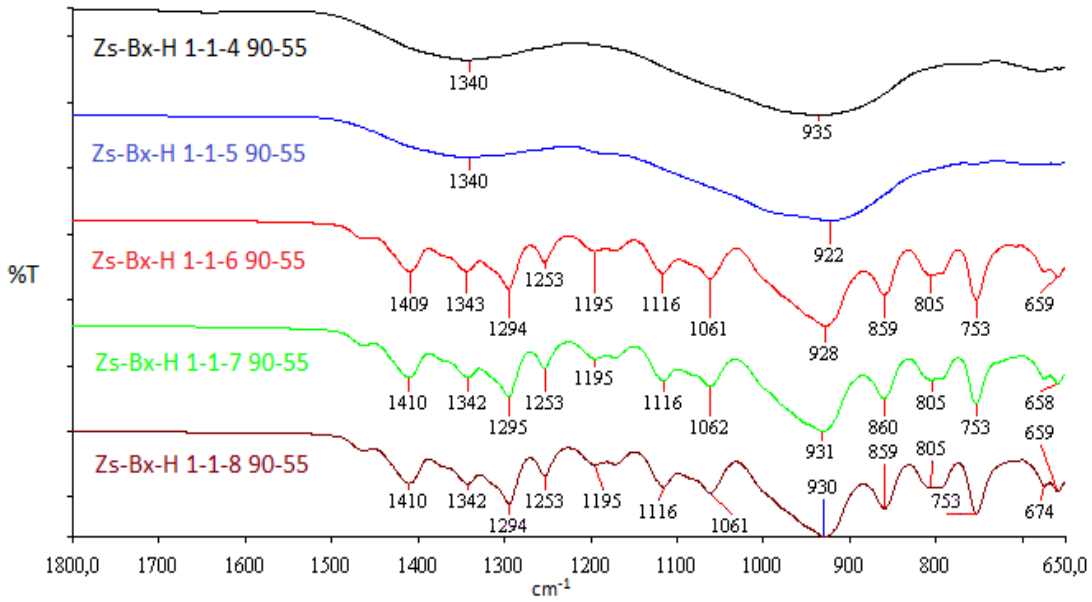
Şekil 6.24 Set-3 oran taraması FTIR spektrumları

Şekil 6.24 incelendiğinde 1500-1420 cm^{-1} aralığında H-O-H bağının eğilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 1420-1240 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir. 1240-1099 cm^{-1} aralığında görülen pikler B-O-H bağına aittir. 1175-1058 cm^{-1} bant aralığı tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 1058- 924 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 876- 859 cm^{-1} aralığı, tetrahedral (BO_4) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 755-677 cm^{-1} aralığı $[B(OH)_4]^-$'e ait karakteristik pikin görüldüğü aralıktır. Son olarakta 676- 642 cm^{-1} aralığı ise (B_3-O) bağlarının görüldüğü aralıktır.

Set-3 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 °C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait FTIR eğrileri EK-A'da verilmektedir.

6.4.4 SET-4 İçin FTIR Sonuçları

Set-4 için gerçekleştirilen oran taramasına ait FTIR spektrumları Şekil 6.25'te verilmektedir.



Şekil 6.25 Set-4 oran taraması FTIR spektrumları

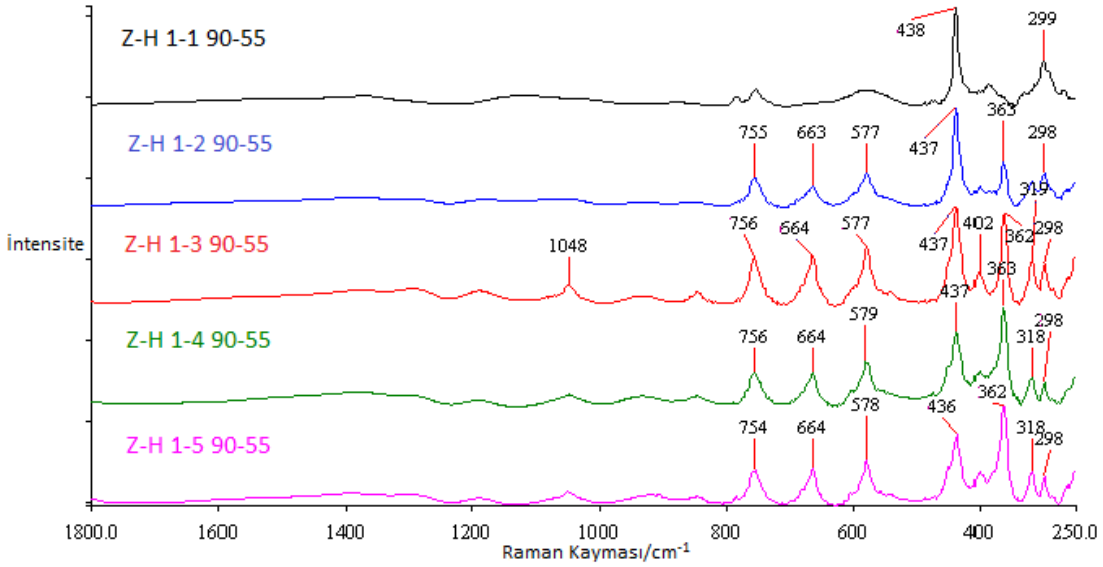
Şekil 6.25 incelendiğinde 1:2:4 ve 1:2:5 oraları hariç; 1500-1420 cm^{-1} aralığında H-O-H bağının eğilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. 1420-1240 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir. 1240-1099 cm^{-1} aralığında görülen pikler B-O-H bağına aittir. 1175-1058 cm^{-1} bant aralığı tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 1058-924 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 876-859 cm^{-1} aralığı, tetrahedral (BO_4) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine aittir. 755-677 cm^{-1} aralığı $[B(OH)_4]^-$'e ait karakteristik pikin görüldüğü aralıktır. Son olarakta 676- 642 cm^{-1} aralığı ise (B_3-O) bağlarının görüldüğü aralıktır. 1:2:4 ve 1:2:5 oranlarında diğer oralardan farklı olarak sadece 1420-1240 cm^{-1} aralığında trihedral (BO_3) borat grubunun asimetrik gerilme titreşimine ait bir pik ve 1058-924 cm^{-1} aralığı, trihedral (BO_3) borat grubunun simetrik gerilme titreşimine ait bir pik görülmektedir.

Set-4 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ˚C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait FTIR eğrileri EK-A'da verilmektedir.

6.5 Sentezlenen Ürünler İçin Raman Sonuçları

6.5.1 SET-1 İçin Raman Sonuçları

Set-1 için gerçekleştirilen oran taramasına ait Raman spektrumları Şekil 6.26'da verilmektedir.



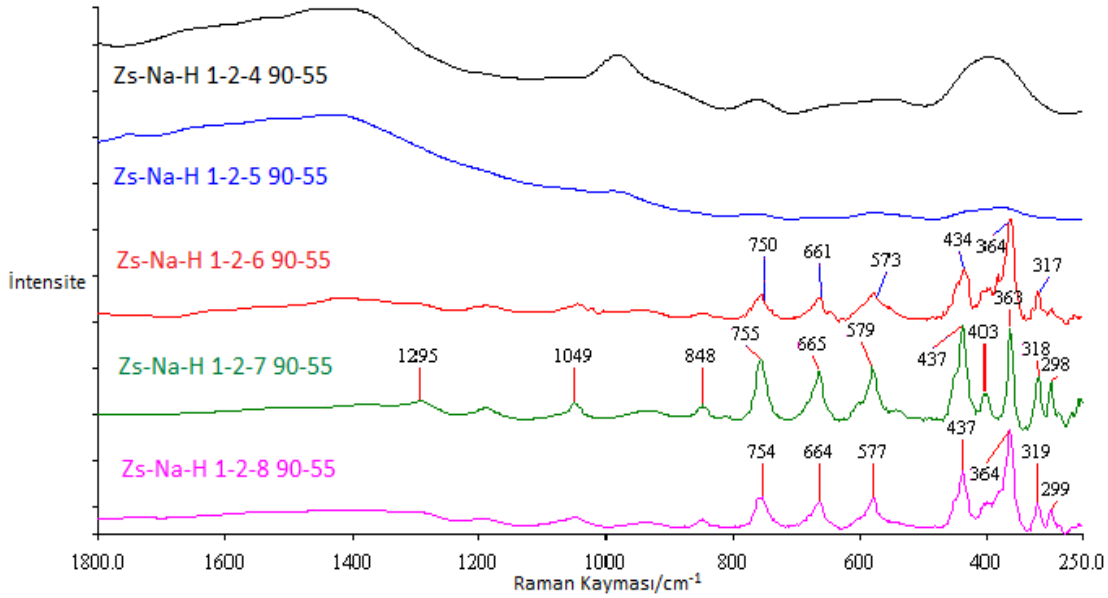
Şekil 6.26 Set-1 oran taraması Raman spektrumları

Şekil 6.26'da verilen Raman spektrumları incelendiğinde 1:1 oranı hariç; 1063-1046 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 851-846 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun simerik gerilme titreşimine aittir. 755 cm^{-1}'de (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir. 644 cm^{-1} civarında görülen pik (B_3-O) bağına, 578 cm^{-1} civarındaki pik ise üç ve dört koordinatlı borun oksijenle yaptığı bağlara aittir. 437-298 cm^{-1} aralığında ise (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir. 1:1 oranında çinko borat elde edilemediği için istenen pikler görülememektedir.

Set-1 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ˚C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait Raman eğrileri EK-B'de verilmektedir.

6.5.2 SET-2 İçin Raman Sonuçları

Set-2 için gerçekleştirilen oran taramasına ait Raman spektrumları Şekil 6.27'da verilmektedir.



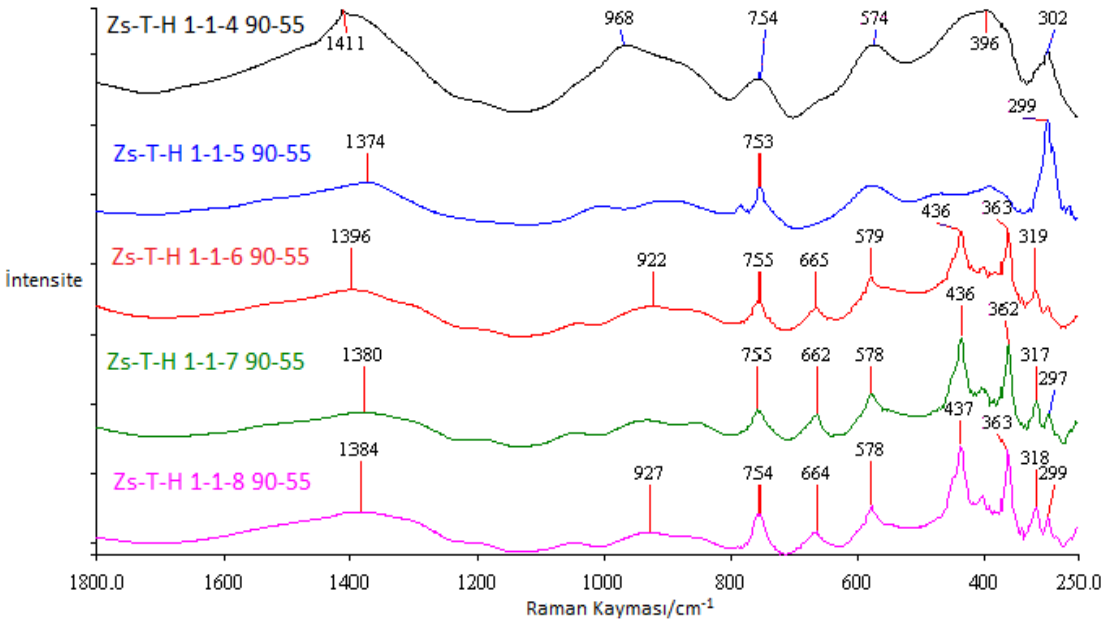
Şekil 6.27 Set-2 oran taraması Raman spektrumları

Şekil 6.27'de verilen Raman spektrumları incelendiğinde 1:2:4 ve 1:2:5 oranları hariç; 1063- 1046 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 851-846 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun simerik gerilme titreşimine aittir. 755 cm^{-1}'de (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir. 644 cm^{-1} civarında görülen pik (B_3-O) bağına, 578 cm^{-1} civarındaki pik ise üç ve dört koordinatlı borun oksijenle yaptığı bağlara aittir. 437- 298 cm^{-1} aralığında ise (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir. 1:2:4 ve 1:2:5 oranlarında istenen çinko borat elde edilemediği için istenen pikler görülememektedir.

Set-2 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ˚C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait Raman eğrileri EK-B'de verilmektedir.

6.5.3 SET-3 İçin Raman Sonuçları

Set-3 için gerçekleştirilen oran taramasına ait Raman spektrumları Şekil 6.28'da verilmektedir.



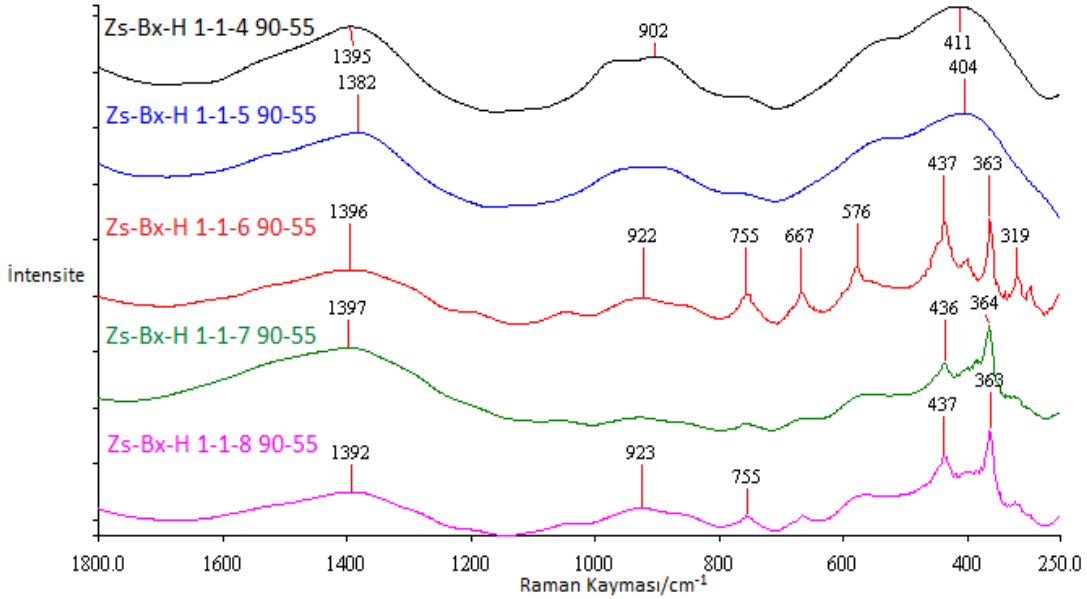
Şekil 6.28 Set-3 oran taraması Raman spektrumları

Şekil 6.28'de verilen Raman spektrumları incelendiğinde 1063- 1046 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 851-846 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun simerik gerilme titreşimine aittir. 755 cm^{-1}'de (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir. 644 cm^{-1} civarında görülen pik (B_3-O) bağına, 578 cm^{-1} civarındaki pik ise üç ve dört koordinatlı borun oksijenle yaptığı bağlara aittir. 437- 298 cm^{-1} aralığında ise (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir.

Set-3 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ˚C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait Raman eğrileri EK-B'de verilmektedir.

6.5.4 SET-4 İçin Raman Sonuçları

Set-4 için gerçekleştirilen oran taramasına ait Raman spektrumları Şekil 6.29'da verilmektedir.



Şekil 6.29 Set-4 oran taraması Raman spektrumları

Şekil 6.29'da verilen Raman spektrumları incelendiğinde 1063- 1046 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun asimerik gerilme titreşimine aittir. 851-846 cm^{-1} arası tetrahedral (BO_4) borat grubunun simerik gerilme titreşimine aittir. 755 cm^{-1}'de (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir. 644 cm^{-1} civarında görülen pik (B_3-O) bağına, 578 cm^{-1} civarındaki pik ise üç ve dört koordinatlı borun oksijenle yaptığı bağlara aittir. 437- 298 cm^{-1} aralığında ise (B_4-O) bağına ait pikler görülmektedir.

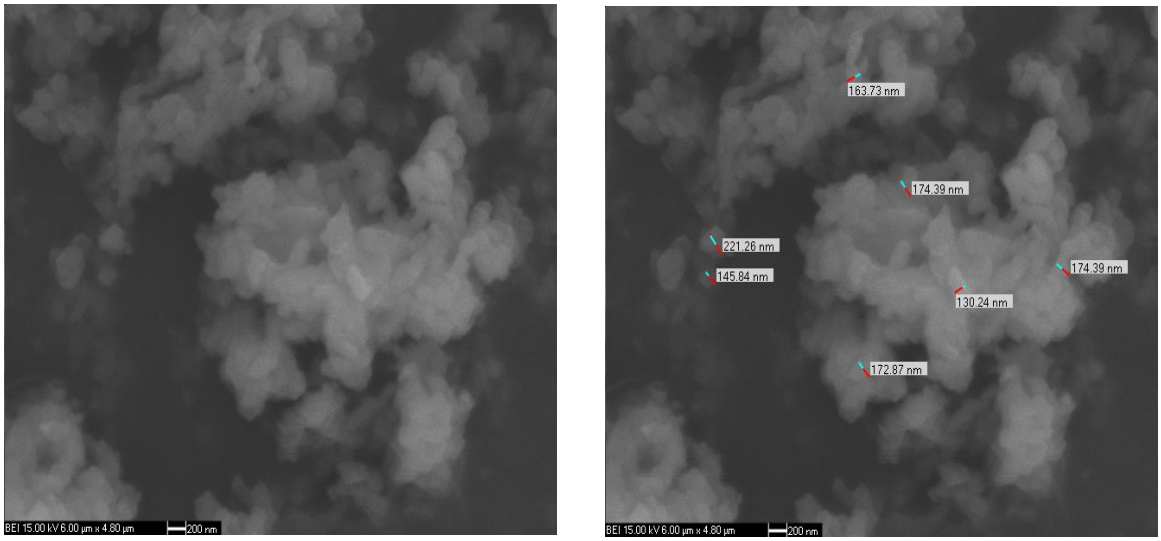
Set-4 için gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ˚C'lere ait 55 ile 40 dakika arasında süre taramalarına ait Raman eğrileri EK-B'de verilmektedir.

6.6 Sentezlenen Ürünler İçin SEM Görüntüleri

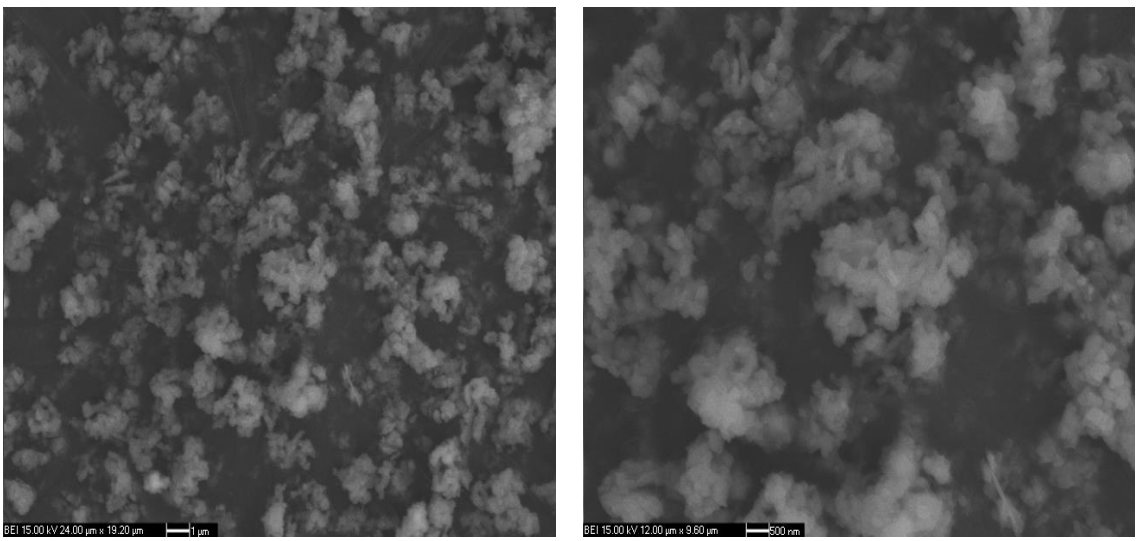
Ultrasonik yöntemle sentezlenen çinko boratların yüzey morfolojileri SEM cihazıyla belirlenmiştir.

6.6.1 SET-1 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri

Çinko oksit ve borik asit kullanılarak sentezlenen çinko boratların oran taramasına ait SEM görüntüleri Şekil 6.30, 6.31, 6.32 ve 6.33'de gösterilmektedir.

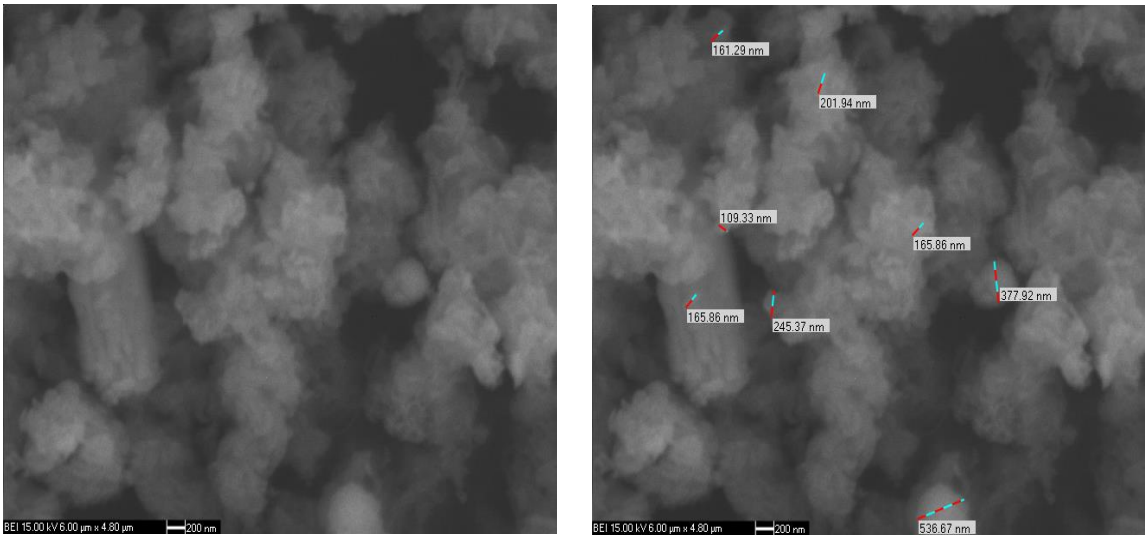


Şekil 6.30 Set-1 1:3 oranına ait SEM görüntüleri 20000x

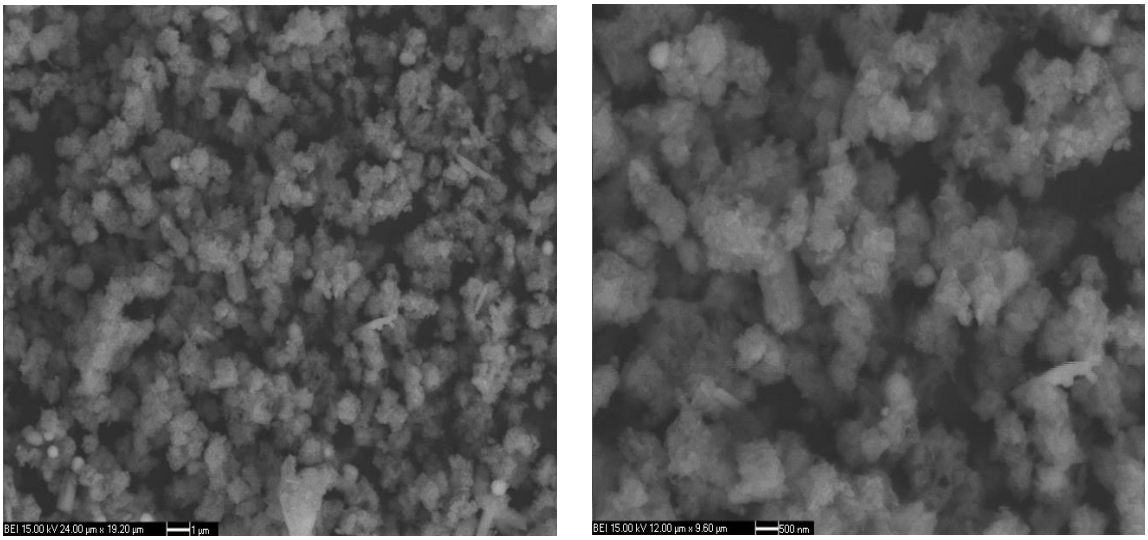


Şekil 6.31 Set-1 1:3 oranına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:3 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 130,24 nm ile 221,26 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 6.32 Set-1 1:4 oranına ait SEM görüntüleri 20000x

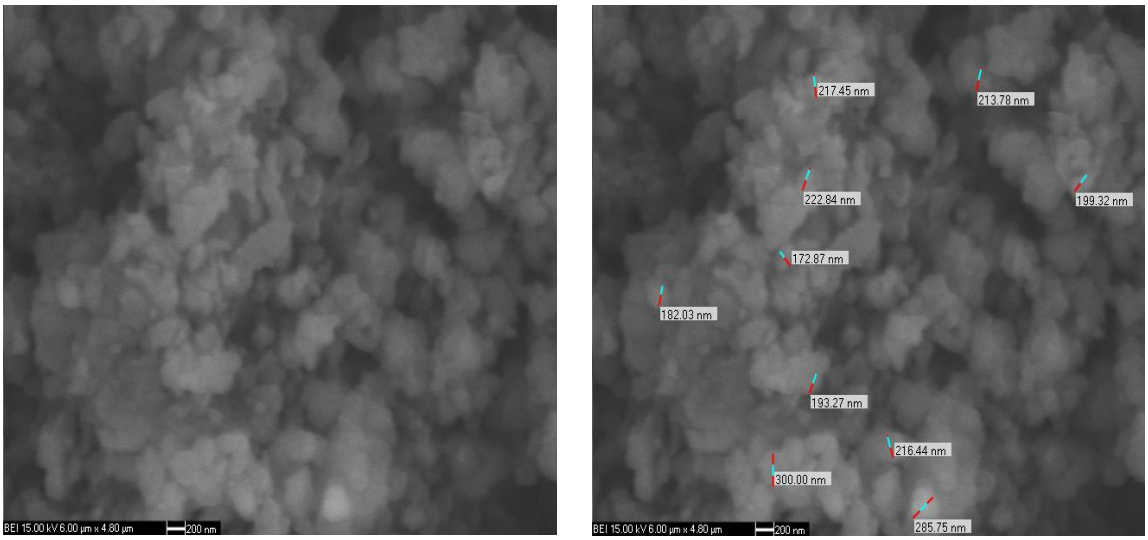


Şekil 6.33 Set-1 1:4 oranına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

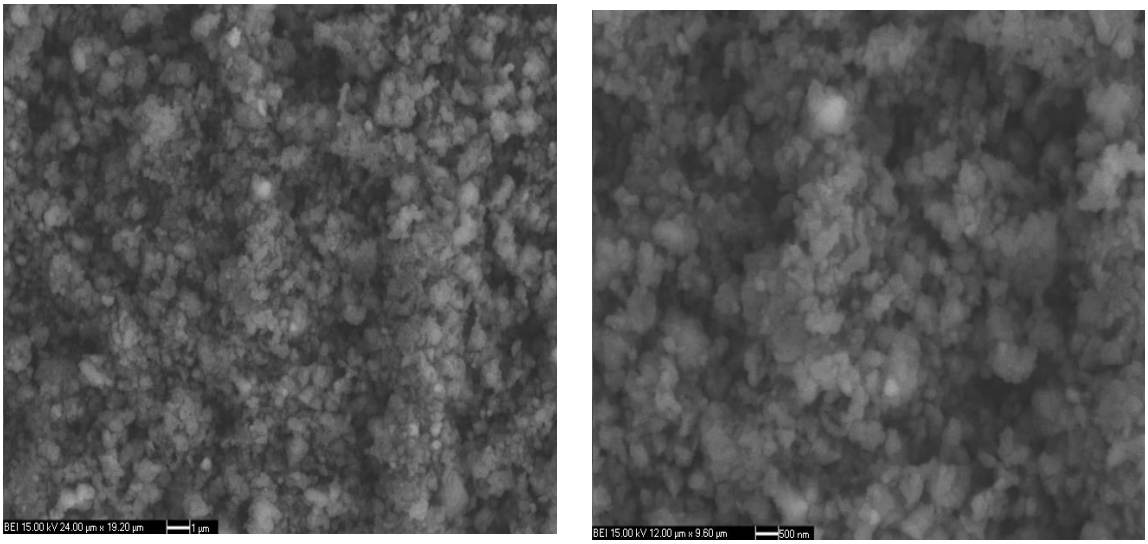
1:4 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 109,33 nm ile 536,67 nm aralığında değişmektedir.

6.6.1.1 SET-1 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri

Set-1 1:3 oranına ait 90 ˚C 50 dakikada sentezlenen ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.34 ve 6.35'te gösterilmektedir.



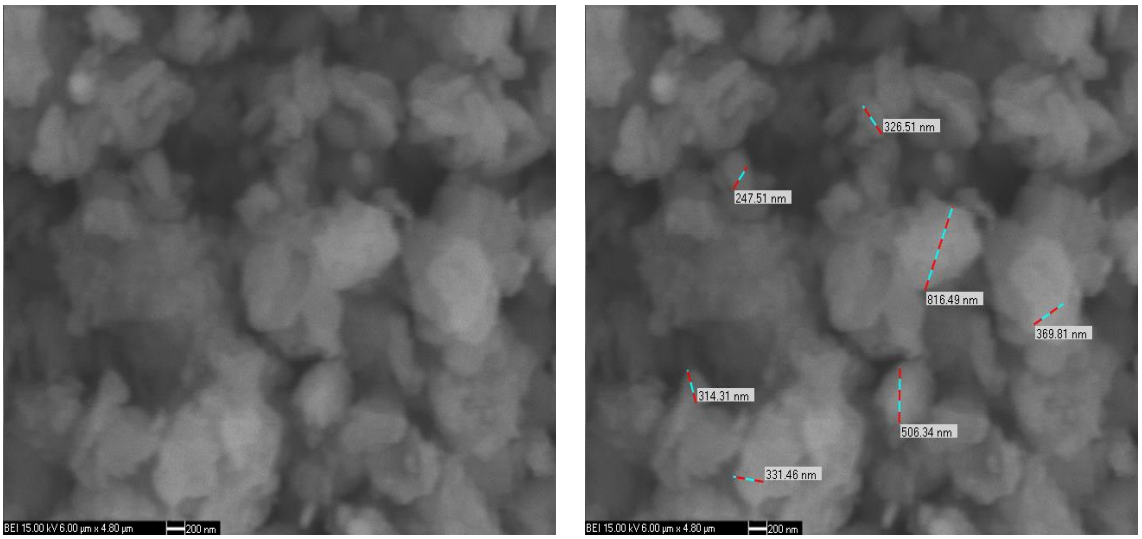
Şekil 6.34 Set-1 1:3 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



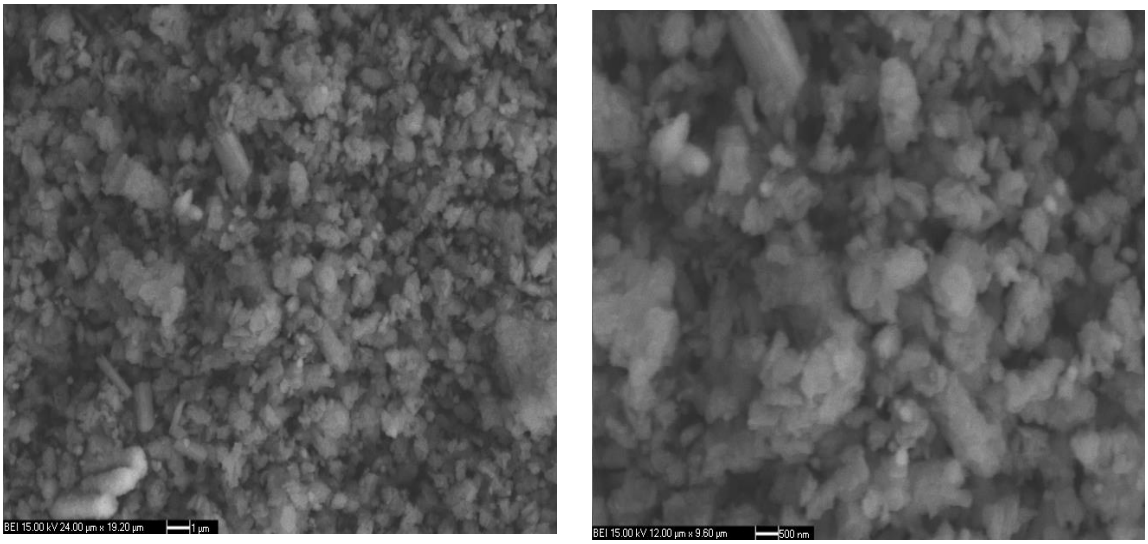
Şekil 6.35 Set-1 1:3 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:3 90 ˚C 50 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 172,87 nm ile 300 nm aralığında değişmektedir.

Set-1 1:3 oranına ait 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.36 ve 6.37'de gösterilmektedir.



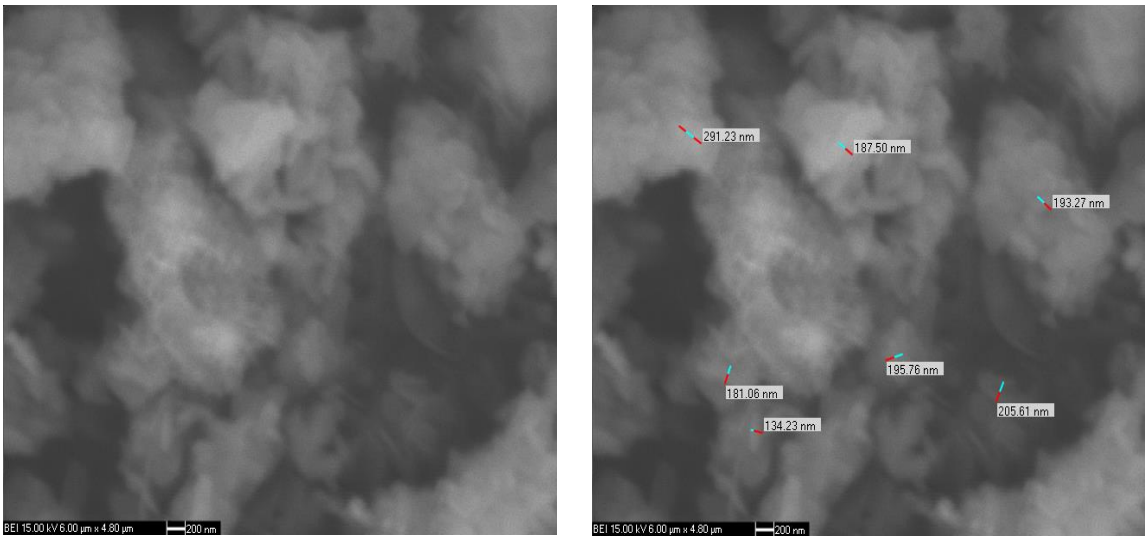
Şekil 6.36 Set-1 1:3 85 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



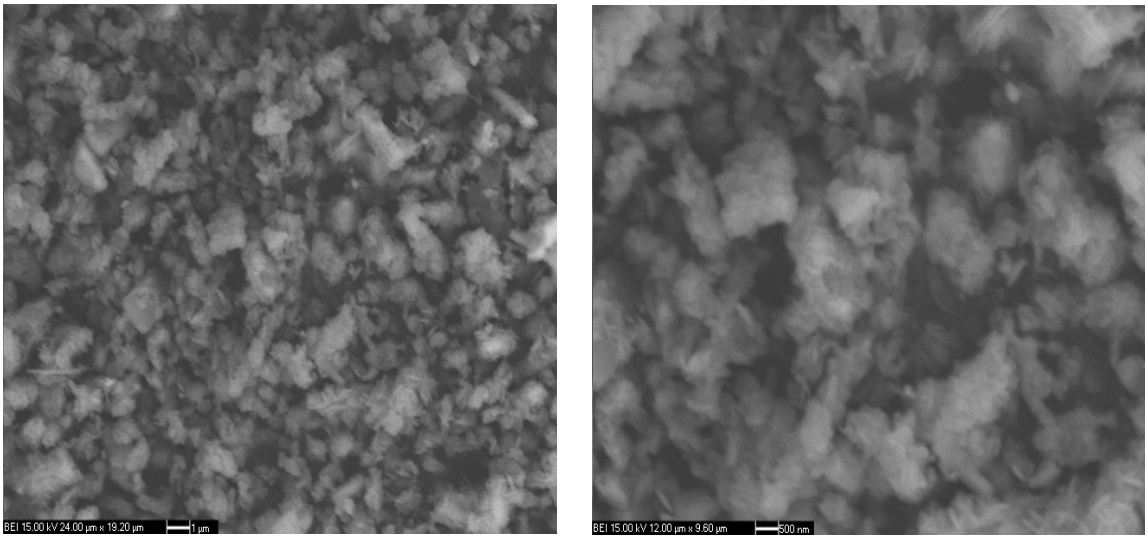
Şekil 6.37 Set-1 1:3 85 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:3 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 247,51 nm ile 816,49 nm aralığında değişmektedir.

Set-1 1:3 oranına ait 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.38 ve 6.39'da gösterilmektedir.



Şekil 6.38 Set-1 1:3 80 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x

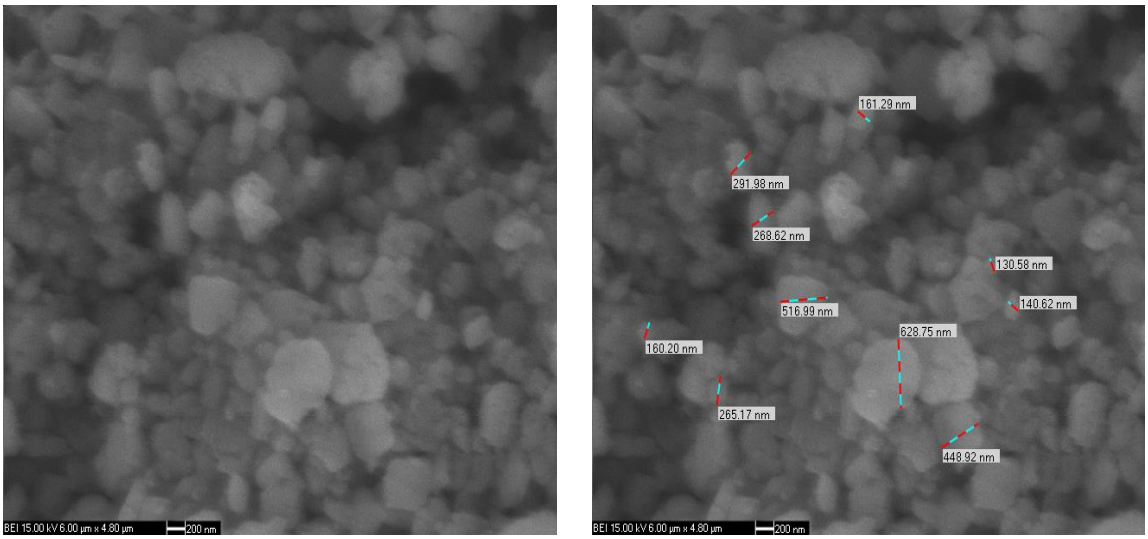


Şekil 6.39 Set-1 1:3 80 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

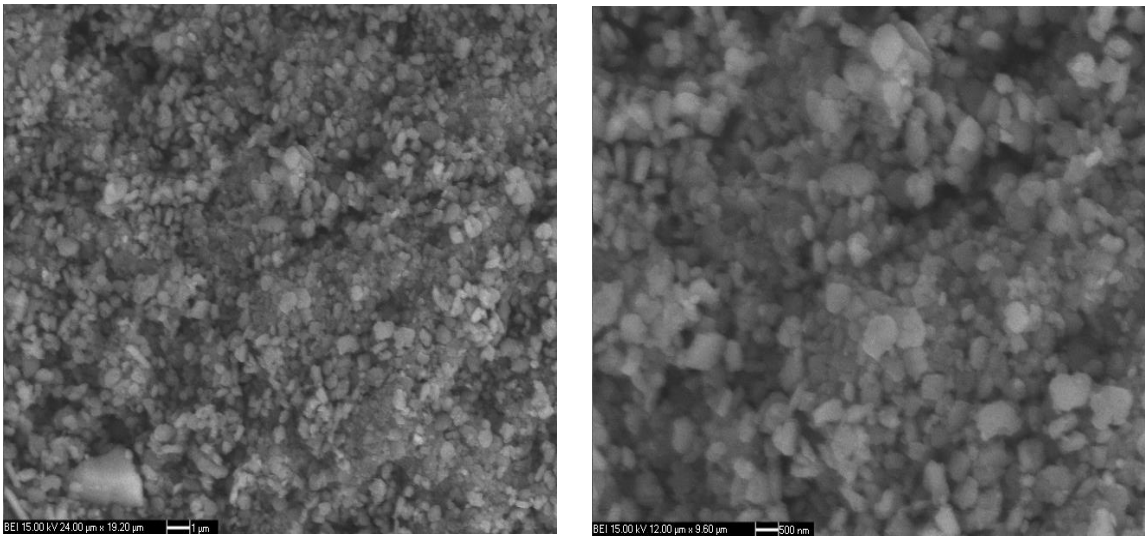
1:3 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 134,23 nm ile 291,23 nm aralığında değişmektedir.

6.6.2 SET-2 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri

Çinko oksit, borik asit ve sodyum hidroksit kullanılarak sentezlenen çinko boratların oran taramasına ait SEM görüntüleri Şekil 6.40, 6.41, 6.42, 6.43, 6.44 ve 6,45'te gösterilmektedir.

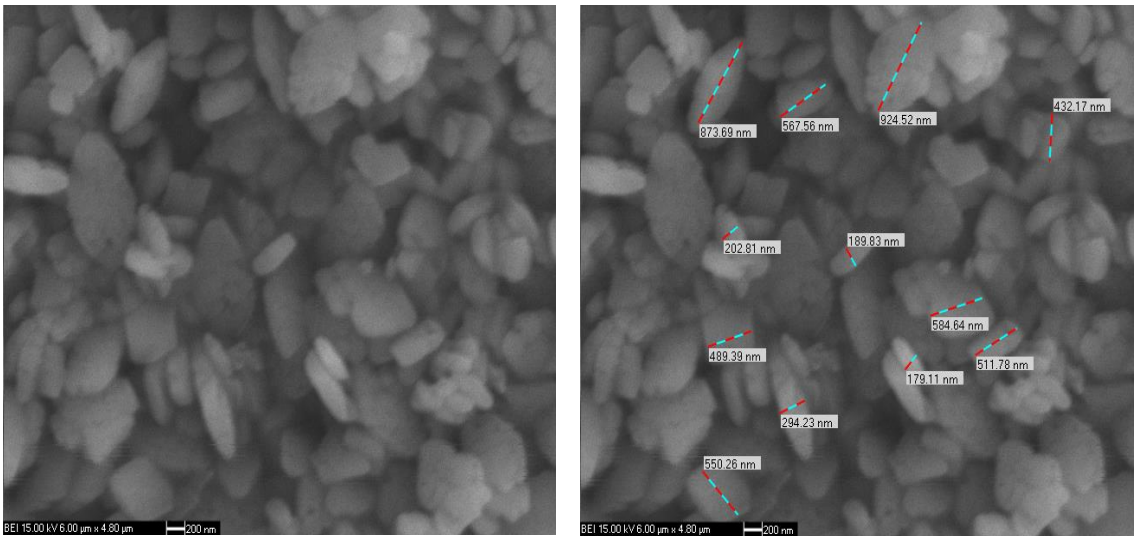


Şekil 6.40 Set-2 1:2:6 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x

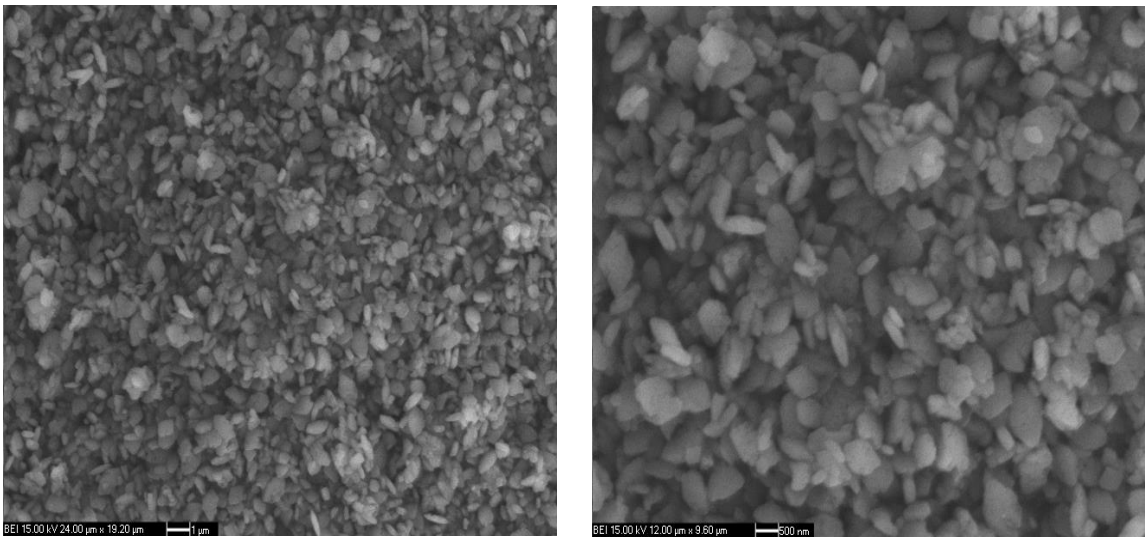


Şekil 6.41 Set-2 1:2:6 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:2:6 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Bazı partiküllerin oval yapıda olduğu gözlenmiştir. Partikül boyutları 130,58 nm ile 628,75 nm aralığında değişmektedir.

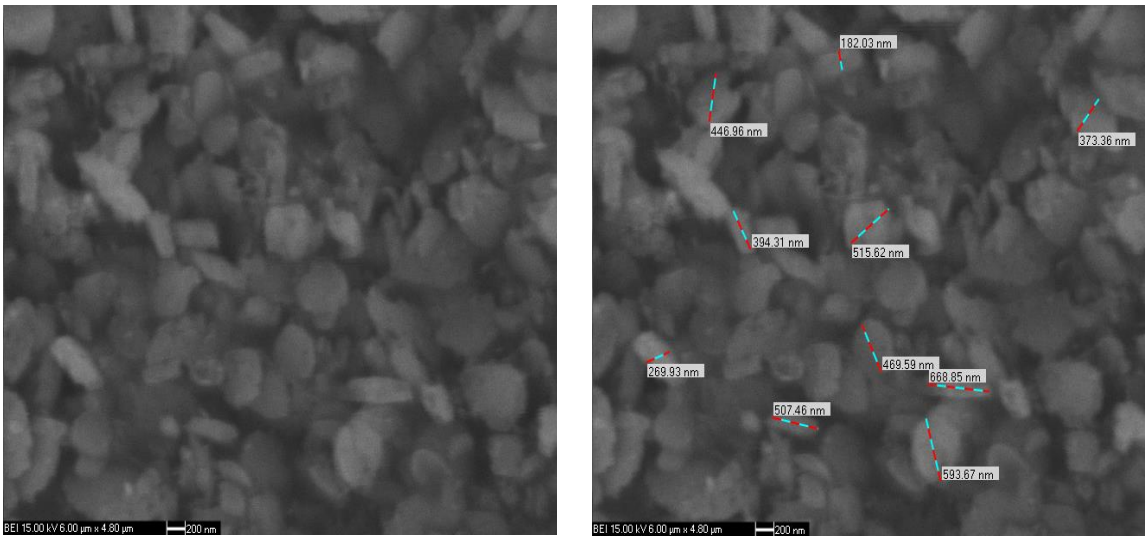


Şekil 6.42 Set-2 1:2:7 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x

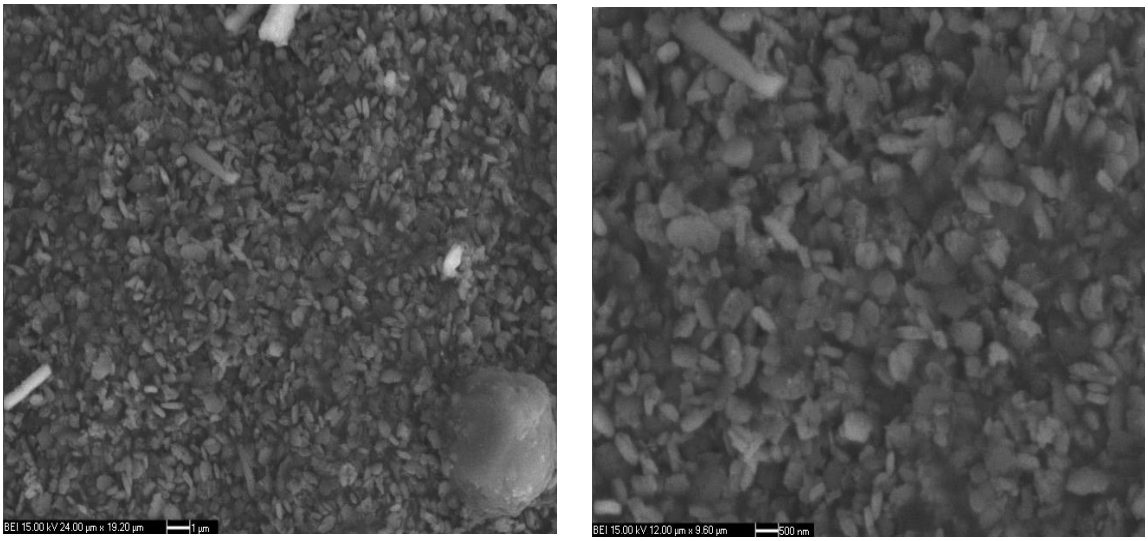


Şekil 6.43 Set-2 1:2:7 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:2:7 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Bazı partiküllerin 1:2:6 oranındakilere göre daha oval yapıda olduğu gözlenmiştir. Partikül boyutları 189,93 nm ile 924,52 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 6.44 Set-2 1:2:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x

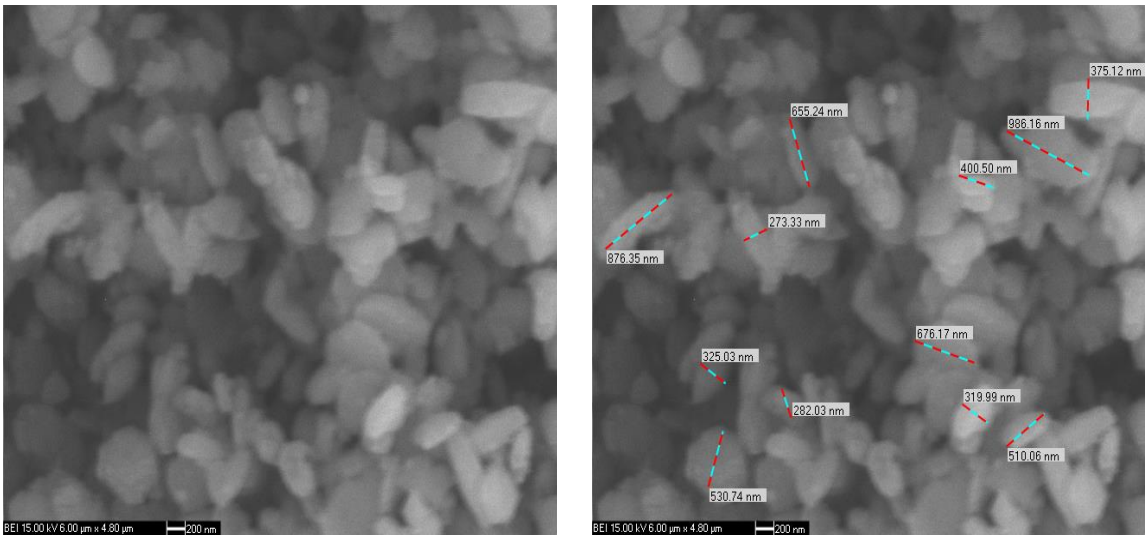


Şekil 6.45 Set-2 1:2:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

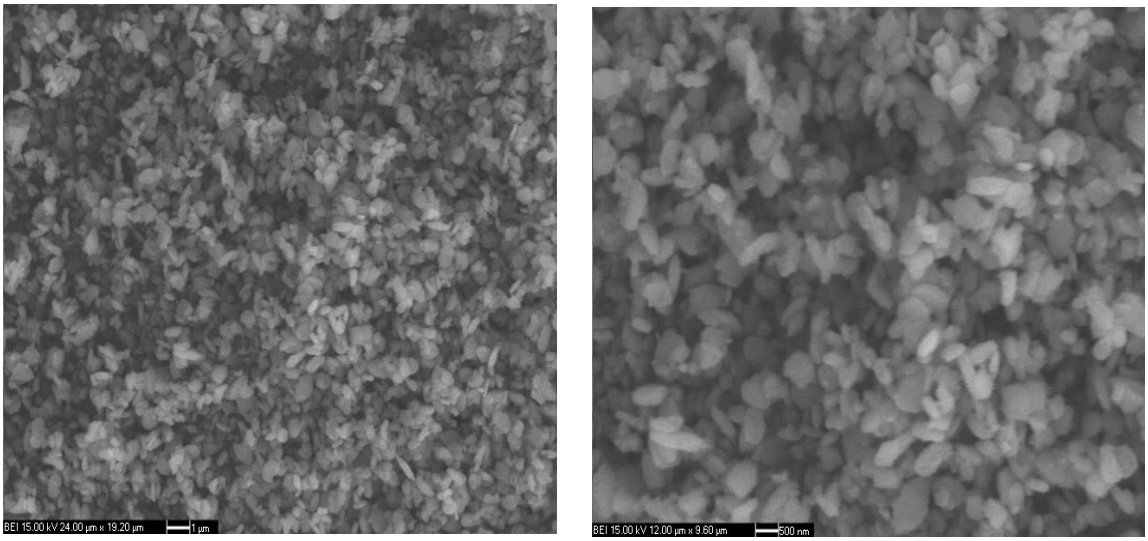
1:2:8 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 182,83 nm ile 668,85 nm aralığında değişmektedir.

6.6.2.1 SET-2 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri

Set-2 1:2:7 oranına ait 90 ˚C 50 ve 45 dakikada sentezlenen çinko boratların SEM görüntüleri Şekil 6.46, 6.47, 6.48 ve 6.49'da gösterilmektedir.



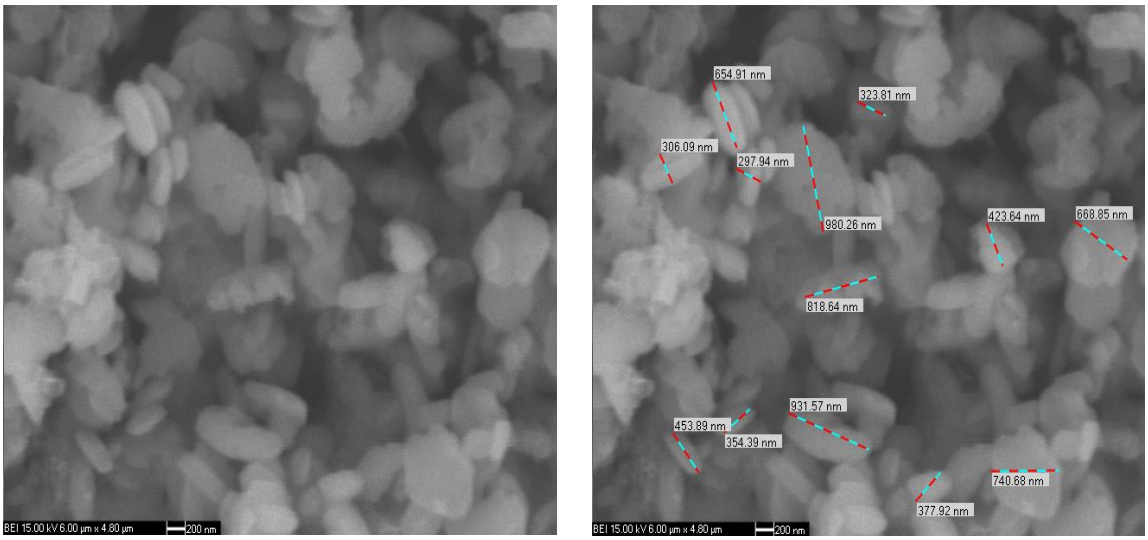
Şekil 6.46 Set-2 1:2:7 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



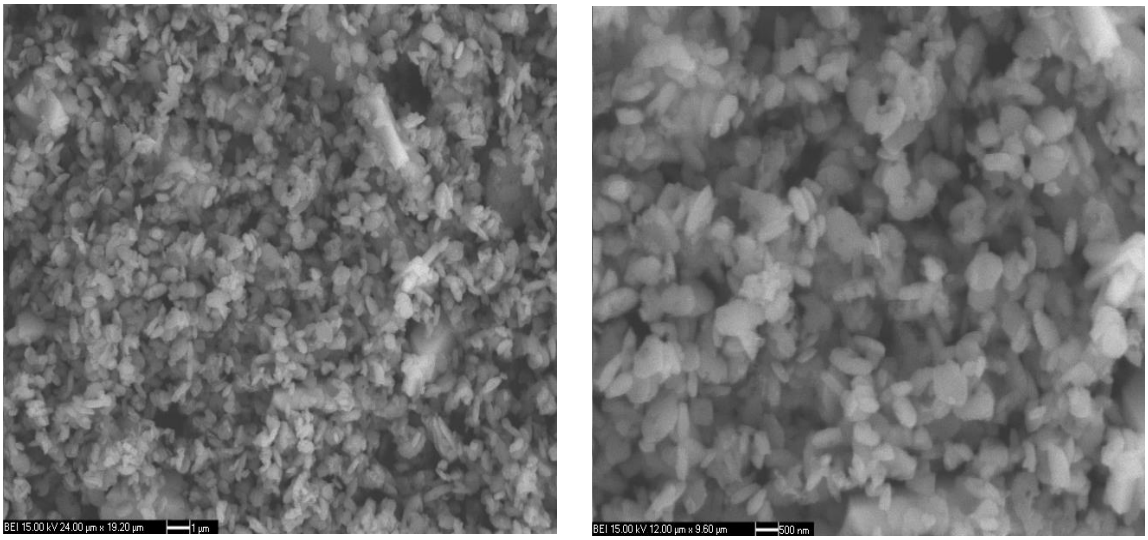
Şekil 6.47 Set-2 1:2:7 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:2:7 90 ˚C 50 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 273,33 nm ile 986,16 nm aralığında değişmektedir.

Set-2 1:2:7 oranına ait 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.48 ve 6.49'da gösterilmektedir.



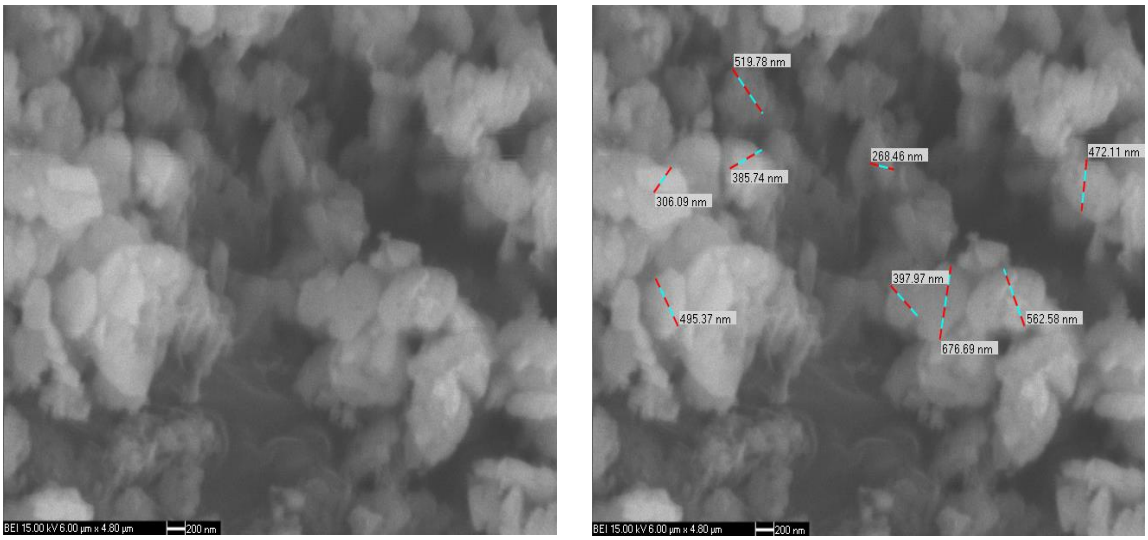
Şekil 6.48 Set-2 1:2:7 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



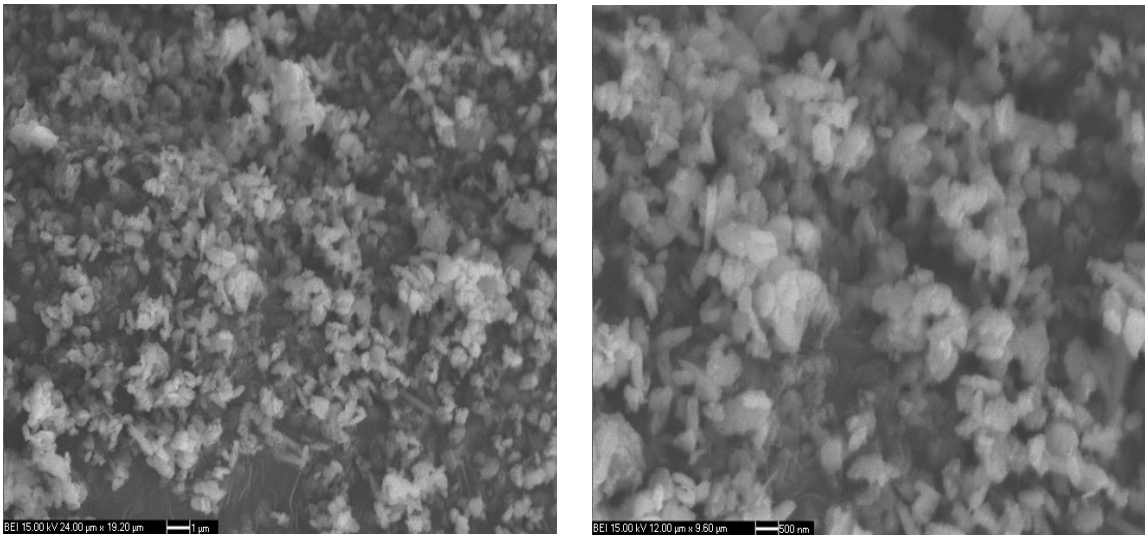
Şekil 6.49 Set-2 1:2:7 90 ˚C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:2:7 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 297,94 nm ile 980,26 nm aralığında değişmektedir.

Set-2 1:2:7 oranına ait 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.50 ve 6.51'da gösterilmektedir.



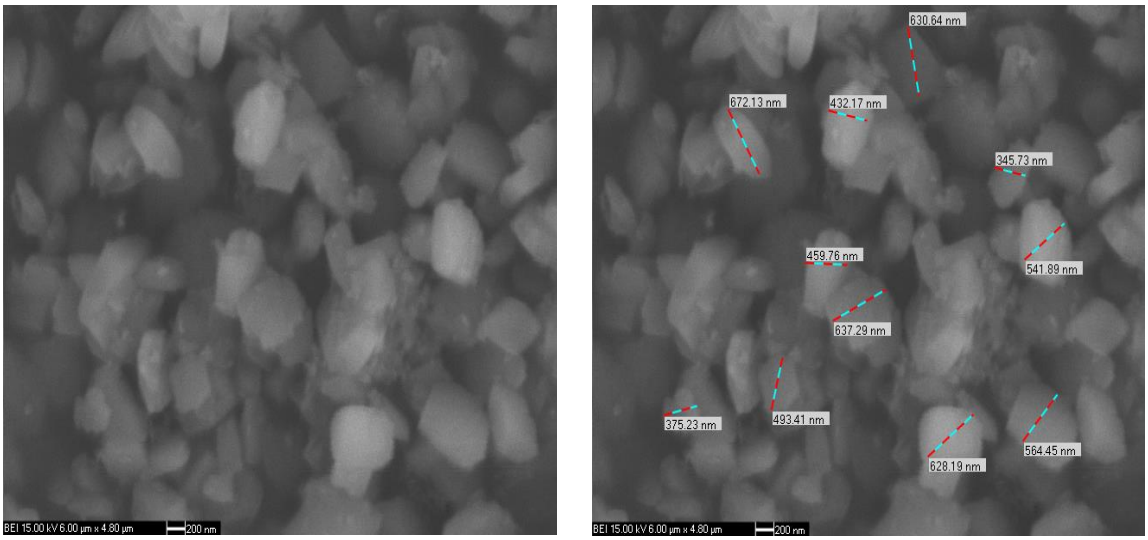
Şekil 6.50 Set-2 1:2:7 85 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



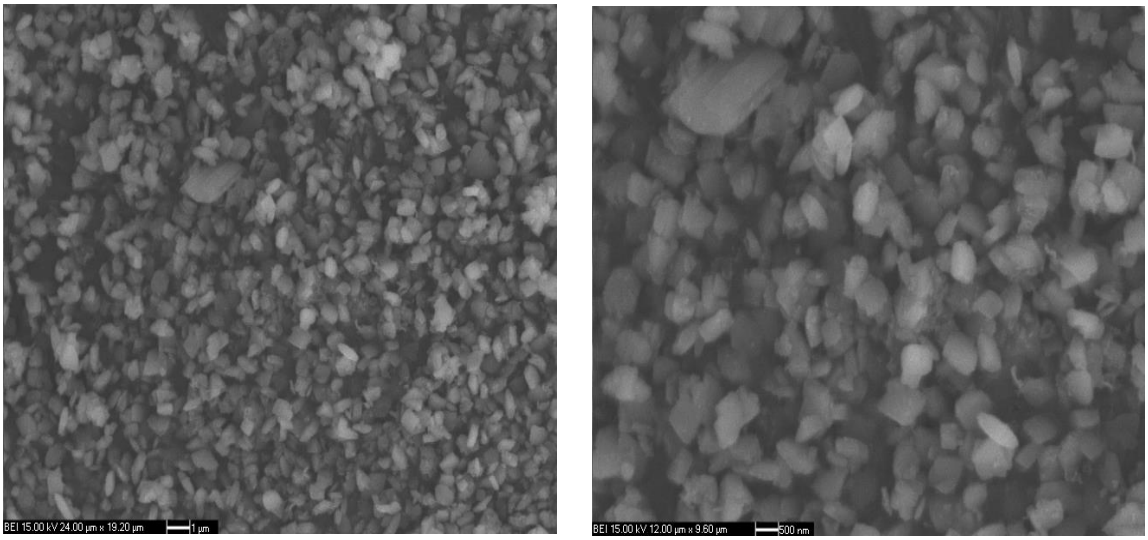
Şekil 6.51 Set-2 1:2:7 85 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:2:7 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 268,46 nm ile 679,69 nm aralığında değişmektedir.

Set-2 1:2:7 oranına ait 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.52 ve 6.53'da gösterilmektedir.



Şekil 6.52 Set-2 1:2:7 80 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x

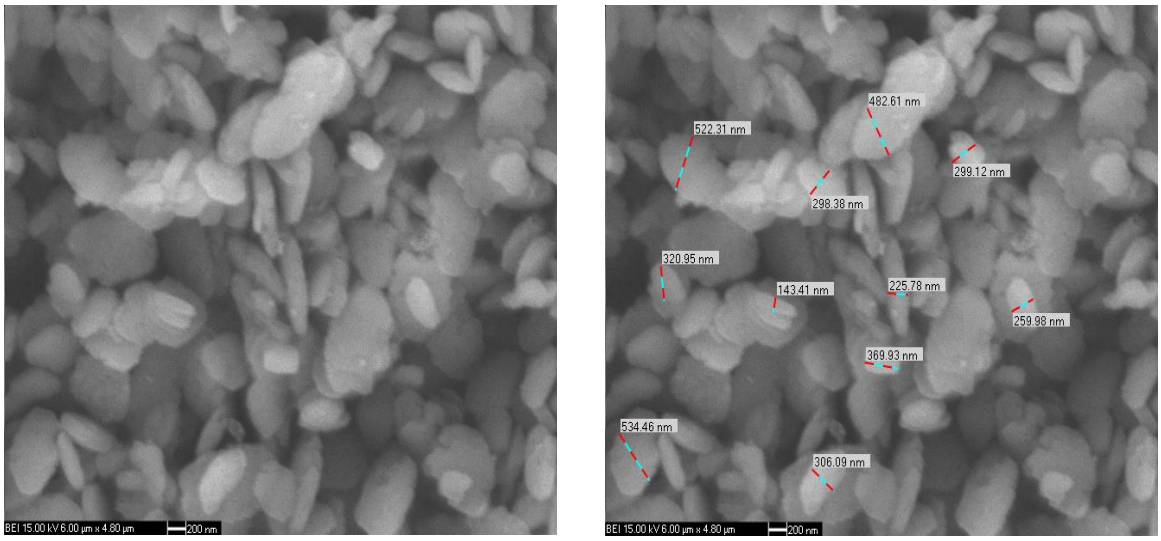


Şekil 6.53 Set-2 1:2:7 80 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

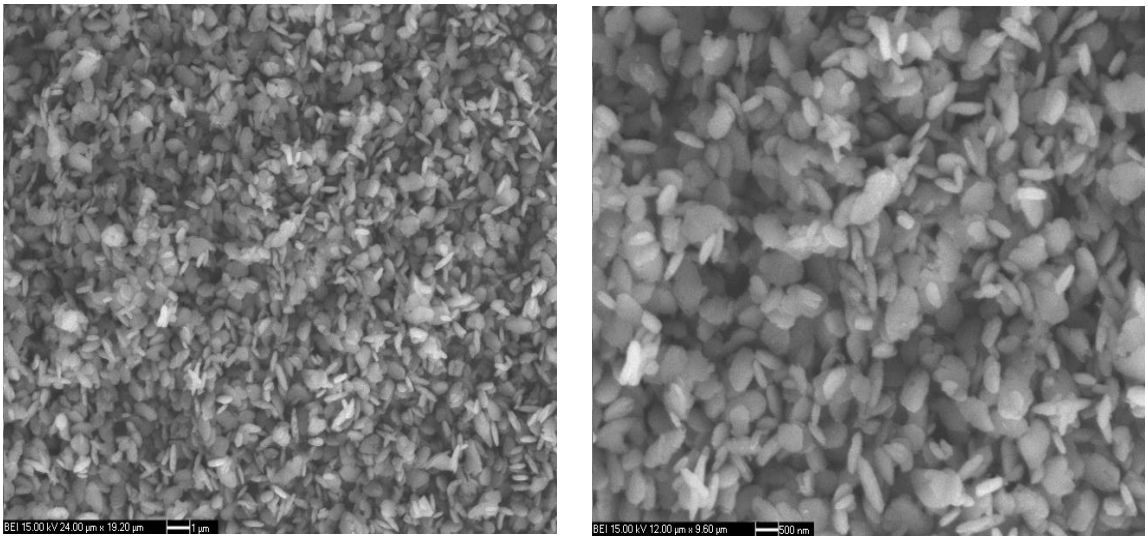
1:2:7 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 375,23 nm ile 672,13 nm aralığında değişmektedir.

6.6.3 SET-3 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri

Çinko oksit, borik asit ve tinkalkonit kullanılarak sentezlenen çinko boratların oran taramasına ait SEM görüntüleri Şekil 6.54 ve 6.55'te gösterilmektedir.



Şekil 6.54 Set-3 1:1:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x

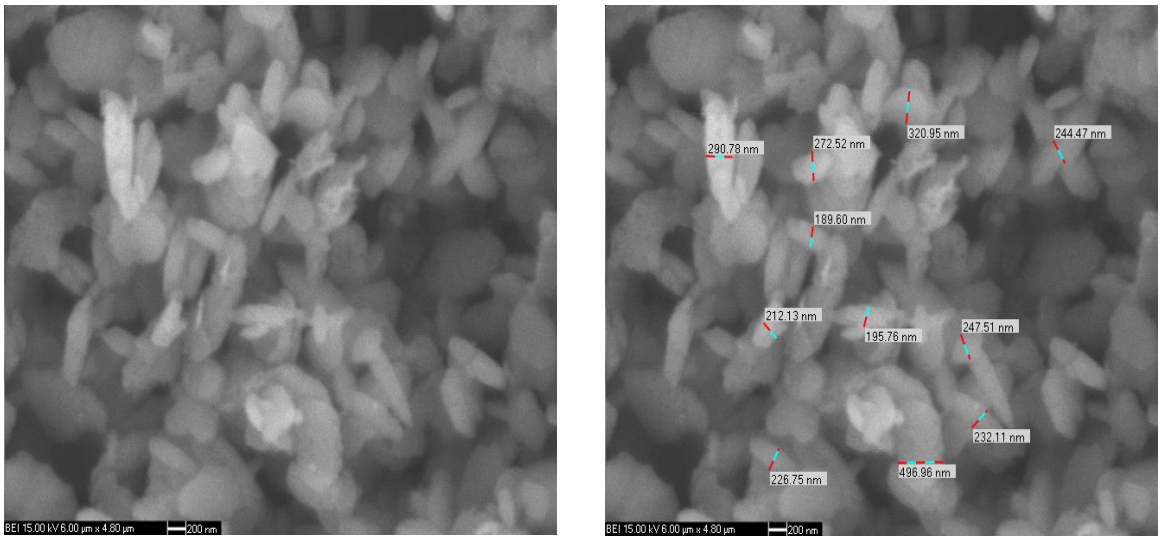


Şekil 6.55 Set-3 1:1:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

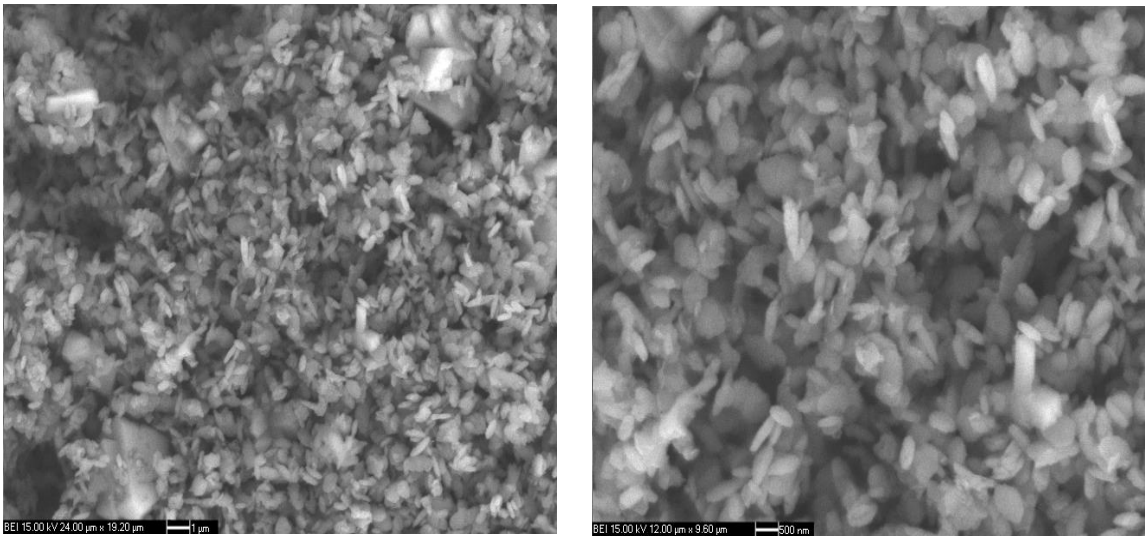
1:1:8 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Bazı partiküllerin oval yapıda olduğu gözlenmiştir. Partikül boyutları 225,78 nm ile 534,45 nm aralığında değişmektedir.

6.6.3.1 SET-3 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri

Set-3 1:1:8 oranına ait 90 ˚C 50 ve 45 dakikada sentezlenen çinko boratların SEM görüntüleri Şekil 6.56, 6.57, 6.58 ve 6.59'da gösterilmektedir.



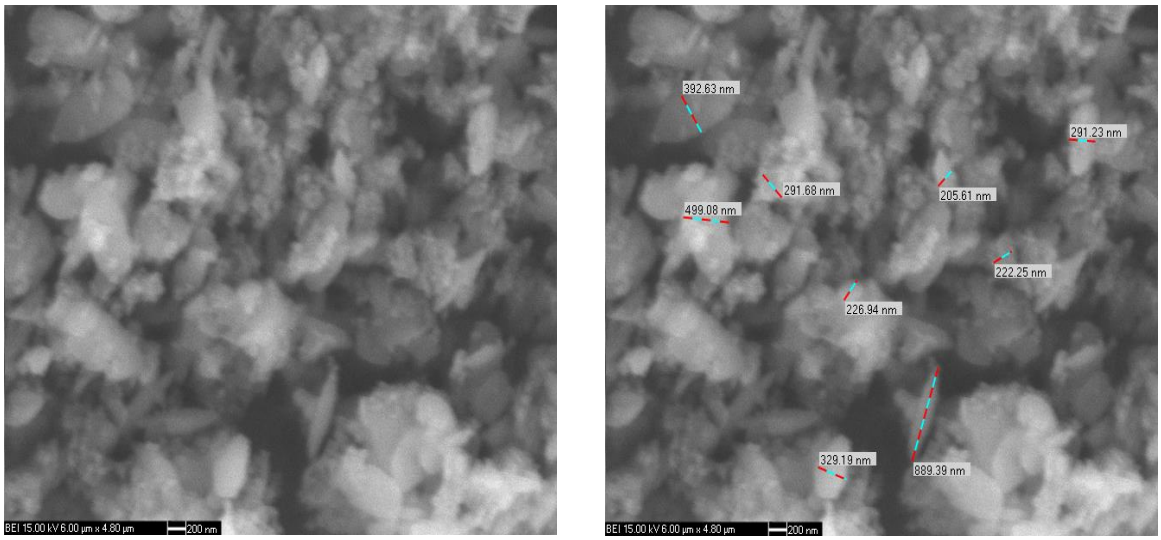
Şekil 6.56 Set-3 1:1:8 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



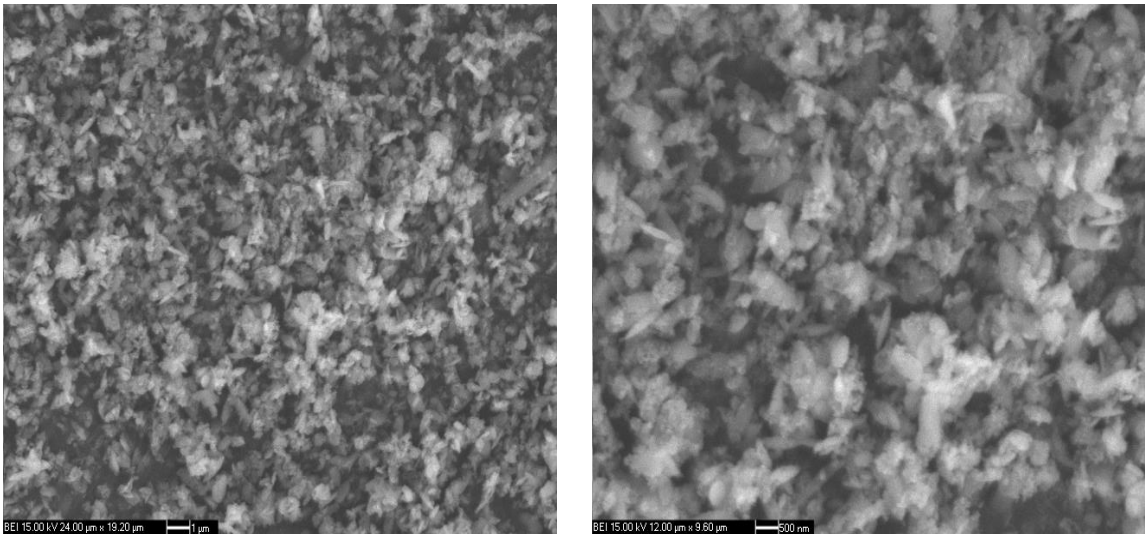
Şekil 6.57 Set-3 1:1:8 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 90 ˚C 50 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 189,60 nm ile 496,96 nm aralığında değişmektedir.

Set-3 1:1:8 oranına ait 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.58 ve 6.59'da gösterilmektedir.



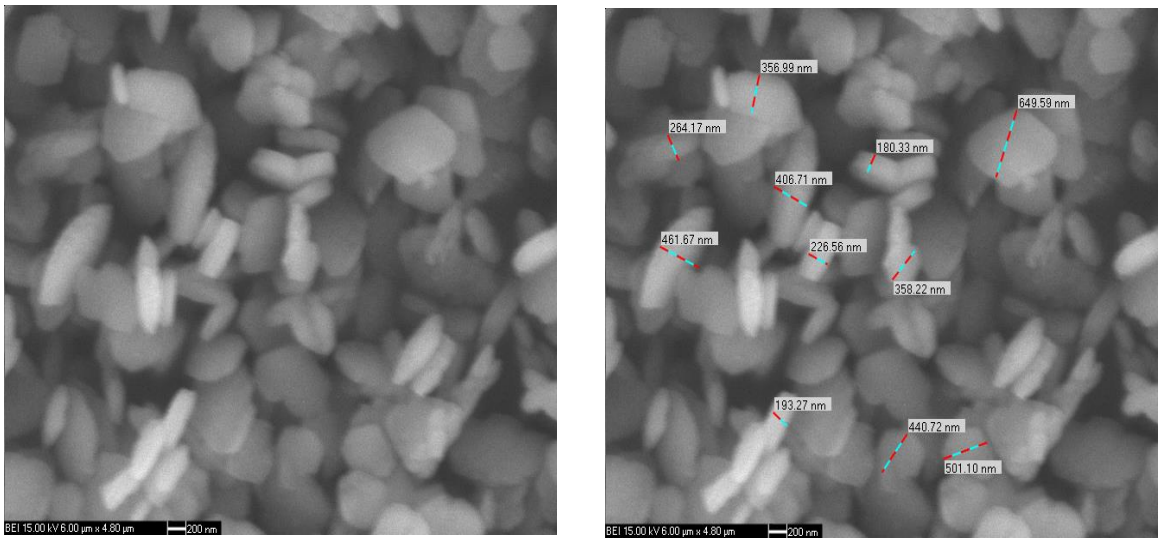
Şekil 6.58 Set-3 1:1:8 90 ˚C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



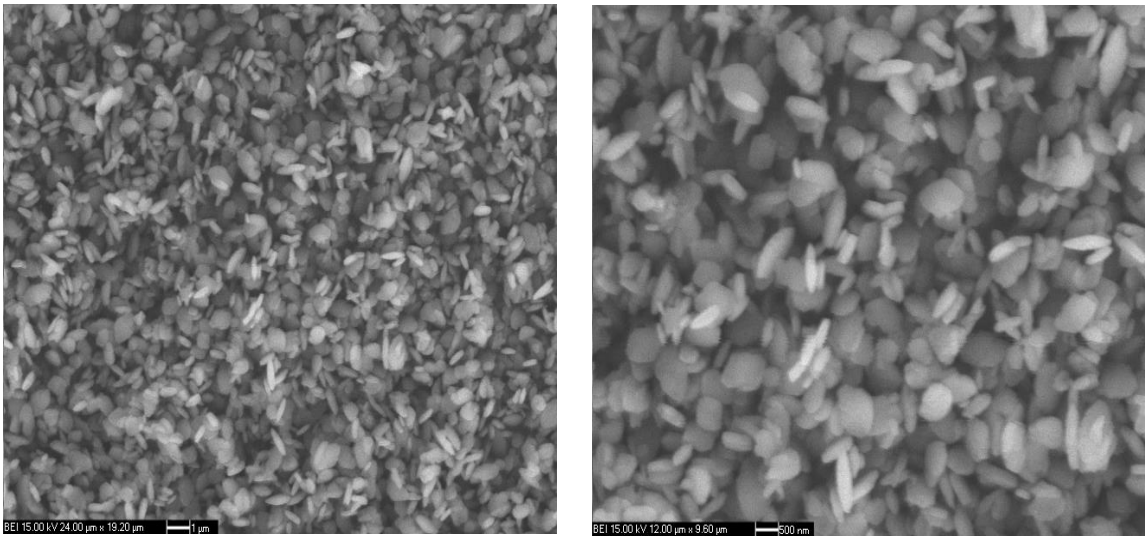
Şekil 6.59 Set-3 1:1:8 90 ˚C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 205,61 nm ile 889,39 nm aralığında değişmektedir.

Set-3 1:1:8 oranına ait 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.60 ve 6.61'da gösterilmektedir.



Şekil 6.60 Set-3 1:1:8 85 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x

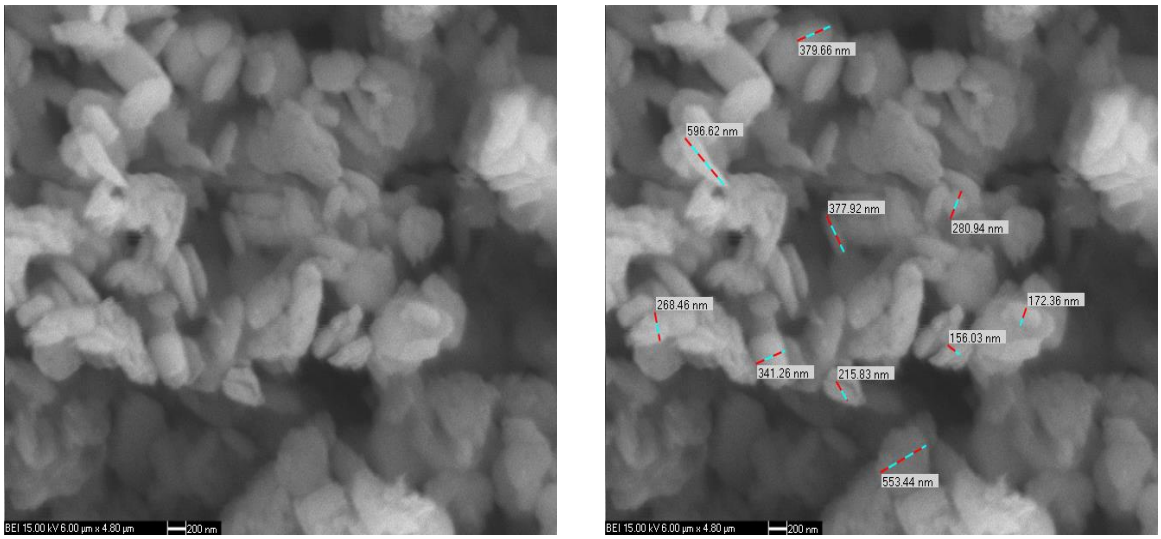


Şekil 6.61 Set-3 1:1:8 85 ˚C 55 dakidaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

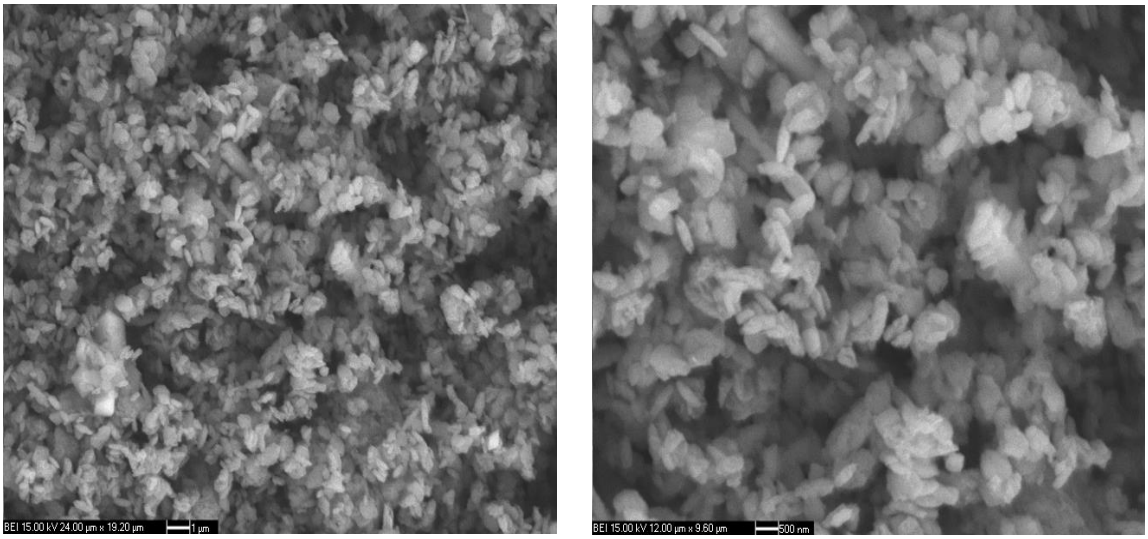
1:1:8 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Bazı partüküllerde oval, bazılarında elips yapısı gözlenmiştir. Partikül boyutları 180,33 nm ile 649,59 nm aralığında değişmektedir.

6.6.4 SET-4 Oran Taraması İçin SEM Görüntüleri

Çinko oksit, borik asit ve boraks kullanılarak sentezlenen çinko boratların oran taramasına ait SEM görüntüleri Şekil 6.62 ve 6.63'te gösterilmektedir.



Şekil 6.62 Set-4 1:1:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri 20000x

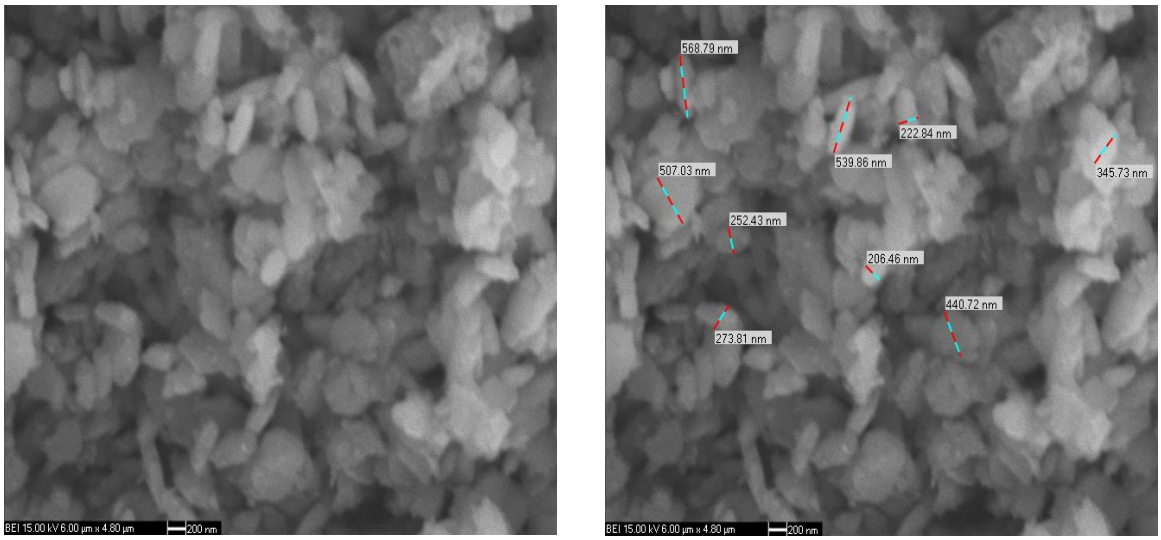


Şekil 6.63 Set-4 1:1:8 oran taramasına ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

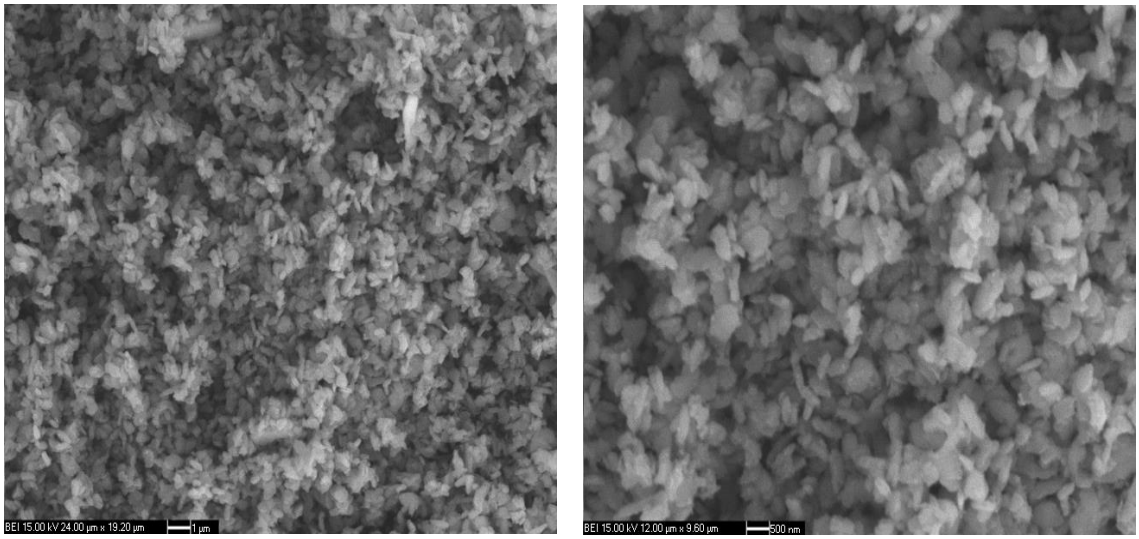
1:1:8 oranında sentezlenen ürünlerin yüzey yapıları düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 156,03 nm ile 596,62 nm aralığında değişmektedir.

6.6.4.1 SET-4 Süre Taraması İçin SEM Görüntüleri

Set-4 1:1:8 oranına ait 90 ˚C 50, 45 ve 40 dakikada sentezlenen çinko boratların SEM görüntüleri Şekil 6.64, 6.65, 6.66, 6.67, 6,68 ve 6,69'da gösterilmektedir.



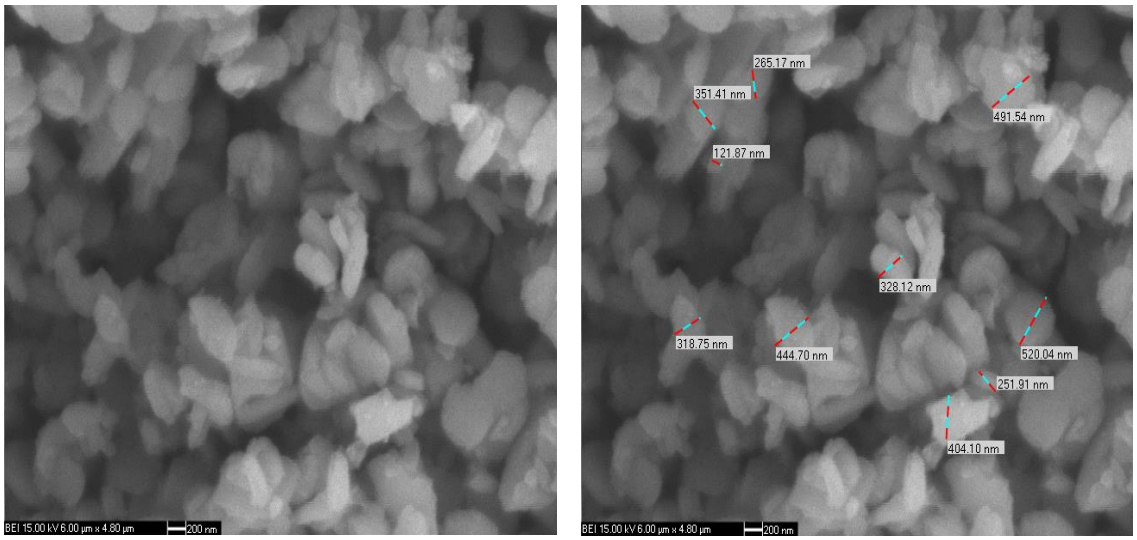
Şekil 6.64 Set-4 1:1:8 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



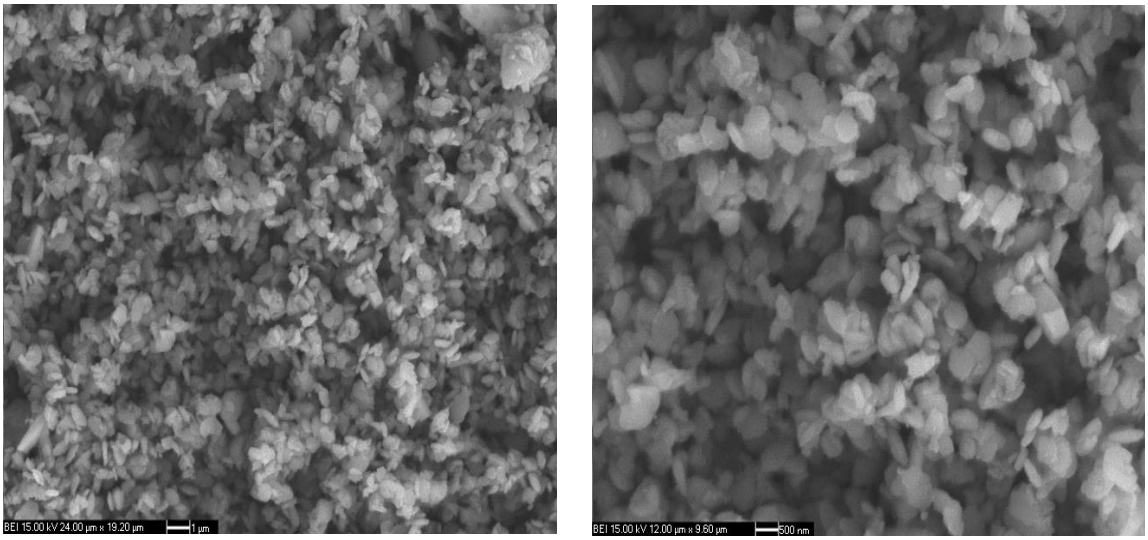
Şekil 6.65 Set-4 1:1:8 90 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 90 ˚C 50 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 206,46 nm ile 568,79 nm aralığında değişmektedir.

Set-4 1:1:8 oranına ait 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.66 ve 6.67'da gösterilmektedir.



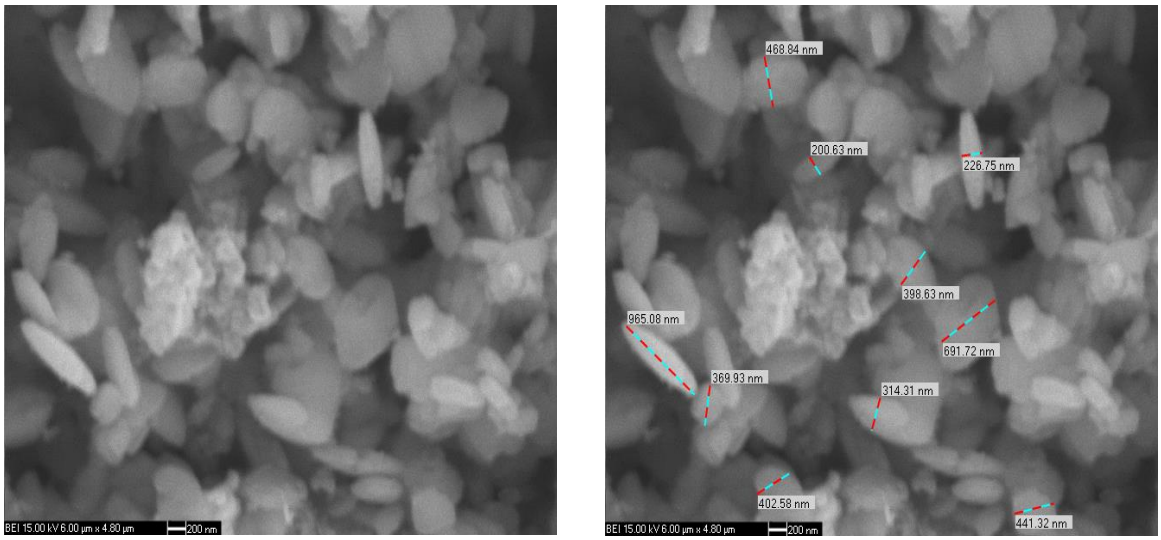
Şekil 6.66 Set-4 1:1:8 90 ˚C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



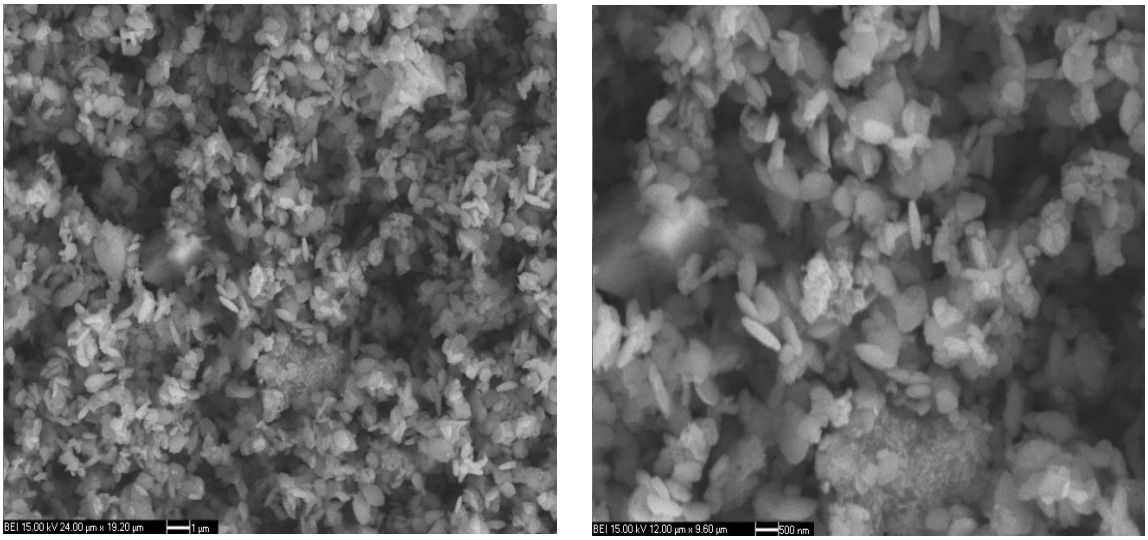
Şekil 6.67 Set-4 1:1:8 90 ˚C 45 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 90 ˚C 45 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 121,87 nm ile 520,04 nm aralığında değişmektedir.

Set-4 1:1:8 oranına ait 90 ˚C 40 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.68 ve 6.69'da gösterilmektedir.



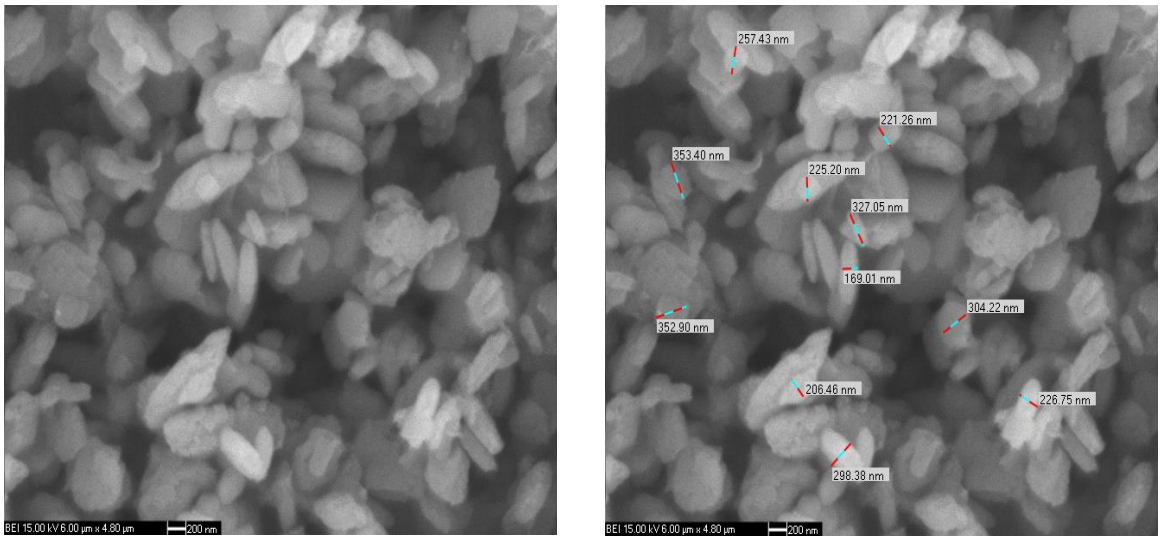
Şekil 6.68 Set-4 1:1:8 90 ˚C 40 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



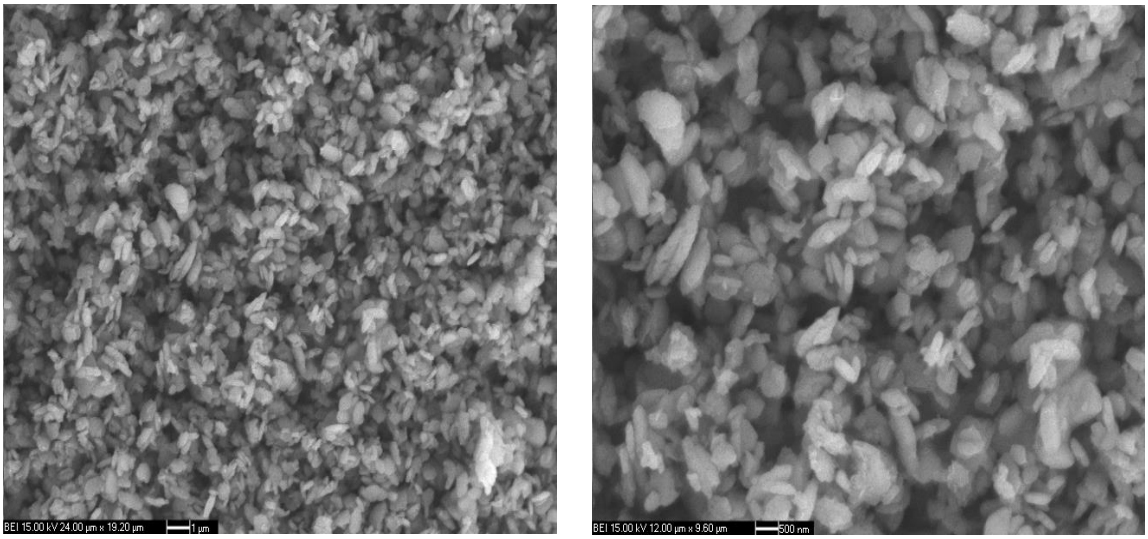
Şekil 6.69 Set-4 1:1:8 90 ˚C 40 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 90 ˚C 40 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 200,63 nm ile 965,08 nm aralığında değişmektedir.

Set-4 1:1:8 oranına ait 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.70 ve 6.71'da gösterilmektedir.



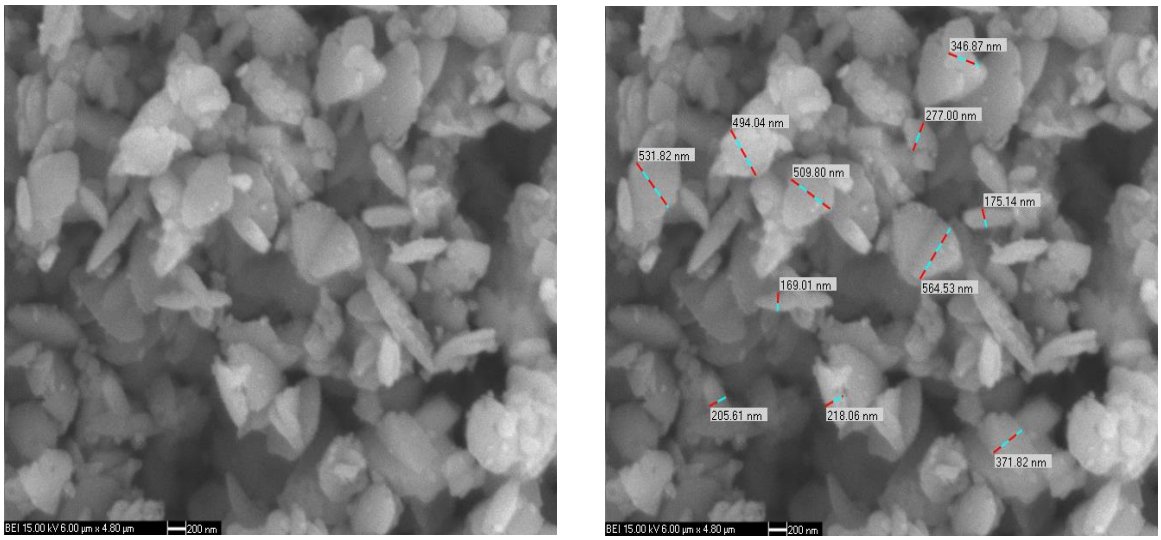
Şekil 6.70 Set-4 1:1:8 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



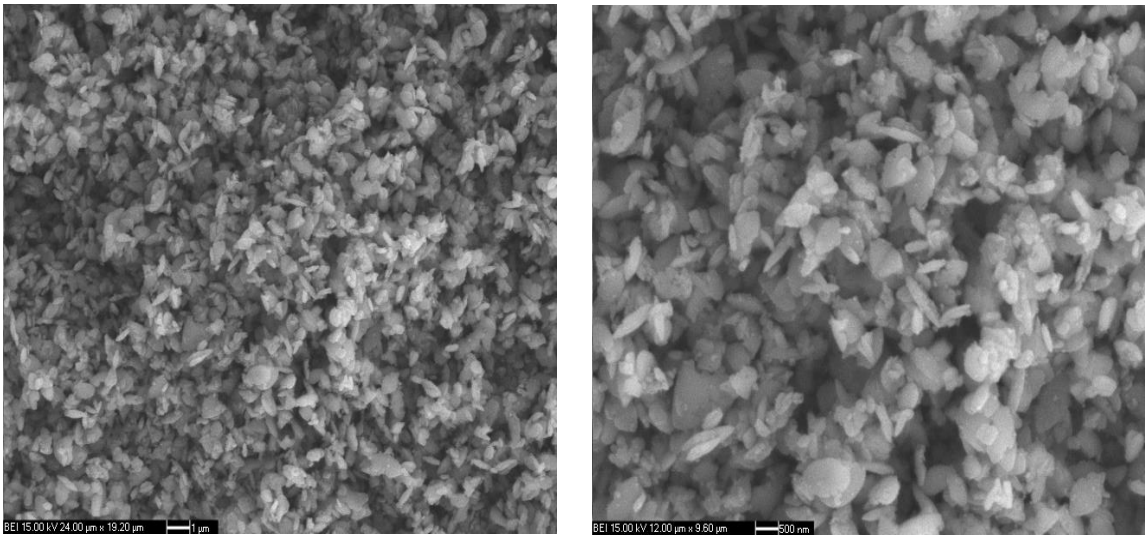
Şekil 6.71 Set-4 1:1:8 85 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 85 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 169,01 nm ile 353,40 nm aralığında değişmektedir.

Set-4 1:1:8 oranına ait 85 ˚C 50 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.72 ve 6.73'da gösterilmektedir.



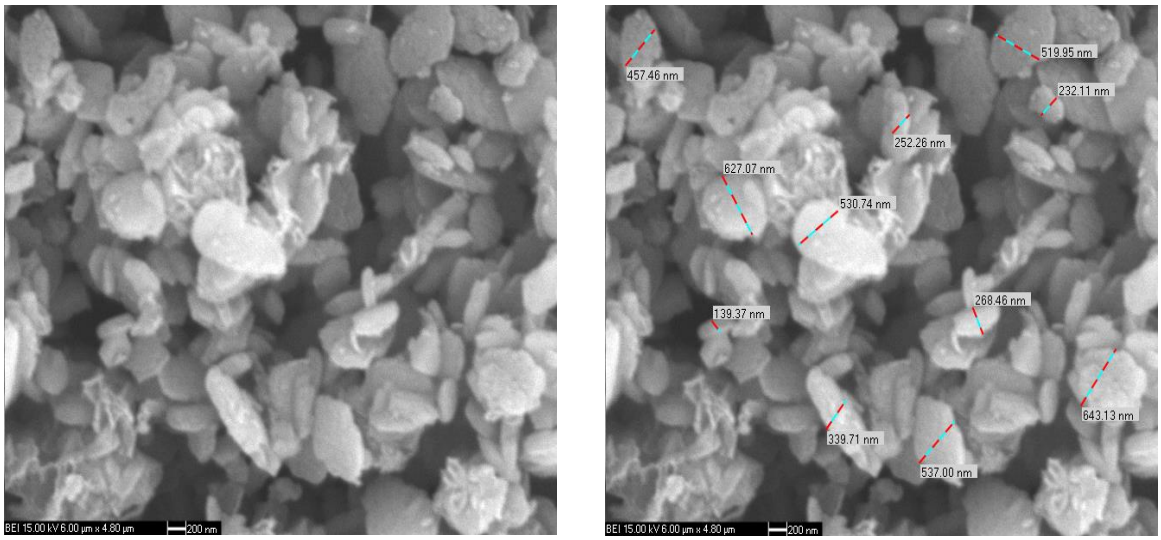
Şekil 6.72 Set-4 1:1:8 85 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



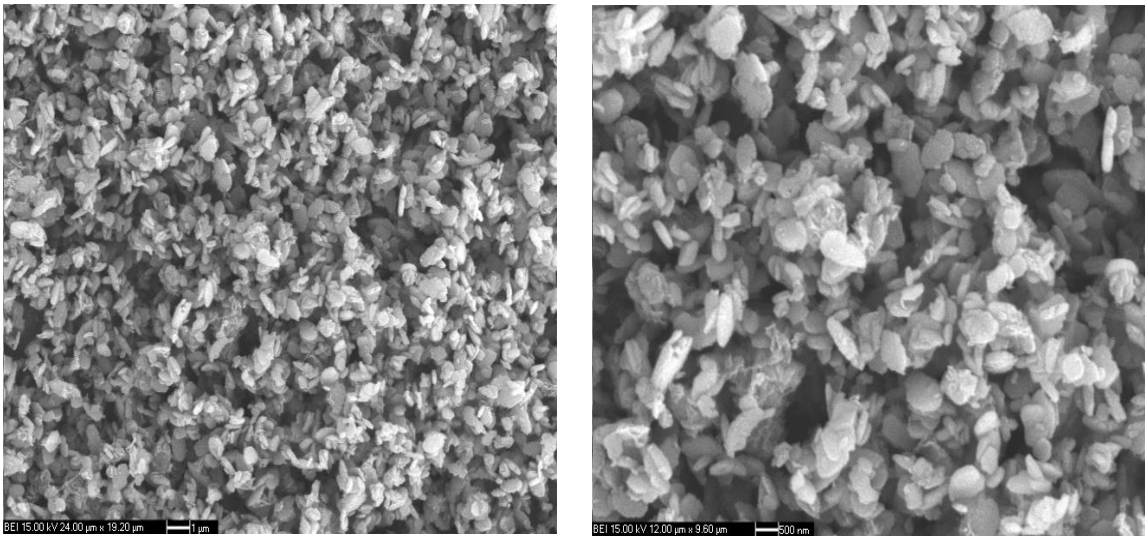
Şekil 6.73 Set-4 1:1:8 85 ˚C 50 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 85 ˚C 50 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 169,01 nm ile 564,53 nm aralığında değişmektedir.

Set-4 1:1:8 oranına ait 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen çinko borata ait SEM görüntüleri Şekil 6.74 ve 6.75'da gösterilmektedir.



Şekil 6.74 Set-4 1:1:8 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürüne ait SEM görüntüleri 20000x



Şekil 6.75 Set-4 1:1:8 80 ˚C 55 dakikadaki ürüne ait SEM görüntüleri sırasıyla 5000x ve 10000x

1:1:8 80 ˚C 55 dakikada sentezlenen ürünün yüzey yapısı düzensizdir fakat homojen haldedir. Partikül boyutları 139,37 nm ile 643,13 nm aralığında değişmektedir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çinko borat üretimi ve üretimi etkileyen parametreler incelenerek sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretim yöntemi olarak daha önce ekibimizce de gerçekleştirilmiş olan hidrotermal yöntemden farklı olarak ultrasonik yöntem kullanılmıştır. Daha önce yapılan deneylerde üretim süresi 3-4 saat aralığındayken, bu çalışmada üretim süreleri 55 dakika ve daha aşağı seviyelere düşürülmüştür.

ZnO ve H_3BO_3'ün hammadde olarak kullanıldığı SET-1 deneyleri için elde edilen sonuçlarda, istenilen ürünün elde edildiği parametreler; 90 °C için 55 dakika ve 50 dakika, 80 ve 85 °C'ler için ise 55 dakika olarak bulunmuştur. Süreleri kısaltma denemeleri gerçekleştirilmiştir fakat üretim az da olsa gerçekleşse de istenilen saf ürün elde edilememiştir.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3BO_3 ve NaOH'ın hammadde olarak kullanıldığı SET-2 deneyleri için elde edilen sonuçlarda, istenilen ürünün elde edildiği parametler; 90 °C için 55, 50 dakika ve 45 dakika, 80 ve 85 °C'ler için ise 55 dakika olarak bulunmuştur. Süreleri kısaltma denemeleri gerçekleştirilmiştir fakat üretim az da olsa gerçekleşse de istenilen saf ürün elde edilememiştir.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ve H_3BO_3'ün hammadde olarak kullanıldığı SET-3 deneyleri için elde edilen sonuçlarda, istenilen ürünün elde edildiği parametler; 90 °C için 55, 50 dakika ve 45 dakika, 85 °C için ise 55 dakika olarak bulunmuştur. 80 °C de yapılan deneylerde hiçbir süre aralığında ürün elde edilememiştir.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve H_3BO_3'ün hammadde olarak kullanıldığı SET-4 deneyleri için elde edilen sonuçlarda, istenilen ürünün elde edildiği parametler; 90 °C için 55, 50, 45 ve 40 dakika, 85 °C için 55 ve 50 dakika, 80 °C için ise 55 dakika olarak bulunmuştur. 90 °C için kullandığımız her süre aralığında istenilen saf ürün elde edildiği için 35 dakika da deney gerçekleştirilmiştir fakat başarı sağlanamamıştır.

Bütün setlerde elde edilen ürünleri karakterizasyon işlemleri XRD, FTIR ve Raman cihazlarıyla gerçekleştirilmiş olup, yüzey boyut analizleri de SEM cihazıyla belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerin sonucunda en verimli set, XRD sonuçları göz önüne alınarak en yüksek skorlu çinko boratın sentezlenmiş olduğu Set-3 olarak belirlenmiştir. 90°C 55 dakikada sentezlenen ürünün skoru 75, verimi %98 olarak elde edilmiştir. Sentezlenen çinko boratların için sentezin gerçekleşme süresi göz önüne alındığında en verimli set Set-4 olarak belirlenmiştir. Bu sette sentez süresi 55 dakikadan 40 dakikaya kadar düşürülmüştür. 90°C 40 dakikada sentezlenen ürünün skoru 66, verimi %98,70 olarak elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Toul, R., (1987).“Organik Bor Bilesikleri ve Üretim Teknolojisi”, Tübitak, 7-77.

[2] Etienn, C., (1999). ‘’Talking Turkey – An Update on the Turkish Minerals Industry, Industrial Minerals’’, 379: 21-48.

[3] Giúdice C. A. ve Benítez J. C., (2001). “Zinc Borates as Flame-Retardant Pigments in Chlorine-Containing Coatings” Progress in Organic Coatings, 42 (1-2): 82-88.

[4] Cengiz, E., (2001). ‘’Özelleştirmenin Odağındaki Bor’’, 1. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim 2002, Kütahya.

[5] Yiğitbaşioğlu, H., (2006). “Türkiye için Önemli Bir Maden: Bor”, Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara.

[6] Hısım, S., (2009). Bor Minerallerinden Çıkılarak Çeşitli Borik Asit Esterlerinin Sentezlenmesi Ve Yapılarının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (87):1-7, Antalya.

[7] Kurtulus, F., (2003). Bazı Metal Borfosfatların ve Borkarbürlerin Katı-Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Malzemelerin Karakterizasyon Çalısmaları, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

[8] DPT., (2000). Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Bor Madenleri Alt Komisyonu Raporu 17-56.

[9] Arslan, O., Aktaş, Ö. ve Kiraz, N., (2006). Bor Kimyası, Akdeniz Üniversitesi Yayınları, 4, Antalya.

[10] Bor elementi, www.marbleport.com/madencilik-kulturu/88/bor, 5 Kasım 2014

[11] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Çinko Borat ve Çinko Borat Üretimi, http://www.boren.gov.tr/pdf/cinkoborat.pdf, 5 Kasım 2014.

[12] Bor Mineralleri, www.bor.balikesir.edu.tr/bor.html#5.8.1, 15 Kasım 2014

[13] DPT, (2000). Kimya Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, ISBN 975-19-1187-7.

[14] Kılıç, B., (2005). Borik Asit Üretimi, Lisans Tezi, YTÜ, Kimya-Metalurji Fakultesi, (104):26-77, Istanbul.

[15] Boraks Mineralinin Görünüşü, www.dogaltedavi.net/attachments/f91/5690-boraks_nedir_boraks_faydalari_ve_boraks_hakkinda_bilinmeyenler-borax4jpg, 15 Kasım 2014.

[16] Mergen, A., Demirhan, M. ve Bilen, M., (2003). "Processing Of Boric Acid From Borax By A Wet Chemical Method", Advanced Powder Technol., (14)3:279– 293.

[17] Kernit Mineralinin Görünüşü, www.mineengineer.com/mining/mineral/kernite.htm, 20 Kasım 2014.

[18] Ataman, G. ve Baysal, O., (1995). Türkiye'de Yeni Bir Bor Minerali: Kernit ve Oluşumunun Tartışması, Yerbilimleri Bölümü Yayınları, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

[19] Demir, C., (2006). Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[20] Kolemanit Mineralinin Görünüşü, www.minfind.com/mineral-95785.html, 20 Kasım 2014.

[21] Vural, A., (2006). Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[22] Akgün Kaya, E., (2007). Karbon Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Kalsine Üleksitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (87):1-7, Erzurum.

[23] Üleksit Mineralinin Görünüşü, www.excaliburmineral.com/gallery/ulexite/ulexite.htm, 1 Aralık 2014.

[24] Probertit Mineralinin Görünüşü, www.dakotamatrix.com/products/9868/probertite, 1 Aralık 2014

[25] Szaybelit Minerali, www.mindat.org/min-3857.html, 10 Aralık 2014

[26] Datolit Minerali ve Görünüşü, www.en.wikipedia.org/wiki/Datolite, 12 Aralık 2014

[27] Pandermit Minerali, www.kimya.us/elementler/pandermit-priseit-5.html, 12 Aralık 2014

[28] Schubert, D.M., Alum, F., Visi, M.Z. ve Knobler, C.B., (2003). "Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, Zn[B3O4(OH)3+", Chemistry of Materials, 15:866-871.

[29] Pandermit Mineralinin Görünüşü, www.hypocentre.wordpress.com/page/6/, 12 Aralık 2014

[30] Borasit Mineralinin Görünüşü, www.curriehj.freeserve.co.uk/england4.htm, 12 Aralık 2014

[31] Borasit Minerali, www.en.wikipedia.org/wiki/Boracite, 12 Aralık 2014

[32] Hidroborasit Mineralinin Görünüşü, www.commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydroboracite-239916.jpg, 15 Aralık 2014

[33] Acarkan, N., (2002). ''Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları'', 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim 2002, Kütahya.

[34] Rafine Bor Ürünleri, www.tirebor.com/bor-madenleri-makale/prof-dr-a-nusret-bulutcu-ozellestirmeningolgesindeki-borlarimizin-durumu.html, 22 Aralık 2014

[35] Gülşen, G., (2009). Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

[36] Tinkalkonitin Görünüşü, www.hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/minerals/Tincalconite.html, 22 Aralık 2014

[37] Boraksın Görünüşü, www.en.wikipedia.org/wiki/Borax, 22 Aralık 2014

[38] Sevim, F. vd., (2006). "Kinetic Analysis Of Thermal Decomposition Of Boric Acid From Thermogravimetric Data", Korean Journal of Chemical Engineering., 23(5), 736-740.

[39] Tasçıoglu, S., (1992). Bor ve Silisyum Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 515.

[40] Borik Asitin Görünüşü, www.arrowfinechemicals.net/boric-acid-543851.html, 1 Ocak 2015

[41] Durak, D., (2007). Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.

[42] Bor Oksitin Görünüşü, www.chemgroup.en.alibaba.com/product/455384147-50035976/High_Qulity_Boric_Oxide.html, 1 Ocak 2015

[43] Sodyum Perboratın Görünüşü, www.chemgroup.en.alibaba.com/product/45538414750035976/High_Qulity_Boric_Oxide.html, 1 Ocak 2015

[44] Edgünlü, G., (2005). Metallerin Borlanmasında Kullanılan Bazı Bor Bileşiklerinin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

[45] TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Bor Ürünleri ve Teknolojisi, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/530.pdf, 1 Ocak 2015

[46] Tokmak, B., (2004). "Bor Uç Ürünleri ve BM Bor Teknolojileri Tecrübesi", 4. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.

[47] YTÜ, (2013). Kimyasal Teknolojiler Ders Notları, İstanbul

[48] Çınkı, M.M., (2000). "Ulusal Maden Varlıgımız ve Bor Gerçegi", Ankara Ticaret Odası, 60: 7-17.

[49] Duman, İ., (2003). ''Bor Madenleri ve Stratejik Bor Ürünleri'', Kimya Mühendisleri Odası Dergisi, 35: 7-11.

[50] Ankara Ticaret Odası, (2001). Ulusal maden varlığımız ve bor gerçeği, 57-169.

[51] Roskill Information Services Ltd., (1999). The Economy of Boron, 1-7.

[52] Devlet Planlama Teşkilatı, (1998). Özel İhtisas Komisyon Raporu, 123.

[53] Kavusan, G., (1985). Endüstriyel Hammaddeler.

[54] Yılmaz, A., (2002). "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara.

[55] Eti Bor, http://www.etimaden.gov.tr, 5 Ocak 2015

[56] Fırat, A., (2001). "Bor Madenleri Alt Komisyonu Raporu", DTP, Ankara, 1-100.

[57] YTÜ, (2014). Kimyasal Teknolojiler Ders Sunumları, İstanbul

[58] Konya Ticaret Odası Dergisi, (2002). Türkiye'nin gelecegini aydınlatan ışık: Bor, 173: 22-36.

[59] Borik Asit Üretimi, www.kimyamuhendisi.com, 5 Ocak 2015.

[60] Borun Kullanım Alanları, http://www.nnt.com.tr/bor/bor-kullanim-alanlari.php, 5 Ocak 2015

[61] Saylı, B., (1998). "An Assessment of Fertility in Boron – Exposed Turkish Subpops, 2. Evidence That Boron Has Effect o Human Reproduction" Biogicial Trace Element Research, 409-426.

[62] Poslü, K. ve Çebî, H., (2001). "Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler", Madencilik Bülteni, 62:25-28.

[63] Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003). ''Tübitak-Marmara Araştırma Merkezi'nde Bor Kimyasalları Araştırmaları'', Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1):72-82.

[64] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Rezervler, www.boren.gov.tr, 10 Ocak 2015

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

[66] Borat Mineralleri, http://www.mineralszone.com/minerals/borates.html, 10 Ocak 2015

[67] Douglas A.K., (1999). ''Synthesis, Crystal Chemistry, and Optical Properties of Metal Borates'', Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4(2):155-162.

[68] Briggs, M., (2001). "Boron Oxides, Boric Acid, and Borates", 4:241-294; Derleyen: Kirk-Othmer, (2004). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical TechnologyTechnology, John Wiley and Sons, A.B.D.

[69] Britannica Online Encyclopedia, Borate mineral, www.britannica.com, 3 Şubat 2015

[70] Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi, Bor Elementi, Bileşikleri ve Mineralleri ile İlgili Genel Bilgiler, http://bor.balikesir.edu.tr/bor, 3 Şubat 2015

[71] Gönen, M., (2009). Nanosized Zinc Borate Production, Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.

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

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

[74] Shen, K.K., vd., (2009). "Boron-Based Flame Retardants and Flame Retardancy", 1-14; Derleyen: Morgan, A. B., Wilkie C. A., (2010). Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition, CRC Press, Boca Raton.

[75] Smith, R.A. ve McBroom, R.B., (2000). “Boron Oxides, Boric Acid, and Borates”, Derleyen: Kirk-Othmer, (2000). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical TechnologyTechnology, John Wiley and Sons, A.B.D.

[76] Eltepe, H.E., (2004). The Development of Zinc Borate Production Process, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[77] Çınar, D., (2010). Zinc Borate Production in a Batch Reactor and Plant Design, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[78] Celal Bayar Üniversitesi, Bor Mineral ve Bileşiklerinin Endüstride Başlıca Kullanım Alanları, http://www2.bayar.edu.tr/somamyo/docs/dergi/sayi2/2SA2.pdf, 13 Şubat 2015

[79] Ayar, B., (2007). Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[80] DPT, (2001). Metaller Madenler Alt Komisyonu Kursun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 2628:639.

[81] Çinko Metali, http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko, 2 Mart 2015

[82] Yalçın, H., ve Gürü, M., (2002). Malzeme Bilgisi, Palme Yayıncılık, Ankara,

[83] Çinko Metalinin Kullanım Alanları, www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periyodik/kullanim2.html, 5 Mart 2015

[84] Çinko Boratın Moleküler Yapısı, www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C12767-90-7.gif, 5 Mart 2015

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

[86] Shen, K. K., Kochesfahani, S. and Jouffret, F., (2008). Zinc borates as multifunctional polymer additives, Polymers For Advanced Technologıes, 19, 469–474.

[87] Schubert, D. M., (1993). Zinc Borate, United States Borax & Chemical Corporation, Patent Cooperation Treaty, No: WO 93/10045,

[88] Garba, B., (1999). “Effect of Zinc Borates as Flame Retardant Formulation on Some Tropical Woods”, Polymer Degradation and Stability, 64:517-522.

[89] Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. ve Delobel, R., (2007) "Effect Of Zinc Borate On The Thermal Degradation Of Ammonium Polyphosphate", Thermochimica Acta 456 134–144.

[90] Bobkova, N.M., ve Khotko, S. A., (2005) "Structure Of Zinc-Borate Low-Melting Glasses Derived From IR Spectroscopy Data", Journal of Applied Spectroscopy, 72, 6.

[91] Çinko Boratın Görünüşü, www.i00.i.aliimg.com/photo/v16/814798592/Flame_Retardant_Zinc_borate.jpg_220x220.jpg, 8 Mart 2015

[92] Shi, X., Xiao, Y., Li, M., Yuan, L. ve Sun, J., (2008). "Synthesis of an Industrially Important Zinc Borate, 2ZnO.3B2O3.3H2O, by a Rheological Phase Reaction Method", Powder Technology, 186(3):263-266.

[93] Alp, B., (2006). Na2B4O7.10H2O ve ZnCI2 Kullanılarak Yeni Çinko Borat Bileşikleri Eldesi Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[94] Zheng, Y., Tian, Y., Ma, H., Qu, Y., Wang, Z., An, D., Guan, S. ve Gao, X., (2009). "Synthesis and Performance Study of Zinc Borate Nanowhiskers", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 339:178–184.

[95] Kılınç, M., Yeşil, S., Çakal, G., Bayram, G., Eroğlu, İ. ve Özkar, S., (2008). "3,5 Mol Kristal Sulu Çinko Boratın Pilot Ölçekte Üretimi ve Karakterizasyonu", 2. Ulusal Bor Çalıştayı, 17-18 Nisan 2008, Ankara.

[96] Li, S., Long, B., Wang, Z., Tian, Y., Zheng, Y. ve Zhang, Q., (2010). "Synthesis of Hydrophobic Zinc Borate Nanoflakes and Its Effect on Flame Retardant Properties of Polyethylene", Journal of Solid State Chemistry, 183(4):957-962.

[97] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo W., Gang, F., (2008a) "Preparation, Characterization Of Nano-Zinc Borate By A New Method", Journal of Materials Processing Technology, S0924- 0136(08)00710-3.

[98] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (2003). Bor Raporu, Yayın No:449, Ankara.

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

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

[101] Ayar, B., (2007). Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[102] Shete Aparna, V., Sawant Sudhir, B. ve Pangarkar Vishwas, 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 79:526–532

[103] Tian, Y., Yi.He, L., Yu Y., Deng, Y., Zheng, F., Sun, Z. ve Liu Wang, Z., (2008) "In Situ And One-Step Synthesis Of Hydrophobic Zinc Borate Nanoplatelets", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 312 99–103

[104] Carpentier, F., Bourbigot, S., Bras, M.L., Delobel, R. ve Foulon, M., (2000). "Charring of Fire Retardant Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Magnesium Hydroxide/Zinc Borate Formulations", Polymer Degradation and Stability, 69:83-92.

[105] Firebrake ZB'nin Görünüşü, http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C138265-88-0.gif, 13 Mart 2015

[106] Borax Polymer Additives Group, Firebrake ZB Data Sheet, http://www.boraxfr.com/distributor/profiles/Firebrake_ZB_AC4.pdf, 14 Mart 2015

[107] Rio Tinto Minerals, Firebrake Products, http://www.harwickstandard.com/product_lit, 14 Mart 2015

[108] Borogard ZB www.kellysolutions.com/erenewals/documentsubmit/KellyData%5CVA%5Cpesticide%5CMSDS%5C1624%5C1624120%5C1624120_BOROGARD_ZB_8_7_2007_11_43_05_AM.pdf, 14 Mart 2015

[109] Sarıhan E., Bor Sektör Profili, http://www.iso.org.tr/tr/documents, 16 Mart 2015

[110] Çınar, D., (2010). Zinc Borate Production in a Batch Reactor and Plant Design, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[111] Myhren, A.J. ve Nelson, E.W., (1946). Manufacture of Zinc Borate, Patent no: 2405366, A.B.D.

[112] Humphrey S.B., (1970). Zinc Ammonia Borate Complex, Patent No: 3524761, A.B.D.

[113] Nies, N.P. ve Campbell, G.W., (1980). Inorganic Boron-Oxygen Chemistry, Inorganic and Thoretrical Chemistry, Longman, London.

[114] Sawada, H. Igarashi, H. ve Sakao, K., (2004). Zinc Borate and Production Method and Use Thereof, Patent No: 6780913 B2, A.B.D.

[115] Chang, J.B., Yan, P.X. ve Yang, Q., (2006). "Formation of Borate Zinc Nanotubes (ZnB4O7)", Journal of Crystal Growth, 286:184-187.

[116] Shi, X., Yuan, L., Sun, X., Chang, C. ve Sun, J., (2008). "Controllable Synthesis of 4ZnO.B2O3.H2O Nano/Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism", The Journal of Physical Chemistry, 112(10):3558-3567.

[117] Shi, X., Xiao, Y., Yuan, L. ve Sun, J., (2009). "Hydrothermal Synthesis and Characterizations of 2D and 3D 4ZnO.B2O3.H2O Nano/Microstructures with Different Morphologies", Powder Technology, 189(3):462-465.

[118] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Fan, Y. ve Gang, F., (2009). "Preparation, Characterization of Nano-Zinc Borate by a New Method", Journal of Materials Processing Technology, 209(8):4076-4079.

[119] Yumei Tian, Yupeng Guo, Man Jiang, Ye Sheng, Bala Hari, Guangyu Zhang, Yanqiu Jiang,, Bing Zhou, Yanchao Zhu, Zichen Wang (2006), ''Synthesis of hydrophobic zinc borate nanodiscs for lubrication'', Materials Letters 60 ,2511–2515.

[120] Ata O.N., Sayan E., Engin B., (2011)'' Optimization and modeling of zinc borate production with the reaction of boric acid and zinc oxide'' , Journal of Industrial and Engineering Chemistry 17,493–497

[121] S. Gostu, D. Mishra, K.K. Sahu, A. Agrawal (2014) ''Precipitation and characterization of zinc borates from hydrometallurgical processing of zinc ash'' Materials Letters 134,198–201.

[122] Yi-Hong Gao, Zhi-Hong Liu, (2008) '' Synthesis and thermochemistry of two zinc borates, $Zn_2B_6O_{11}{\cdot}7H_2O$ and $Zn_3B_{10}O_{18}{\cdot}14H_2O$'' , Thermochimica Acta 484, 27–31

[123] Gürhan D., Çakal G.Ö,Eroğlu İ.,Ozkar S., (2009). '' Improved synthesis of fine zinc borate particles using seed crystals'', Journal of Crystal Growth 311,1545–1552

[124] Jun Gao, Hengbo Yin, Aili Wang, Tingshun Jiang, (2013)'' Preparation of zinc borates with different structures and morphologies and their effect on thermal and oxidative stability of polyvinyl alcohol'', Powder Technology 237, 537–542

[125] Mergen A., İpek Y., Bölek H., Öksüz M., (2011) '' Production of nano zinc borate ($4ZnO\ B_2O_3\ H_2O$) and its effect on PVC'', Journal of the European Ceramic Society 32, 2001–2005.

[126] Pei Zhao, Lin Cheng, Guo-Yu Yang (2012) ''Synthesis and characterization of a new organic–inorganic hybrid zinc borate $[[Zn(dab)_{0.5}(dab')_{0.5}\ (B_4O_6(OH)_6)]\cdot H_2O$ '', Inorganic Chemistry Communications 20 138–141

[127] Bourbigot, S., Bras, M.L., Leewendal, R., Shen, K.K. ve Schubert, D., (1999). "Recent Advances in The Use of Zinc Borates in Flame Retardancy of EVA", Polymer Degradation and Stability, 64:419-425.

[128] Ivankov, A., Seekamp, J. ve Bauhofer, W., (2001). "Optical Properties of Zinc Borates Glasses", Materials Letters, 49:209-213.

[129] Giudice, C.A. ve Benitez, J.C., (2001). "Zinc Borates as Flame-Retardant Pigments in Chlorine Containing Coatings", Progress in Organic Coatings, 42:82-88.

[130] Kılınç, M., Çakal, G.Ö., Yeşil, S., Bayram, G., Eroğlu, İ. ve Özkar, S., (2010). "Scale-up Synthesis of Zinc Borate from The Reaction of Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium", Journal of Crsytal Growth, 312:3361-3366.

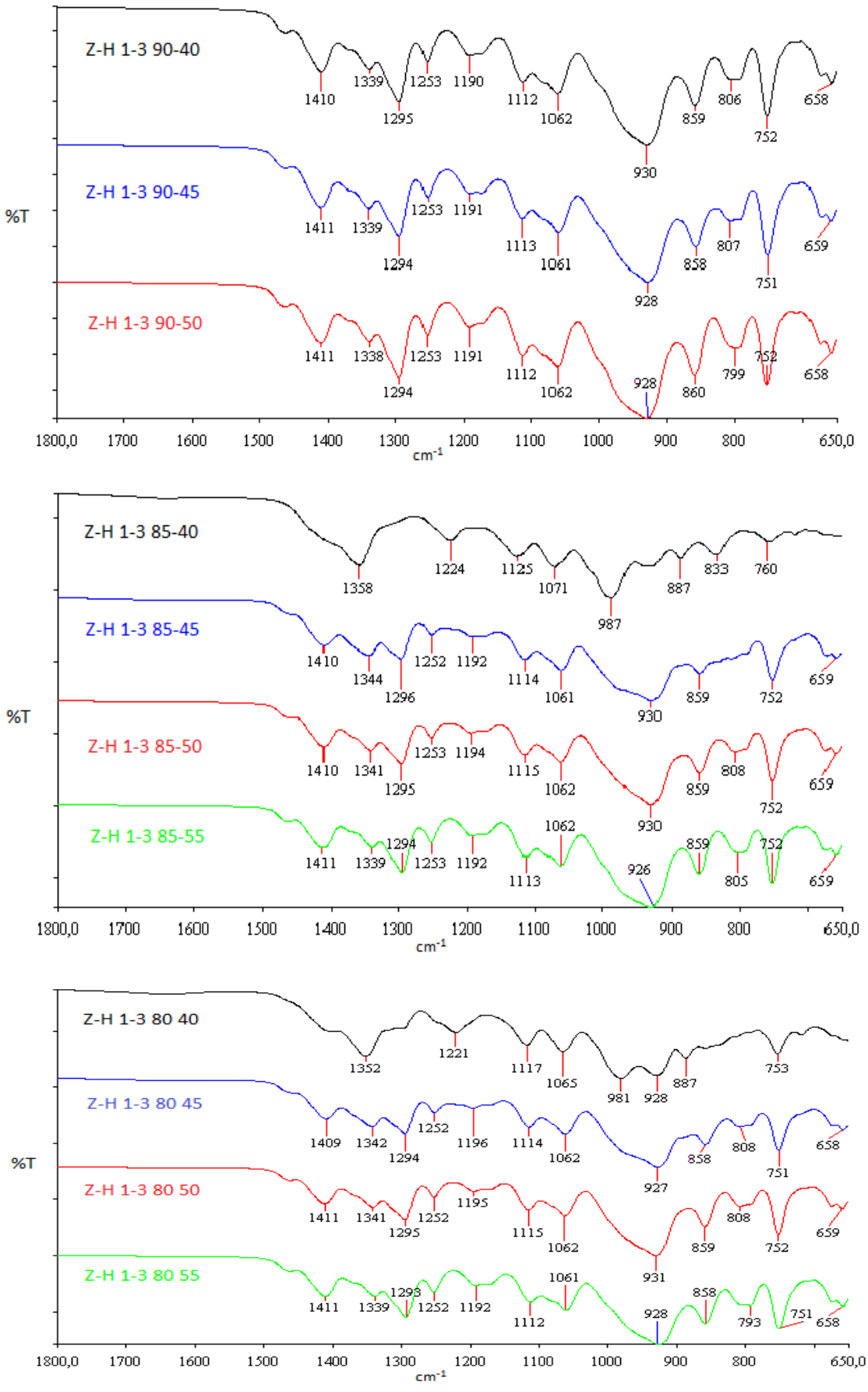
[131] Zheng, Y., Tian, Y., Ma, H., Qu, Y., Wang, Z., An, D., Guan, S. ve Gao, X., (2009). "Synthesis and Performance Study of Zinc Borate Nanowhiskers", Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 339:178-184.

[132] Kıpçak S.A. (2013), Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler ile Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

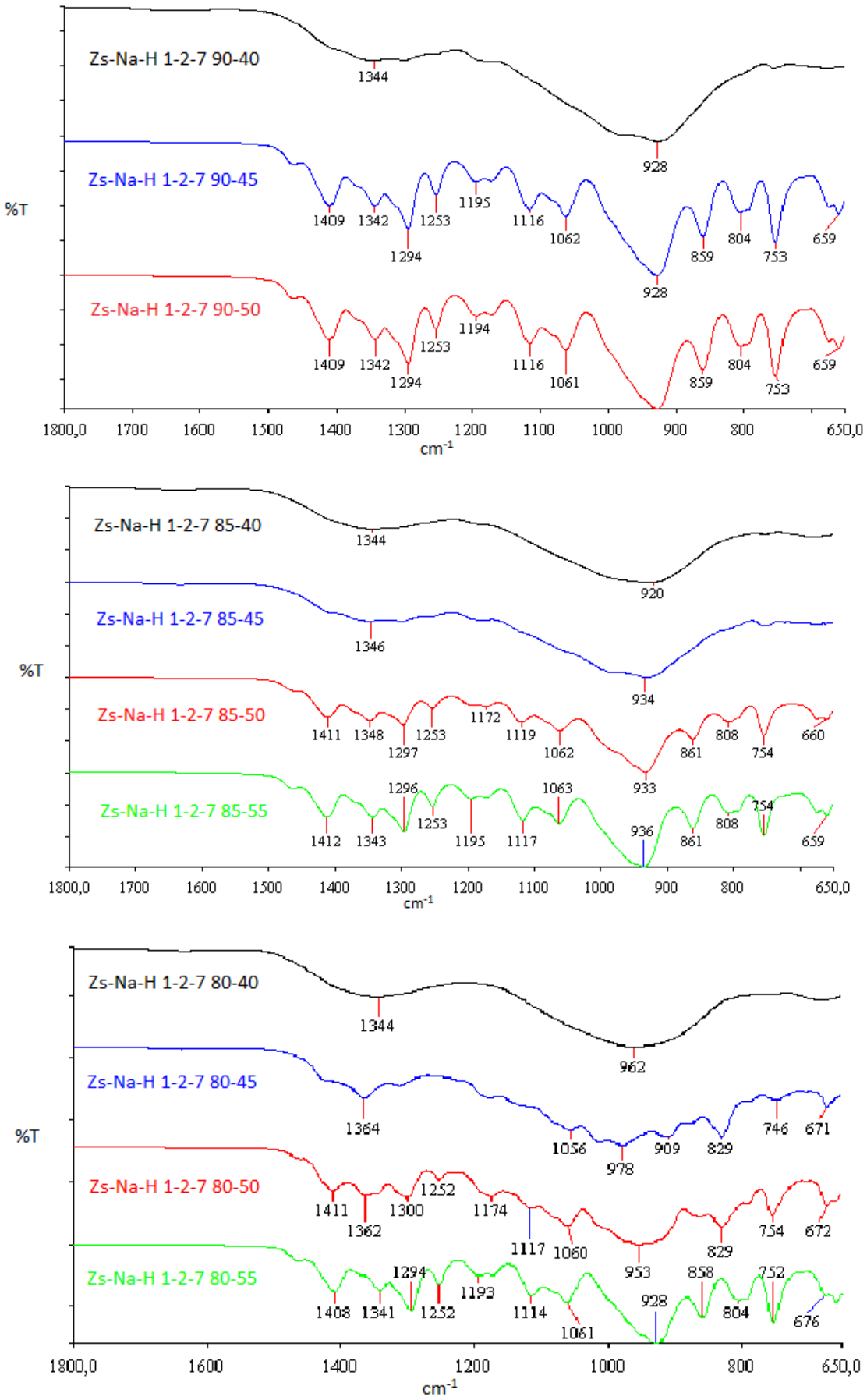
EK-A

FTIR SPEKTRUMLARI

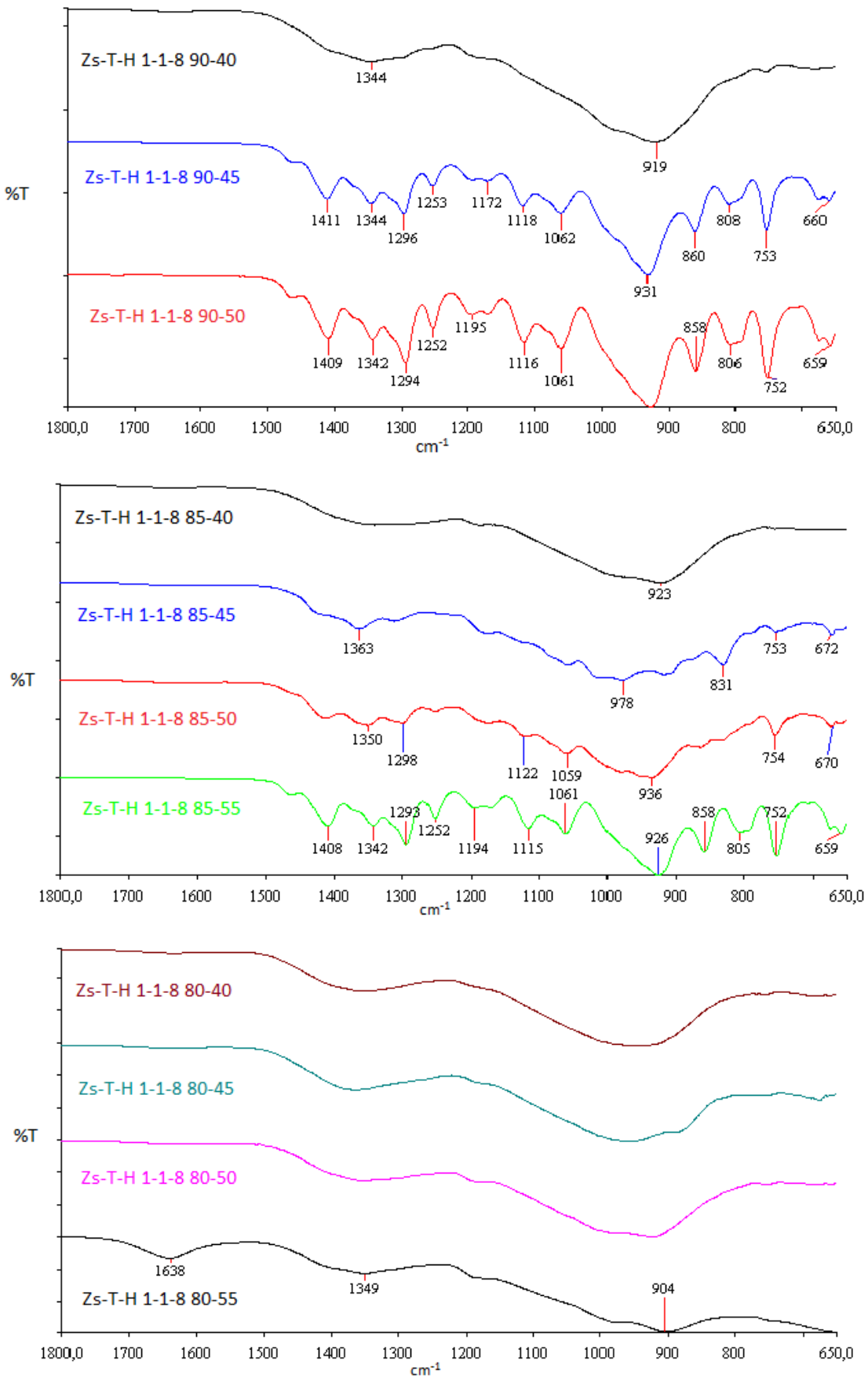
EK-A'da dört farklı sette gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerde 55, 50, 45 ve 40 dakikalarda yapılan çinko borat sentezlerine FT-IR spektrumları verilmiştir.



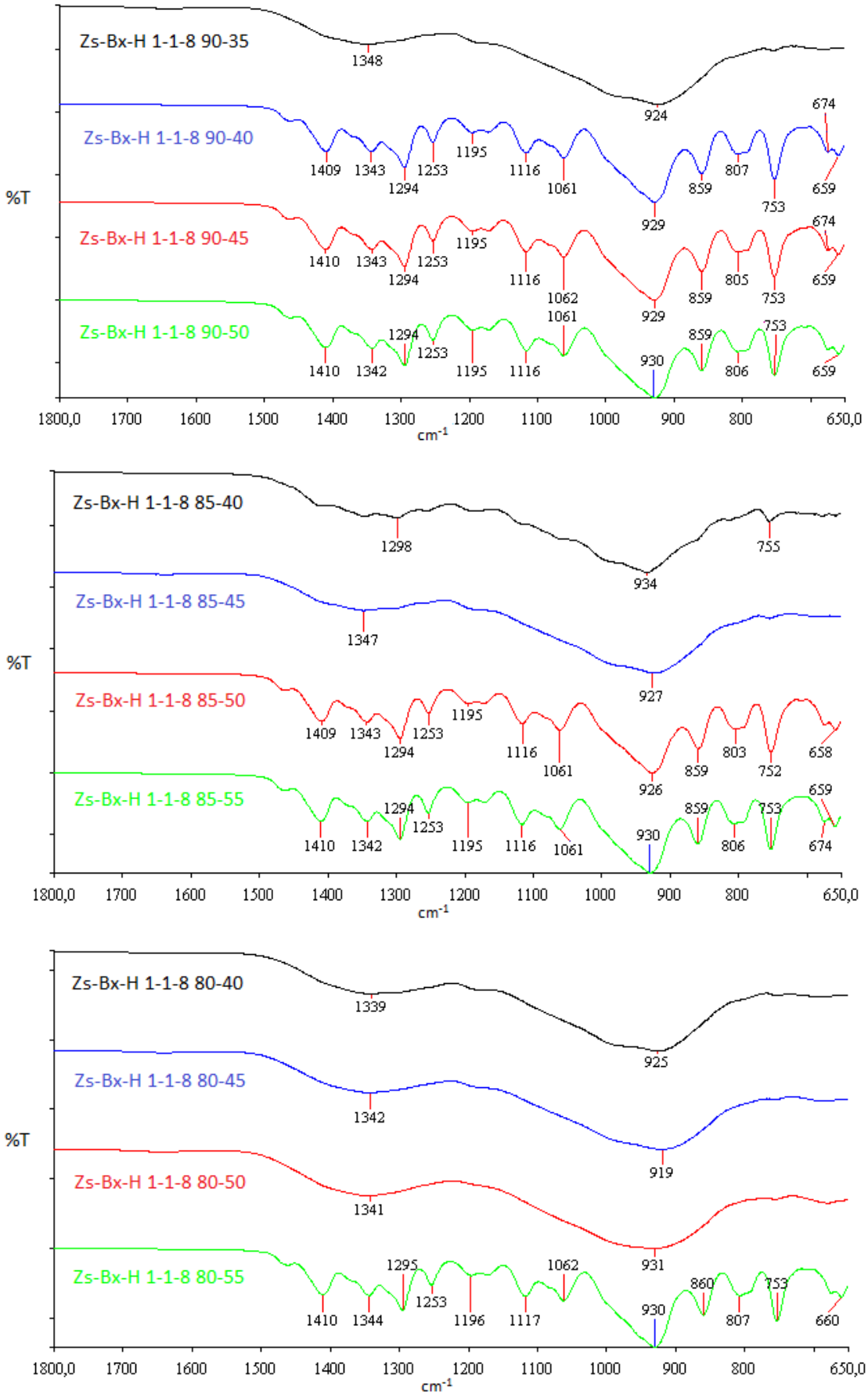
Şekil Ek-A. 1 Set-1 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları



Şekil Ek-A. 2 Set-2 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları



Şekil Ek-A. 3 Set-3 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları

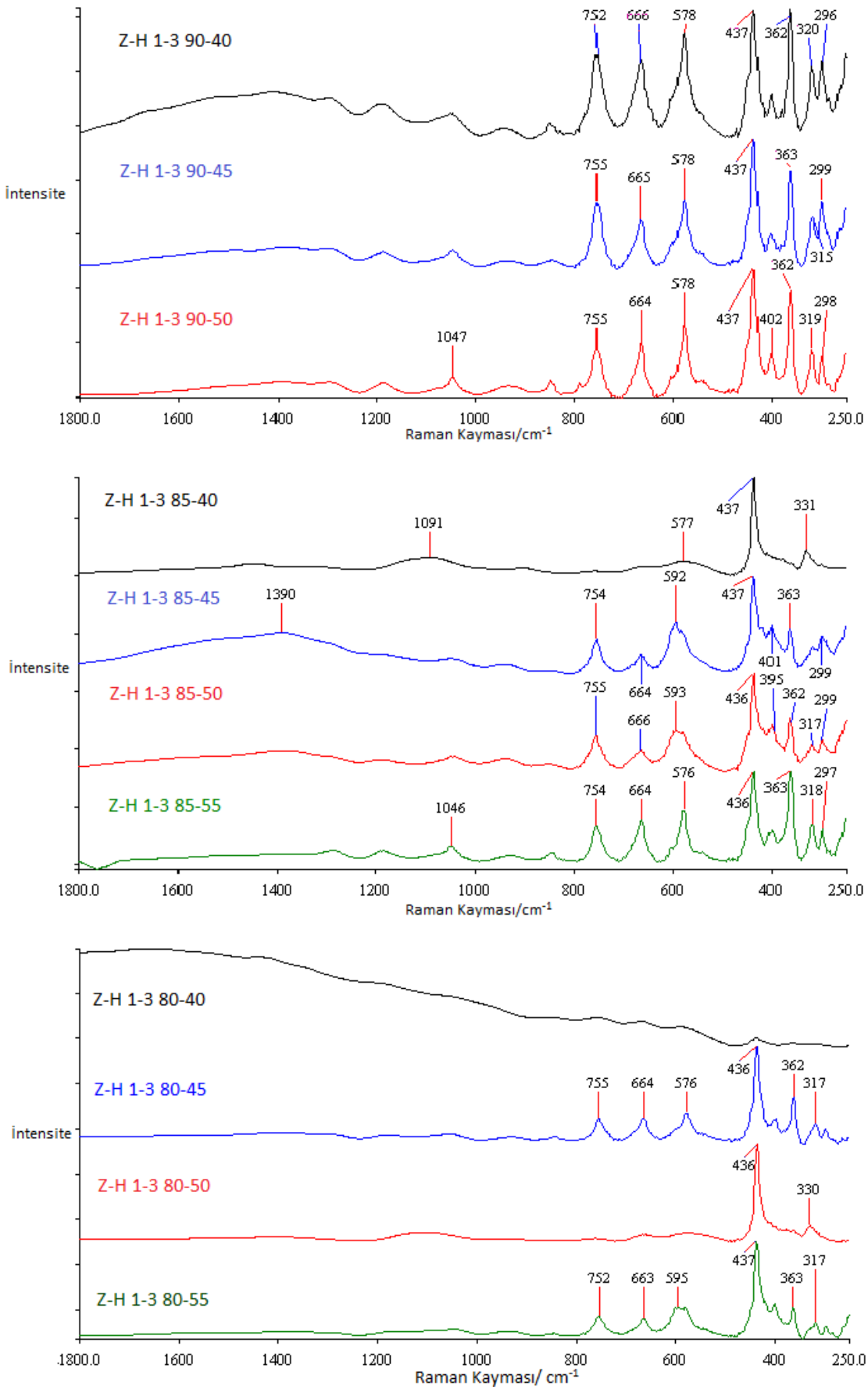


Şekil Ek-A. 4 Set-4 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların FTIR spektrumları

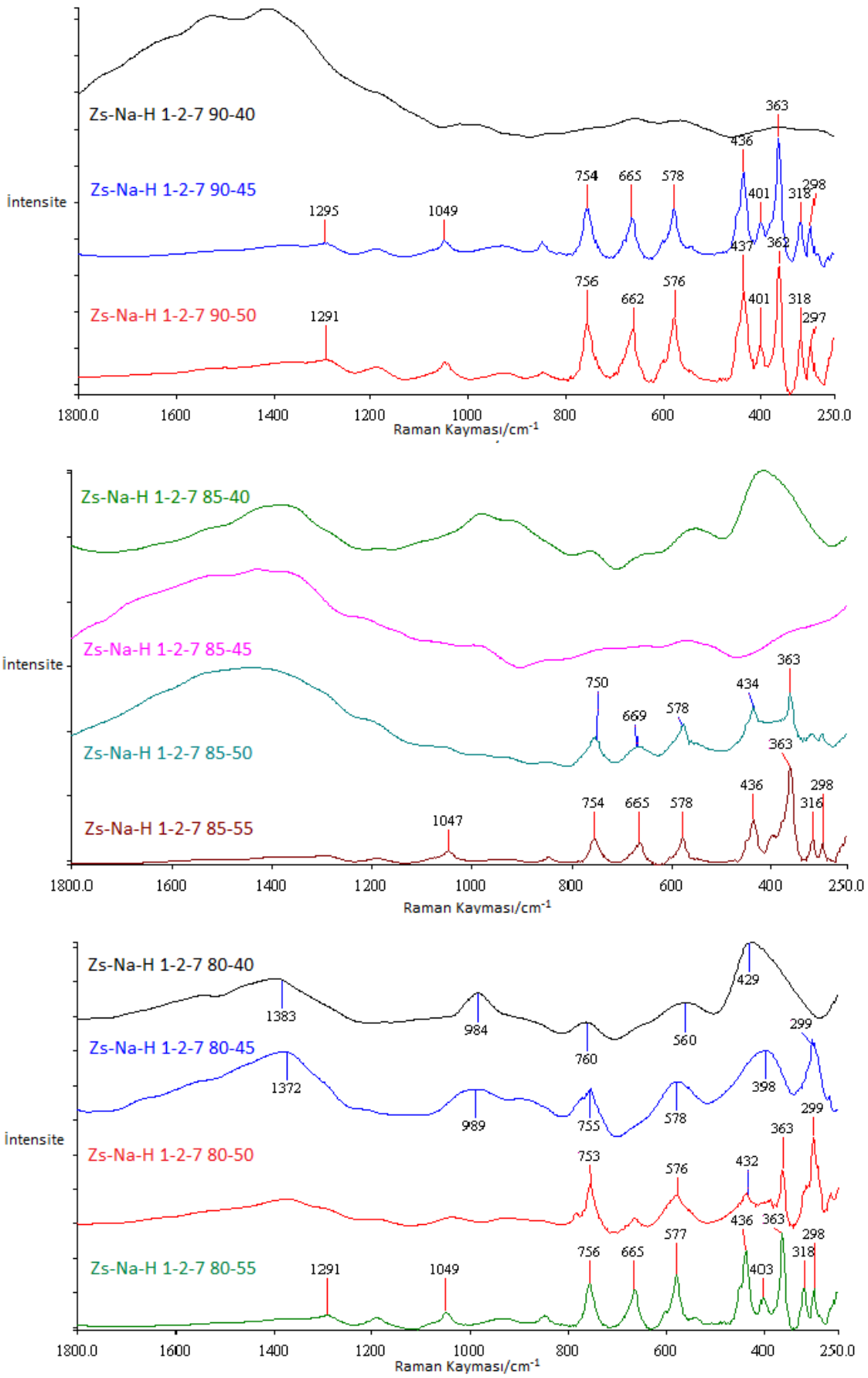
EK-B

RAMAN SPEKTRUMLARI

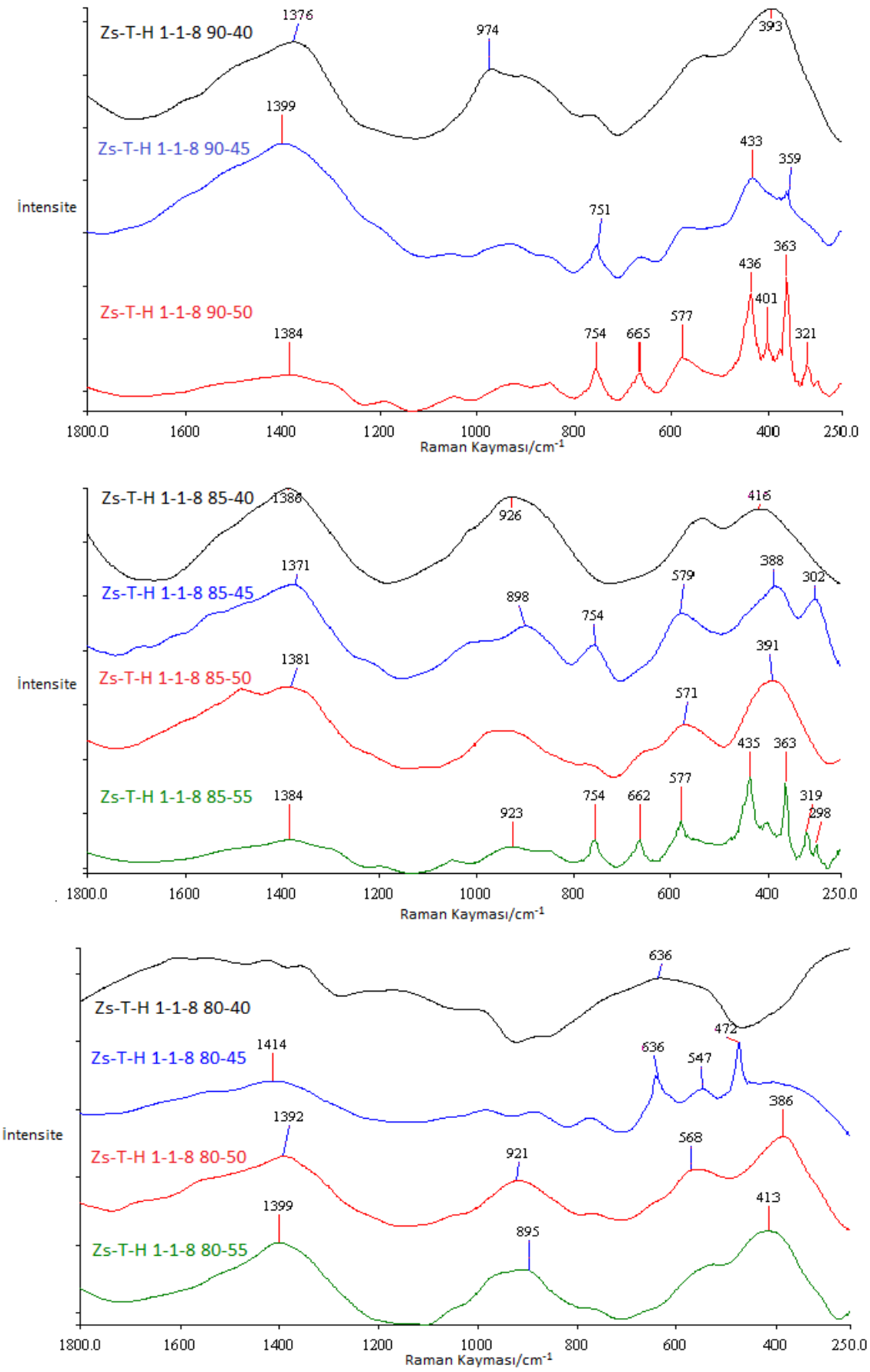
EK-A'da dört farklı sette gerçekleştirilen 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerde 55, 50, 45 ve 40 dakikalarda yapılan çinko borat sentezlerine Raman spektrumları verilmiştir.



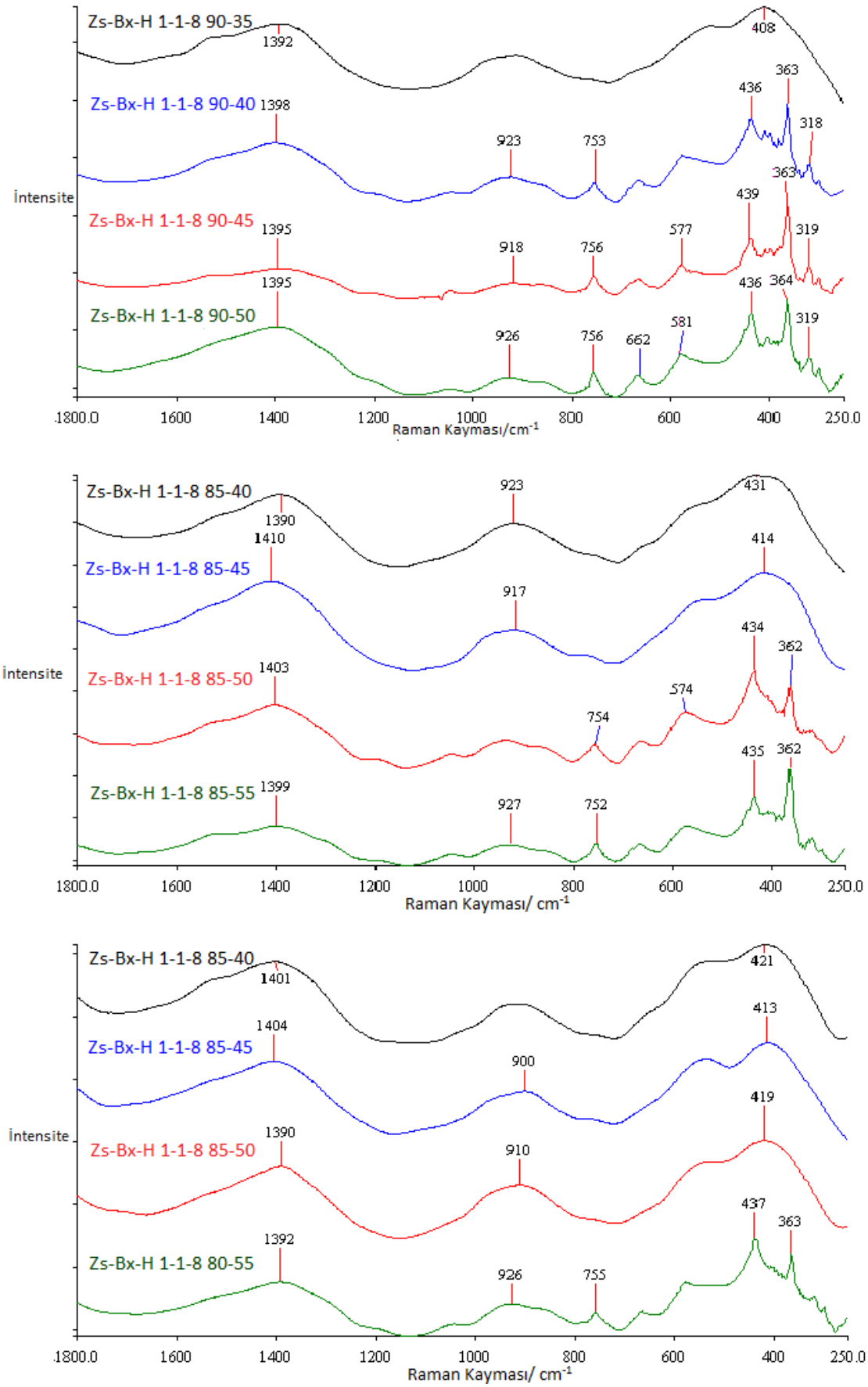
Şekil Ek-B. 1 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların Raman spektrumları



Şekil Ek-B. 2 90, 85 ve 80 °C'lerdeki çinko boratların Raman spektrumları



Şekil Ek-B. 3 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların Raman spektrumları



Şekil Ek-B. 4 90, 85 ve 80 ^{o}C'lerdeki çinko boratların Raman spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ali Can ERŞAN

Doğum Tarihi ve Yeri : 21.02.1990 / İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : alicanersan@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	Devam Ediyor
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen	Yeşilköy Anadolu Lisesi	2008