T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ YÖNTEMLER İLE FARKLI POTASYUM KAYNAKLARINDAN YÜKSEK VERİMLİ SAF POTASYUM BORAT ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

SİBEL İLA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN
EŞ DANIŞMAN
ARŞ.GÖR.DR. AZMİ SEYHUN KIPÇAK

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ YÖNTEMLER İLE FARKLI POTASYUM KAYNAKLARINDAN YÜKSEK VERİMLİ SAF POTASYUM BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sibel İLA tarafından hazırlanan tez çalışması .. /.. / …. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Emek Möröydor Derun

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Arş.Gör.Dr.Azmi Seyhun Kıpçak

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emek Möröydor Derun

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç.Dr. Nurcan Tuğrul

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof.Dr.Gamze Güçlü

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

‘Yeni Yöntemler ile Farklı Potasyum Kaynaklarından Yüksek Verimli Saf Potasyum Borat Üretimi ve Karakterizasyonu’ isimli tezimin saygıdeğer danışmanları, yol göstericilerim, her zaman aile sıcaklığı gördüğüm hocalarım Doç. Dr. Emek Möröydor Derun ve Arş.Gör.Dr.Azmi Seyhun Kıpçak’a katkılarından ve bana birlikte çalışma imkanı sunmalarından dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım ve üniversite hayatım boyunca her zaman bizlere destek olan ve laboratuvar imkanlarını sunan, birlikte çalışma imkanı da bulduğum saygıdeğer hocam Prof.Dr.Sabriye Pişkin’e, tez çalışmalarımda benden yardımını esirgemeyen Arş.Gör. Meral Yıldırım’a, laboratuvar imkanlarını kullanmamızı sağlayan Tetra Teknolojik Sistemler’e ve firma yetkilisi Şahin Güler’e, SEM analizleri için bize yardımcı olan Emre Caner’e, eğitim hayatım boyunca bana her zaman destek olan, sabır gösteren ve tüm imkanlarını önüme seren anne ve babama, bana her zaman manevi anlamda destek olan Canım Dostum Begüm Barda’ya, teşekkürlerimi iletiyor ve saygılarımı sunuyorum.

Aralık,2016

SİBEL İLA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ v

ŞEKİL LİSTESİ vi

ÇİZELGE LİSTESİ ix

ÖZET x

ABSTRACT xii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Potasyum Elementi 1
1.1.2 Bor Elementi 2
1.1.2.1 Borun fiziksel özellikleri 3
1.1.2.2 Borun kimyasal özellikleri 4
1.1.2.3 Bor rezervleri 6
1.1.2.4 Dünya bor rezervleri 6
1.1.2.5 Türkiye bor rezervleri 9
1.1.2.6 Bor mineralleri ve kullanım alanları 10
1.1.3 Potasyum Boratlar 12
1.1.3.1 Potasyum pentaborat 12

BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEM 14

2.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması 14

2.2 Ultrasonik Karıştırma Yöntemi ile Potasyum Borat Sentezi 15
2.3 Mikrodalga Fırını 19
2.4 Ürünlerin Karakterizasyonu 19
2.4.1 XRD Cihazı 19
2.4.2 Raman Cihazı 20
2.4.3 SEM cihazı 20

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR 22

3.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları 22
3.2 Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları 24
3.2.1 Hidrotermal Ultrasonik Karıştırma Yöntemi ile Sentezlenen Numuneler 24
3.2.1.1 XRD sonuçları 24
3.2.1.2 Raman sonuçları 48
3.2.1.3 SEM sonuçları 49
3.2.2 Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenen Numuneler 57
3.2.2.1 XRD sonuçları 57
3.2.2.2 Raman sonuçları 64
3.2.2.3 SEM sonuçları 65

BÖLÜM 4

SONUÇ ve ÖNERİLER 66

4.1 XRD Skor Grafikleri 66
4.2 Reaksiyon Verimi 70
4.3 Yöntemlerin Karşılaştırılması 76

KAYNAKLAR 77

EK-A

ULTRASONİK YÖNTEM İLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN RAMAN SPEKTRUMLARI 82

EK-B

MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN RAMAN SPEKTRUMLARI 93

ÖZGEÇMİŞ 92

KISALTMA LİSTESİ

IR	Kızılötesi Spektroskopisi (Infrared Spectroscopy)
ppm	Milyonda bir birim (parts per million)
TMMOB	Türkiye Metalurji Mühendisleri Odası
XRD	X Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Bor elementi 2
Şekil 1. 2 Borun kristal yapısı 4
Şekil 1.3 Dünya bor rezervlerinin 2012 yılına göre dağılımı 9
Şekil 1.4 Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (mineral bazında-2012) 10
Şekil 2.1 Saf su arıtma cihazı 16
Şekil 2.2 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob 17
Şekil 2.5 Ürün yıkama şematik gösterimi 18
Şekil 2.6 PANalytical marka XRD cihazı iç ve dış görünümü 19
Şekil 2.7 Perkin Elmer Raman Station 400F, Raman spektroskopi cihazı 20
Şekil 2.8 Hitachi TM3030Plus marka Elektron Mikroskobu 21
Şekil 2.9. a.SEM analizi için hazırlanan numune, b. SEM cihazının numune tutucusu ... 21
Şekil 3.1 Potasyum kaynaklarının XRD paternleri 23
Şekil 3.2 Bor kaynaklarının XRD paternleri 23
Şekil 3.3.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1) 25
Şekil 3.3.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1) 25
Şekil 3.3.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1) 26
Şekil 3.3.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1) 26
Şekil 3.4.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2) 28
Şekil 3.4.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2) 28
Şekil 3.4.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2) 29
Şekil 3.4.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2) 29
Şekil 3.5.a 60°C' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3) 31
Şekil 3.5.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3) 31
Şekil 3.5.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3) 32
Şekil 3.5.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3) 32
Şekil 3.6.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4) 34
Şekil 3.6.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4) 34
Şekil 3.6.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4) 35
Şekil 3.6.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4) 35
Şekil 3.7.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5) 37
Şekil 3.7.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5) 37
Şekil 3.7.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5) 38
Şekil 3.7.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5) 38
Şekil 3.8.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6) 40
Şekil 3.8.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6) 40

Şekil 3.8.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6) 41
Şekil 3.8.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6) 41
Şekil 3.9.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7) 43
Şekil 3.9.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7) 43
Şekil 3.9.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7) 44
Şekil 3.9.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7) 44
Şekil 3.10. a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8) 46
Şekil 3.10. b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8) 46
Şekil 3.10. c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8) 47
Şekil 3.10. d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8) 47
Şekil 3.11 60°C' de borik asit ve potasyum karbonattan ultrasonik yöntem ile üretilen numunelerin Raman spektrumları 48
Şekil 3.12 Potasyum karbonat ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri .. 49
Şekil 3.14 Potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve borik asitten ürünün SEM görüntüleri 51
Şekil 3.15 Potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri 52
Şekil 3.16 Potasyum nitrat, tinkalkonit ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri 53
Şekil 3.17 Potasyum nitrat, tinkalkonit ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri 54
Şekil 3.18 Potasyum nitrat, boraks ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri 55
Şekil 3.19 Potasyum nitrat, boraks ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri 56
Şekil 3.20 Mikrodalga yöntemi ilk aşama XRD paterni (180 W) 58
Şekil 3.21 Mikrodalga yöntemi ilk aşama XRD paterni (360 W) 58
Şekil 3.22 Mikrodalga yöntemi ikinci aşama XRD paterni (1:2-1:5) 59
Şekil 3.23 Mikrodalga yöntemi ikinci aşama XRD paterni (1:5-1:8) 60
Şekil 3.24 Mikrodalga yöntemi üçüncü aşama XRD paterni(180 W) 60
Şekil 3.25 Mikrodalga yöntemi üçüncü aşama XRD paterni(360 W) 61
Şekil 3.26 Mikrodalga yöntemi üçüncü aşama XRD paterni(600 W) 61
Şekil 3. 27 Son aşamada yıkanan numunelerin XRD paternleri 63
Şekil 3.28 360 W güçte borik asit ve potasyum karbonattan mikrodalga yöntemi ile üretilen numunelerin Raman spektrumu (1-4 dakika) 64
Şekil 3.29 Potasyum karbonat ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri .. 65
Şekil 4.1 Ultrasonik Yöntem /Set-1'e ait XRD model grafiği 66
Şekil 4.2 Ultrasonik Yöntem /Set-2'e ait XRD model grafiği 67
Şekil 4.3 Ultrasonik Yöntem /Set-3'e ait XRD model grafiği 67
Şekil 4.4 Ultrasonik Yöntem /Set-4'e ait XRD model grafiği 68
Şekil 4.5 Ultrasonik Yöntem /Set-5'e ait XRD model grafiği 68
Şekil 4.6 Ultrasonik Yöntem /Set-6'e ait XRD model grafiği 69
Şekil 4.7 Ultrasonik Yöntem /Set-7'e ait XRD model grafiği 69
Şekil 4.8 Ultrasonik Yöntem /Set-8'e ait XRD model grafiği 70
Şekil 4.9 Set-1'e ait reaksiyon verimi model grafiği 72
Şekil 4.10 Set-2'ye ait reaksiyon verimi model grafiği 72

Şekil 4.11 Set-3'e ait reaksiyon verimi model grafiği 73
Şekil 4.12 Set-4'e ait reaksiyon verimi model grafiği 73
Şekil 4.13 Set-5'e ait reaksiyon verimi model grafiği 74
Şekil 4.14 Set-6'ya ait reaksiyon verimi model grafiği 74
Şekil 4.15 Set-7'ye ait reaksiyon verimi model grafiği 75
Şekil 4.16 Set-8'e ait reaksiyon verimi model grafiği 75
Şekil A.1 Set-1 Raman Spektrumları a. 70°C b. 80°C 79
Şekil A.1.c Set-1 Raman Spektrumları 90°C 80
Şekil A.2 Set-2 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C 80
Şekil A.2 Set-2 Raman Spektrumları c.80°C d.90°C 81
Şekil A.3. a Set-3 Raman Spektrumları 60°C 81
Şekil A.3 Set-3 Raman Spektrumları b. 70°C c.80°C d.90°C 82
Şekil A.4 Set-4 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C c.80°C 83
Şekil A.4.d Set-4 Raman Spektrumları 90°C 84
Şekil A.5 Set-5 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C 84
Şekil A.5 Set-5 Raman Spektrumları c.80°C d.90°C 85
Şekil A.6.a Set-6 Raman Spektrumları 60°C 85
Şekil A.6 Set-6 Raman Spektrumları b. 70°C c.80°C d.90°C 86
Şekil A.7 Set-7 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C c.80°C 87
Şekil A.7.d Set-7 Raman Spektrumları 90°C 88
Şekil A.8 Set-8 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C 88
Şekil A.8 Set-8 Raman Spektrumları c.80°C d.90°C 89
Şekil B.1 360 W Raman Spektrumları a.2-6 dakika b.8-12 dakika 90
Şekil B.2 360 W Raman Spektrumları (5-8 dakika) 91
Şekil B.2 360 W Raman Spektrumları a. 1-4 dakika b.5-8 dakika 91

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Bor elementi atomik özellikleri…… 3
Çizelge 1. 2 Borun fiziksel özellikleri …….. 4
Çizelge 1. 3 Borun kimyasal özellikleri …… 6
Çizelge 1.4 Önemli bor minerallerinden bazıları ……11
Çizelge 1.5 Potasyum pentaboratın teorik bileşimi …… 12
Çizelge 1.6 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$' nun sudaki çözünürlüğü …… 13
Çizelge 1.7 Potasyum pentaboratın farklı konsantrasyonları için pH değerleri…… 13
Çizelge 2.1 Sentezde kullanılan hammaddeler ve özellikleri…… 15
Çizelge 2.2 Ultrasonik karıştırma yöntemi için kullanılan hammaddeler ve mol oranları…… 16
Çizelge 3.1 Hammaddelerin XRD sonuçları…… 22
Çizelge 3.2 Set-1 için XRD Skorları…… 24
Çizelge 3.3 Set-2 için XRD Skorları…… 27
Çizelge 3.4 Set-3 için XRD Skorları…… 30
Çizelge 3.5 Set-4 için XRD Skorları…… 33
Çizelge 3.6 Set-5 için XRD Skorları…… 36
Çizelge 3.7 Set-6 için XRD Skorları…… 39
Çizelge 3.8 Set-7 için XRD Skorları…… 42
Çizelge 3.9 Set-8 için XRD Skorları…… 45
Çizelge 3.10 Birinci aşama için XRD sonuçları…… 57
Çizelge 3.11 İkinci aşama için XRD sonuçları…… 59
Çizelge 4.1 Ultrasonik yöntem için reaksiyon verimleri (%) ……71

ÖZET

YENİ YÖNTEMLER İLE FARKLI POTASYUM KAYNAKLARINDAN YÜKSEK VERİMLİ SAF POTASYUM BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sibel İLA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Emek Möröydor Derun

Eş Danışman: Arş.Gör. Dr. Azmi Seyhun Kıpçak

Bor modern teknolojide çok çeşitli kullanım alanına sahip bir mineraldir. Türkiye sahip olduğu bor mineralleri rezervlerinin büyüklüğü açısından Dünya'da birinci sırada bulunmaktadır. 200'den fazla bor türevi çok farklı alanlarda kullanım alanında yer almaktadır. Bu kullanım alanlarının başlıcaları cam sanayi, tekstil sanayi, tarım, kimya, metalurjidir.

Potasyum boratlar ise doğada çok fazla bulunmamakla beraber Larderello, İtalya ve Kaliforniya, Amerika bölgelerinde bulunmaktadır. İki önemli potasyum borat mineralinden potasyum tetra borat ($K_2B_4O{\cdot}4H_2O$) kontakt lensler, cam endüstrisi ve yağ katkıları gibi alanlarda geniş bir kullanıma sahiptir. Potasyum pentaborat ($KB_5O_8{\cdot}4H_2O$) ise sahip olduğu belirgin non-lineer optik özellikleri sayesinde lazer radyasyonunun ultraviyole ışınlara dönüşmesine öncülük eder. Bu optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok araştırma ve uygulamada kullanılmaktadırlar.

Potasyum boratlar hidrotermal veya termal (katı hal) yöntemi ile üretilebilmektedir. Bu çalışmada da hidrotermal ultrasonik karıştırma ve mikrodalga yöntemleri kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda XRD analizlerinden alınan verilere göre iki yöntemle de elde edilen numunenin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor, potasyum tetraborat, potasyum pentaborat, XRD

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POTASSIUM BORATES WITH HIGH REACTION YIELD FROM DIFFERENT POTASSIUM SOURCES BY USING NEW METHODS

Sibel İLA

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr . Emek Möröydor Derun

Co-Adviser: Res.Asis. Dr. Azmi Seyhun Kıpçak

Boron is a versatile mineral used in modern technology. Turkey is the leading country in the world on boron reserve size. Over 200 derivatives of boron are being used in different sectors. The leading sectors for boron derivative usage are mainly glass industry, agriculture, chemical and metallurgical production.

However potassium borate is a very rare borate compound which occurs just the regions of Larderello, Italy and California, USA. There are mainly two types of potassium borates which are potassium tetraborate ($K_2B_4O{\cdot}4H_2O$) and potassium pentaborate ($KB_5O_8{\cdot}4H_2O$). Potassium tetra borate has wide usage areas such as treatment of contact lenses, glass industry and lubricating oil additive. Potassium pentaborate shows significant non-linear optic properties which lead them to convert laser radiation to UV and vacuum UV wavelength region. Because of the optical and

chemical importance of potassium borates, many researchers show an interest in their synthesis and application in different fields.

Potassium borates can be synthesized by hydrothermal or thermal (solid state) methods. In this paper, hydrothermal-ultrasonic stirring and microwave methods were used for this.

According to XRD results, santite minerals with 01-072-1688 of pdf code were obtained.

Keywords: Boron, potassium tetraborate, potassium pentaborate, XRD

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Potasyum boratların ana elementleri olan potasyum ve bor elementleri için literatür özeti aşağıda verilmiştir.

1.1.1 Potasyum Elementi

Potasyum bıçakla kesilebilecek yumuşaklıkta, gümüş-beyaz renkli alkali bir metaldir ve dünya yer kabuğunun % 1,5' ini oluşturur. Bu oranı ile en çok bulunan yedinci elementtir. Atom numarası 19 ve atom ağırlığı 39,0983 g/moldür. Adını aldığı potas olarak da bilinen potasyum karbonattan izole edilir. Birçok açıdan sodyum elementine benzese de canlı organizmalarda çok daha farklı muamele görür. Suya karşı çok aktif olan element havada da hızla oksitlenir. Deniz suyunda ve pek çok mineralde diğer elementler ile bir arada bulunur. Çok elektropozitif olduğundan bu minerallerden ayırmak olduça zordur [1].

Bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak olan potasyumun taze kesilen parlak yüzeyi havayla temas ettiğinde matlaşır. Potasyum, metal oksit oluşumu ve hidroksit korozyonunun önlenmesi için havasız ortamlarda saklanmalıdır. Potasyum, diğer alkali metaller gibi su ile şiddetli reaksiyona girip hidrojen gazı ve bu reaksiyon diğer alkali metallere göre çok daha şiddetlidir [1].

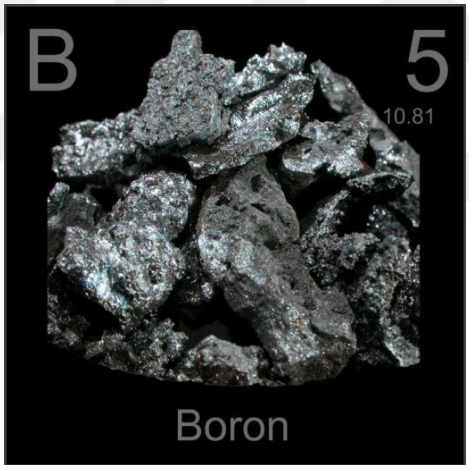
Dünyadaki önemli potasyum rezervleri (Potas), Saskatchewan, Kaliforniya, Almanya, New Mexico ve Utah'da bulunur. Saskatchewan madenleri bunlar içerisinde en büyük olanıdır. Okyanuslarda da bol miktarda potasyum bulunmaktadır [1].

Potasyum, potasyum hidroksitten Davy prosesine göre elektrolizle ayrıştırılır ayrıca da ısı metotlarıyla potasyum klorürden üretilebilir [1].

1.1.2 Bor Elementi

Kökeni Arapça'da Buraq ve Farsça'da Burah kelimelerinden gelen elementer bor 1808 yılında Fransız Kimyacısı Gay Lussac, Thenard ve İngiliz Kimyacısı Sir Humphry Davy tarafından aynı zamanda elde edilmiştir [2].

Periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen bor, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Şekil 1.1' de bor elementi görüntüsü verilmiştir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2\ 2s^2 2p^1$dir. Borun atomik özellikleri Çizelge 1.1'de gösterilmiştir [3].



Şekil 1. 1 Bor elementi [4]

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Genelde, toprakta ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01–1,5 ppm arasında bor bulunur. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [4].

Bor elementi ^{8}B, ^{10}B, ^{11}B, ^{12}B, ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19,1-20,3

ve % 79,7 - 80,9'dir. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilmektedir. Türkiye' de ^{10}B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır [3].

Çizelge 1.1 Bor elementi atomik özellikleri [3]

Özellikler	**Değerler**
Atomik Çapı (Å)	1,17
Atomik Hacmi (cm^3/mol)	4,6
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2p^1$
İyonik Çapı (Å)	0,23
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	$2s^2p^1$

1.1.2.1 Borun fiziksel özellikleri

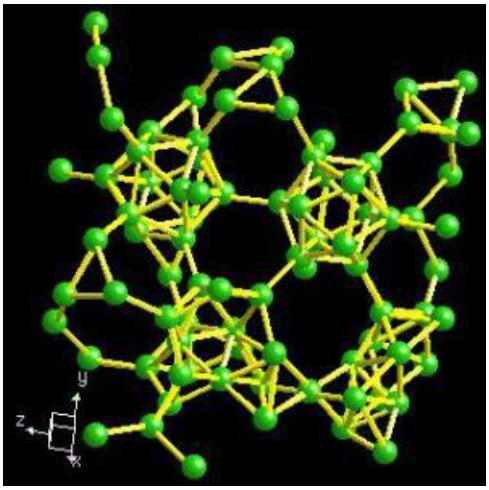
Katı halde bor çok sert olup kırılgandır. Donuk bir metalik parlaklığa sahiptir, fakat elektriği iyi iletmez. Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir: Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içerisinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Borun fiziksel özellikleri kısaca Çizelge 1.2' de verilmiştir.

Çizelge 1. 2 Borun fiziksel özellikleri [3]

Fiziksel Özellikler	**Değerler**
Atomik Kütlesi	10,811
Kaynama Noktası (°C)	4002
Termal Genleşme Katsayısı (cm/cm/°C)	0,0000083 (0°C)
Yoğunluk (g/cc)	2,34 (300K)
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/Gpa
Atomizasyon Entalpisi (kJ/mol)	573,2 (25°C)
Füzyon Entalpisi (kJ/mol)	22,18
Buharlaşma Entalpisi (kJ/mol)	480
Sertlik	Mohs: 9,3
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	489,7
Ergime Noktası (°C)	2300
Molar Hacmi (cm^3/mol)	4,68
Fiziksel Durumu	Katı (20°C ve 1 atm)
Spesifik Isısı (J/gK)	1,02

1.1.2.2 Borun kimyasal özellikleri

Bor elementinin kimyasal yapısı Şekil 1.2' verilmiştir.



Şekil 1. 2 Borun kristal yapısı [2]

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [3].

Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok silisyum ve karbona yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir. Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarakta oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda inert bir maddedir. Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir. Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl' ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte bazlı ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat vermek üzere kimyasal dönüşüme uğrar. Genellikle doğada tek basına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Borun inorganik kimyasının periyodik tablodaki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu iddia edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır. Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, px, py ve pz' yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve oxo komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına imkân verir. Bu metal borürler değişik stokiyometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç

boyutlu yapıda da olabilirler. Borun kimyasal özellikleri Çizelge 1.3' de kısaca verilmiştir [3].

Çizelge 1.3 Borun kimyasal özellikleri [3]

Kimyasal Özellikler	**Değerler**
Elektrokimyasal Eşdeğer (g/amp-hr)	0,1344
Elektronegativite (Pauling)	2,04
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8,298 İkinci: 25,154 Üçüncü: 37,93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190
Füzyon Isısı (kJ/mol)	50,2

1.1.2.3 Bor rezervleri

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği ortalama 10-20 ppm (parts per million) olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [3].

1.1.2.4 Dünya bor rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D'de olup dünya ticari bor rezervleri 4 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. Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir;

1)Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika: Rio Tinto firması tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatağın toplam rezervi firmanın 2012 yılı faaliyet raporundaki verilere göre B_2O_3 bazında 26 milyon tondur.

2)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.

3)Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine: Yer altı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatak kolemanit, üleksit ve probertit içermektedir. Ancak bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.

4)Sırbistan: Rio Tinto firması tarafından 2004 yılında keşfedilen Jadar Bor Havzasının işletme hakkını 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 2012 yılı faaliyet raporuna göre bu havzanın tahmini muhtemel rezervi B_2O_3 bazında 19 milyon ton olarak verilmektedir.

Kanada'da yerleşik Erin Ventures ve Sırbistan'da yerleşik JP PEU firmalarının ortaklaşa geliştirmekte olduğu Sırbistan'ın güneyindeki Jarandol havzasında Piskanja bor yatağında yaklaşık 7,5 milyon ton ve Pobrdje yatağında ise % 36,39 B_2O_3 değerli 250.000 ton rezerv olduğu tahmin edilmektedir. En çok bulunan bor mineralleri kolemanit, üleksit ve howlittir (kalsiyum borosilikat hidroksit-$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$). Firma, Ocak 2013' de çalışmaları tamamladığını ve ruhsat işlemlerine başladığını belirtmiştir.

5)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 m' nin 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) oluşturmaktadır.

6)Tincalayu, Arjantin: Söz konusu yatak, 300 bin ton B_2O_3 bazında tinkal ve kernit rezervine sahiptir (2007). Yatak, 1.500 m genişlikte, 500 m. uzunlukta ve 100 m derinliktedir. Başlıca bor mineralleri; tinkal, üleksit, kolemanit ve kernittir.

Rio Tinto firmasının 2012 yılı faaliyet raporuna göre bu havzadan B_2O_3 bazında 2010 yılında 18 bin ton, 2011 yılında 18 bin ton ve 2012 yılında da 9 bin ton üretim gerçekleştirilmiştir.

7) 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.

8)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.

9)Asya Bor Yatakları: Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Ascharite) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikattan oluşur. Bu cevherler, genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Ascharite 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.

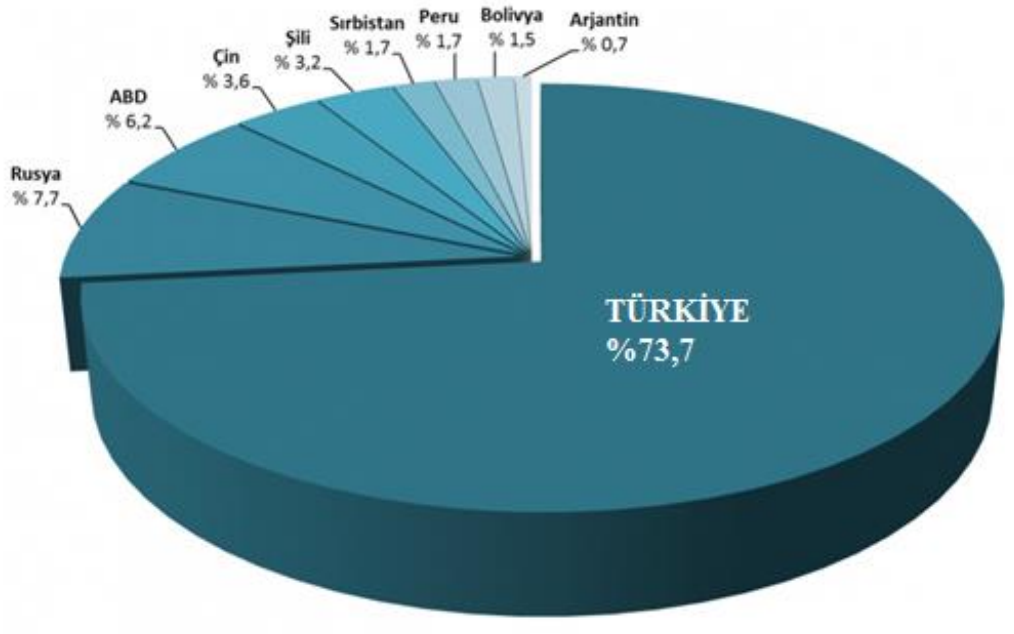
Çin'in bor yataklarının büyük bir kısmı Liaoning ve Jilin Bölgelerinde yer almaktadır. Bor yatakları esas olarak Magnezyum borat içeren ascharite bazlı metamorfik yataklardır. Qinghai-Tivet platosu yakınlarında yer alan Qinghai'nin bor kaynakları üleksit, hidroborasit ve borakstır. Çin'in metamorfik ve sedimenter yatakları düşük tenörlü ve yüksek saflıktadır. Liaoning'deki ascharite yataklarının çok hızlı tüketildiği ifade edilmektedir.

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.

Hindistan'nın Jammu ve Kashmir bölgesinde 74.204 ton bor rezervi bulunmaktadır.

Ayrıca Surendangener bölesinde ve Gujarat ve Nagaur bölgelerinde(sınırında-district) bor oluşumları rapor edilmiştir. Jaipur bölgesindeki Sampar Gölünde (Rajastjhan) % 0,5 tenöründe boraks bulunmaktadır.

10)Rusya Bor Yatakları: Rusya'nın en önemli bor yatağı, dünyada bilinen 3 önemli datolit bor yataklarından biri olan Dalnegorsk (Rusya) yatağı olup tenörü ortalama % 9-10 B_2O_3, toplam rezerv miktarı yaklaşık 230.000.000 ton' dur [3].



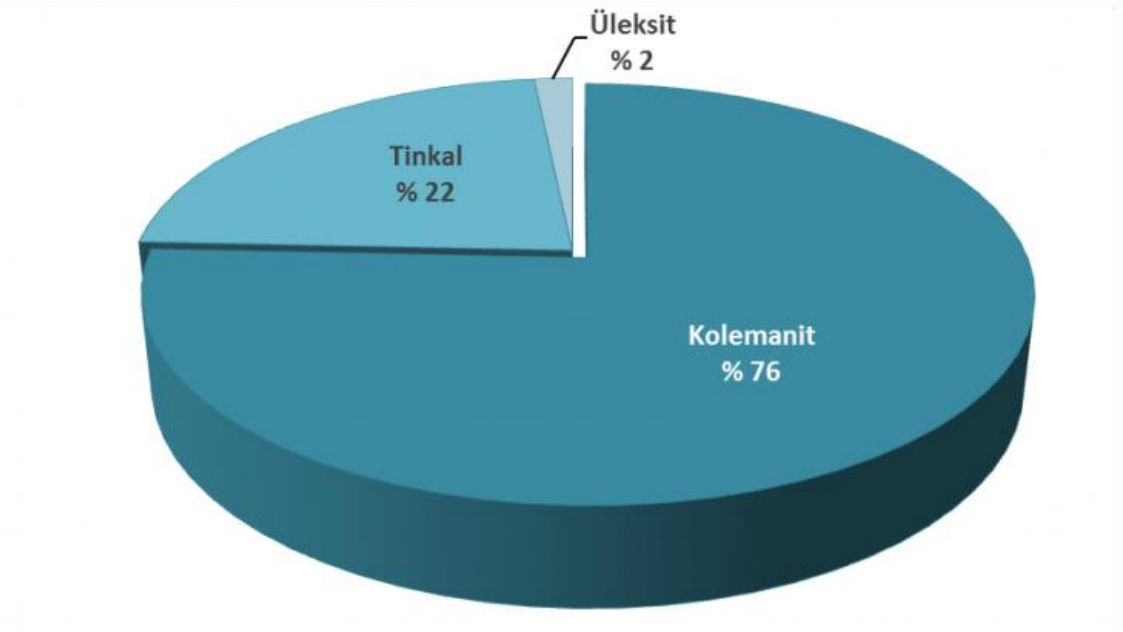
Şekil 1.3 Dünya bor rezervlerinin 2012 yılına göre dağılımı [3]

Şekil 3.1' de de görüldüğü gibi dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye yaklaşık % 73,7' lik pay ile ilk sıradadır. Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, dünyanın ikinci büyük rezerv ülkesi ABD'nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir. Dünya rezervleri ve bu rezervlerin tüketim artış hızları göz önünde bulundurulduğunda 50-80 yıl sonra ülkemiz bor yataklarının dünyadaki tek bor kaynağı olma ihtimali yüksektir [3].

1.1.2.5 Türkiye bor rezervleri

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. Bu minerallerin genel dağılımları Şekil 3.2' de verilmiştir. 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 [3].



Şekil 1.4 Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (mineral bazında-2012) [3]

1.1.2.6 Bor mineralleri ve kullanım alanları

Bor endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları cam, deterjan endüstrisi, sır ve emaye, alev geciktiriciler, tarım, metalurji, araçlarda yakıt gibi alanlardır. Boratların ana kullanım yeri cam endüstrisidir. Bütün dünyada bor kullanımının %42' si cam endüstrisindedir. Bor oksit; borosilikat camlar, tekstil cam elyafı ve yalıtım cam elyafının önemli bir bileşiğidir. Ev eşyaları, taşıma, elektrik mühendisliği gibi alanlarda kullanılan polimerler için alev geciktirici olarak kullanılan halojenlerin korozif olması ve zehirli dumanlar çıkarması nedeniyle, aynı amaçla çinko boratlar kullanılmaktadır. Ayrıca boratlar yanmayı geciktirici özelliklerinden dolayı cam elyafı halinde tekstil üretimde kullanılırlar. Dünya deterjan endüstrisinde ise oksijen bazlı sodyum perborat ve sodyum hipoklorit olmak üzere iki ana ağartıcı kullanılmaktadır. Tarımda Bor oksit düşük konsantrasyonlarda gübrelerde mikrobesin olarak ve yüksek konsantrasyonlarda bitki öldürücü olarak iki zıt yerde

kullanılmaktadır. Metalurjide ise Türkiye'de demir çelik endüstrisinde fluks olarak kolemanit minerali, boratlar ise demir çelik hammaddelerinin erime sıcaklığını düşürmek için kullanılırlar. Bor karbür tozları ise çelik ve diğer demir malzemelerin yüzeyini sertleştirmek için kullanılır.

Doğada bulunan bor minerallerinden en çok bilinenenleri Çizelge 1.4' te verilmiştir.

Çizelge 1.4 Önemli bor minerallerinden bazıları [5]

Grubu	**İsmi**	**Formülü**	**B_2O_3 (%)**	**Bölge**
Ca-boratlar	İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}\cdot 13H_2O$	37,62	Türkiye (Kırka, Bigadiç), Kazakistan, Arjantin
	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}\cdot 5H_2O$	50,81	Türkiye (Kestelek, Bigadiç, Emet, Kırka, Susurluk), Amerika, Arjantin, Peru, Sırbistan, Meksika
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}\cdot 7H_2O$	49,83	Türkiye (Bigadiç, Susurluk), Peru
Na-boratlar	Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	36,51	Türkiye (Kırka), Amerika, Arjantin, Hindistan, Bolivya
	Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$	47,97	Türkiye (Kırka), Amerika, Arjantin.
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7\cdot 5H_2O$	48,81	Türkiye (Kırka)
Na-Ca-boratlar	Üleksit	$NaCaB_5O_9\cdot 8H_2O$	42,95	Türkiye (Kırka, Kestelek, Bigadiç, Emet), Arjantin, Amerika, Bolivya, Peru, Şile, Sırbistan, Çin
	Probertit	$NaCaB_5O_9\cdot 5H_2O$	49,56	Türkiye (Kestelek, Emet)
Mg-boratlar	İnderit	$2MgO\cdot 3B_2O_3\cdot 15H_2O$	37,32	Türkiye (Kırka), Kazakistan
	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}\cdot 15H_2O$	37,32	Türkiye (Kırka)
	Admontit	$MgB_6O_{10}\cdot 7(H_2O)$	55,66	Avusturya, Alp Dağları
	Kotoit	$Mg3B_2O_6$	36,54	Kuzey Kore
	Mkallisterit	$Mg_2B_{12}O_{14}(OH)_{12}\cdot 9(H_2O)$	54,35	ABD, Kaliforniya
	Suanit	$Mg_2B_2O_5$	46,34	Kuzey Kore
Ca-Mg boratlar	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}\cdot 6H_2O$	50,53	Türkiye (Kırka, Kestelek, Bigadiç, Emet), Arjantin, Çin
	İnderborit	$CaMgB_6O_{11}\cdot 11H_2O$	41,49	Türkiye (Kırka), Kazakistan
Sr-borat	Tünelit	$SrB_6O_{10}\cdot 4H_2O$	54,31	Türkiye (Kırka)

1.1.3 Potasyum Boratlar

Potasyum borat mineralleri doğada çok fazla bulunmamakla beraber Larderello, İtalya ve Kaliforniya, Amerika bölgelerinde bulunmaktadır [6]. Potasyum boratlar temelde iki türe ayrılırlar: potasyum tetraborat ($K_2B_4O{\cdot}4H_2O$) ve potasyum pentaborat ($KB_5O_8{\cdot}4H_2O$). Potasyum tetra borat kontakt lensler, cam endüstrisi ve yağ katkıları gibi alanlarda geniş bir kullanıma sahiptir. Potasyum pentaborat ise sahip olduğu belirgin non-lineer optik özellikleri sayesinde lazer radyasyonunun ultraviyole ışınlara dönüşmesine öncülük eder [7-9]. Potasyum pentaborat kristalleri renksiz, optik olarak iki eksenli ve kimyasal olarak stabildir. Bu optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok araştırma ve uygulamada kullanılmaktadırlar [7-15].

1.1.3.1 Potasyum pentaborat

Formülü $KB_5O_8{\cdot}4H_2O$ olan potasyum pentaborat; su, potasyum hidroksit ve borik asidin kontrollü reaksiyonu sonucu oluşur. Hafif alkali tuzu ve beyaz kristal granüllerinden oluşur. Teorik bileşimi Çizelge 1.5' de verildiği gibidir [19].

Çizelge 1.5 Potasyum pentaboratın teorik bileşimi [19]

Bileşen	**Yüzde bileşimi (%)**
Boroksit	59,36
Potasyum oksit	16,06
Kristal suyu	24,58
Susuz potasyum pentaborat	75,42

Molekül ağırlığı 293,20 g/mol olan potasyum pentaboratın yoğunluğu 1,74 g/cm^3'dür.

Potasyum pentaborat uzun süreli depolama, suya maruz kalma gibi durumlar haricinde az miktarda reaksiyona girme eğilimi gösterir. Aynı zamanda nemli ortamda nemi absorblamaya müsaittir. Normal şartlar altında (nem ve sıcaklık şartları) kararlı haldedir.

Vakum altında ısıtılırsa kristaller yaklaşık 105^{o}C' de kendi suyunda erimeye başlar ve 400^{o}C'ye kadar kristal suyunu kaybeder. Suyunu kaybeden kristaller 780^{o}C' de tamamen erir.

Potasyum pentaboratın sudaki çözünürlüğü çizelge 5.2' de verildiği gibidir [19].

Çizelge 1.6 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$' nun sudaki çözünürlüğü [19]

Sıcaklık (^{o}C)	**Ağırlıkça (%)**	**Sıcaklık (^{o}C)**	**Ağırlıkça (%)**
0	2,1	55	10,5
5	2,4	60	12,0
10	2,8	65	13,7
15	3,2	70	15,5
20	3,8	75	17,5
25	4,4	80	19,5
30	5,0	85	21,8
35	5,8	90	24,3
40	6,8	95	27,0
45	7,8	100	29,6
50	9,1	102,3*	31,0

*doymuş çözeltinin kaynama noktası

Çizelge 1.7' de de görüldüğü gibi potasyum pentaborat konsantrasyonu arttıkça pH değeri düşmektedir.

Çizelge 1.7 Potasyum pentaboratın farklı konsantrasyonları için pH değerleri [19]

Potasyum pentaborat (ağırlıkça yüzde)	**pH (20^{o}C)**
0,29	8,47
0,58	8,38
1,17	8,36
2,93	8,00
5,86	7,60

BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması

Sentez çalışmalarında potasyum kaynağı olarak kullanılan potasyum karbonat (K_2CO_3) ve potasyum nitrat (KNO_3) "Sigma Aldrich" firmasından sırasıyla BioXtra ve ReagentPlus® isimleri ile temin edilmiş ve ön işleme tabi tutulmadan sentezlerde kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak kullanılan borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3), bor ve sodyum kaynağı olarak kullanılan boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve tinkalkonit ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) "Bandırma Bor (Eti Maden, Balıkesir, Türkiye)'' firmasından sırasıyla Etiborik Asit, Etiboroksit, Borax Decahydrate, Etipentahidrat olarak temin edilmiştir. Bor kaynakları sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu 75µm altı (200 mesh üstü) olacak şekilde hazırlanmıştır. Sodyum kaynağı olan NaOH "Merck chemicals (Merck KgaA, Darmstadt, Almanya) " firmasından Sodium Hydroxide adıyla temin edilmiştir.Hammaddelerin CAS numaraları ve diğer özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Temin edilen numunelerin kimlik tespitleri, PANalytical x-Işını kırınım (XRD) cihazında, 45kV ve 40mA parametrelerinde ($7<2\Theta<90$) Cu-Kα (λ=0,153 nm) tüpünde elde edilen x-ışınları ile yapılmıştır.

Çizelge 2.1 Sentezde kullanılan hammaddeler ve özellikleri

Kimyasal Formülü	CAS Numarası	Temin Edildiği Firma	Hammaddenin Adı	Minimum Safiyet (%)	Kaynağı
K_2CO_3	CP5833	Sigma Aldrich	BioXtra	99,0	Potasyum
KNO_3	P8394	Sigma Aldrich	ReagentPlus®	99,0	Potasyum
H_3BO_3	10043-35-3	Eti Maden	Etiborik Asit	99,9	Bor
B_2O_3	1303-86-2	Eti Maden	Etiboroksit	98,0	Bor
$Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$	1303-96-4	Eti Maden	Borax Decahydrate	99,9	Bor ve sodyum
$Na_2B_4O_7{\cdot}5H_2O$	12179-04-3	Eti Maden	Etipentahidrat	99,9	Bor ve sodyum
NaOH	2815-12-00	Merck	Sodiumhydroxide	98,0	Sodyum

2.2 Ultrasonik Karıştırma Yöntemi ile Potasyum Borat Sentezi

İla ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada farklı potasyum ve bor kaynakları ile hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemiyle potasyum borat sentezi gerçekleştirilmiş ve bu sentezler için bor/ potasyum mol oranı taraması yapılmıştır.

Asensio ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği hidrotermal çalışmalarda ise bu mol oranları kullanılarak hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi için sıcaklık ve süre taramaları yapılmıştır. Bu çalışmalar ve yapılan ön denemelerde farklı bor/potasyum mol oranları denenmiş ve Asensio 'nun kullandığı, Çizelge 2.2' de verilen mol oranlarının ultrasonik karıştırma yöntemi için de uygun olduğu tespit edilmiş ve sırasıyla deney setleri bu mol oranları ile uygulanmıştır [17-18].

Çizelge 2.2 Ultrasonik karıştırma yöntemi için kullanılan hammaddeler ve mol oranları [18]

Set Numarası	Potasyum Kaynağı	Bor ve Sodyum Kaynakları	Bor/Potasyum Mol Oranı
1	K_2CO_3	H_3BO_3	5
2	K_2CO_3	B_2O_3	6
3	KNO_3	H_3BO_3, NaOH	6
4	KNO_3	B_2O_3, NaOH	6
5	KNO_3	H_3BO_3, $Na_2B_4O_9{\cdot}5H_2O$	6
6	KNO_3	B_2O_3, $Na_2B_4O_9{\cdot}5H_2O$	6
7	KNO_3	H_3BO_3, $Na_2B_4O_9{\cdot}10H_2O$	5
8	KNO_3	B2O3, $Na_2B_4O_9{\cdot}10H_2O$	7

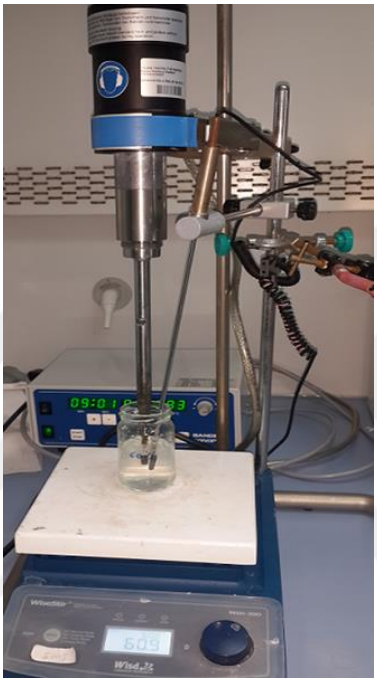
Yine literatürdeki çalışmalar ve ön denemeler doğrultusunda Çizelge 2.2 'de verilen her set ve mol oranı için sentez koşulları olarak sırasıyla 60, 70, 80, 90^{o}C sıcaklık ve 15, 10, 5, 2,5 dakika süre parametreleri belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan saf su Şekil 2.1'de verilen "GFL 2004 (Gesselschaft für Labortechnik, Burgwedel, Almanya)'' marka su arıtma sistemi ile elde edilmiş ve pH değeri 5,5 olarak ölçülmüştür.

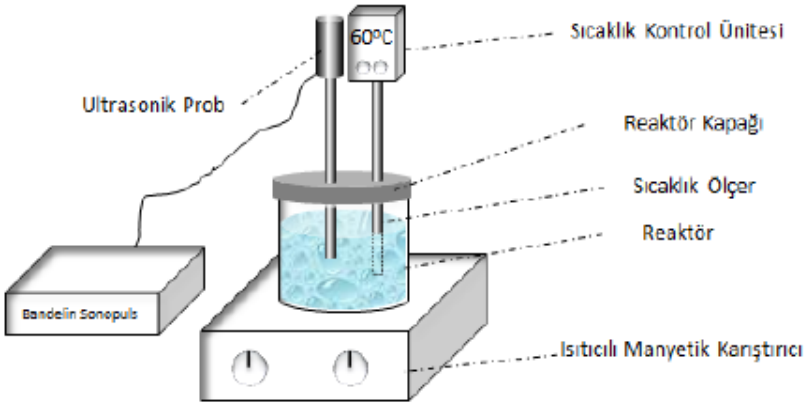


Şekil 2.1 Saf su arıtma cihazı

Yapılan denemelerde önce bor kaynakları 50 ml saf su içerisinde çözdürülmüştür. Sıcaklık kontrol sistemi altında ısıtılan kapalı kaptaki çözelti belirlenen sıcaklığa geldiğinde potasyum kaynağı ilave edilmiş ve reaksiyon süresi başlatılmıştır. Karıştırma işlemi için Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob %90 güç ve % 80 devirde kullanılmıştır (Şekil 2.2). Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 2.3‘ de verilmiştir.



Şekil 2.2 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob



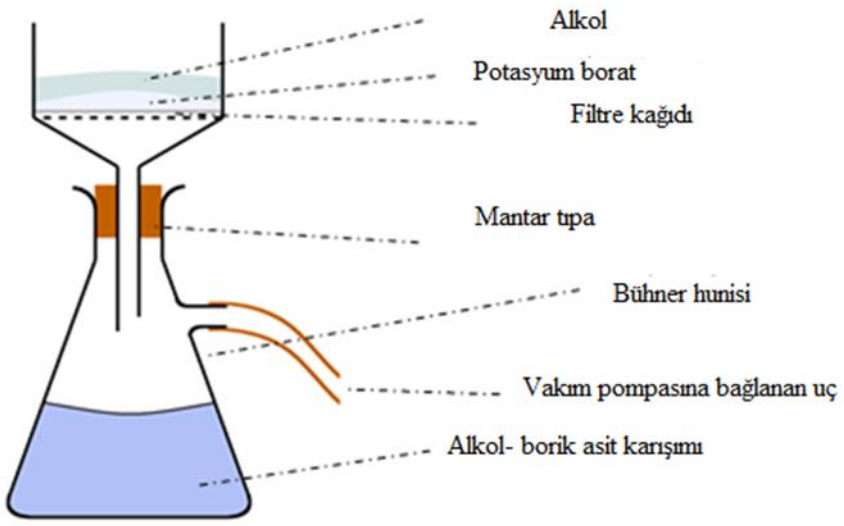
Şekil 2.3 Ultrasonik kaıştırma yöntemi deney düzeneği [5]

Reaksiyon süresi bittiğinde numuneler bir behere alınarak, çözeltinin fazla suyu uzaklaşana ve potasyum borat molekülleri kristallenene kadar 40°C'lik etüvde bekletilmiştir. Kristallenme sürecindeki ve kristallenmesi tamamlanan numune örnekleri sırasıyla Şekil 2.4.a ve Şekil 2.4.b 'de verilmiştir.



Şekil 2.4.a. Kristallenme sürecindeki numune, b. Kristallenmiş numune

Kristallenme işleminin ardından borik asit fazlalığından kurtulmak için numuneler %96 saflıktaki etil alkol ile yıkanmış (Şekil 2.5) , daha sonra etil alkolden ayrıştırmak için tekrar 40°C'lik etüve alınmıştır.



Şekil 2.5 Ürün yıkama şematik gösterimi [5]

2.3 Mikrodalga Fırını

Bu yöntemde hammadde olarak borik asit ve potasyum karbonat kullanılmıştır. Homojen bir şekilde karıştırılan hammaddeler 100 bar basınç altında peletlenmiş ve peletler saat camları üzerine alınarak reaksiyona sokulmuştur. İlk aşama olarak potasyum: bor mol oranı 1:5 alınarak 180, 360 ve 600 W güç ile 2, 5 ve 8 dakika reaksiyon süreleri ile denemeler yapılmıştır. Burada elde edilen veriler ile mol oranı taraması yapılmıştır. Üçüncü aşamada belirlenen mol oranı kullanılarak daha geniş bir aralıkta süre taraması yapılmıştır. Son aşamada ise en iyi kristaller %96 saflıktaki etil alkol kullanılarak ultrasonik yöntem ile aynı prosedürde yıkanarak borik asit fazlalığı uzaklaştırılmıştır.

2.4 Ürünlerin Karakterizasyonu

2.4.1 XRD Cihazı

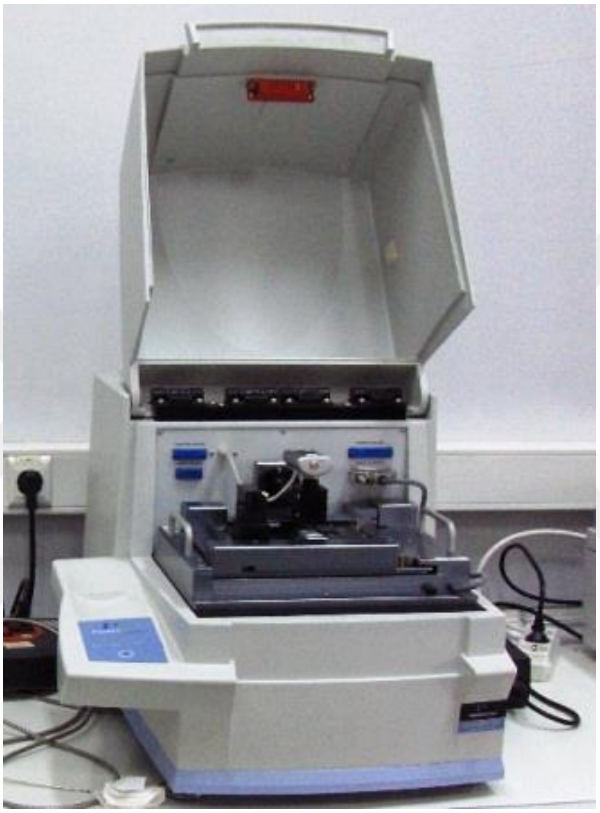
Sentezlenen numuneler öncelikle Şekil 2.6' da gösterilen PANalytical x-Işını kırınım (XRD) cihazında analiz edilmiştir. Kimlik tespiti için yapılan bu analizler 45kV ve 40mA parametrelerinde ($10<2\Theta<70$) Cu-Kα tüpünde elde edilen x-ışınlarla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6 PANalytical marka XRD cihazı iç ve dış görünümü

2.4.2 Raman Cihazı

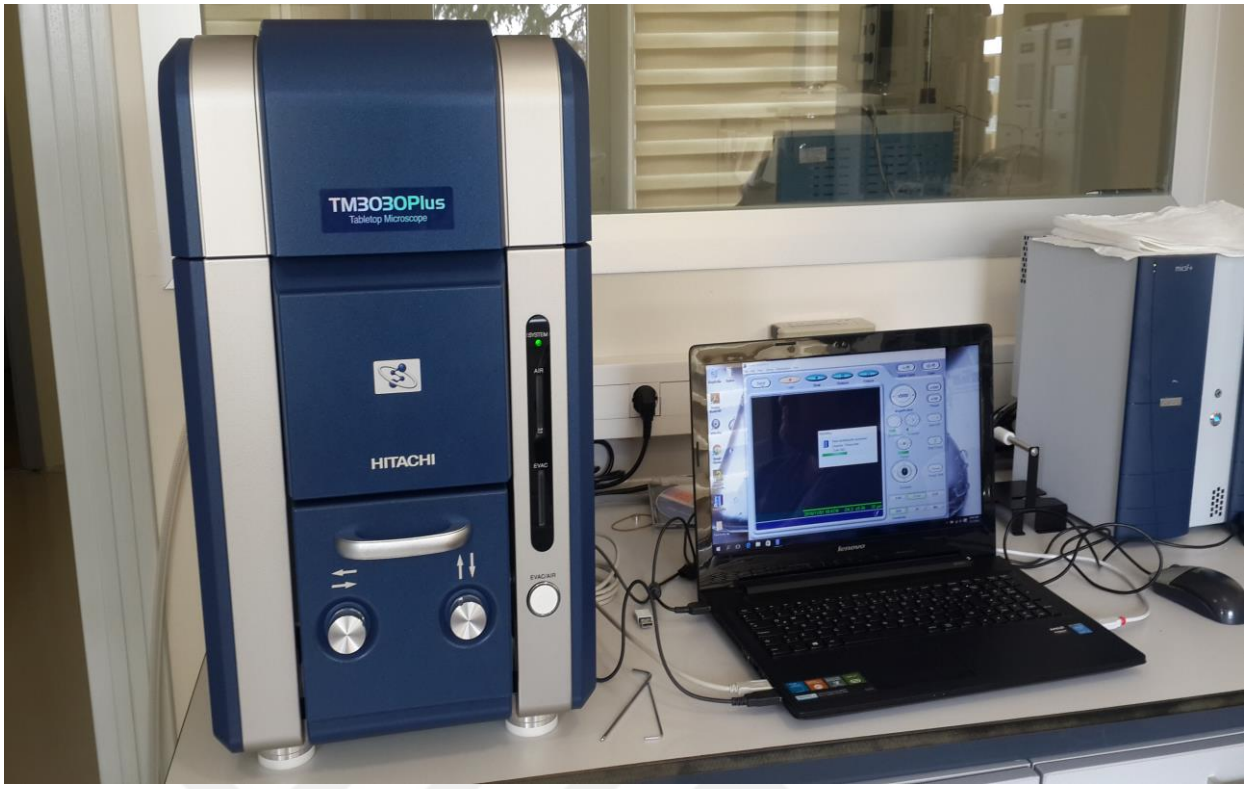
Elde edilen numuneler Raman spektroskopi tekniği ile 4 saniye deney süresi ve 4 deney tekrarı ile 3280 cm^{-1} - 250 cm^{-1} ölçüm aralığında analiz edilmiştir. Perkin Elmer Raman Station 400F (PerkinElmer, MA, USA) cihazında (Şekil 2.7) görünür bölge altında numunelerin kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir.



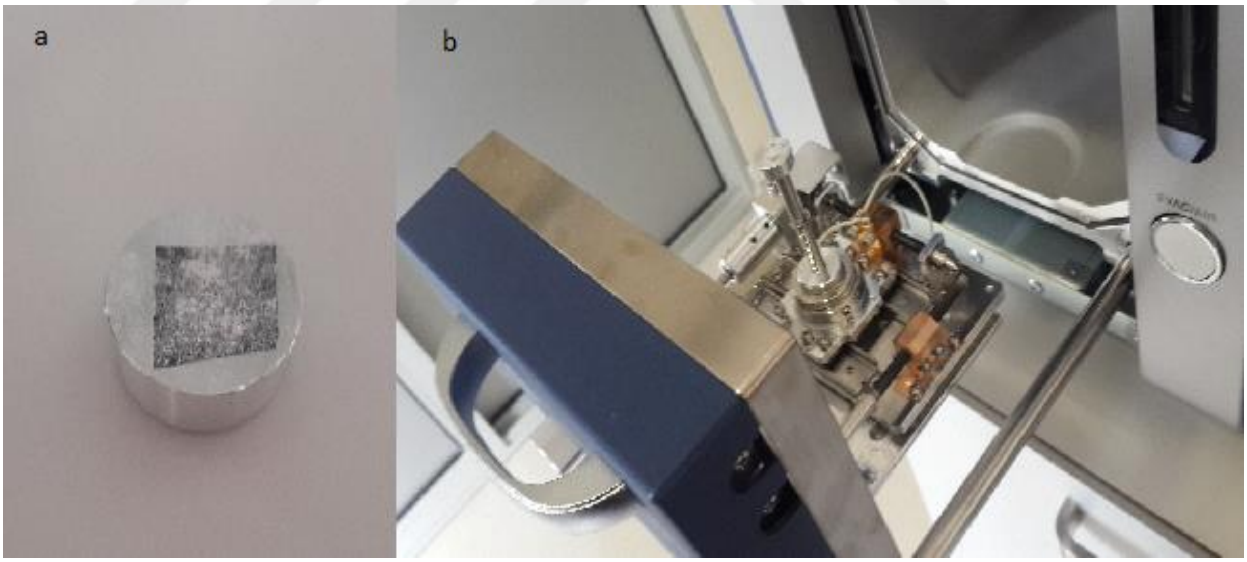
Şekil 2.7 Perkin Elmer Raman Station 400F, Raman spektroskopi cihazı

2.4.3 SEM cihazı

Sentez ürünlerinin yüzey morfolojisi analizleri için, Şekil 2.8' de gösterilen Hitachi TM3030Plus SEM cihazı (Hitachi Ltd. Corporation, Tokyo, Japonya) kullanılmıştır. Analizler 15 kV'de yapılmış ve görüntüleme ve ölçümlendirmeler, 1000, 5000 ve 10000 büyütme oranlarında yapılmıştır. Bu analiz için hazırlanan numune örneği ve numunenin cihaza yerleştirilmiş hali ise sırasıyla Şekil 2.8.a ve Şekil 2.8.b de verilmiştir.



Şekil 2.8 Hitachi TM3030Plus marka Elektron Mikroskobu



Şekil 2.9. a.SEM analizi için hazırlanan numune, b. SEM cihazının numune tutucusu

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

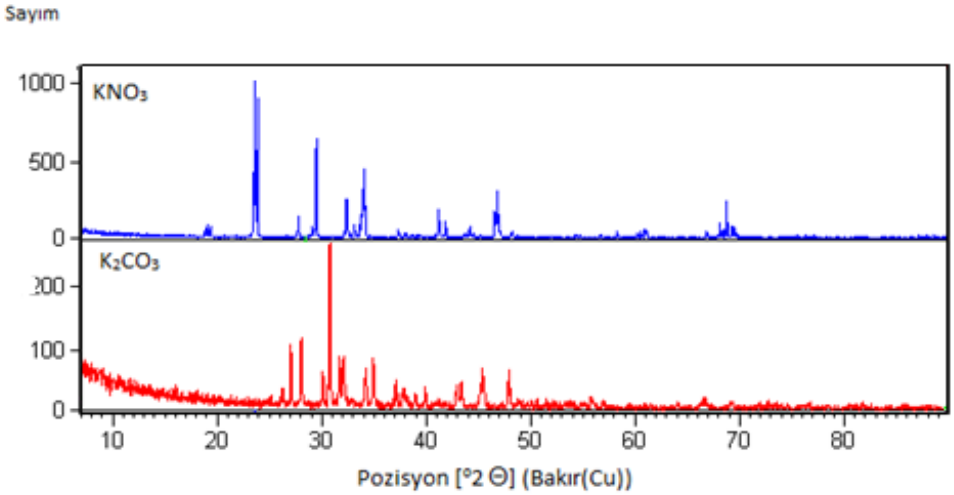
Kullanılan hammaddelerin XRD sonuçları Çizelge 3.1' de, potasyum kaynaklarının XRD paternleri Şekil 3.1 ' de, bor kaynaklarının XRD paternleri ise Şekil 3.2' de yer almaktadır.

Çizelge 3.1 Hammaddelerin XRD sonuçları

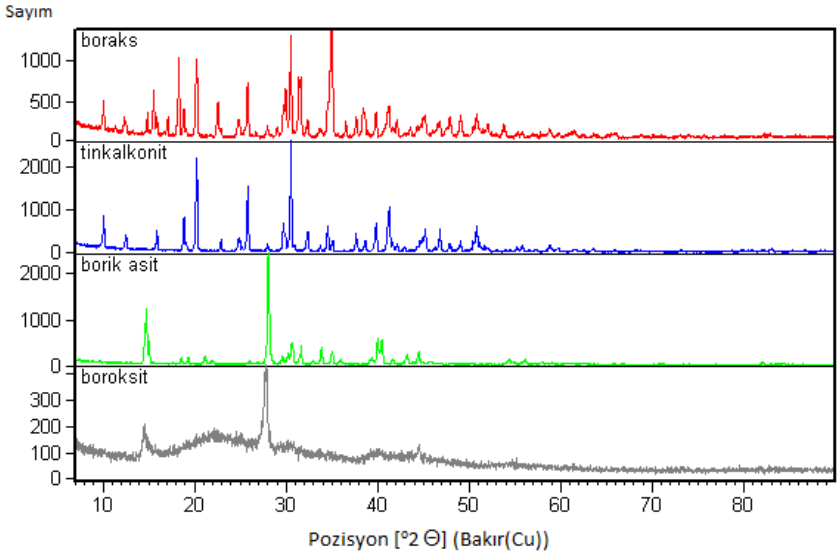
Hammadde	Referans Kodu	Mineral ismi	Mineral formülü
Potasyum karbonat	00-016-0820	Potasyum karbonat	K_2CO_3
	00-049-1093	Potasyum karbonat	K_2CO_3
	01-087-0730	Potasyum karbonat	K_2CO_3
Potasyum Nitrat	00-005-0377	Niter	KNO_3
Boraks	01-075-1078	Boraks	$Na_2B_4O_5(OH)_4.(H_2O)_8$
	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5(H_2O)$
Tinkalkonit	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5(H_2O)$
Borik asit	01-073-2158	Sassolit	H_3BO_3
Bor oksit	00-006-0297	Bor oksit	B_2O_3
	01-088-2485	Bor oksit	B_2O

XRD sonuçları incelendiğinde Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi kullanılan potasyum karbonatın 00-016-0820, 00-049-1093 ve 01-087-0730 kodlu K_2CO_3 formülüne sahip üç farklı potasyum karbonattan oluştuğu görülmüştür. Diğer bir potasyum kaynağı olan potasyum nitratın 00-005-0377 referans kodlu niter olduğu görülmüştür. Bor kaynağı olarak kullanılan boraksın 01-075-1078 ve 00-007-0277 kodlu boraks ve tinkalkonit fazlarından oluştuğu saptanmıştır. Tinkalkonit ve borik asit 00-007-0277 ve 01-073-2158 kodlu tinkalkonit ve sassolitten oluşmaktadır. Bor oksit ise sırasıyla 00-006-0297

ve 01-088-2485 referans kodlu, yine sırasıyla B_2O_3 ve B_2O kimyasal formüllerine sahip bor oksitlerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Potasyum kaynaklarının XRD paternleri



Şekil 3.2 Bor kaynaklarının XRD paternleri

3.2 Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları

Ultrasonik ve mikrodalga yöntemleri ile sentezlenen numunelerin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

3.2.1 Hidrotermal Ultrasonik Karıştırma Yöntemi ile Sentezlenen Numuneler

Ultrasonik yöntem ile sentezlenen numunelerin karakterizasyonu için XRD, Raman ve Sem cihazları kullanılmıştır.

3.2.1.1 XRD sonuçları

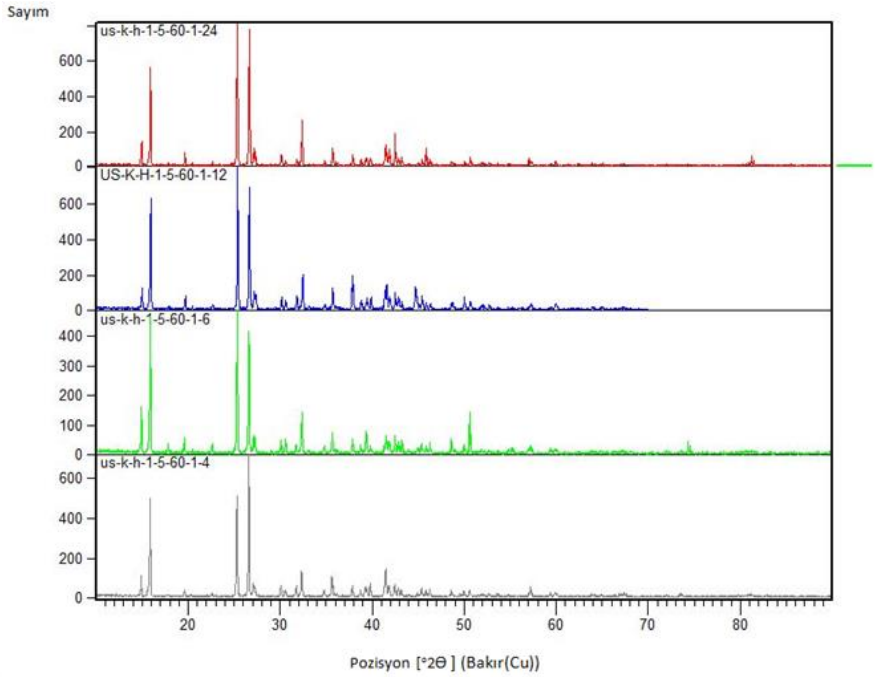
Set-1

Potasyum karbonat (K_2CO_3) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılarak, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.2' de verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

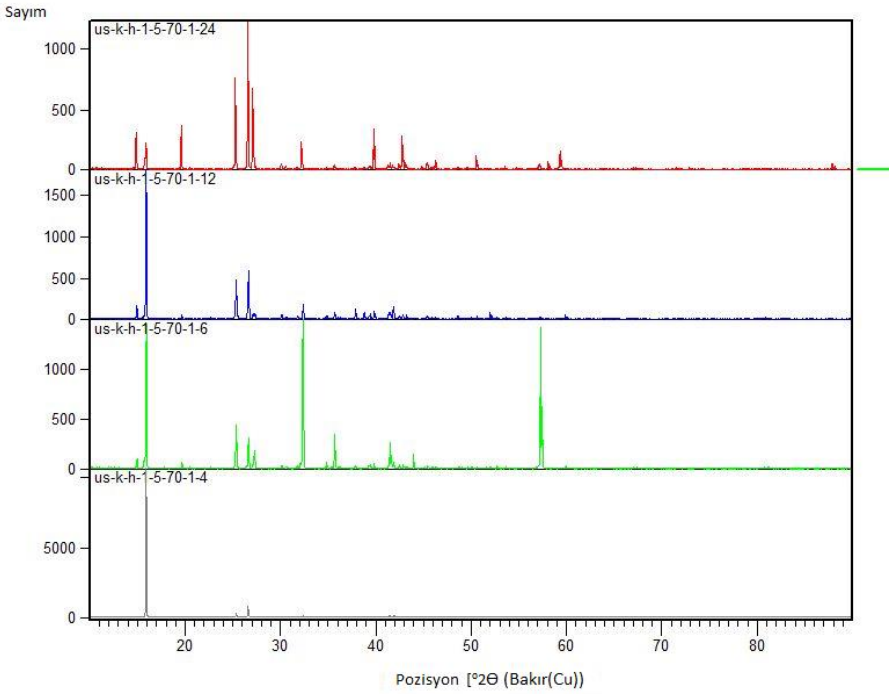
Çizelge 3.2 Set-1 için XRD Skorları

Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	70	33	44	37
10	64	49	41	49
5	**75**	62	43	37
2.5	70	39	28	35

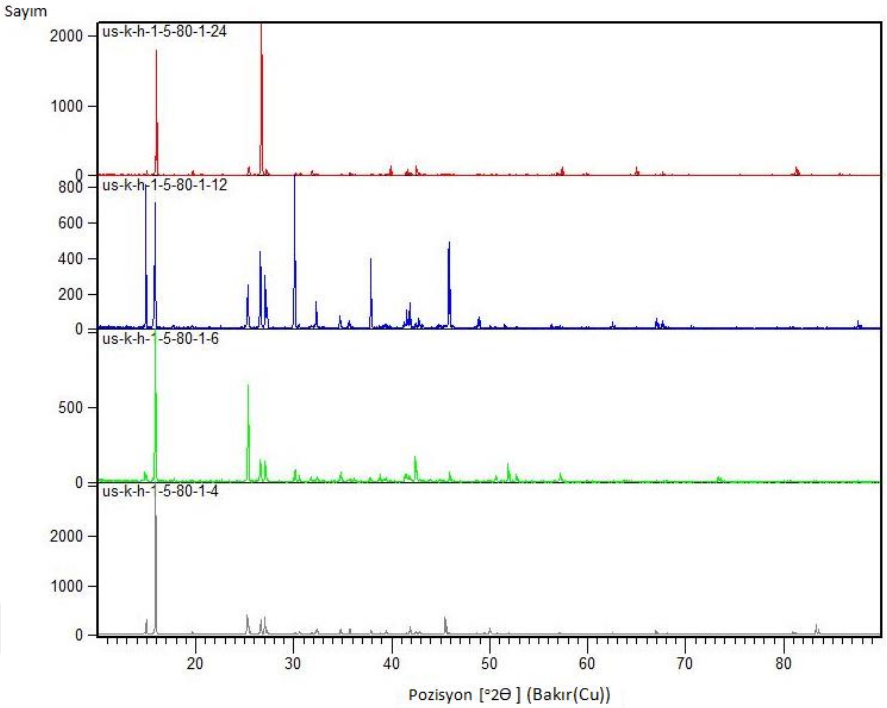
Bor/potasyum mol oranı 5 alınarak yapılan denemelerde, 60°C için en yüksek XRD skoru 5 dakika reaksiyon süresinde, 70°C' de yine 5 dakika reaksiyon süresinde, 80°C' de 15 dakikada ve 90°C' de 10 dakika reaksiyon süresinde sırasıyla 75, 62, 44 ve 49 olarak elde edilmiştir. Bu set için genele baktığımızda en yüksek XRD skoru Çizelge 3.2' de de görüldüğü gibi 60 °C ve 5 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edilmiştir. 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklık değerleri için farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.3.a, Şekil 3.3.b, Şekil 3.3.c ve Şekil 3.3.d'de verilmiştir.



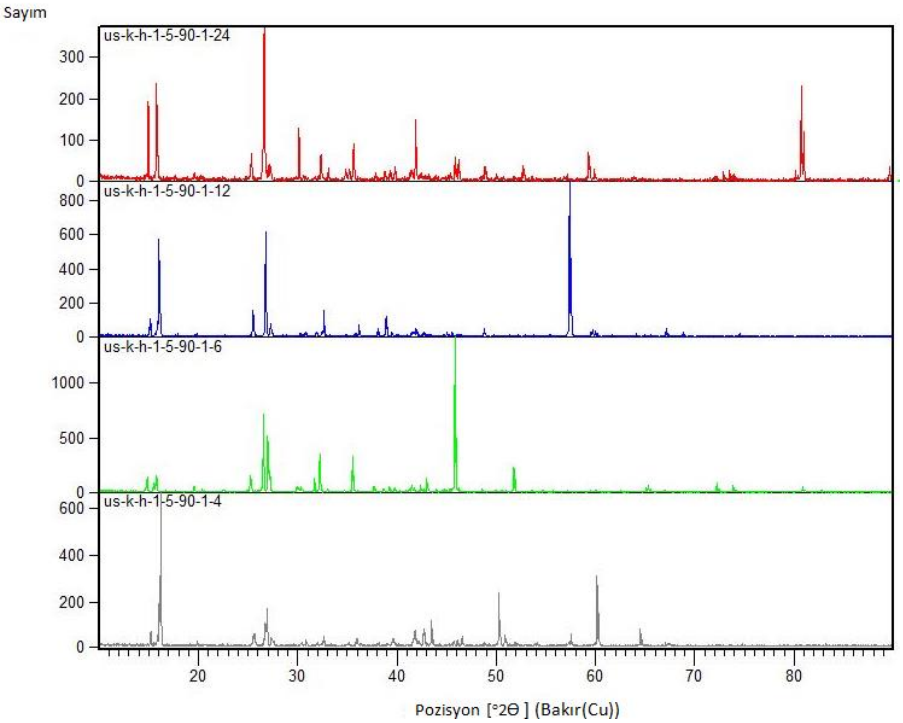
Şekil 3.3.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1)



Şekil 3.3.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1)



Şekil 3.3.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1)



Şekil 3.3.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-1)

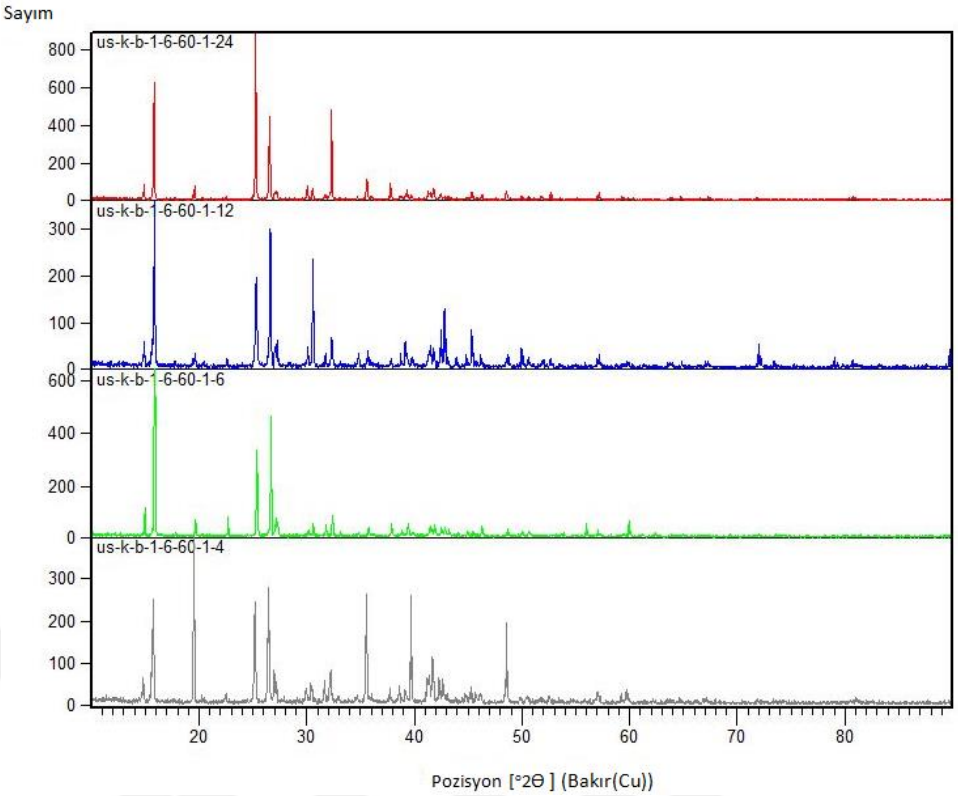
Set-2

Bu deney setinde potasyum ve bor kaynağı olarak sırasıyla potasyum karbonat (K_2CO_3) ve boroksit (B_2O_3) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 6 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.3' te verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

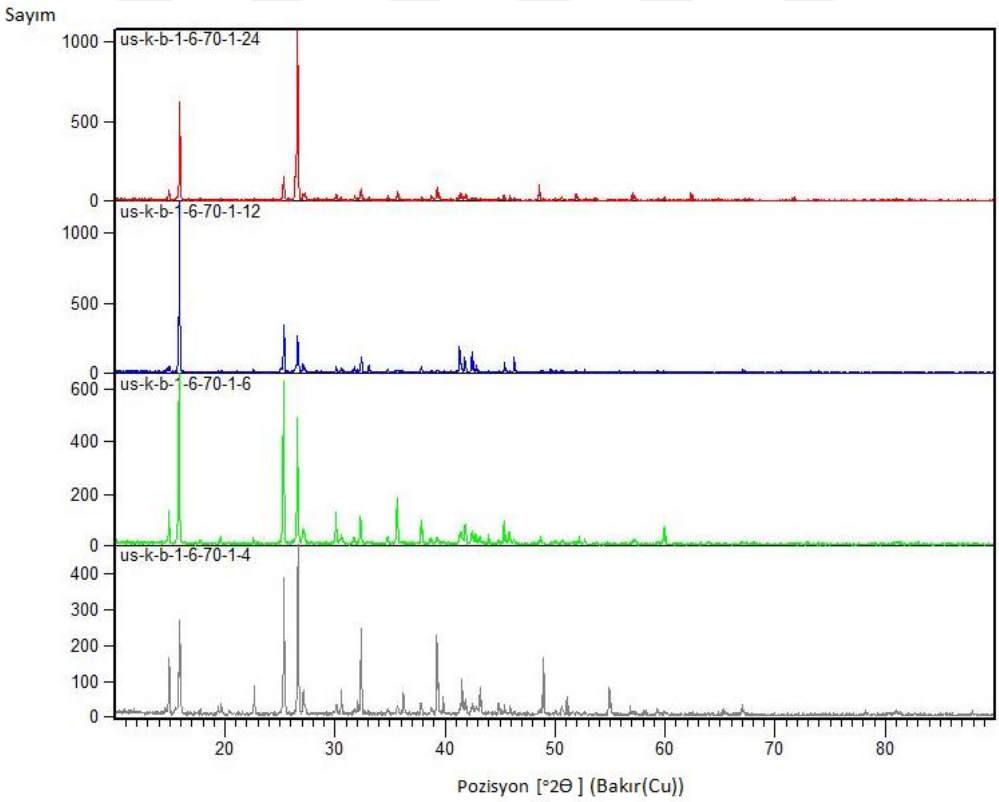
Çizelge 3.3 Set-2 için XRD Skorları

Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	54	50	45	40
10	55	**60**	35	44
5	55	42	44	25
2.5	56	42	30	32

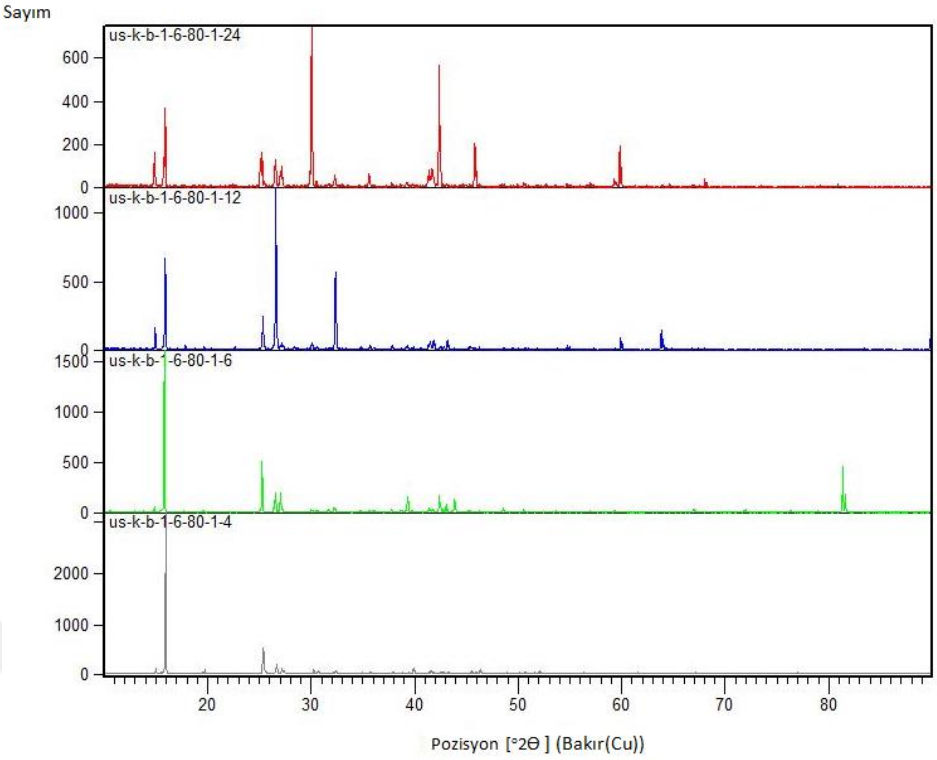
Yapılan denemelerde en yüksek XRD skoru Çizelge 3.3 'de de görüldüğü gibi 60°C için 2,5 dakikada 56 olarak, 70°C' de 10 dakikada 60 olarak, 80°C' de 15 dakikada 45 olarak ve 90°C' de 10 dakika reaksiyon süresinde 44 olarak elde edilmiştir. Bu deney setinde maksimum skorun 70°C ve 10 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edildiği görülmektedir. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklık değerleri için farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.4.a, Şekil 3.4.b, Şekil 3.4.c ve Şekil 3.4.d' de verilmiştir.



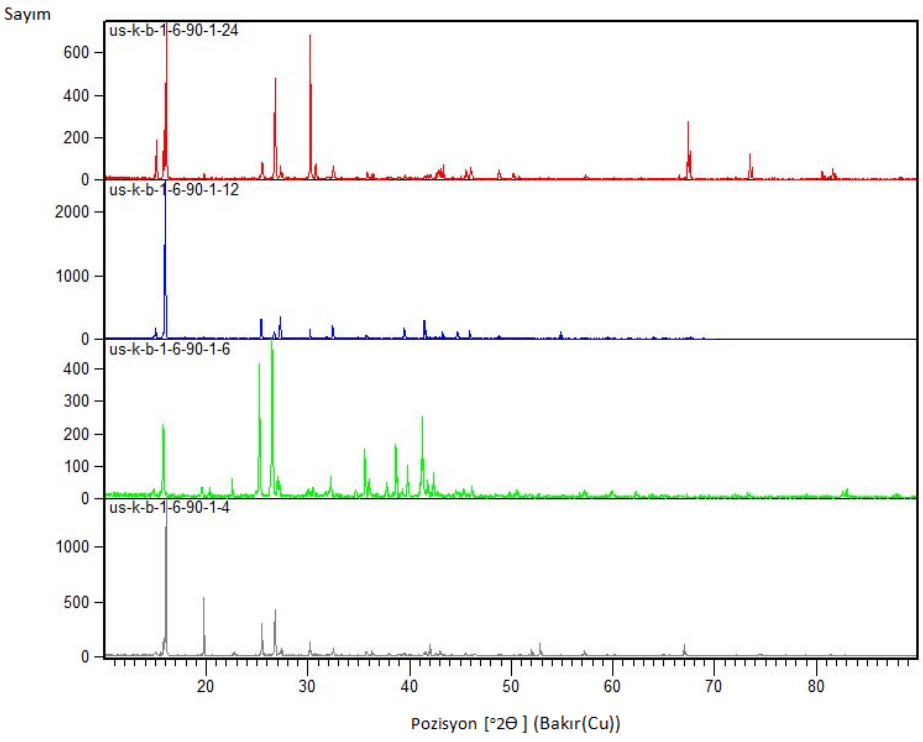
Şekil 3.4.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2)



Şekil 3.4.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2)



Şekil 3.4.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2)



Şekil 3.4.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-2)

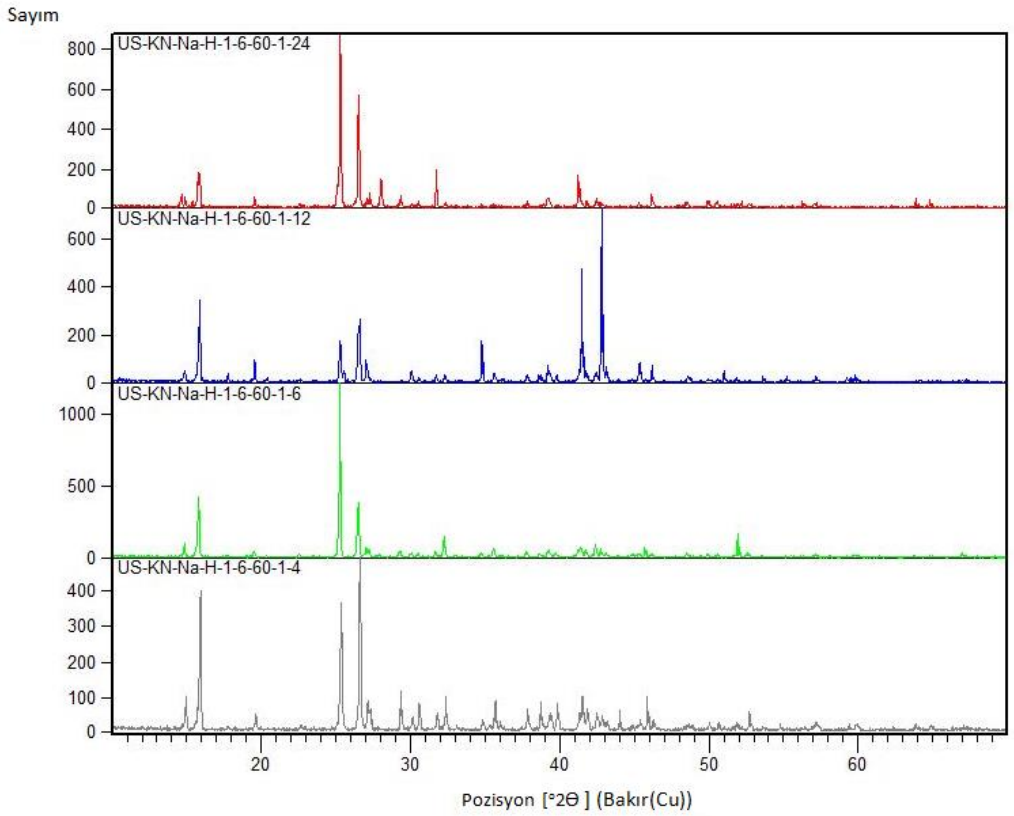
Set-3

Bu deney setinde potasyum, bor ve sodyum kaynağı olarak sırasıyla potasyum nitrat (KNO_3), borik asit (H_3BO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 6 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.4' de verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

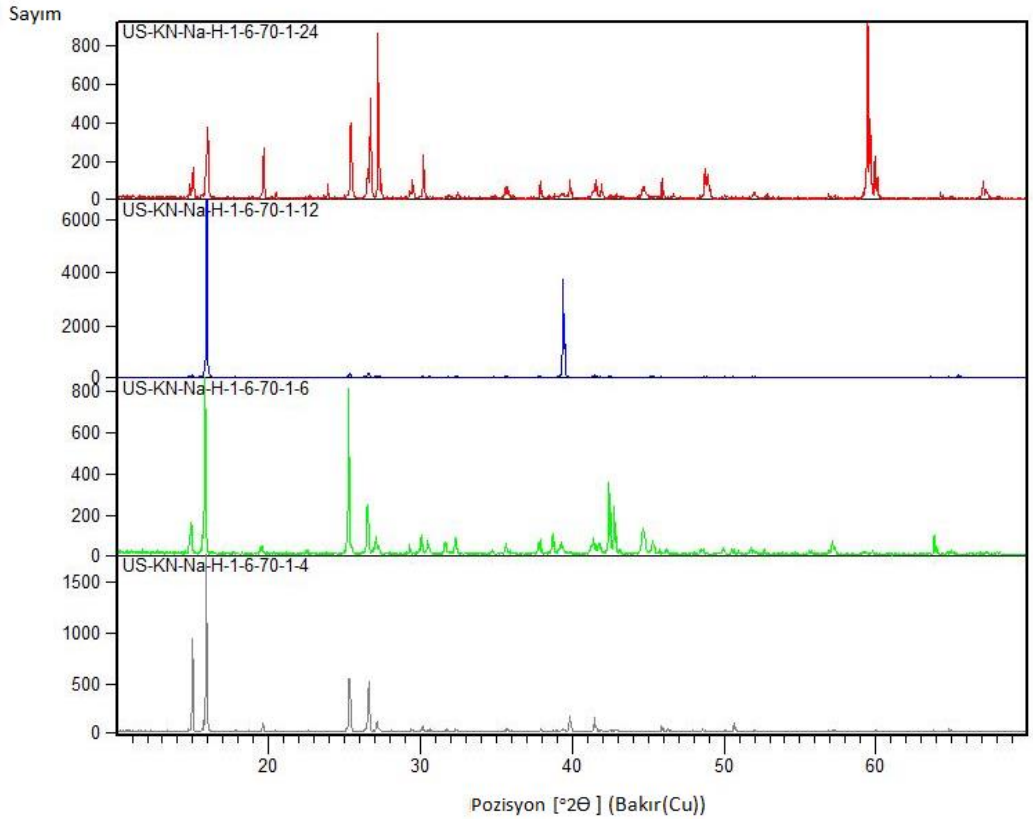
Çizelge 3.4 Set-3 için XRD Skorları

Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	61	46	40	27
10	**68**	60	53	47
5	49	40	39	48
2.5	44	37	39	53

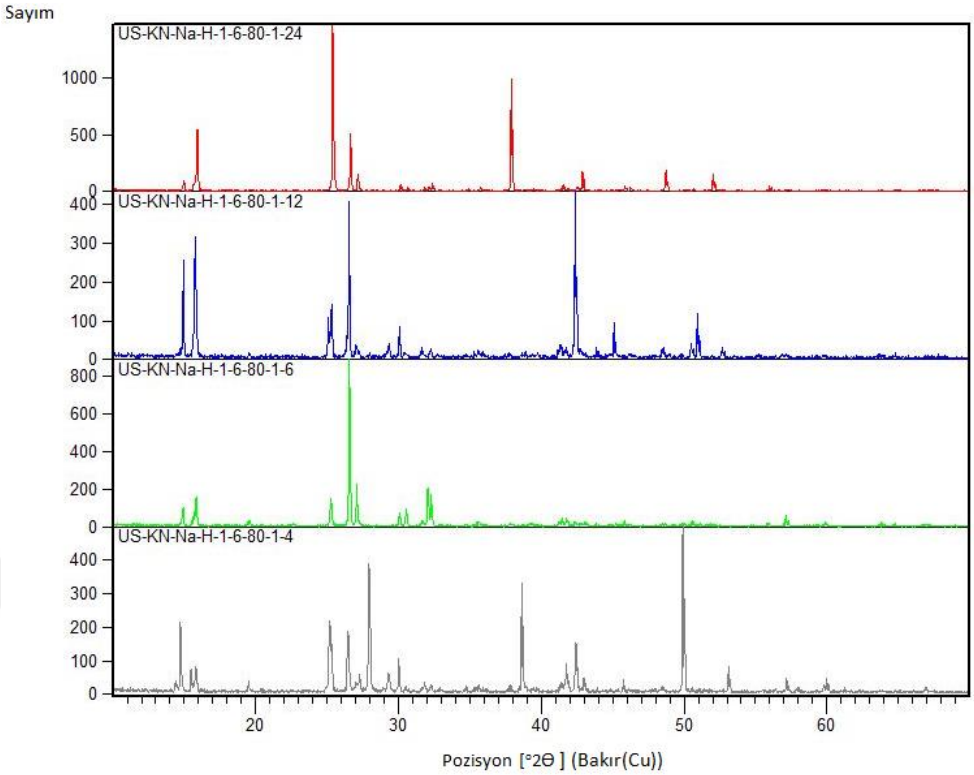
Yapılan denemelerde en yüksek XRD skoru Çizelge 3.4' te de görüldüğü gibi 60°C için 10 dakikada 68 olarak, 70°C' de 10 dakikada 60 olarak, 80°C' de 10 dakikada 53 olarak ve 90°C' de 2,5 dakika reaksiyon süresinde 53 olarak elde edilmiştir. Set genelinde en yüksek XRD skoruna ise 60°C ve 10 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında ulaşılnıştır. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklık değerleri için farklı reaskiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.5.a, Şekil 3.5. b, Şekil 3.5. c ve Şekil 3.5. d' de verilmiştir.



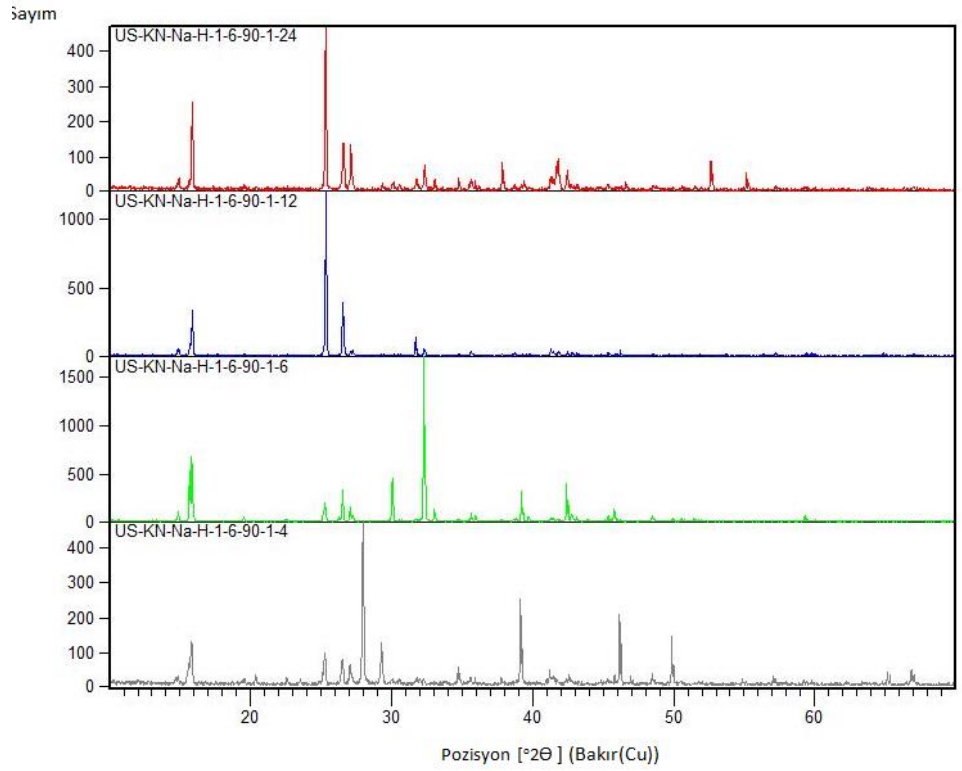
Şekil 3.5.a 60°C' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3)



Şekil 3.5.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3)



Şekil 3.5.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3)



Şekil 3.5.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-3)

Set-4

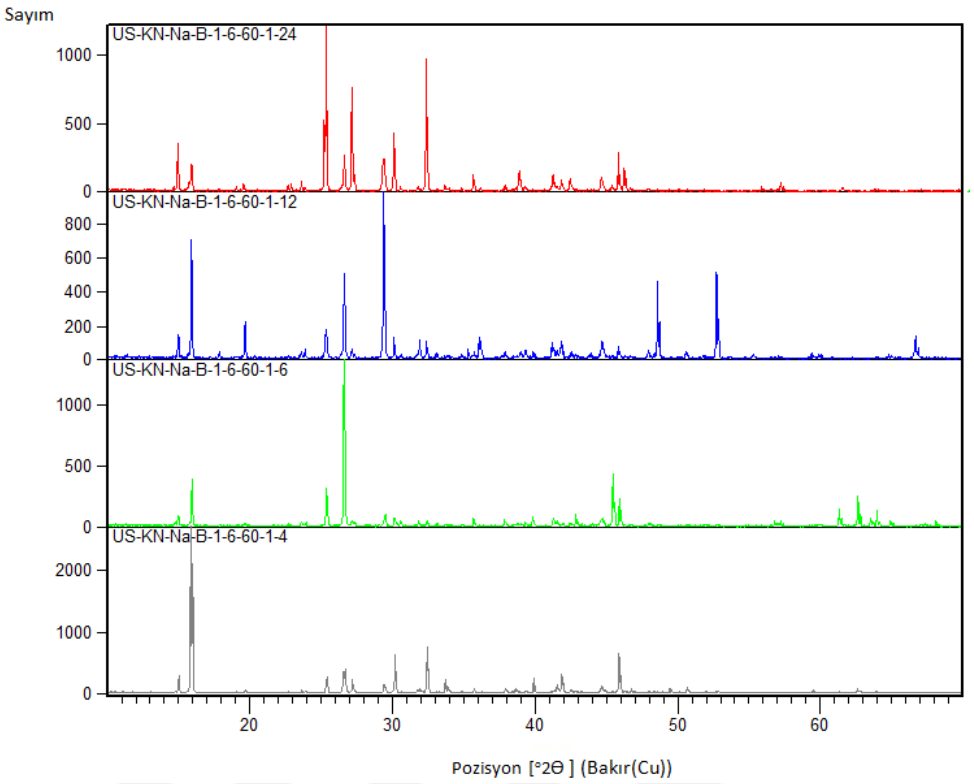
Bu deney setinde potasyum, bor ve sodyum kaynağı olarak sırasıyla potasyum nitrat (KNO_3), boroksit (B_2O_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 6 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.5' de verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 3.5 Set-4 için XRD Skorları

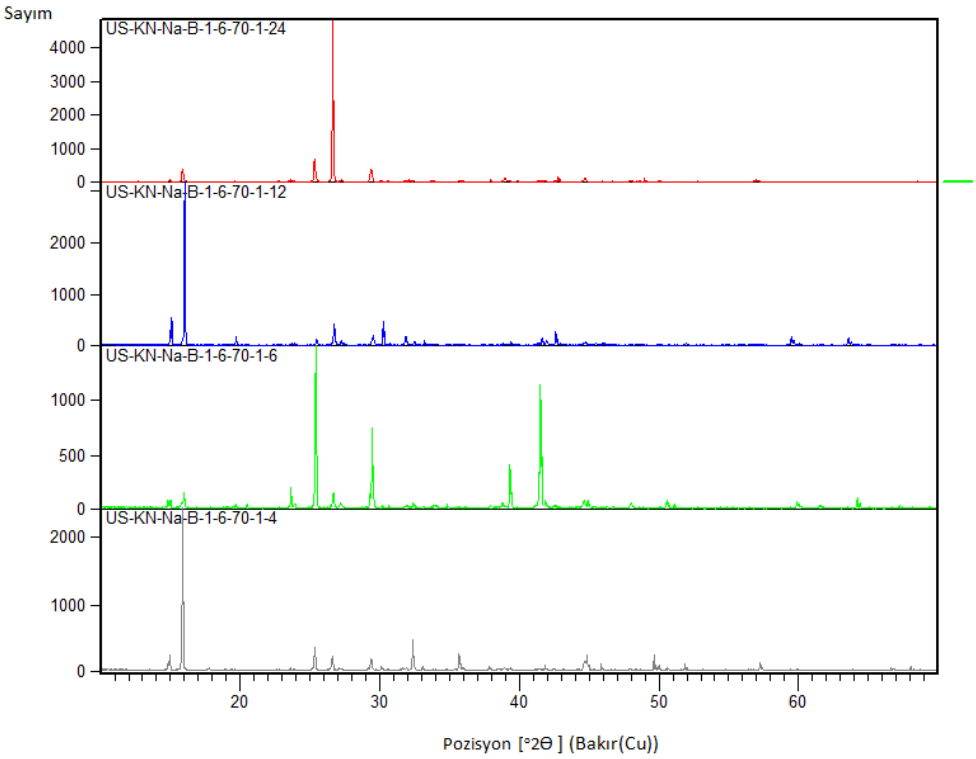
Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	42	38	36	34
10	38	32	40	46
5	44	36	44	44
2.5	45	34	40	**51**

Bor/potasyum mol oranı 6 alınarak yapılan denemelerde, 60°C için en yüksek XRD skoru 2,5 dakika reaksiyon süresinde, 70°C' de yine 15 dakika reaksiyon süresinde, 80°C' de 5 dakikada ve 90°C' de 2,5 dakika reaksiyon süresinde sırasıyla 45, 38, 44 ve 51 olarak elde edilmiştir

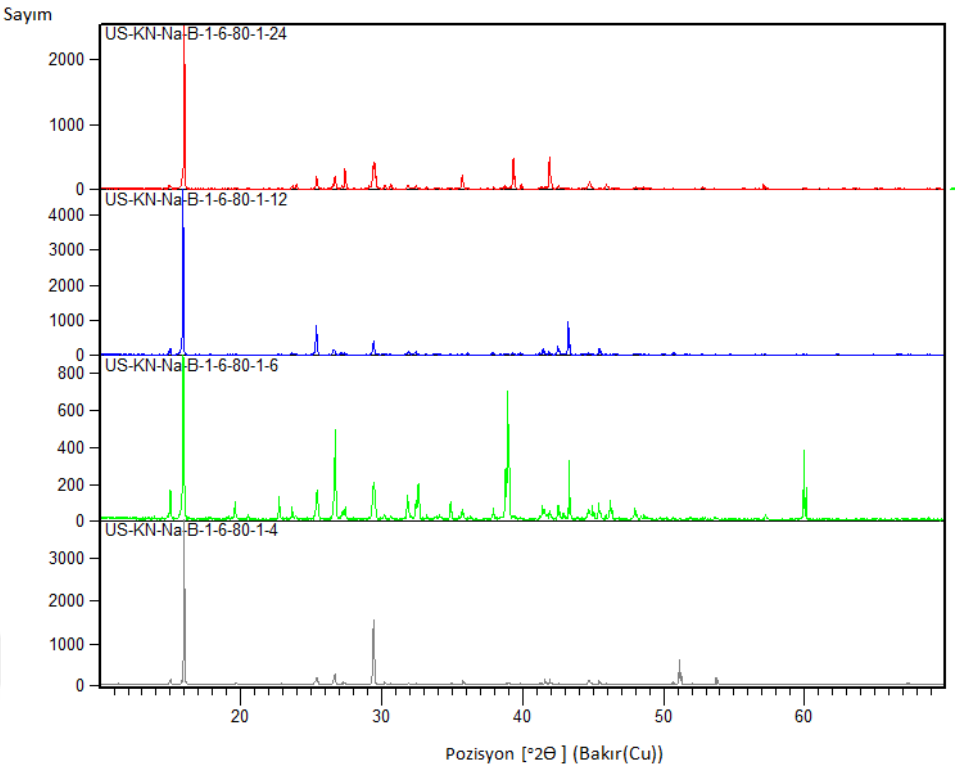
Genele baktığımızda bu deney seti için en yüksek XRD skoru, Çizelge 3.5 'de de görüldüğü gibi 90°C ve 2,5 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edilmiştir. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklık değerleri için farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.6. a, Şekil 3.6. b, Şekil 3.6. c ve Şekil 3.6. d'de verilmiştir.



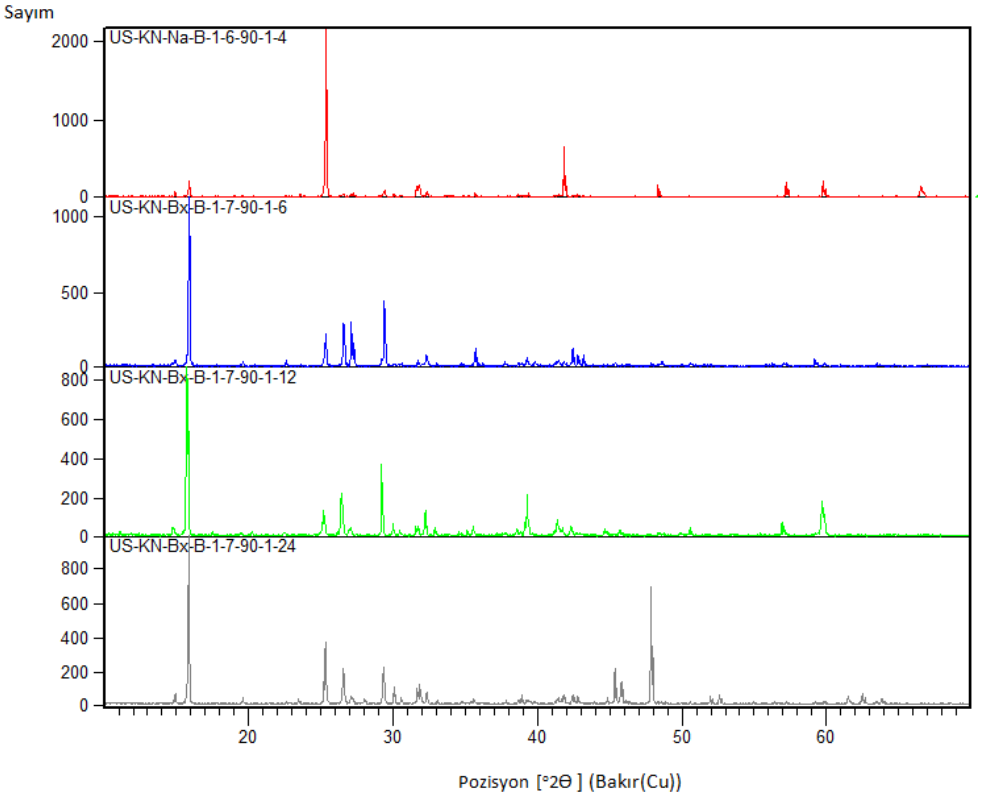
Şekil 3.6.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4)



Şekil 3.6.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4)



Şekil 3.6.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4)



Şekil 3.6.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-4)

Set-5

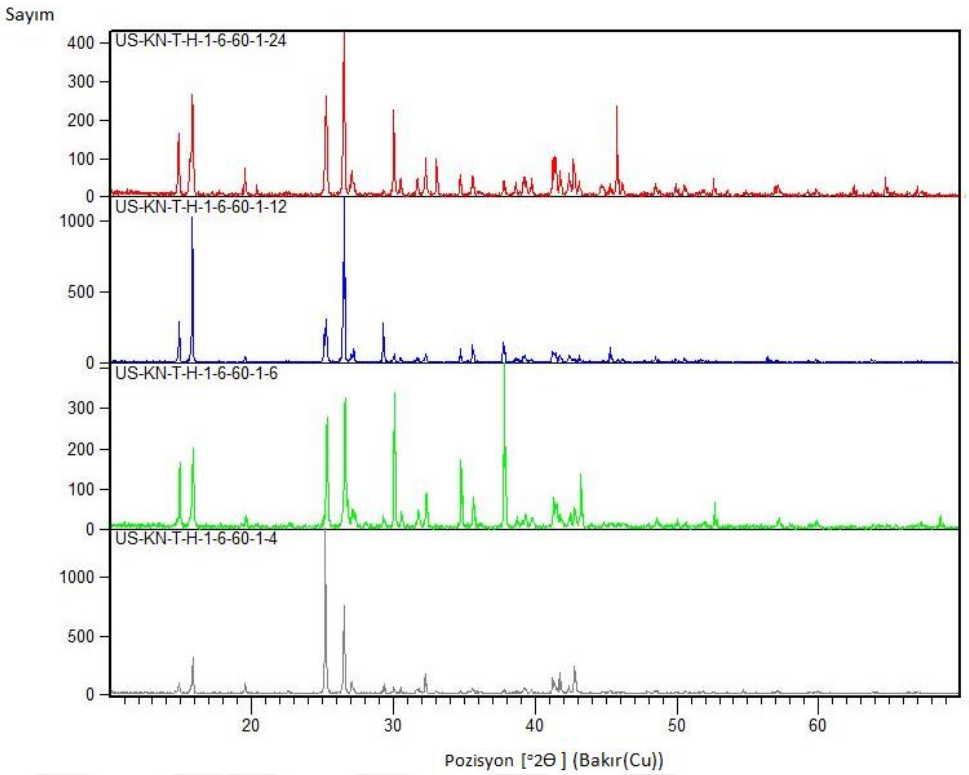
Bu deney setinde potasyum, bor ve sodyum kaynağı olarak potasyum nitrat (KNO_3), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 6 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.6' da verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 3.6 Set-5 için XRD Skorları

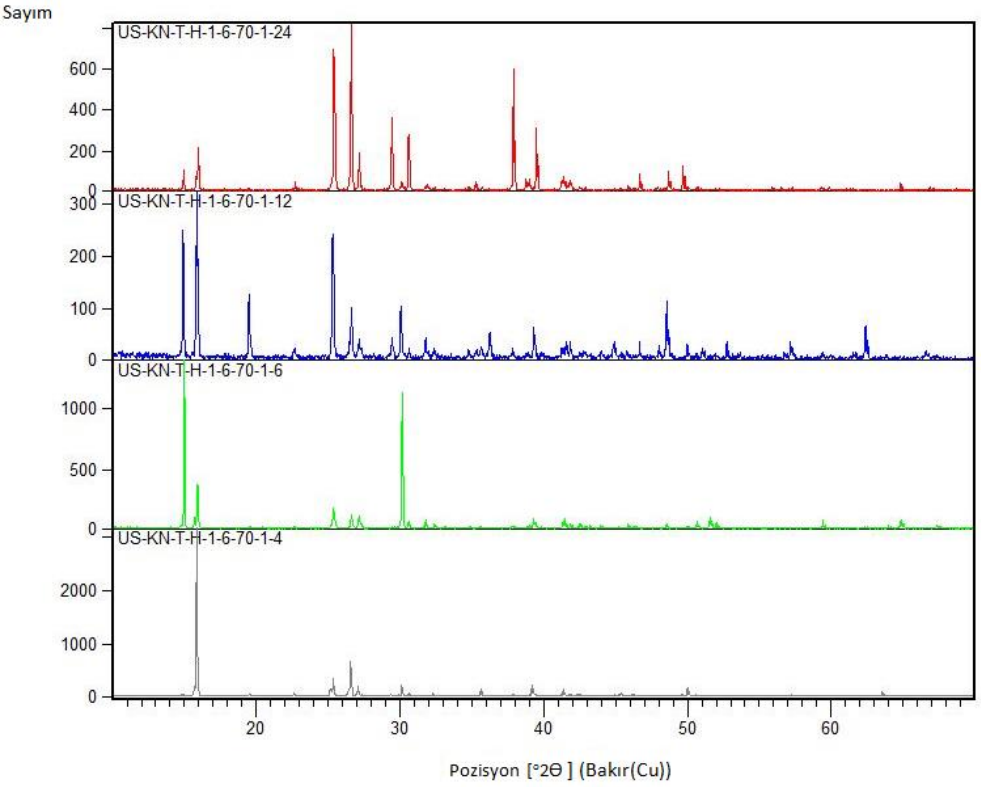
Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	49	37	45	48
10	60	27	40	41
5	62	33	53	31
2.5	**63**	31	55	45

Yapılan denemelerde en yüksek XRD skoru Çizelge 3.6' da da görüldüğü gibi 60°C için reaksiyon süresi 2,5 dakika olduğunda 63 olarak, 70°C reaksiyon sıcaklığında 15 dakika reasksiyon süresinde 37 olarak, 80°C reaksiyon sıcaklığında 2,5 dakikada 55 olarak ve 90°C için 15 dakikada 48 olarak elde edilmiştir.

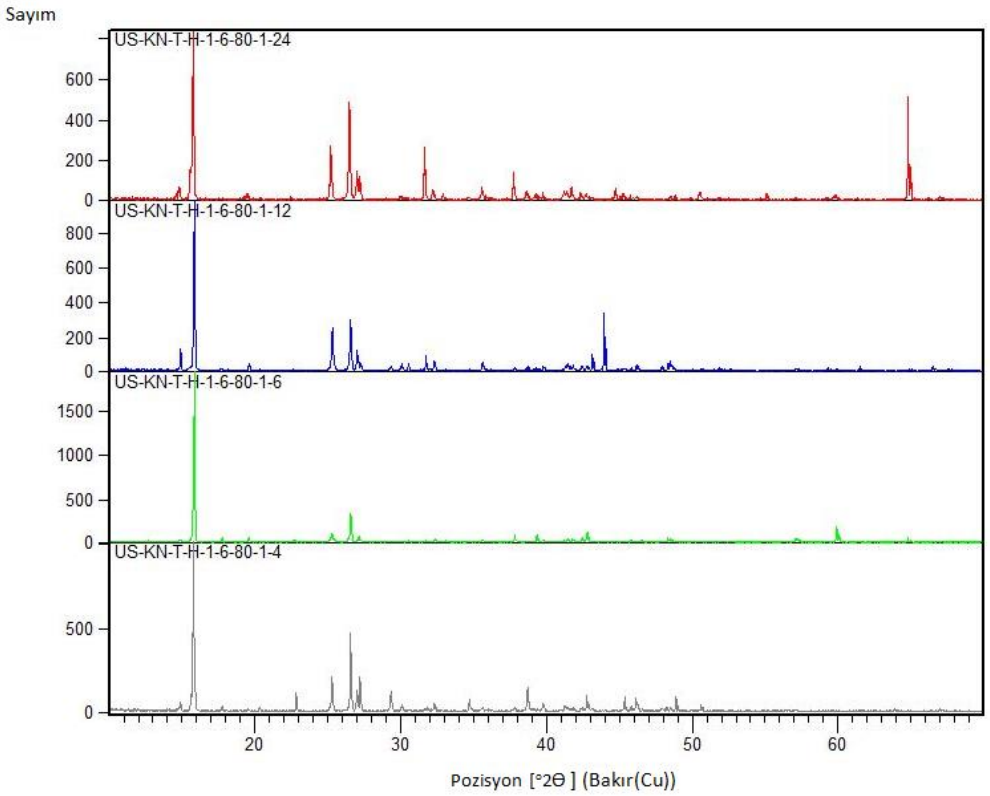
60 ^{o}C ve 2,5 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında bu set için maksimum XRD skordeğerine ulaşılmıştır. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklık değerleri için farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.7. a, Şekil 3.7. b, Şekil 3.7. c ve Şekil 3.7. d'de verilmiştir.



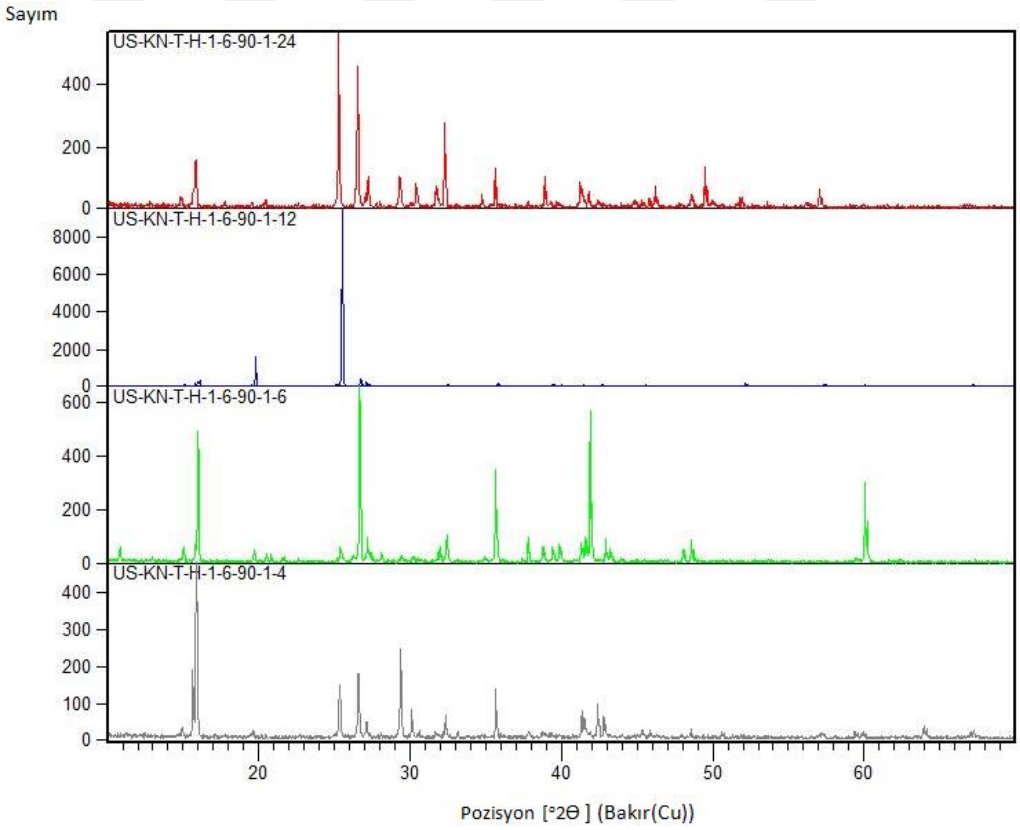
Şekil 3.7.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5)



Şekil 3.7.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5)



Şekil 3.7.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5)



Şekil 3.7.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-5)

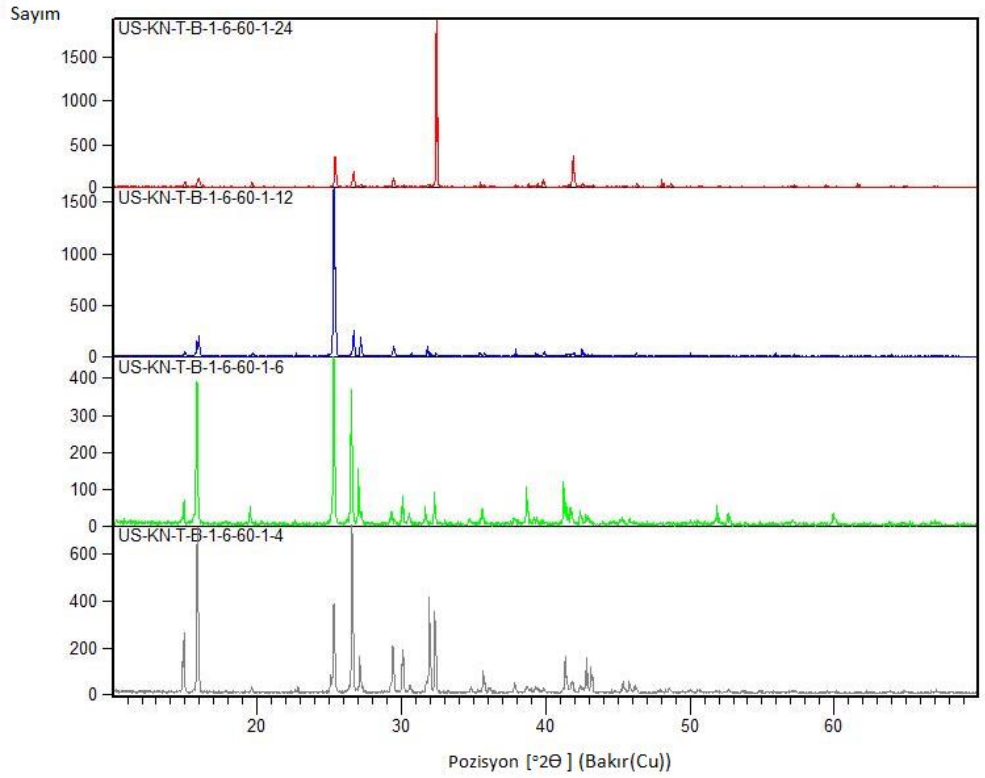
Set-6

Bu deney setinde potasyum ,bor ve sodyum kaynağı olarak potasyum nitrat (KNO_3), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) ve boroksit (B_2O_3) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 6 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.7' de verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

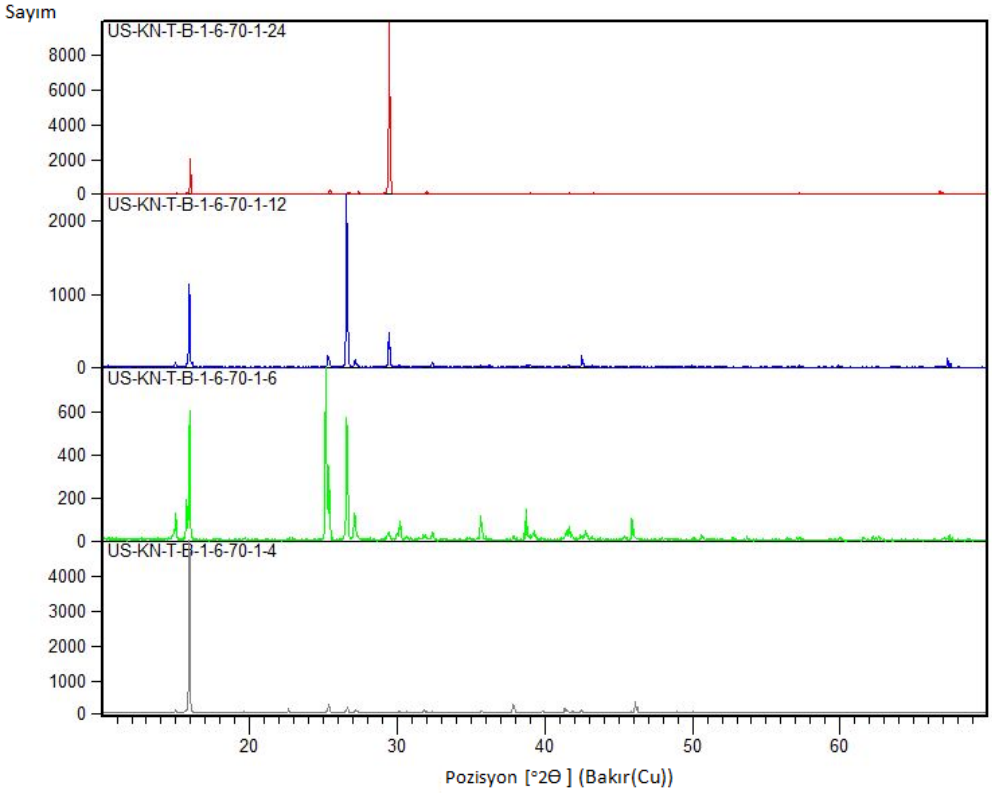
Çizelge 3.7 Set-6 için XRD Skorları

Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	**54**	40	42	42
10	51	46	51	38
5	32	27	50	36
2.5	47	33	51	44

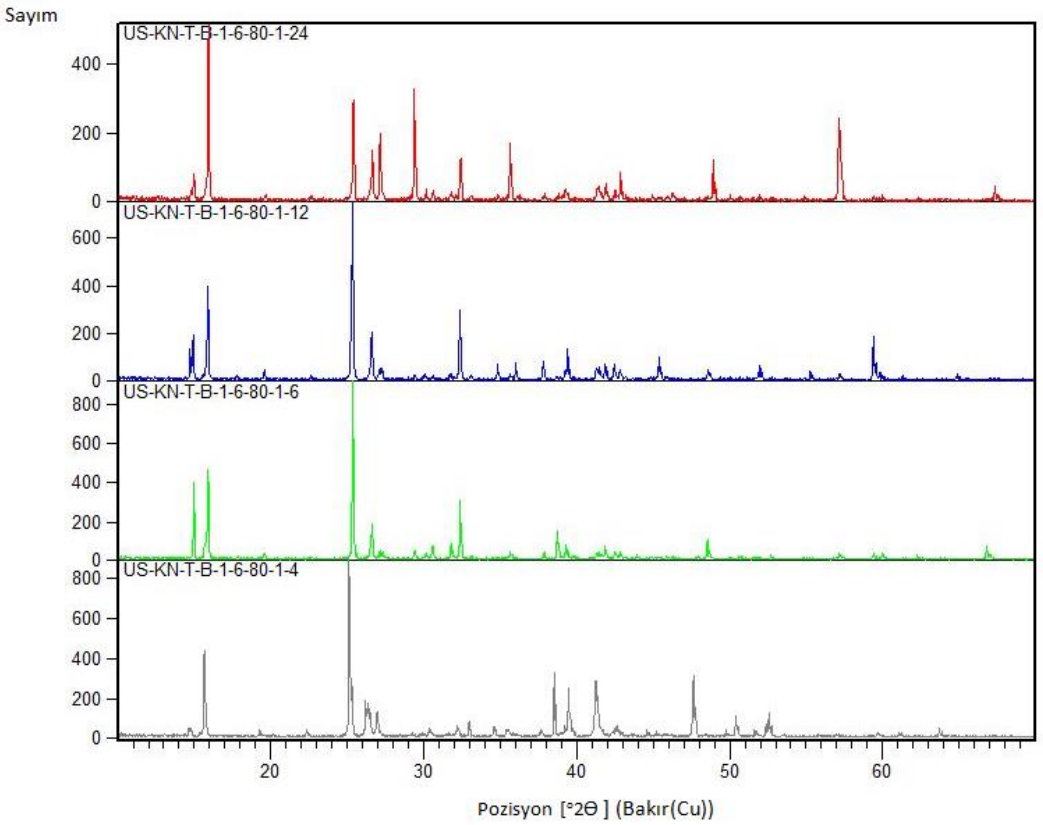
Bu deney setinde maksimum XRD skor değerleri 60°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 15 dakika olduğunda 54 olarak, 70°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 10 dakika olduğunda 46 olarak, 80°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 10 ve 2,5 dakika olduğunda 51 olarak ve 90°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 2,5 dakika olduğunda 44 olarak elde edilmiştir. Yapılan denemelerde en yüksek XRD skoru Çizelge 3.7' de de görüldüğü gibi 60°C ve 15 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edilmiştir. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklık değerleri için farklı reaskiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.8.a, Şekil 3.8.b, Şekil 3.8.c ve Şekil 3.8. d' de verilmiştir.



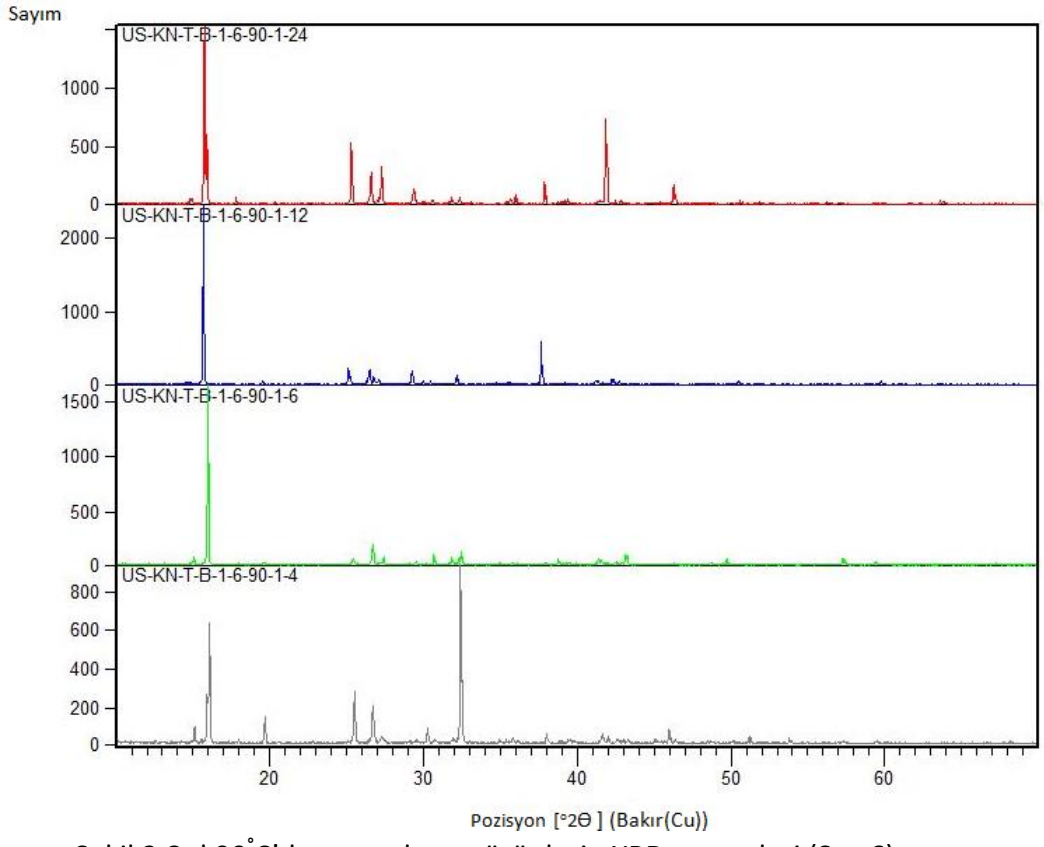
Şekil 3.8.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6)



Şekil 3.8.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6)



Şekil 3.8.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6)



Şekil 3.8.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-6)

Set-7

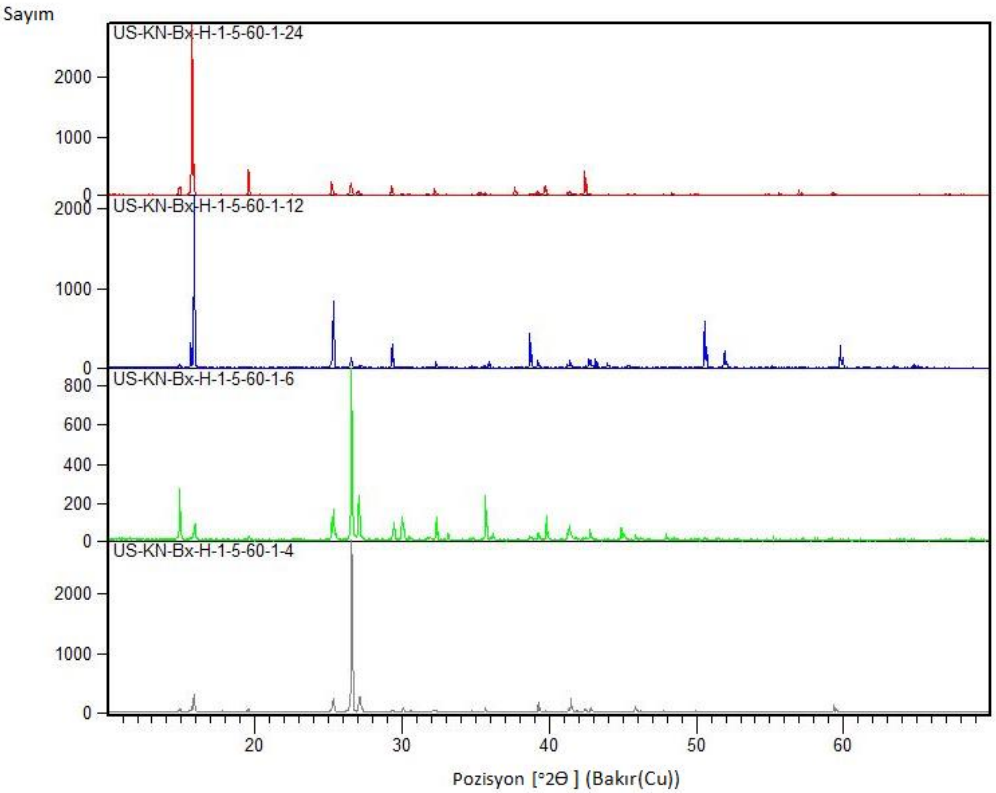
Bu deney setinde potasyum, bor ve sodyum kaynağı olarak potasyum nitrat (KNO_3), boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 5 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.8' de verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 3.8 Set-7 için XRD Skorları

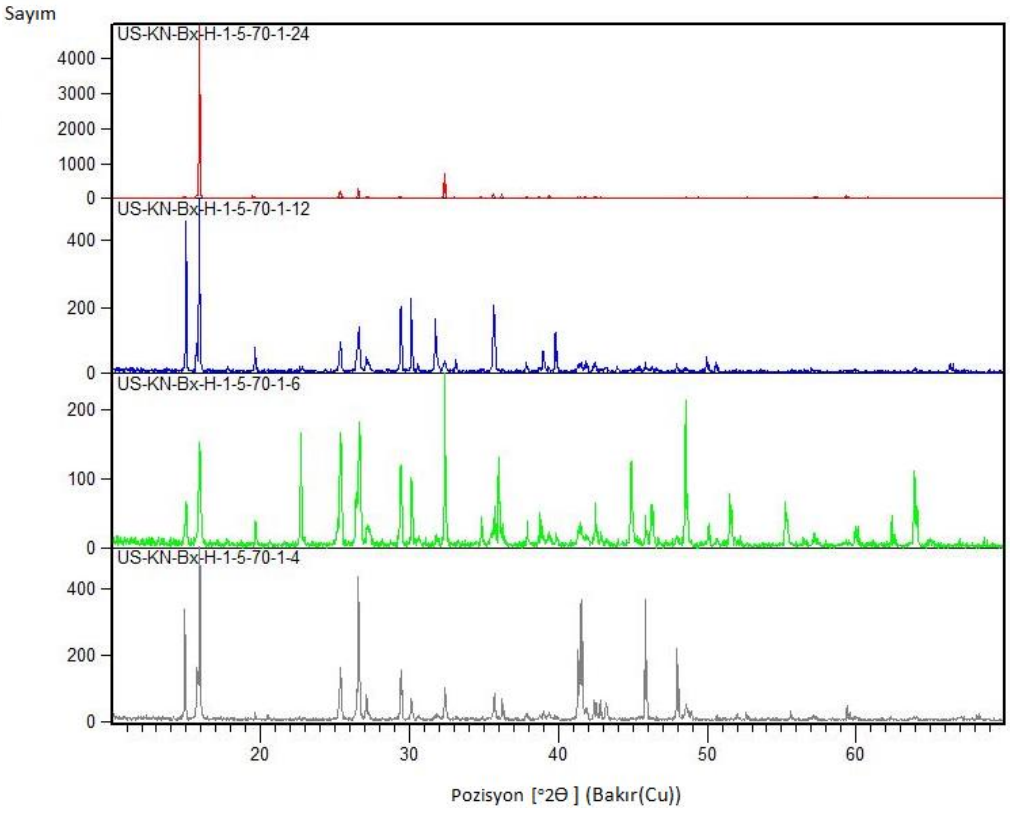
Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	43	46	43	47
10	38	43	46	20
5	34	45	49	49
2.5	36	32	**60**	49

Bu deney setinde maksimum XRD skor değerleri 60°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 15 dakika olduğunda 43 olarak, 70°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 15 dakika olduğunda 46 olarak, 80°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 2,5 dakika olduğunda 60 olarak ve 90°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 5 ve 2,5 dakika olduğunda 49 olarak elde edilmiştir.

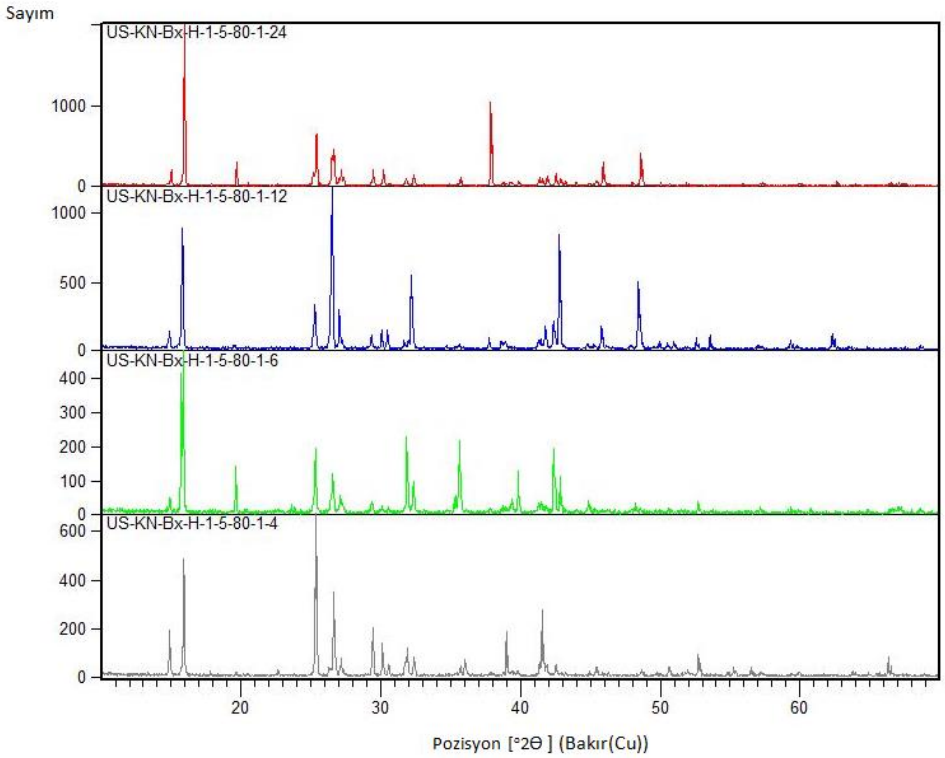
Yapılan denemelerde en yüksek XRD skoru Çizelge 3.8' de de görüldüğü gibi 80°C ve 2,5 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edilmiştir. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklık değerleri için farklı reaskiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.9.a, Şekil 3.9.b, Şekil 3.9.c ve Şekil 3.9.d'de verilmiştir.



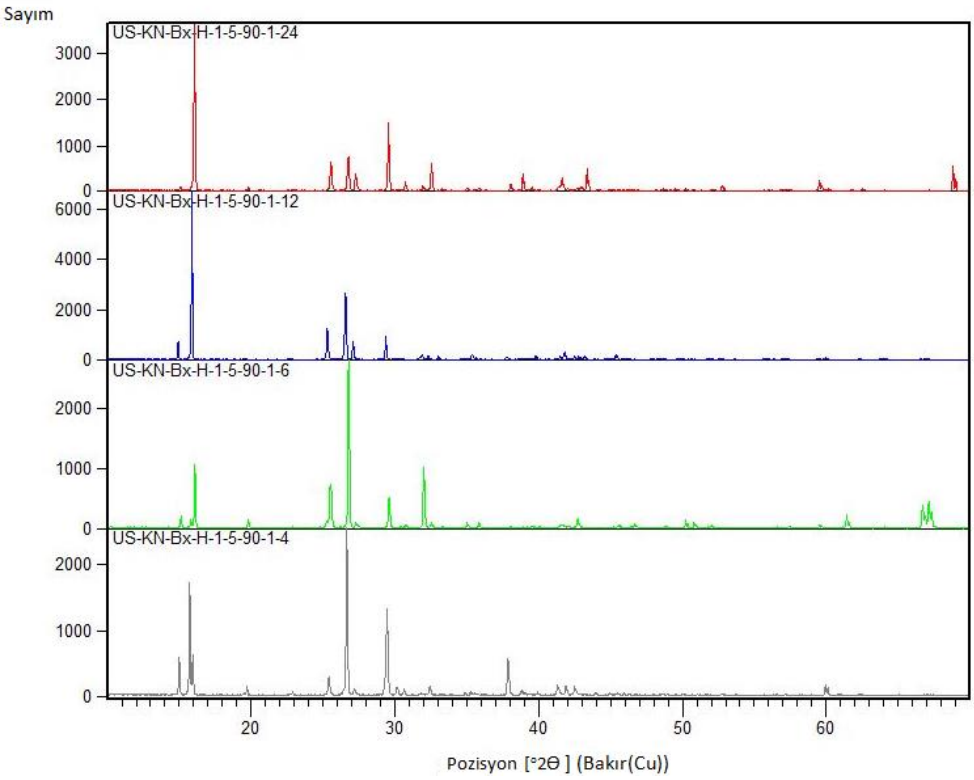
Şekil 3.9.a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7)



Şekil 3.9.b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7)



Şekil 3.9.c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7)



Şekil 3.9.d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-7)

Set-8

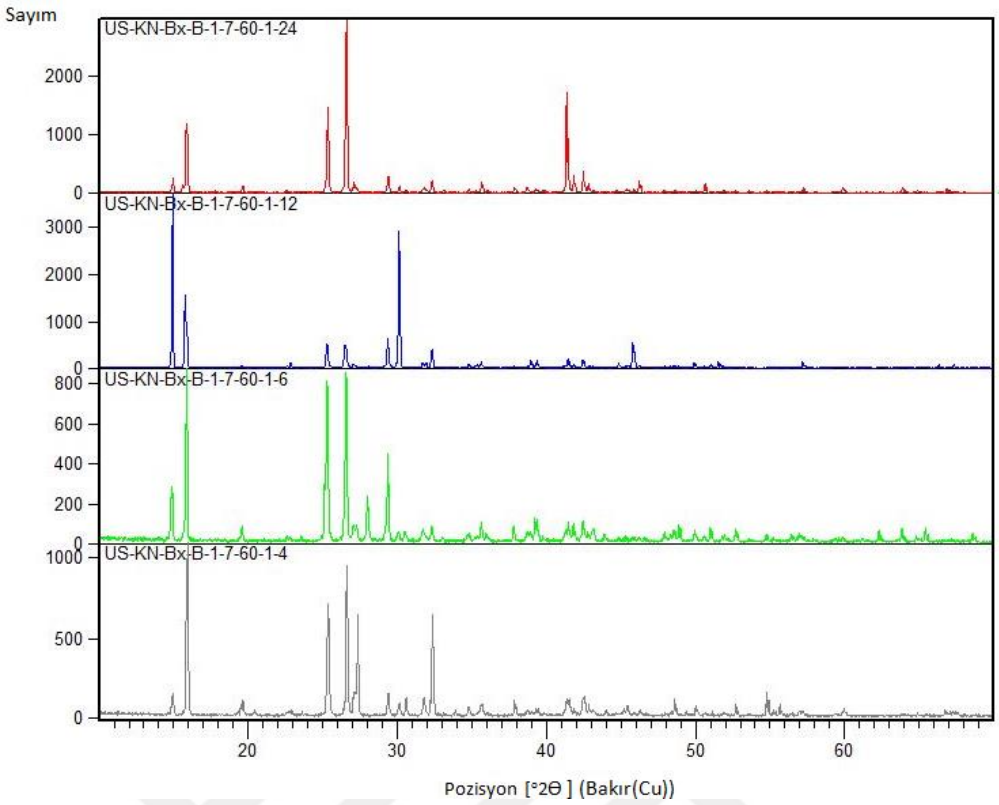
Bu deney setinde potasyum, bor ve sodyum kaynağı olarak potasyum nitrat (KNO_3), boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve boroksit (B_2O_3) kullanılmış, hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde bor/potasyum mol oranı 7 alınmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.9' da verilmiştir. XRD sonuçlarından üretilen bileşiğin 01-072-1688 referans kodlu, dört mol su içeren $KB_5O_8.4H_2O$ olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 3.9 Set-8 için XRD Skorları

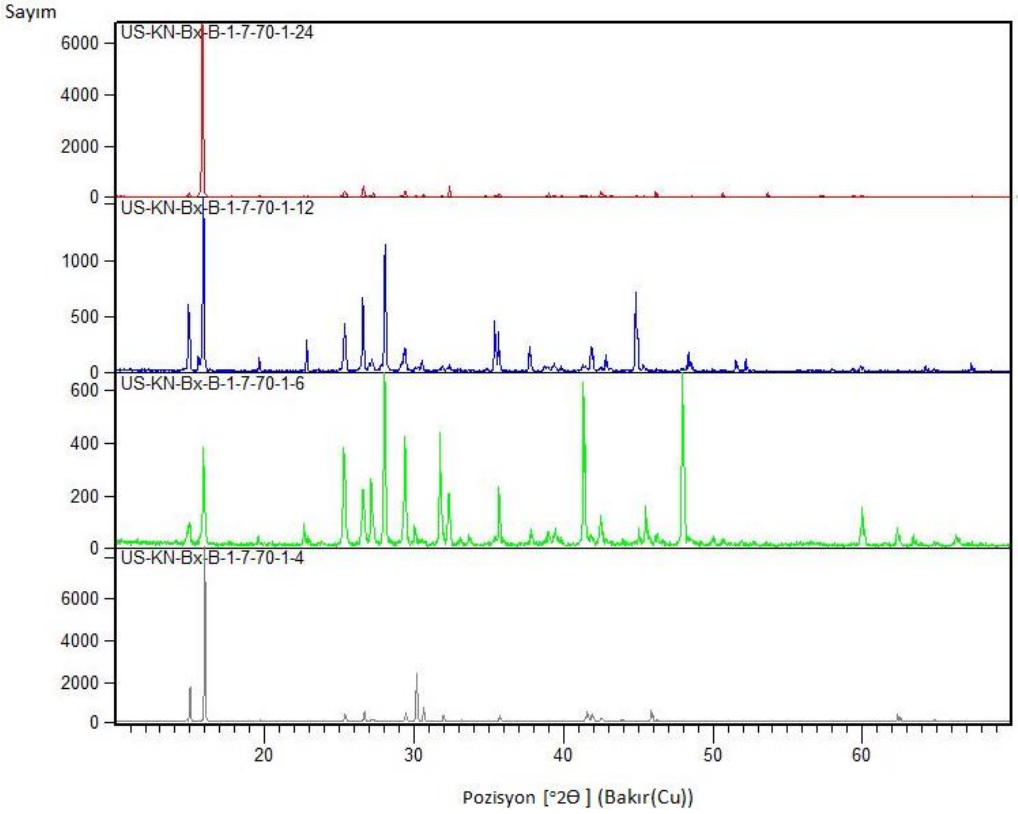
Süre(dak) / **Sıcaklık (°C)**	**60**	**70**	**80**	**90**
15	59	36	43	33
10	59	39	43	51
5	48	49	41	41
2.5	**61**	39	41	48

Bu deney setinde maksimum XRD skor değerleri 60°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 2,5 dakika olduğunda 61 olarak, 70°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 5 dakika olduğunda 49 olarak, 80°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 15 ve 10 dakika olduğunda 43 olarak ve 90°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi 10 dakika olduğunda 51 olarak elde edilmiştir.

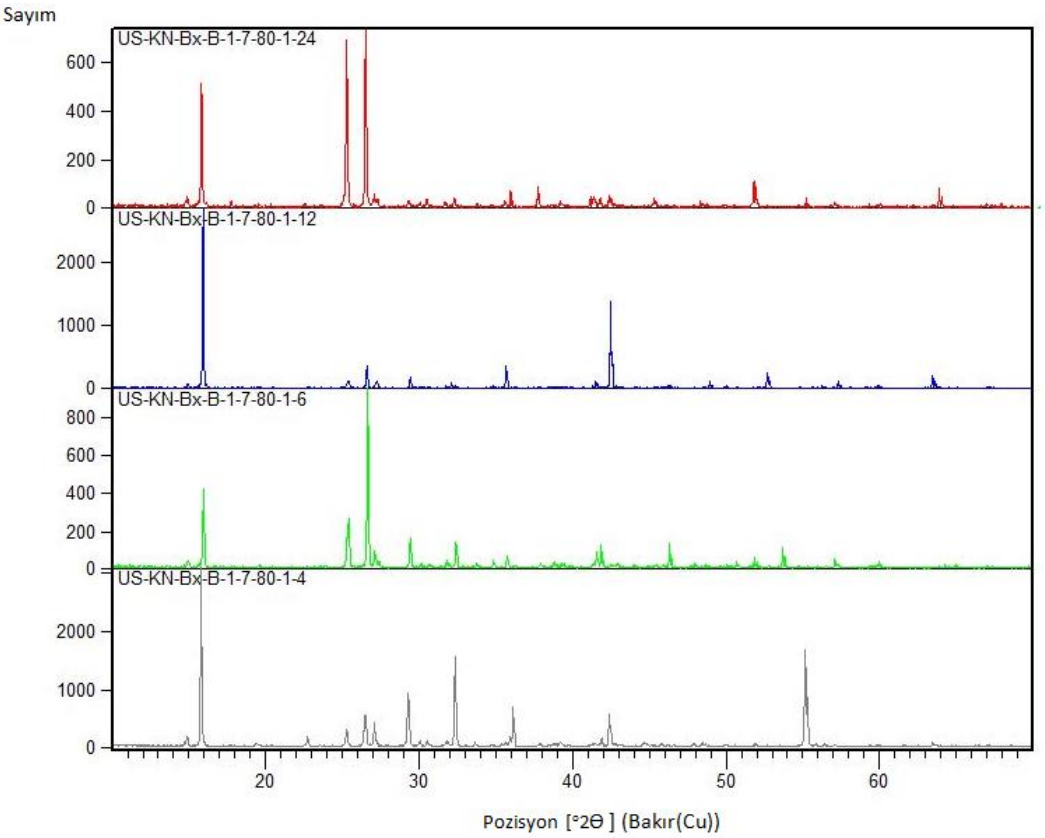
Yapılan denemelerin genelinde en yüksek XRD skoru Çizelge 3.9' da da görüldüğü gibi 60°C ve 2,5 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edilmiştir. 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklık değerleri için farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sırasıyla Şekil 3.10. a, Şekil 3.10. b, Şekil 3.10. c ve Şekil 3.10. d' de verilmiştir.



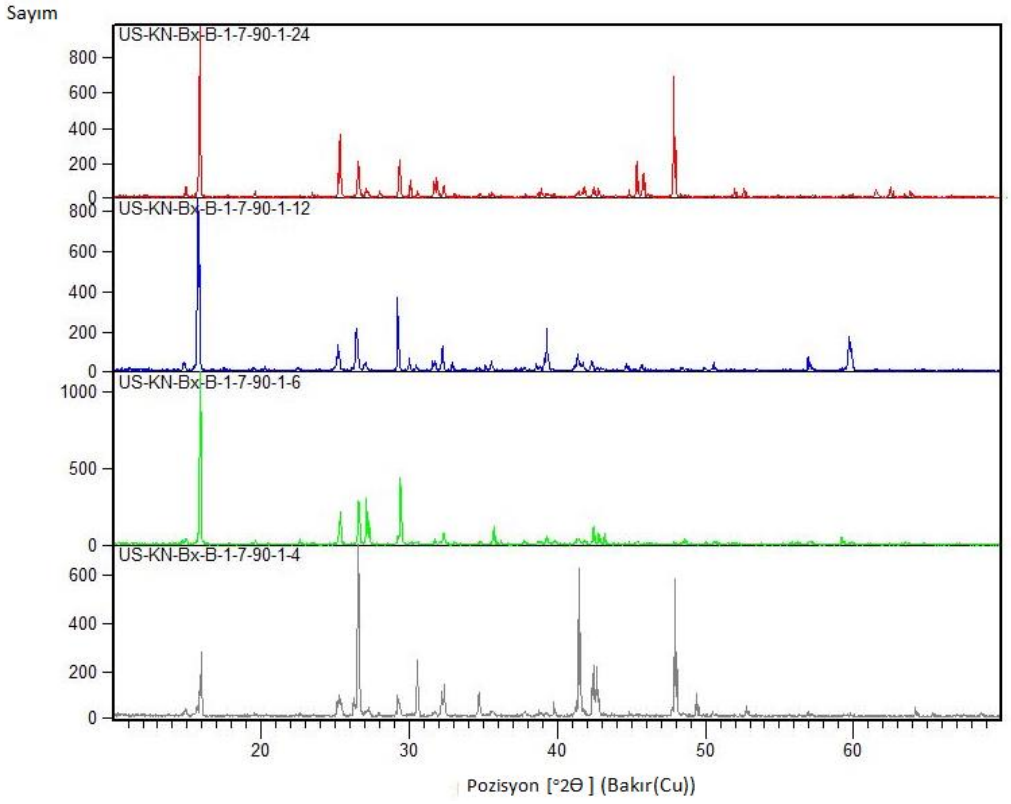
Şekil 3.10. a 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8)



Şekil 3.10. b 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8)



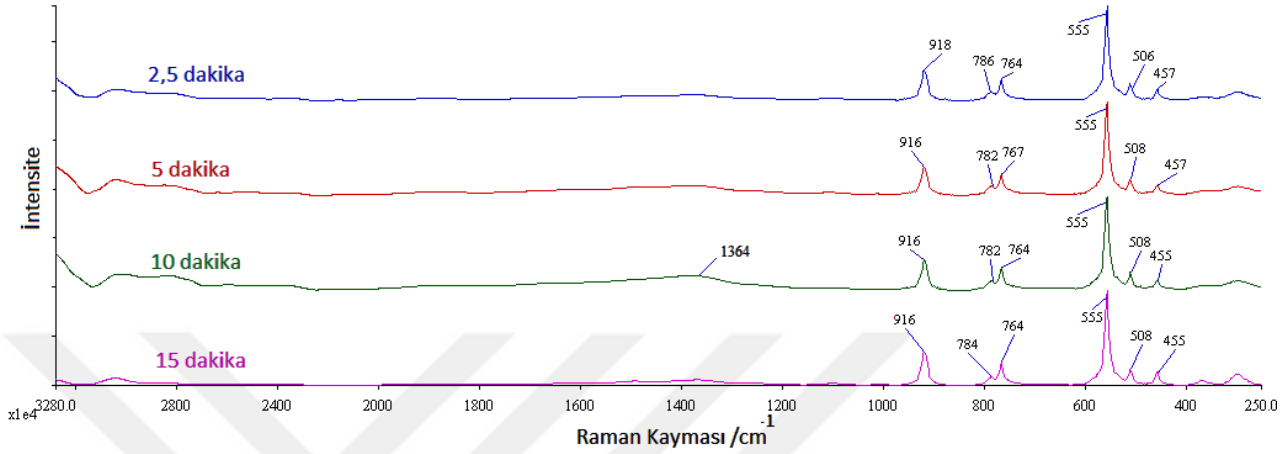
Şekil 3.10. c 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8)



Şekil 3.10. d 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (Set-8)

3.2.1.2 Raman Sonuçları

Şekil 3.11' de borikasit ve potasyum karbonat hammaddelerinin 60°C' de reaksiyona sokulması ile üretilen potasyum borat kristallerinin RAMAN sonuçları verilmiştir. Sentezlenen tüm ürünlerin RAMAN spektrumları EK-A'da verilmiştir.



Şekil 3.11 60°C' de borik asit ve potasyum karbonattan ultrasonik yöntem ile üretilen numunelerin Raman spektrumları

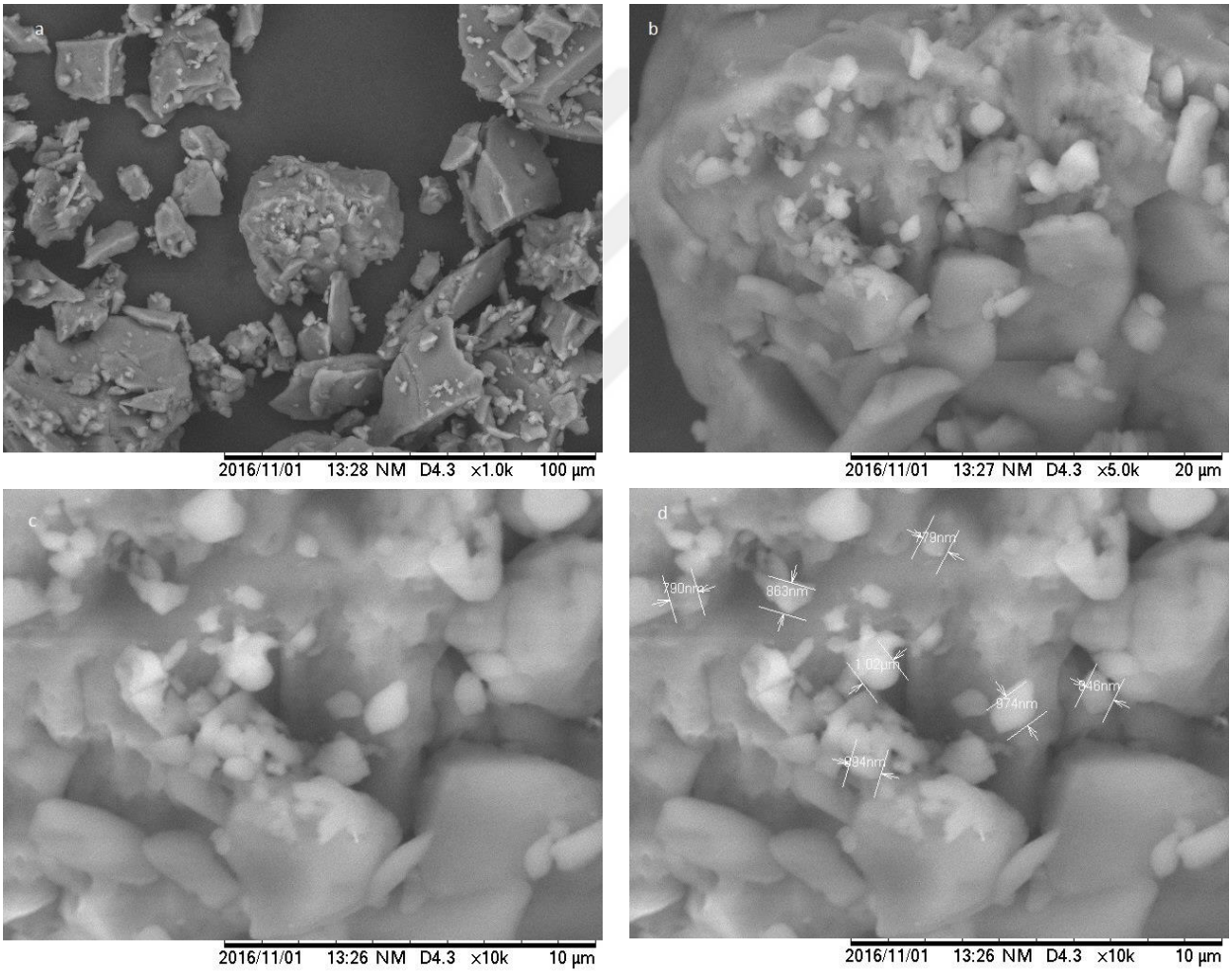
1364 cm^{-1}'de görülen band bor-oksijen-hidrojen eğilmesidir [δ(B-O-H)]. 916 cm^{-1} civarında görülen band 3 koordinatlı borun oksijenle yaptığı [$\nu_s B_{(3)}$-O] simetrik gerilmesidir. 786 cm^{-1} ve 764 cm^{-1} arasında görülen band [$\nu_s B_{(4)}$-O] simetrik gerilmesidir. 555 cm^{-1}'de görülen band 3 koordinatlı borun ve 4 koordinatlı borun eğilmesidir [$\delta(B_{(3)}\text{-O}/\ \delta(B_{(4)}\text{-O})$]. 555 cm^{-1}'de görülen band $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$'nin karakteristik pikidir [$\nu_p[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$] ve iki BO_3 düzlemsel üçgen ve iki BO_4 tetrahedron bileşiminden kaynaklanmaktadır. 506 cm^{-1} ve 508 cm^{-1} arasında görülen band ise $[B_5O_6(OH)_4]^-$'nin karakteristik pikidir [$\nu_p[B_5O_6(OH)_4]^-$] ve iki BO_3 düzlemsel üçgen ve bir BO_4 tetrahedron bileşiminden kaynaklanmaktadır. 457 cm^{-1} ve 455 cm^{-1} arasında görülen band [$\delta(B_{(4)}\text{-O})$] eğilmesidir.

3.2.1.3 SEM sonuçları

Set-1

Borik asit ve potasyum karbonatın hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.12' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 790 nm ile 1.02 µm arasında değişmektedir. Taneciklerin şekillerine bakıldığında çok keskin olmasa da köşeli hatlara sahip olduğu görülmektedir.



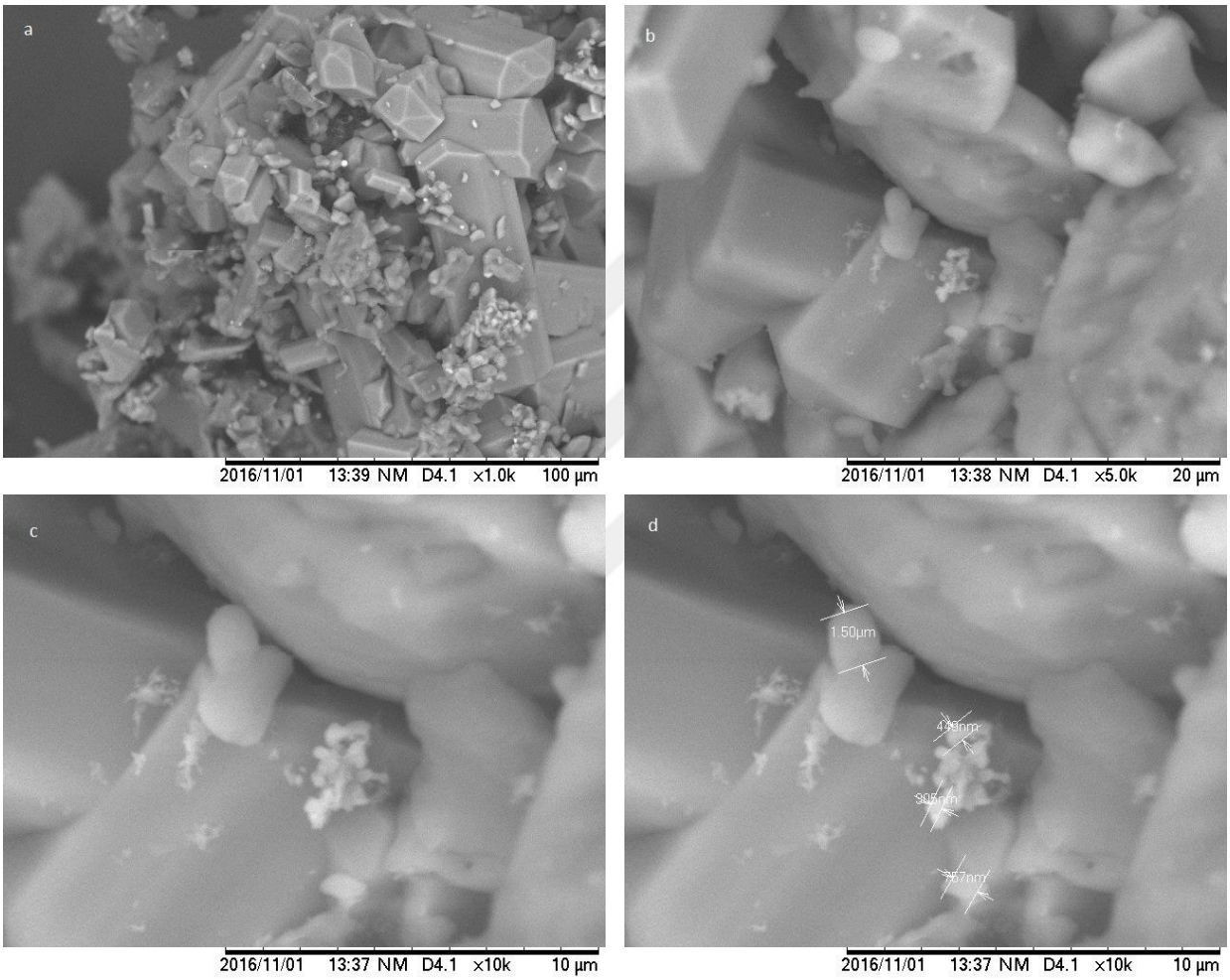
Şekil 3.12 Potasyum karbonat ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-2

Bor oksit ve potasyum karbonatın hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.13' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 305 nm ile 1.50 µm arasında değişmektedir. İlk sete göre boyut aralığının arttığı görülmektedir. Tanecikler köşeli bir yapıya sahiptir.



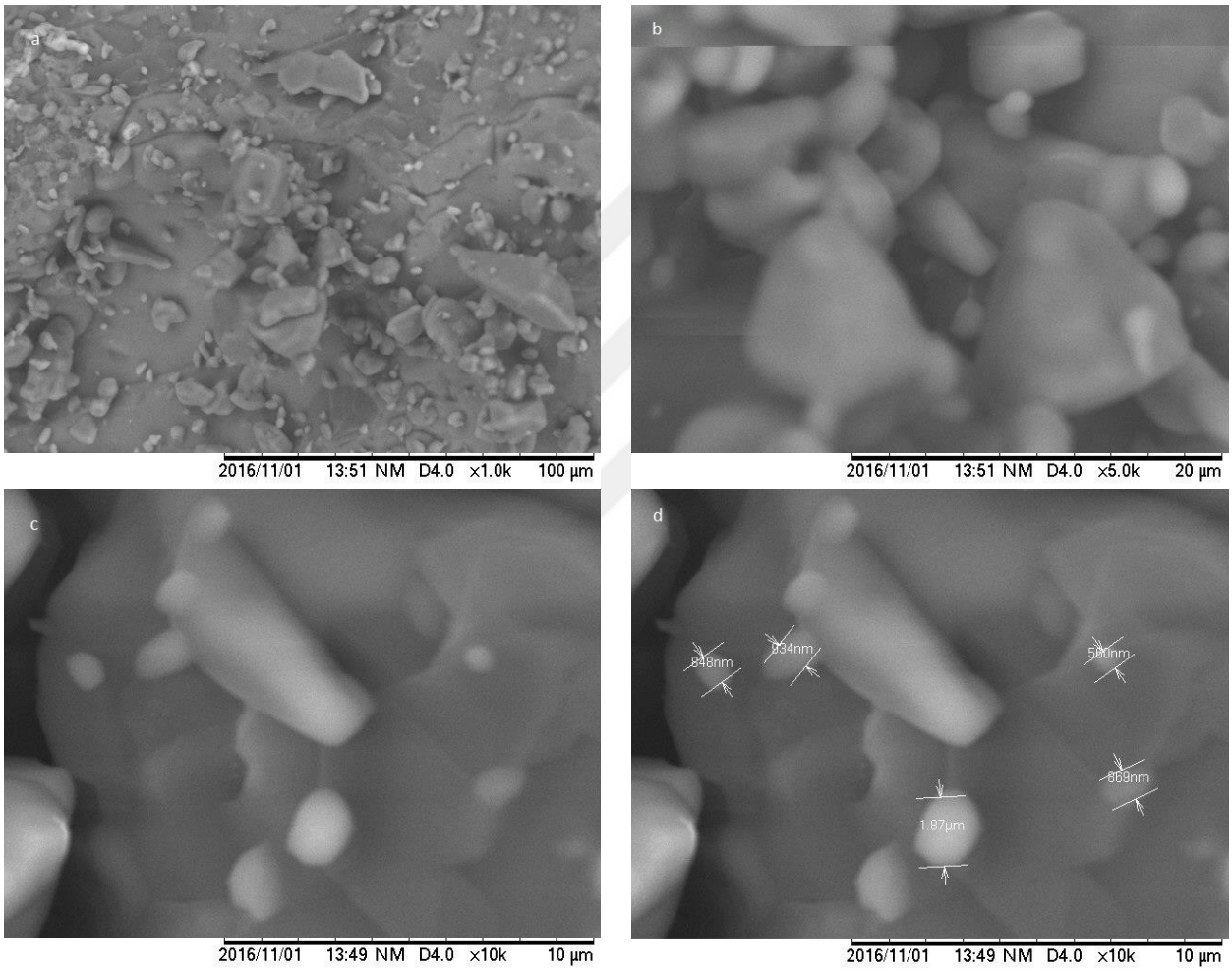
Şekil 3.13 Potasyum karbonat ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-3

Potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve borik asidin hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.14' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 560 nm ile 1.87 µm arasında değişmektedir. Tanecikler diğer ilk iki sete göre daha yuvarlak bir yapıya sahiptir ve yapıda yer yer aglomerasyon oluşumları gözlenmektedir.



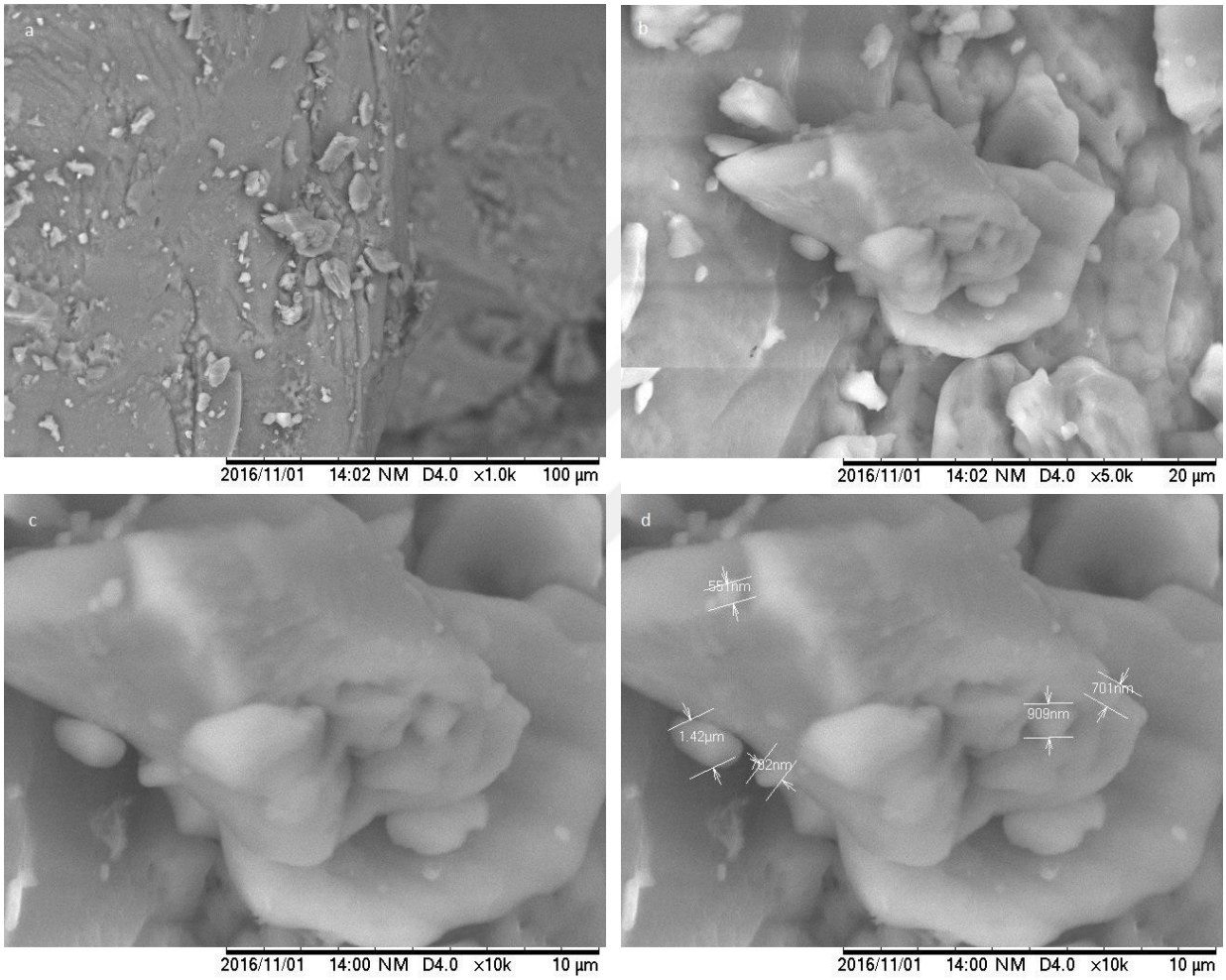
Şekil 3.14 Potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve borik asitten ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-4

Potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve bor oksidin hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 90°C reaksiyon sıcaklığı ve 2,5 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.15' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 551 nm ile 1.42 µm arasında değişmektedir. Yapıda köşeli ve yuvarlak tanecikler bir arada bulunmaktadır.



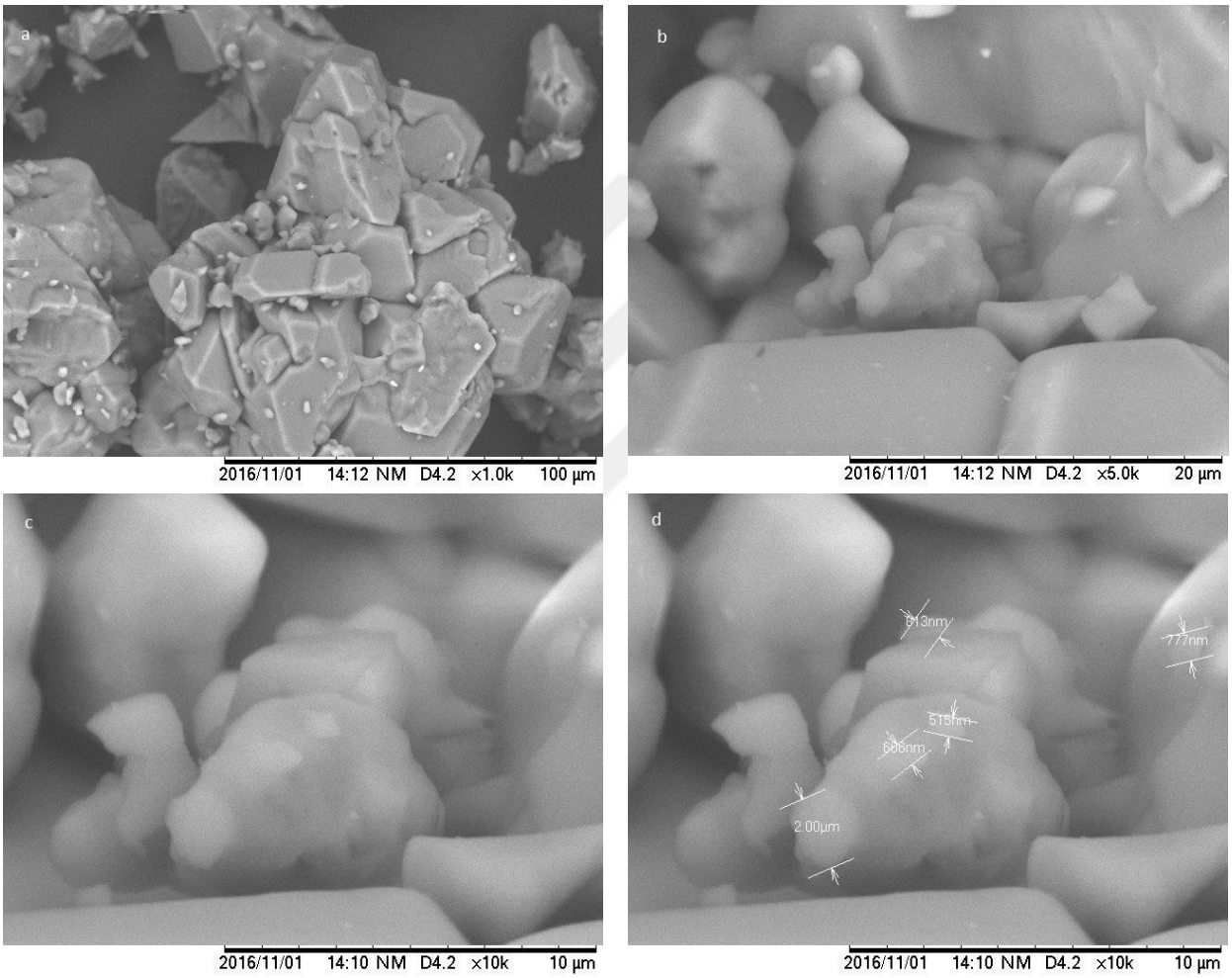
Şekil 3.15 Potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-5

Potasyum nitrat, tinkalkonit ve borik asidin hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 2,5 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.16'de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 515 nm ile 2,00 µm arasında değişmektedir. Tanecik boyutları diğer setlere göre daha geniş bir skaladadır. Tanecikler çok keskin köşeli olmayan hatlara sahiptir.



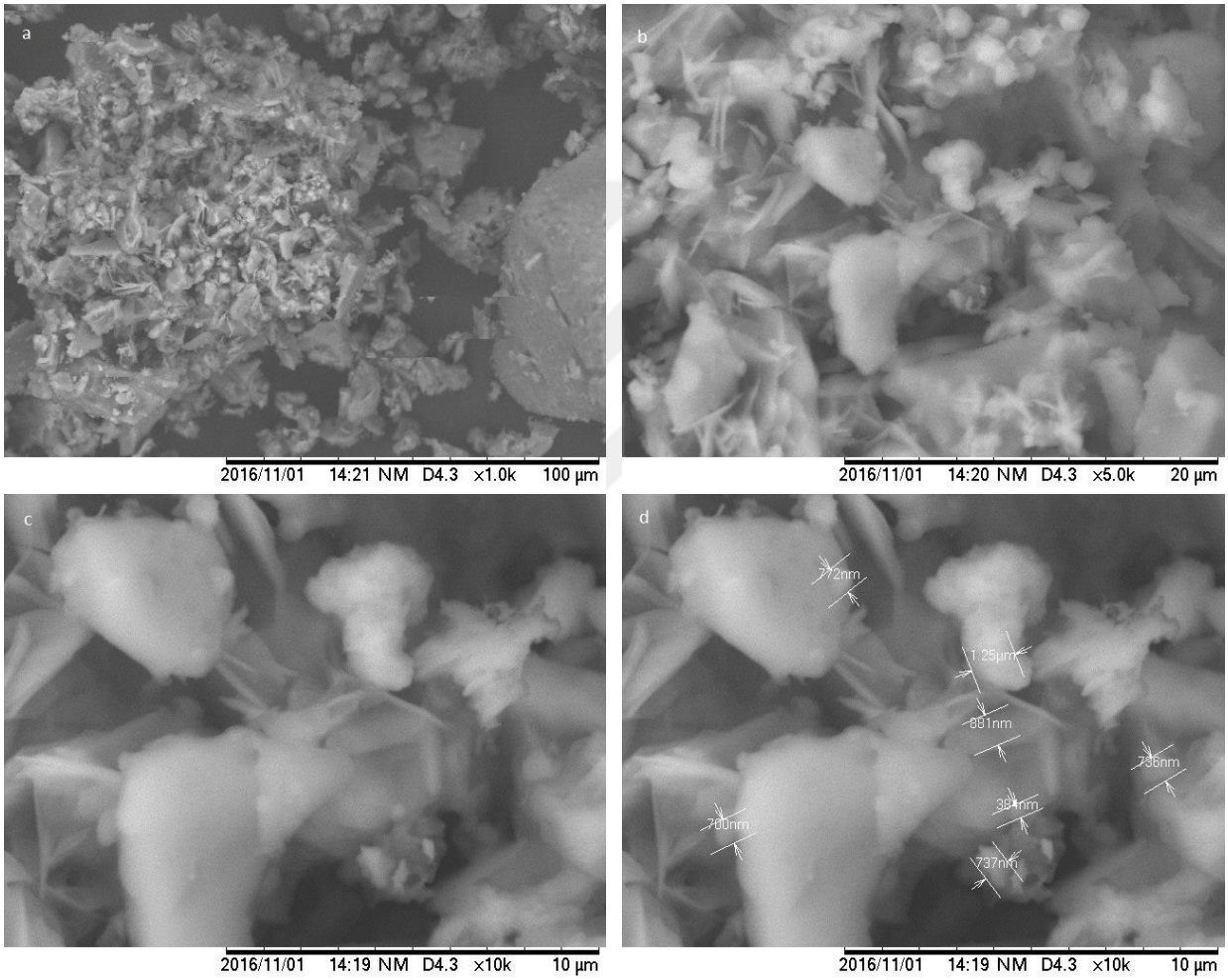
Şekil 3.16 Potasyum nitrat, tinkalkonit ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-6

Potasyum nitrat, tinkalkonit ve bor oksidin hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.17' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 384 nm ile 1,25 µm arasında değişmektedir. Tanecikler aglomerasyona uğramış bir şekilde olmakla beraber net bir şekle sahip değillerdir.



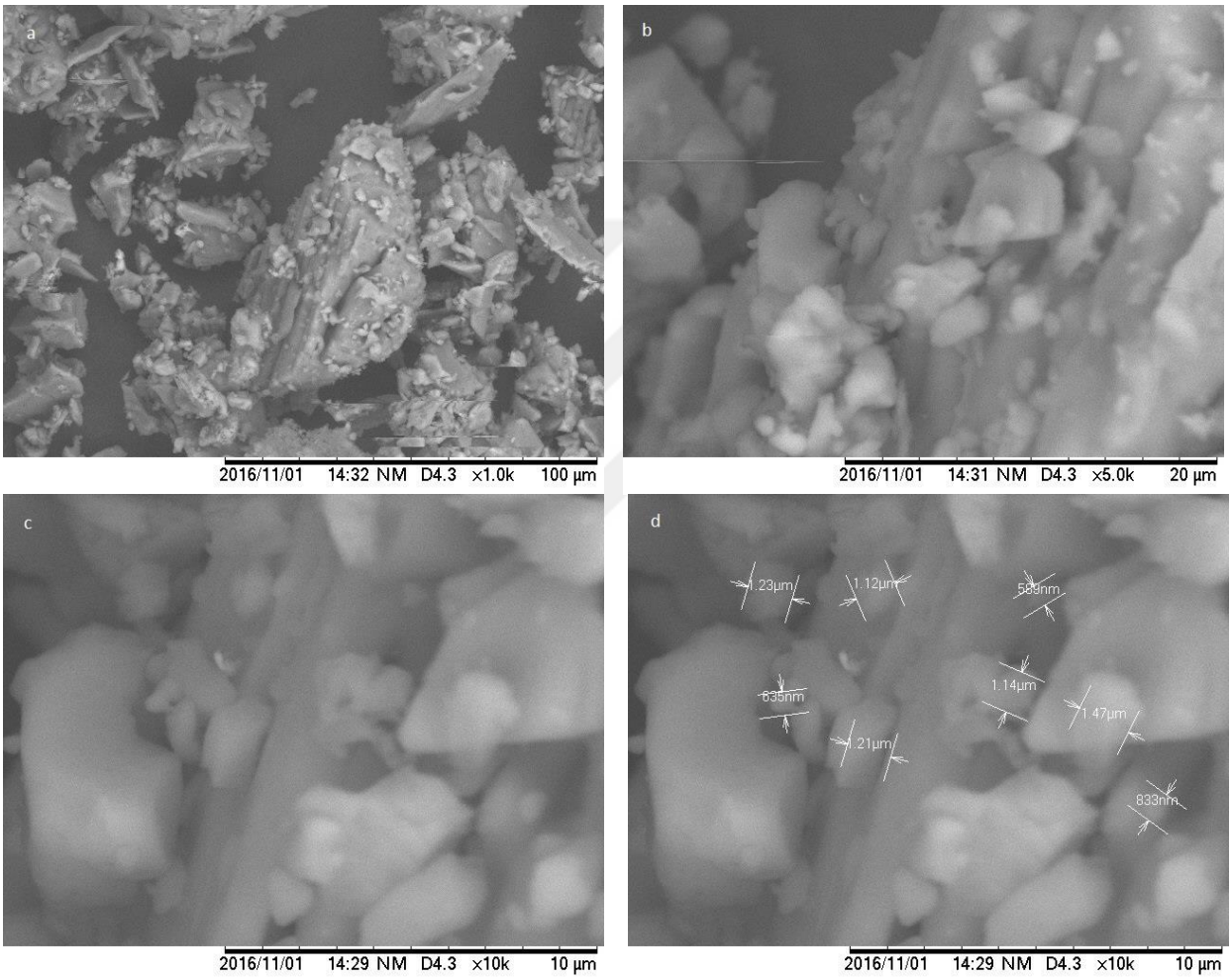
Şekil 3.17 Potasyum nitrat, tinkalkonit ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-7

Potasyum nitrat, boraks ve borik asidin hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 80°C reaksiyon sıcaklığı ve 2,5 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.18' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 589 nm ile 1,47 µm arasında değişmektedir. Tanecikler sivri köşelere sahiptir.



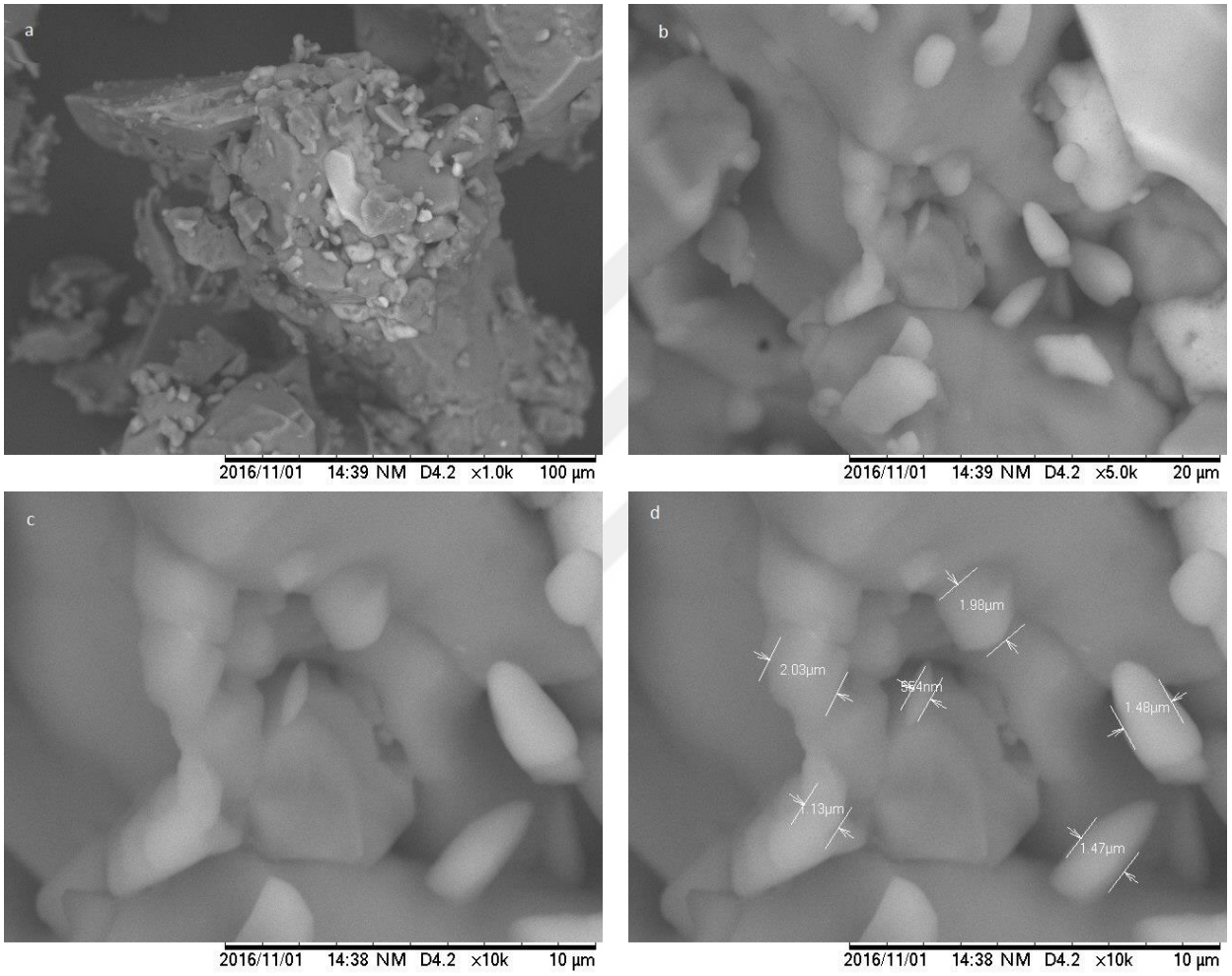
Şekil 3.18 Potasyum nitrat, boraks ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

Set-8

Potasyum nitrat, boraks ve bor oksidin hidrotermal, ultrasonik yöntem ile karıştırılması sonucu 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 2,5 dakika reaksiyon süresinde en yüksek XRD skorunu veren sentez ürününün SEM görüntüleri Şekil 3.19' de verilmiştir.

Sentez ürününün tanecik boyutu 554 nm ile 2,03 µm arasında değişmektedir. Tanecikler yuvarlak hatlara sahiptir.



Şekil 3.19 Potasyum nitrat, boraks ve bor oksitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a.1000x b. 5000x c. 10000x d. 10000x ölçüm

3.2.2 Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenen Numuneler

3.2.2.1 XRD sonuçları

Mikrodalga yöntemiyle potasyum borat sentezi için yapılan ilk aşamada borik asit ve potasyum karbonat kullanılarak, potasyum: bor mol oranı 1:5 alınarak 180, 360 W güç ve 2, 5, 8 dakika reaksiyon süresi parametreleriyle yapılan sentezlerin XRD sonuçları Çizelge 3.10 'da verilmiştir.

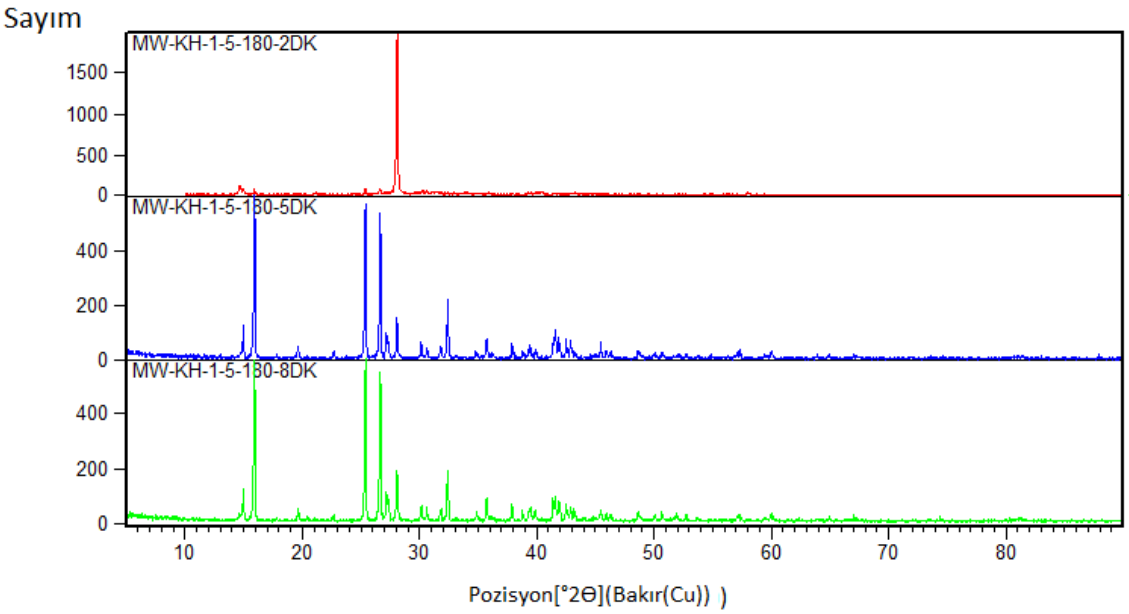
Çizelge 3.10 Birinci aşama için XRD sonuçları

Güç (W)	Zaman (dakika)	K:B	Bileşik (XRD Sonuçları)	
			▼	✦
180	2	1:5	17	-
	5	1:5	15	65
	8	1:5	15	**66**
360	2	1:5	13	64
	5	1:5	16	**67**
	8	1:5	18	44

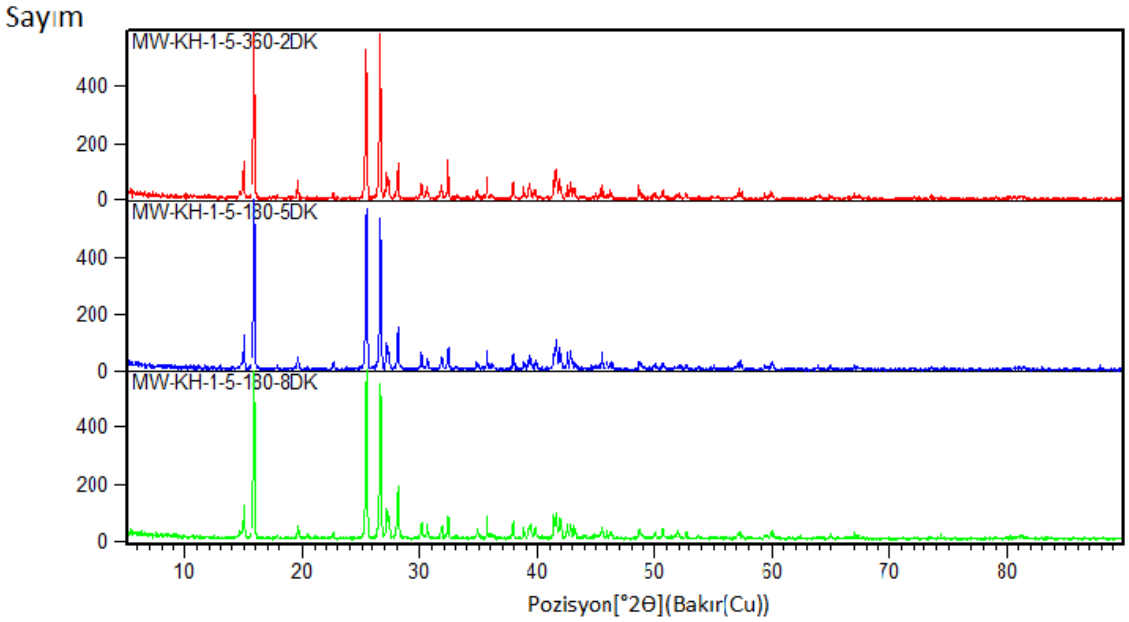
▼ = Sassolit, pdf # = 01-073-2158, H_3BO_3

✦ = Santite, pdf # 01-072-1688, $KB_5O_8{\cdot}4(H_2O)$

Yapılan tüm sentezlerde ürünün 01-072-1688 kodlu santite olduğu ve içeriğinde reaksiyona girmemiş 01-073-2158 pdf kodlu Sassolit bulunduğu görülmüştür. 180 W için en iyi XRD skoru 8 dakikada 66 olarak, 360 W için 5 dakikada 67 olarak elde edilmiştir. İlk aşamaya ait XRD paternleri Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.20 Mikrodalga yöntemi ilk aşama XRD paterni (180 W)



Şekil 3.21 Mikrodalga yöntemi ilk aşama XRD paterni (360 W)

İkinci aşamada ilk aşamanın XRD verilerinden elde edilen sonuçlara göre en iyi XRD skorunu veren 360 W ve 5 dakika parametrelerinde mol taraması yapılmış ve sonuçları Çizelge 3.11'de verilmiştir.

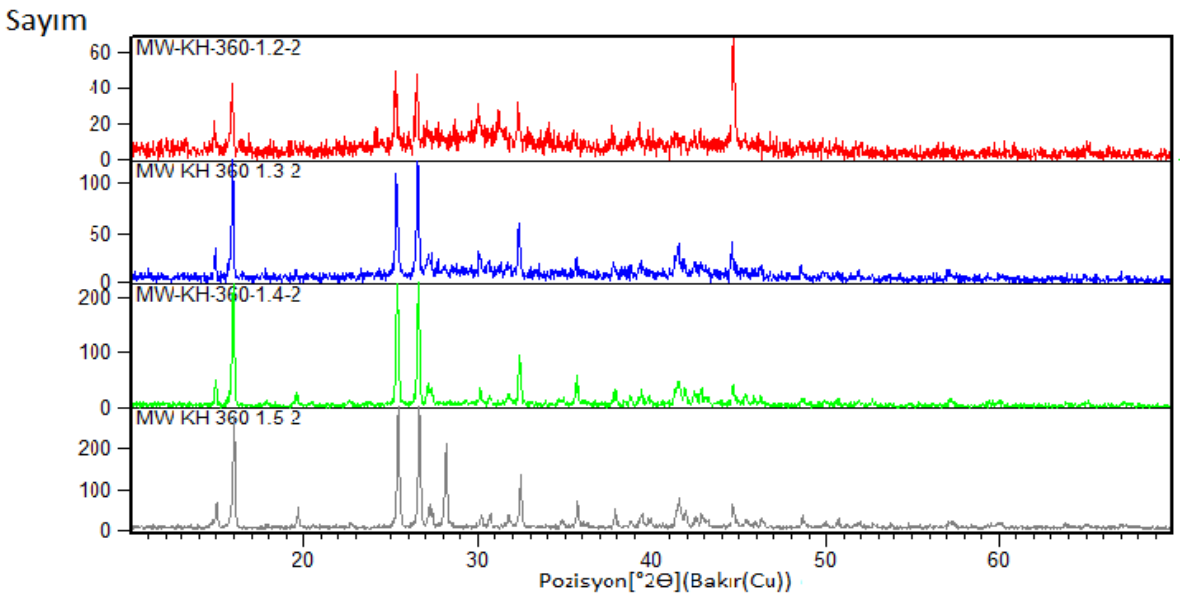
Çizelge 3.11 İkinci aşama için XRD sonuçları

K:B	Bileşik (XRD Sonuçları)	
	▼	✦
1:2	-	18
1:3	-	34
1:4	-	54
1:5	16	**67**
1:6	20	58
1:7	24	60
1:8	28	54
1:2	-	18

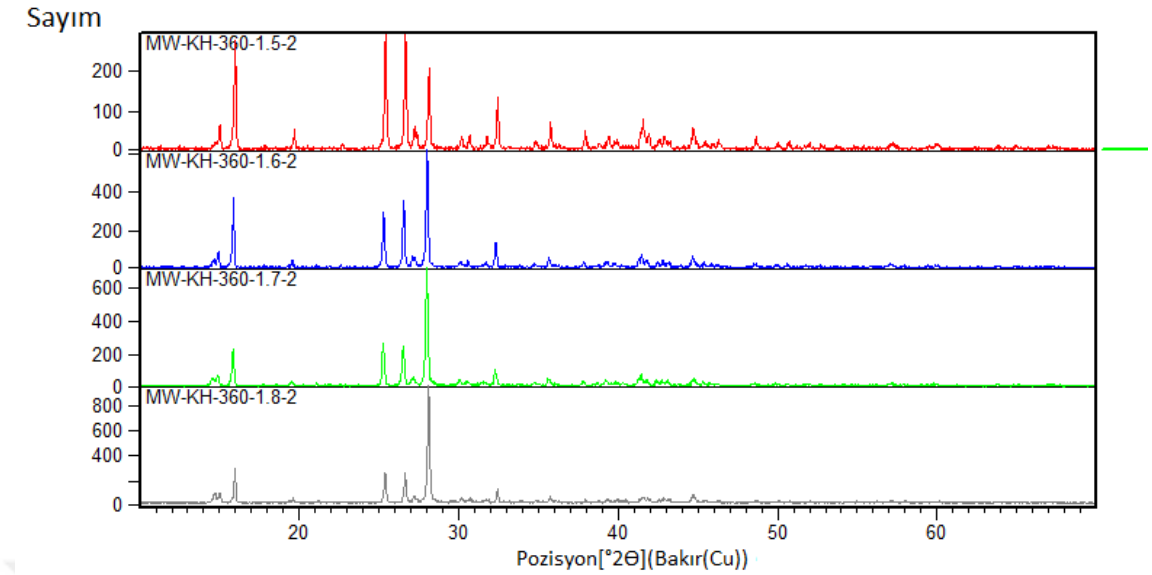
▼ = Sassolit, pdf # = 01-073-2158, H_3BO_3

✦ = Santite, pdf # 01-072-1688, $KB_5O_8{\cdot}4(H_2O)$

Sentezlenen numunelerin 01-072-1688 kodlu santite ve 01-073-2158 pdf kodlu Sassolite karışımından oluştuğu görülmüştür. En iyi XRD skoru ise potasyum: bor mol oranı 1:5 alındığında 67 olarak elde edilmiştir. İkinci aşamaya ait XRD paternleri Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' te verilmiştir.

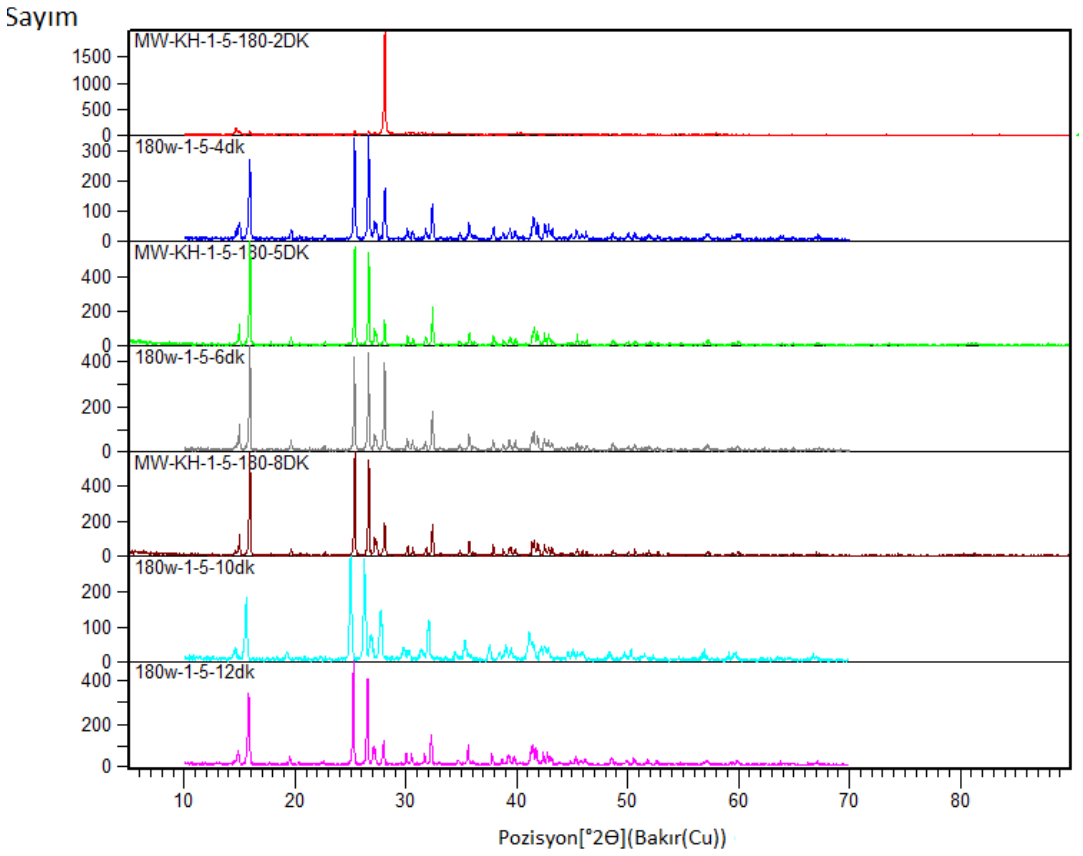


Şekil 3.22 Mikrodalga yöntemi ikinci aşama XRD paterni (1:2-1:5)

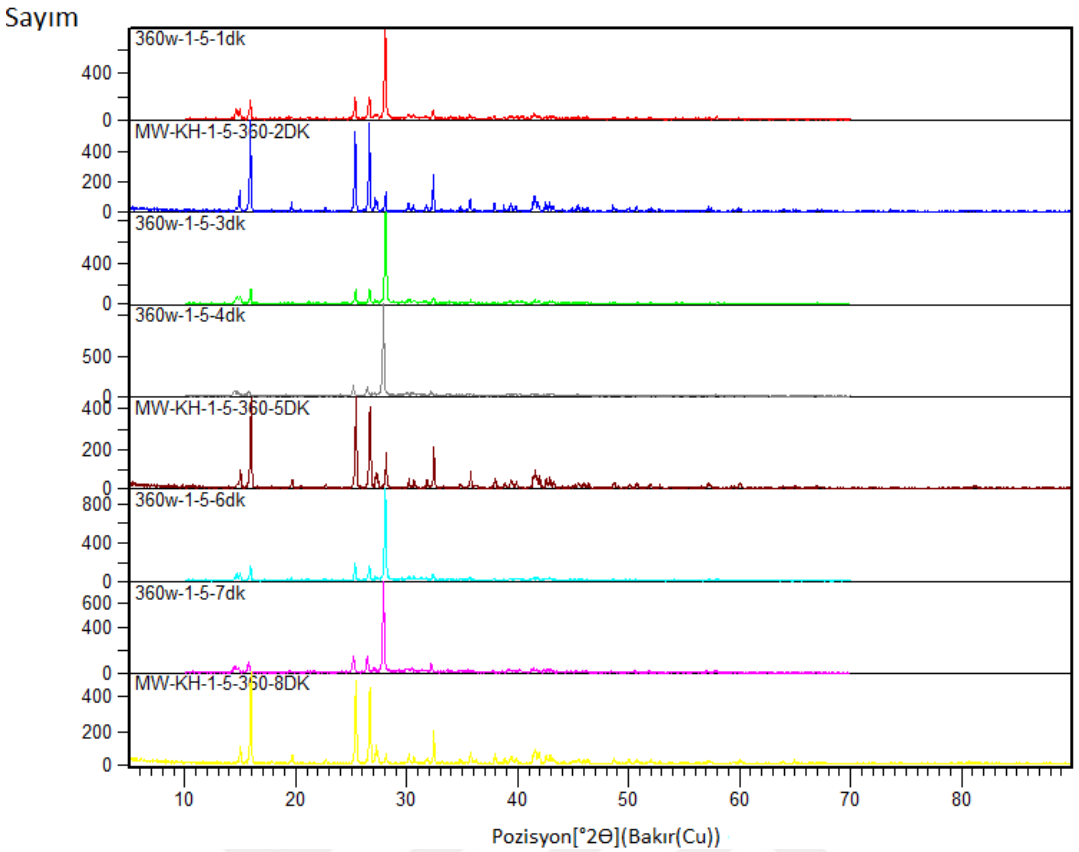


Şekil 3.23 Mikrodalga yöntemi ikinci aşama XRD paterni (1:5-1:8)

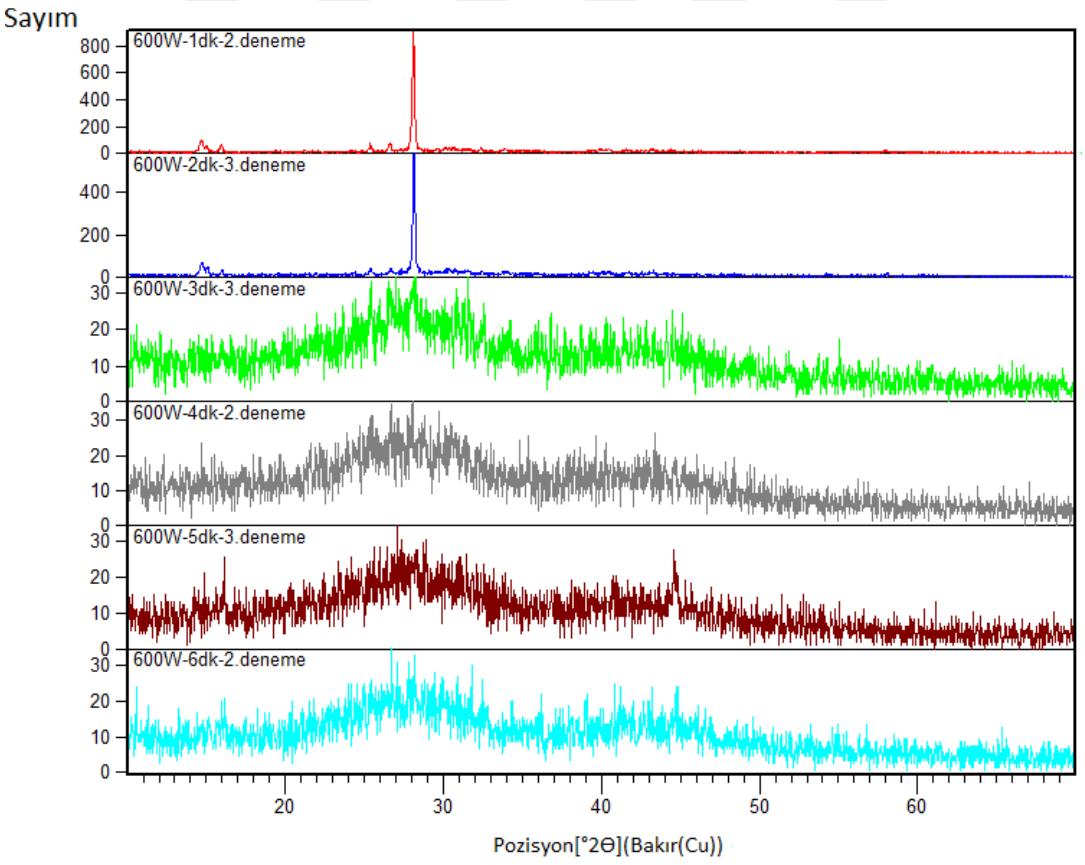
Üçüncü aşamada aynı hammadde ve mol oranıyla (1:5) süre taramaları 180, 360 ve 600 W için daha geniş bir aralıkta yapılmıştır. Bu denemeler için XRD paternleri sırasıyla Şekil 3. 24, Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da , XRD sonuçları Çizelge 3.12 de verilmiştir.



Şekil 3.24 Mikrodalga yöntemi üçüncü aşama XRD paterni(180 W)



Şekil 3.25 Mikrodalga yöntemi üçüncü aşama XRD paterni(360 W)



Şekil 3.26 Mikrodalga yöntemi üçüncü aşama XRD paterni(600 W)

Çizelge 3.12 Üçüncü Aşama için XRD Sonuçları

Güç (W)	Time (min)	K:B	Bileşik (XRD Sonuçları)	
			▼	✦
180	2	1:5	17	-
	4	1:5	18	62
	5	1:5	15	65
	6	1:5	16	66
	8	1:5	15	66
	10	1:5	15	73
	12	**1:5**	**14**	**75**
360	1	1:5	27	52
	2	1:5	13	64
	3	1:5	15	65
	4	1:5	14	66
	5	**1:5**	**16**	**67**
	6	1:5	17	56
	7	1:5	17	50
	8	1:5	18	44
600	1	1:5	25	-
	2	1:5	22	-
	3	1:5	-	-
	4	1:5	-	-
	5	1:5	-	-
	6	1:5	-	-
	7	1:5	-	-
	8	1:5	-	-

▼ = Sassolit, pdf # = 01-073-2158, H_3BO_3

✦ = Santite, pdf # 01-072-1688, $KB_5O_8{\cdot}4(H_2O)$

Yapılan bu denemelerde 180 W ve 360 W için sentezlenen numunelerin 01-072-1688 kodlu santite ve 01-073-2158 pdf kodlu Sassolit karışımından oluştuğu görülmüştür. Potasyum: bor mol oranının 1:5 olduğu bu denemelerde 180 W için en iyi kristaller 75 XRD skoru ile 12 dakikada, 360 W için 67 XRD skoru ile 5 dakikada elde edilmiştir. 600 W güç ile yapılan sentezlerde reaksiyon süresi 1 ve 2 dakika olduğunda ürün oluşumu gözlenmezken, reaksiyon süresi artınca amorf yapılar gözlenmiştir.

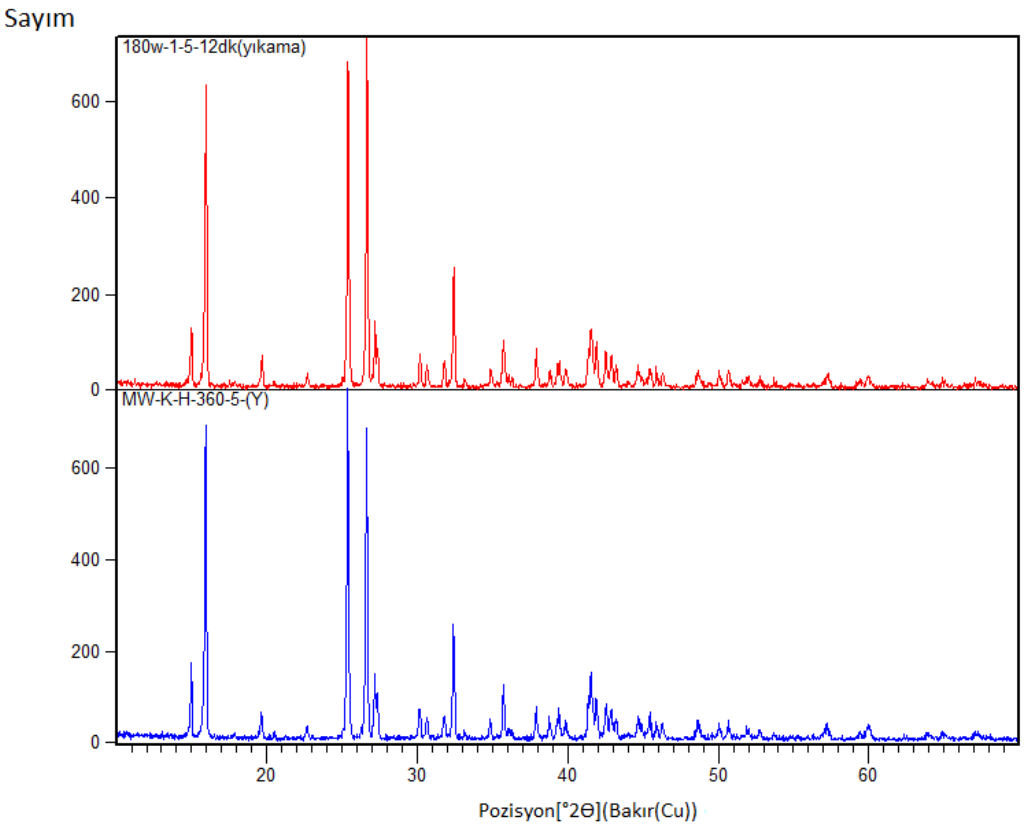
Mikrodalga yönteminin son aşamasında ise Çizelge 3.12 ye göre üçüncü aşamada en yüksek XRD skorunu veren, 180 W güç ve 12 dakika reaksiyon süresi ile 360 W güç ve 5 dakika reaksiyon süresi parametrelerinin kullanıldığı sentez ürünleri etil alkol ile yıkandıktan sonra tekrar XRD analizi yapılmış ve sonuçları Çizelge 3.13' de, XRD paternleri ise Şekil 3.27' de verilmiştir.

Çizelge 3.13 Son Aşama için XRD Sonuçları

Güç (W)	**Zaman (dakika)**	**K:B**	**Bileşik (XRD Sonuçları)**	
			▼	✦
180	12	1:5	-	79
360	5	1:5	-	78

▼ = Sassolite, pdf # = 01-073-2158, H_3BO_3

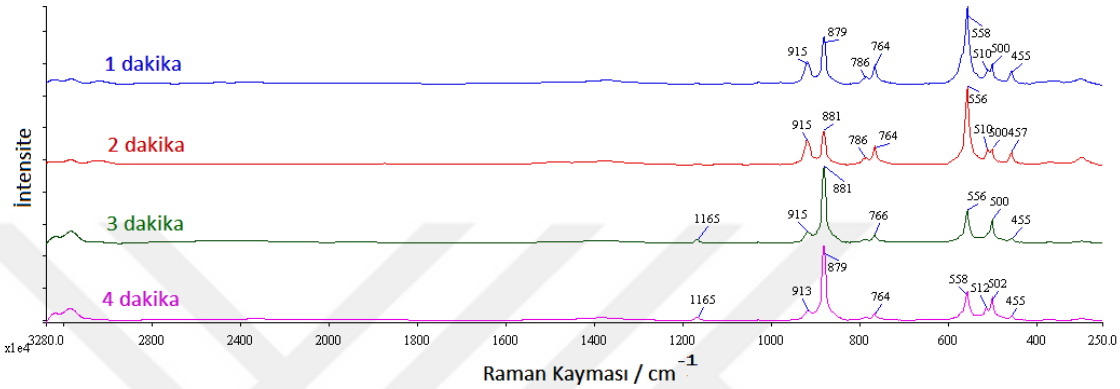
✦ = Santite, pdf # 01-072-1688, $KB_5O_8{\cdot}4(H_2O)$



Şekil 3. 27 Son aşamada yıkanan numunelerin XRD paternleri

3.2.2.2 Raman sonuçları

Şekil 3.28' de borikasit ve potasyum karbonat hammaddelerinin 360 W güç ile 1, 2, 3 ve 4 dakika raksiyon sürelerinde reaksiyona sokulması ile üretilen potasyum borat kristallerinin RAMAN sonuçları verilmiştir. Sentezlenen tüm ürünlerin RAMAN spektrumları EK-B'de verilmiştir.



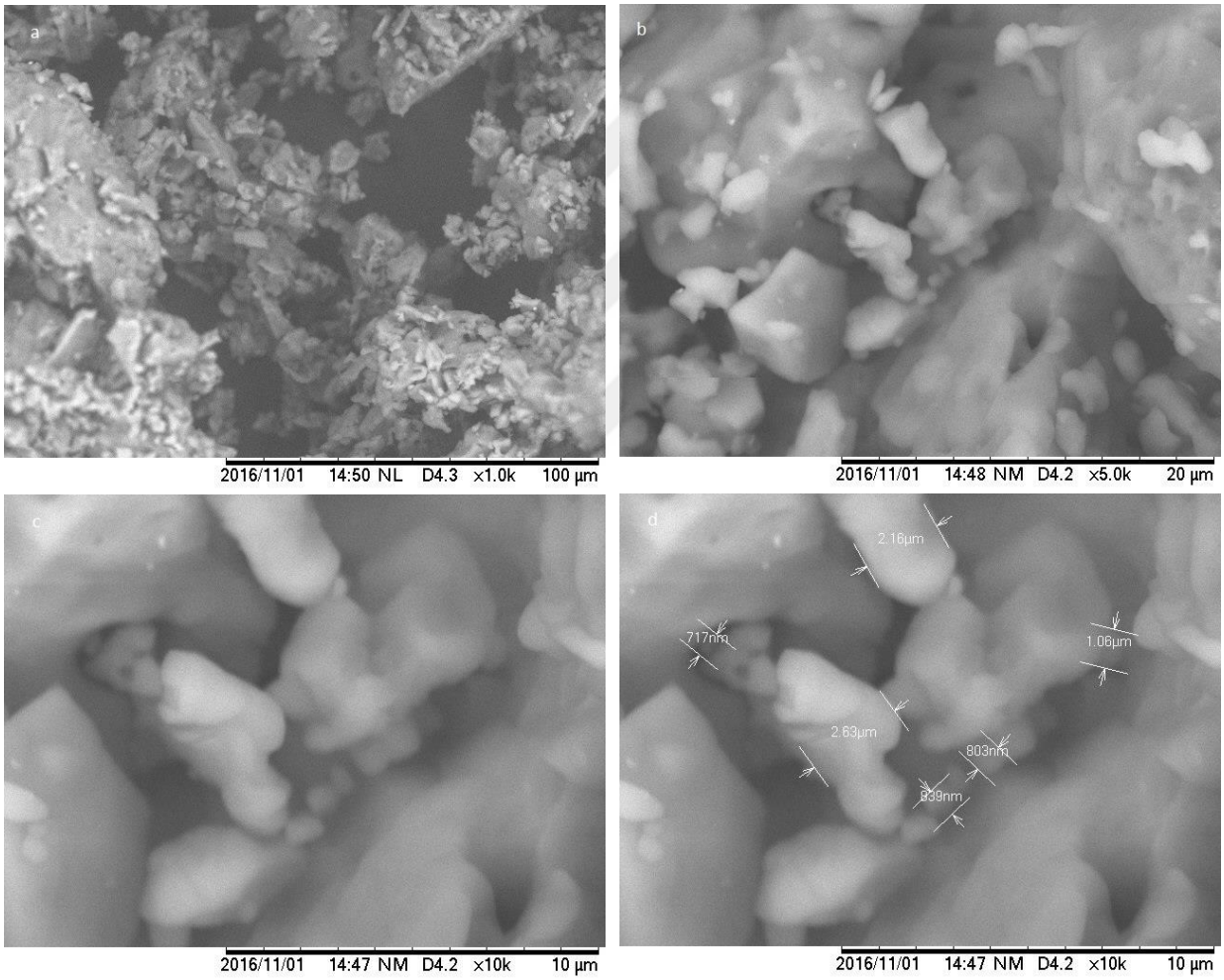
Şekil 3.28 360 W güçte borik asit ve potasyum karbonattan mikrodalga yöntemi ile üretilen numunelerin Raman spektrumu (1-4 dakika)

Mikrodalga yöntemiyle, ultrasonik yöntemle elde edilen kristallerin Raman spektrumlarına yakın pikler elde edilmiştir. 1165 cm^{-1}'de görülen band bor-oksijen-hidrojen eğilmesidir [δ(B-O-H)]. 915 cm^{-1} civarında görülen band 3 koordinatlı borun oksijenle yaptığı [$v_sB(_3)$-O] simetrik gerilmesidir. 881 cm^{-1} ve 879 cm^{-1} arasında görülen band borik asit pikidir [$v_p(H_3BO_3)$]. 786 cm^{-1} ve 764 cm^{-1} arasında görülen band [$v_sB(_4)$-O] simetrik gerilmesidir. 558 cm^{-1} ve 556 cm^{-1} görülen band 3 koordinatlı borun ve 4 koordinatlı borun eğilmesidir [$\delta(B_{(3)}$-O/ $\delta(B_{(4)}$-O)]. Bu band $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$'nin karaketirtik pikidir [$v_p[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$]. 512 cm^{-1} ve 500 cm^{-1} arasında görülen band ise $[B_5O_6(OH)_4]^-$'nin karakteristik pikidir [$v_p[B_5O_6(OH)_4]^-$]. 457 cm^{-1} ve 455 cm^{-1} arasında görülen band [$\delta(B_{(4)}$-O)] eğilmesidir.

3.2.2.3 SEM sonuçları

Borik asit ve potasyum karbonatın homojen bir şekilde karıştırılıp peletlendikten sonra mikrodalga yöntemiyle reaksiyona sokulduğu sentezlerden en yüksek XRD skorunu veren 180 W güç ve 12 dakika reaksiyon süresi parametrelerinin kullanıldığı denemenin SEM görüntüleri Şekil 3.29' da verilmiştir.

Tanecik boyutları 717 nm ile 2,63 µm arasında değişmektedir. Tanecikler çok sivri ve köşeli olmayan bir yapıya sahiptirler.



Şekil 3.29 Potasyum karbonat ve borik asitten sentezlenen ürünün SEM görüntüleri

a. 1000x b. 5000x

c. 10000x d. 10000x ölçüm

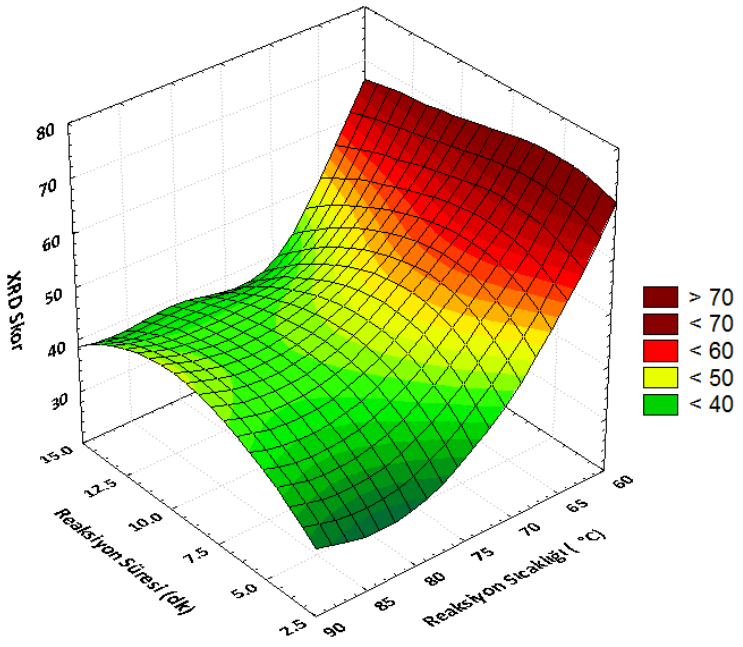
BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 XRD Skor Grafikleri

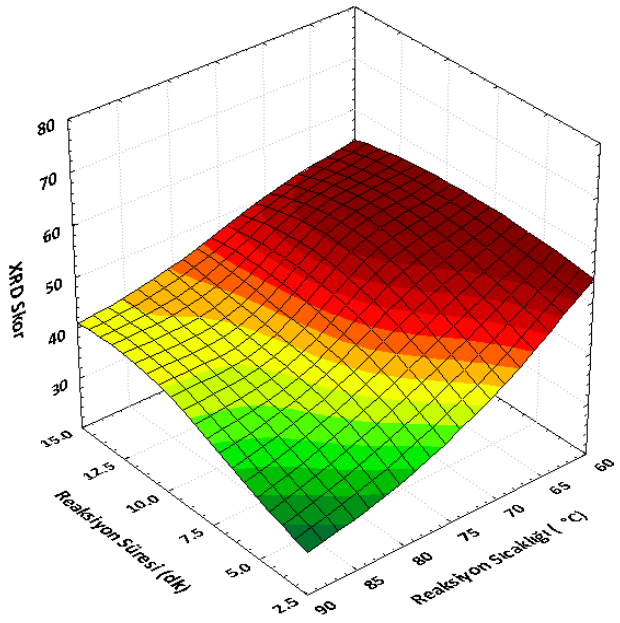
Statistica programı kullanılarak tez çalışmasının 3.2.1.1 bölümünde verilen ultasonik yönteme ait XRD Skor değerlerinin model grafiği hazırlanmıştır.

Set-1 ile Set-8 arasındaki deney setlerinde verilen farklı potasyum ve bor kaynakları ve bu elementlerin farklı oranları kullanılarak ultrasonik yöntem ile üretilen potasyum borat kristallerine ait XRD model grafikleri sırasıyla Şekil 4.1 ile Şekil Şekil 4.8 arasında verilmiştir.



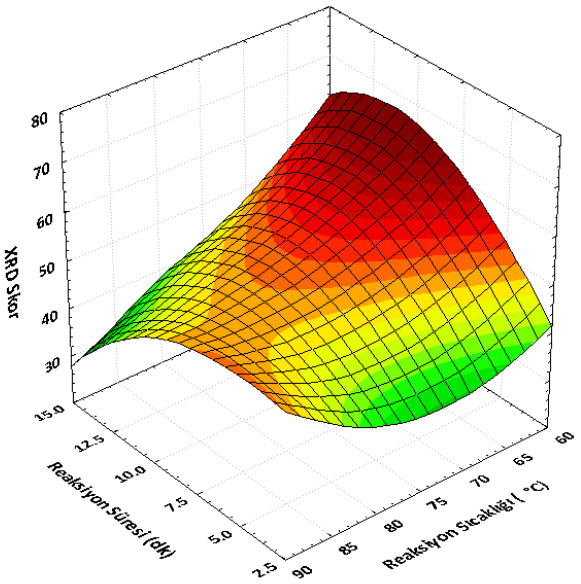
Şekil 4.1 Ultrasonik Yöntem /Set-1'e ait XRD model grafiği

Şekil 4.1’ e bakıldığında XRD skor değerlerinin maksimum değerinin 60-65°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 dakika reaksiyon süresi parametreleri kullanıldığında elde edildiği ve reaksiyon süresi ve sıcaklığı arttıkça XRD skorunun azaldığı görülmüştür.



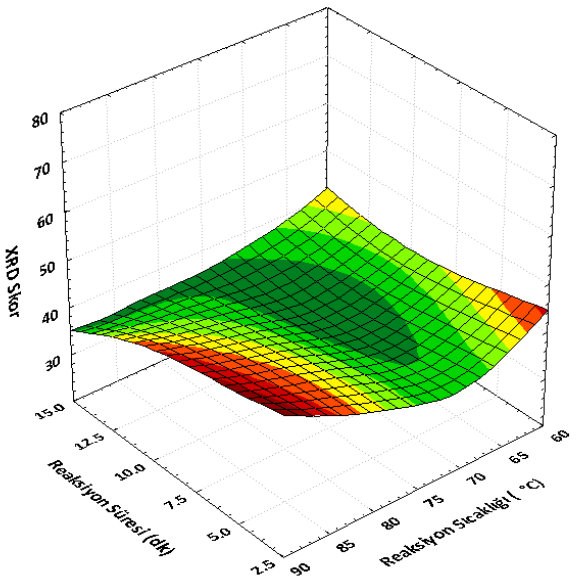
Şekil 4.2 Ultrasonik Yöntem /Set-2’e ait XRD model grafiği

Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi grafik maksimum değere 70°C ve 10 dakika parametrelerinde ulaşmaktadır. XRD skor değeri reaksiyon sıcaklığı arttıkça azalmakta, reaksiyon süresi arttıkça ise artmaktadır.



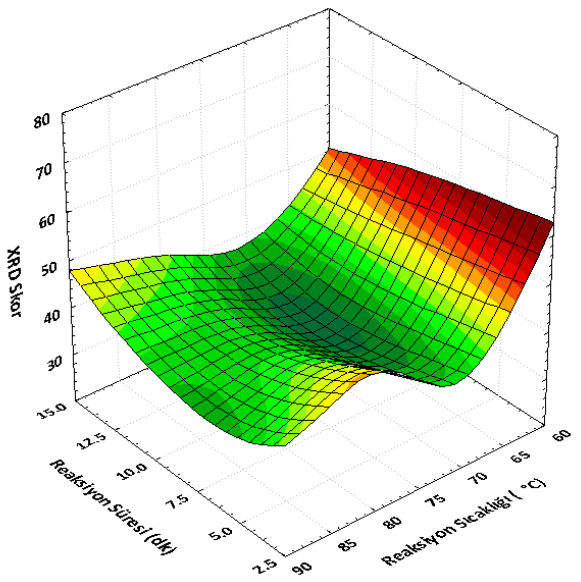
Şekil 4.3 Ultrasonik Yöntem /Set-3’e ait XRD model grafiği

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi grafik maksimum değere 60 °C sıcaklık ve 10 dakika reaksiyon süresi kullanıldığında ulaşmıştır. Reaksiyon süresi arttıkça XRD skoru önce artmış, 10 dakikadan sonra ise azalmıştır. 10 dakika reaksiyon süresinde ise sıcaklık arttıkça XRD skoru azalmıştır.



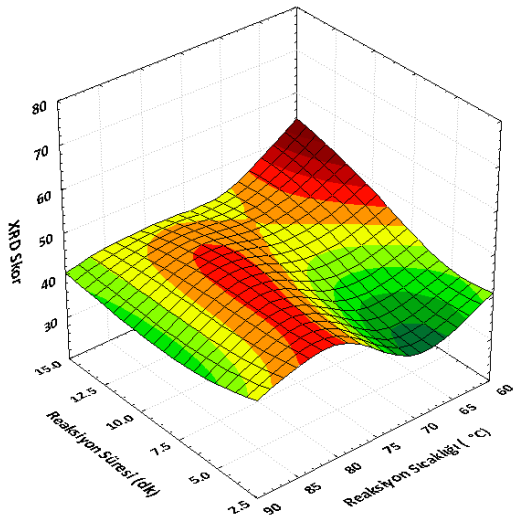
Şekil 4.4 Ultrasonik Yöntem /Set-4'e ait XRD model grafiği

Şekil 4.4 XRD skorunun 90 °C ve 2,5 dakika için maksimum değerde olduğunu; sıcaklık arttıkça kristal skorunun önce azalıp sonra artarak bu maksimum değere ulaştığını, reaksiyon süresi arttıkça ise azaldığını göstermektedir.



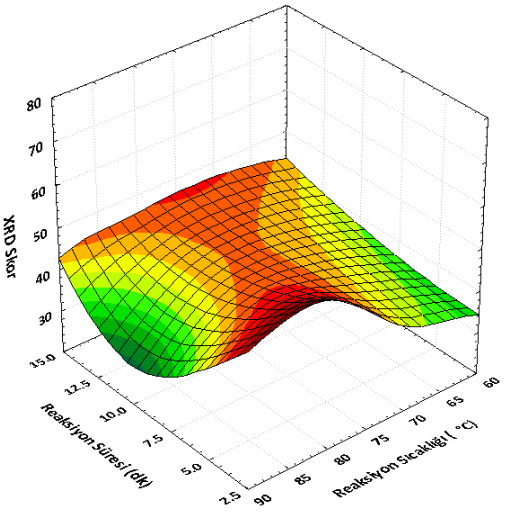
Şekil 4.5 Ultrasonik Yöntem /Set-5'e ait XRD model grafiği

Şekil 4.5 XRD skorunun, 60 °C ve 2,5 dakika için maksimum değerde olduğunu ve bu parametlerin değeri arttıkça XRD skorunun önce azalıp sonra bir miktar artma eğliminde olduğunu göstermektedir.



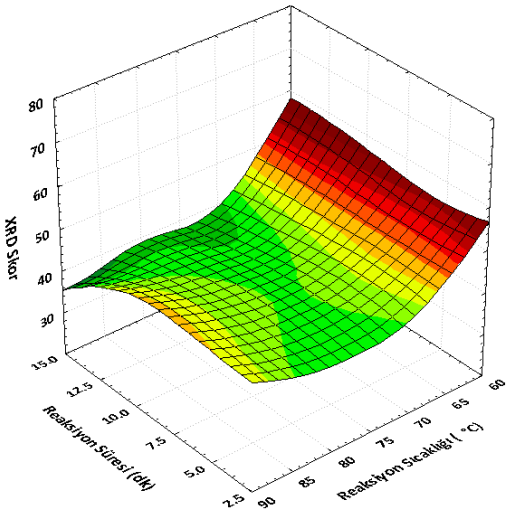
Şekil 4.6 Ultrasonik Yöntem /Set-6'e ait XRD model grafiği

Şekil 4.6' de görüldüğü gibi bu deney setinde XRD skoru 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dakika reaksiyon süresi değerleri için maksimum değerindedir.



Şekil 4.7 Ultrasonik Yöntem /Set-7'e ait XRD model grafiği

Şekil 4.7' de görüldüğü gibi bu deney setinde XRD skoru 80°C reaksiyon sıcaklığı ve 2,5 dakika reaksiyon süresi değerleri için maksimum değerindedir. Sıcaklık arttıkça XRD skoru önce artmış sonra azalmış, reaksiyon süresi arttıkça ise önce artmış sonra azalmıştır.



Şekil 4.8 Ultrasonik Yöntem /Set-8'e ait XRD model grafiği

Şekil 4.8' de görüldüğü gibi grafik maksimum değere 60 °C ve 2,5 dakika parametreleri kullanıldığında ulaşmaktadır. Sıcaklık arttıkça XRD skoru genel olarak azalmakta, 80°C sonrasında bir miktar artmaktadır.

4.2 Reaksiyon Verimi

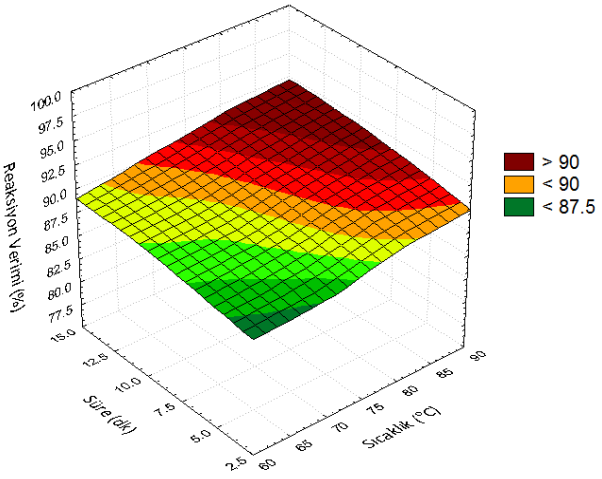
Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemiyle üretilen potasyum borat numuneleri için reaksiyon verimi hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar iÇizelge 4.1' deverilmiştir.

Çizelge 4.1'e bakıldığında reaksiyon verimlerinin reaksiyon sıcaklığı değerleri ile doğru orantılı olduğu ve bu değerler azaldıkça azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde reaksiyon verim değerleri reaksiyon süresi ile doğru orantılıdır. Maksimum değerlere 15 dak reaksiyon süresinde ulaşılmış, reaksiyon süresi azaldıkça reaksiyon veriminin de azaldığı görülmüştür

Çizelge 4.1 Ultrasonik yöntem için reaksiyon verimleri (%)

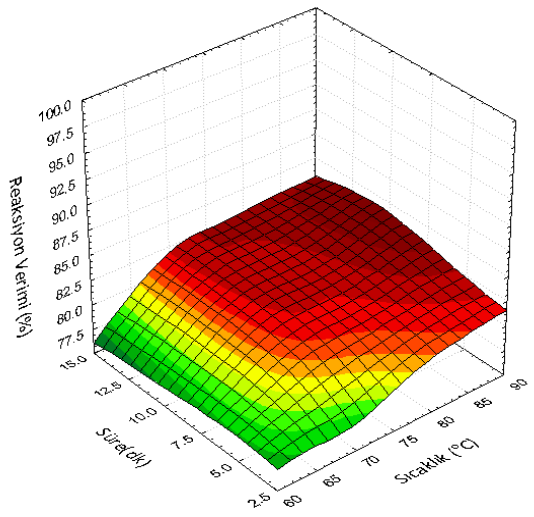
Set Numarası	**Sıcaklık (°C) / Süre(dak)**	**15**	**10**	**5**	**2.5**
1	90	92,12	91,77	90,57	89,80
	80	91,49	90,50	90,04	89,11
	70	90,26	89,02	88,70	87,38
	60	88,92	88,79	87,51	87,20
2	90	83,00	84,41	81,68	81,86
	80	82,73	82,00	81,52	80,70
	70	82,14	81,63	81,14	76,94
	60	76,11	76,76	77,46	77,23
3	90	98,94	97,29	96,45	93,22
	80	95,79	96,29	91,71	91,54
	70	93,72	94,23	93,27	87,66
	60	93,44	91,02	86,96	84,45
4	90	97,87	96,94	95,35	93,94
	80	94,97	93,96	95,52	94,79
	70	92,85	92,33	90,58	87,09
	60	94,91	92,48	94,24	91,92
5	90	99,07	99,04	96,12	98,09
	80	98,95	97,33	92,75	93,02
	70	99,06	96,64	98.01	98,41
	60	95,67	92,48	90,15	93,07
6	90	99,26	98,25	98,38	97,99
	80	98,58	99,18	96,74	92,14
	70	98.75	96,59	97.66	96.97
	60	97,73	96,38	95,01	94,46
7	90	96,50	95,94	92,38	91,06
	80	97,82	94,36	96,74	93,58
	70	95,01	95,41	95,65	95,14
	60	96,38	94,46	92,14	90,02
8	90	98,48	98,94	98,78	95,11
	80	98,51	98,92	97,02	93,97
	70	98,36	96,10	97,31	94,03
	60	96,54	95,32	94,19	90,13

Ultrasonik yöntemle üretilen numunelere ait reaksiyon verimi verileri ile oluşturulan model grafikleri sırası ile Şekil 4.9 ve Şekil 4.16 arasında verilmiştir.



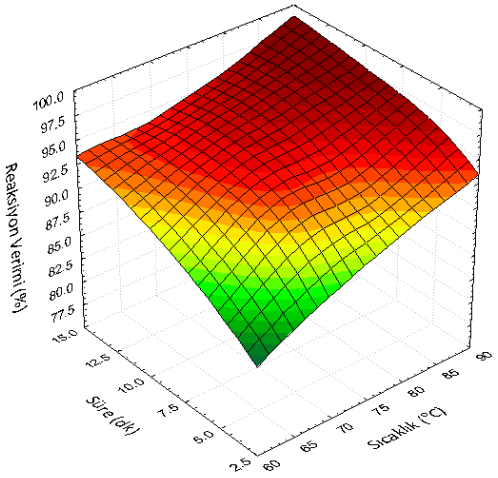
Şekil 4.9 Set-1'e ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.9' da görüldüğü gibi potasyum karbonat ve borik asit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon verimi sıcaklık ve süre değerlerine paralel bir artış göstermekte ve maksimum değere sıcaklık 90 °C, süre ise 15 dakika olduğunda ulaşılmaktadır.



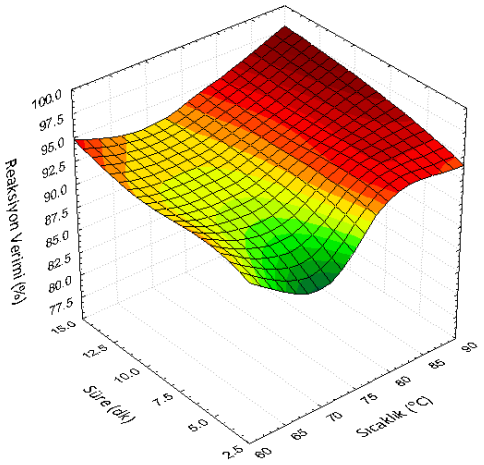
Şekil 4.10 Set-2'ye ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.10' a bakıldığında potasyum karbonat ve bor oksit kullanıldığında reaksiyon verimi değerlerinin, Set-1' deki değerlere göre çok daha düşük olduğu ve yine sıcaklık ve süre değerlerine paralel olarak artığı görülmektedir.



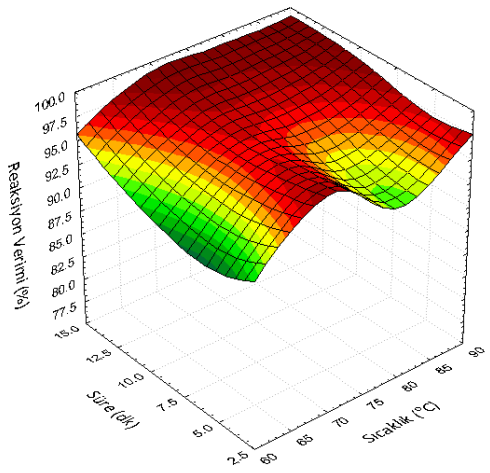
Şekil 4.11 Set-3'e ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.11' de görüldüğü gibi potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve borik asit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon verimi sıcaklık ve süre değerlerine paralel bir artış göstermekte ve maksimum değere sıcaklık 90 °C, süre ise 15 dakika olduğunda ulaşılmaktadır.



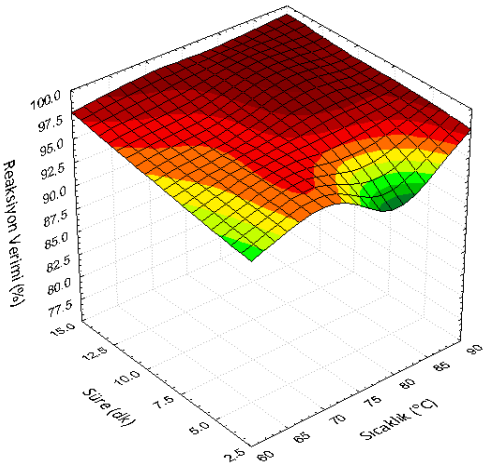
Şekil 4.12 Set-4'e ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi potasyum nitrat, sodyum hidroksit ve bor oksit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon verimi sıcaklık ve süre değerleri azaldıkça azalmış, sonra bir miktar artma eğilimi göstermiştir.



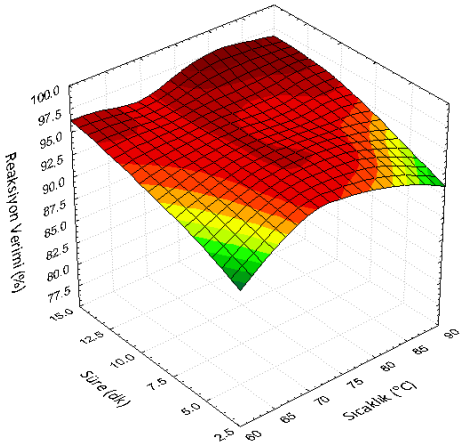
Şekil 4.13 Set-5'e ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi potasyum nitrat, tinkalkonit ve borik asit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon verimi sıcaklık ve süre değerleri azaldıkça azalmış, sonrabir miktar artıp tekrar azalmıştır. Maksimum değere sıcaklık 90°C ve süre 15 dakika olduğunda ulaşılmıştır.



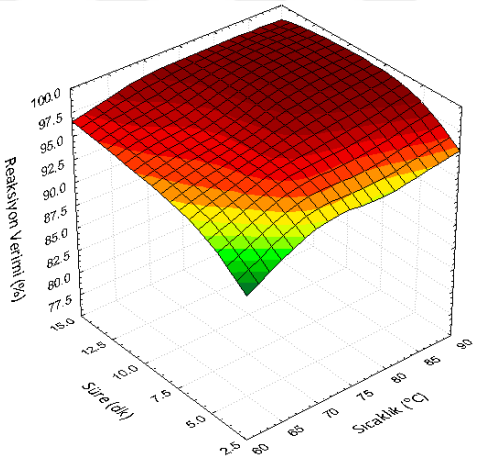
Şekil 4.14 Set-6'ya ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi potasyum nitrat, tinkalkonit ve bor oksit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon verimi genel olarak sıcaklık ve süre parametre değerleri azaldıkça azalmıştır.



Şekil 4.15 Set-7'ye ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.15' e bakıldığında potasyum nitrat, boraks ve borik asit kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon süresinin artan değerlerinde reaksiyon veriminin sıcaklıkla çok değişmediği, reaksiyon süresi kısaldıkça sıcaklığın düşmesiyle reaksiyon veriminin de azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.16 Set-8'e ait reaksiyon verimi model grafiği

Şekil 4.16' ya bakıldığında potasyum nitrat, boraks ve bor oksit kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon veriminin sıcaklık ve reaksiyon süresi parametreleri ile doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen numuneler için ise en yüksek XRD skorunu veren , bor/potasyum mol oranı 5 alınıp 180 W güç ve 12 dakika reaksiyon süresinde üretilen ürün için reaksiyon verimi **%69,23** olarak hesaplanmıştır.

4.3 Yöntemlerin Karşılaştırılması

Yapılan bu yüksek lisans tezinde yeni yöntemler ile farklı potasyum ve bor kaynakları kullanılarak saf potasyum borat kristalleri üretilmiştir. Üretim yöntemi olarak hidrotermal, ultrasonik karıştırma ve mikrodalga yöntemi seçilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yönteminde farklı potasyum ve bor kaynakları için 60, 70, 80, 90°C reaksiyon sıcaklığı ve 2.5, 5, 10, 15 dakika reaksiyon süresi parametreleri denenmiş ve en yüksek XRD skoru potasyum karbonat ve borik asit kullanıldığında, potasyum:bor mol oranı 1:5 alındığında, 60°C sıcaklık ve 5 dakika reaksiyon süresinde 75 olarak elde edilmiştir.Bu yöntemle saf potasyum borat kristalleri elde edilmiştir. Denemelerin geneline bakıldığında da 60°C sıcaklık ve 2,5 dakika reaksiyon sürelerinde yüksek XRD skorlarıyla saf kristaller elde edilmiştir. Asensio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayla kıyaslandığında geleneksel hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminin reaksiyon şartlarına göre çok daha düşük değerlerde, daha ekonomik olarak sentez gerçekleştirilmiştir [17].

Mikrodalga yönteminde ise 180, 360, 600 W güç altında süre ve 360 W için potasyum: bor mol oranı taraması yapılmıştır. Potasyum karbonat ve borik asit kullanılarak yapılan bu denemelerde en iyi kristaller potasyum: bor mol oranı 1: 5 alındığında, 180 W güç ve 12 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Mikrodalga denemeleri ile XRD skoru 79 değerine ulaşmıştır.

Hidrotermal, ultrasonik yöntem yüksek reaksiyon verimi ve XRD skoru verdiğinden avantajlıdır. Düşük sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi sebeplerden ötürü önerilebilir, daha ekonomik ve çevreci koşullarda üretim sağlanabilir.

Mikrodalga yönteminde ise yine çok kısa sürelerde ürün oluştuğundan, düşük enerji sarfiyatı gibi sebeplerden ötürü tercih edilebilir bir yöntemdir. Ancak tanecik boyutu ultrasonik yönteme göre daha büyüktür ve reaksiyon verimi daha düşüktür.

Beklenilen şartlar göz önünde bulundurularak bu iki yöntemden biri tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Potasyum, https://tr.wikipedia.org/wiki/Potasyum, 15 Ekim 2015

[2] Bor Madeni, http://www.turkopedi.com/bor-madeni.html, 15 Ekim 2015

[3] Bor Elementi, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 15 Ekim 2015

[4] Boron, http://www.periodictable.com, 15 Ekim 2015

[5] Kıpçak, A.S., (2013). Çeşitli magnezyum ve bor kaynaklarindan farkli yöntemler ile yapay magnezyum borat üretimi ve üretim parametrelerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

[6] Santite, http://rruff.info/doclib/hom/santite.pdf, 02 Kasım 2015

[7] Yang, G. Li. & Zhang, Y, (2005). Dehydration of tetrahydrate potassium pentaborate in fluidized bed, Chemical Engineering and Processing. 44:1216–1220.

[8] Gürbüz, H., Badem, G. &Bulutcu, A.N.,(2005). Determination of crystal growth kinetics of potassium pentaborate in a fluidized bed crystallizer, Journal of Crystal Growth. 283:222–229.

[9] Xue, D. &Zhang, S., (1997). The Origin of nonlinearities in $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ crystal, Physica Status Solidi (b). 200:351-358.

[10] Dewey, C. F., Cook,W. R., Hodgson, R. T. & Wynne, J. J, (1975). Frequency doubling in $KBsOs\cdot 4H_2O$ and $NH_4BsOs\cdot 4H_2O$ to 217.3 nm, Applied Physics Letters. 26:714-716.

[11] Rajasekarc, S.A.; Thamizharasana, K.; Pragasamb, J.A.; Juliusc, P.; Sagayaraj, P. Growth and characterization of pure and doped potassium pentaborate (KB_5) single crystals. Journal of Crystal Growth. 247:199–206.

[12] Senthilkumar, M., (2010). Crystal growth and characterization of $La_2CaB_{10}O_{19}$, $NdxLa_2\text{-}xCaB_{10}O_{19}$ and $K_2B_4O_{11}H_8$ for NLO and laser applications and theoretical analysis of nonlinear optical property of $La_2CaB_{10}O_{19}$ crystal, Doctor Of Philosophy Thesis, Faculty Of Science And Humanities, Anna University, Chennai.

[13] Thamizharasan, K., Xavier J.R., Xavier, S., Francis P. & Sagayaraj, P, (2003). Growth, thermal and microhardness studies of single crystals of potassium penta borate (KB5). Journal of Crystal Growth, 247: 199–206.

[14] Çelik, A.G., (2015). Investigation on characteristic properties of potassium borate and sodium borate blended perlite bricks, Journal of Cleaner Production, 102: 88-95.

[15] Li, Z.P., Liu, B. H., Morigasaki, N. & Suda, S, (2003). Preparation of potassium borohydride by a mechano-chemical reaction of saline hydrides with dehydrated borate through ball milling, Journal of Alloys and Compounds. 354: 243–247.

[16] Yongzhong, J., Shiyang, G., Shuping, X. & Jun, L, (2000). FT-IR spectroscopy of Supersaturated aqueous solutions of magnesium borate, Spectrochimica Acta Part A 56, 1291 – 1297

[17] Asensio, M. O., Yildirim, M., Senberber, F. T., Kıpçak, A. S. & Derun, E. M, (2016) Thermal dehydration kinetics and characterization of synthesized potassium borates, Research on Chemical Intermediates. 42(5), 4859-4878.

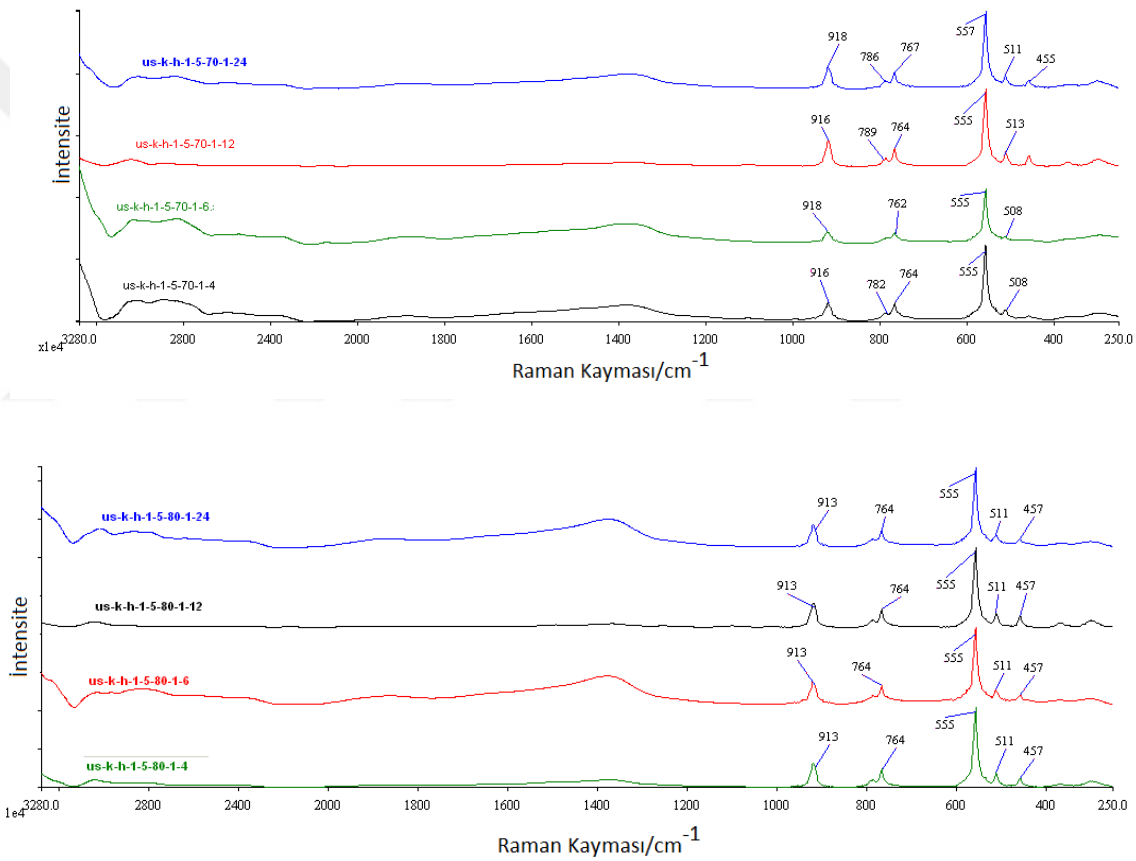
[18] İla, S. & Günal, M., (2015). Farklı Potasyum Kaynaklarından Hidrotermal Yöntem ile Potasyum Borat Sentezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

[19] Potassium Pentaborate, www.borax.com, 10 Şubat 2016

ULTRASONİK YÖNTEM İLE ÜRETİLEN NUMUNELER İÇİN RAMAN SPEKTRUMLARI

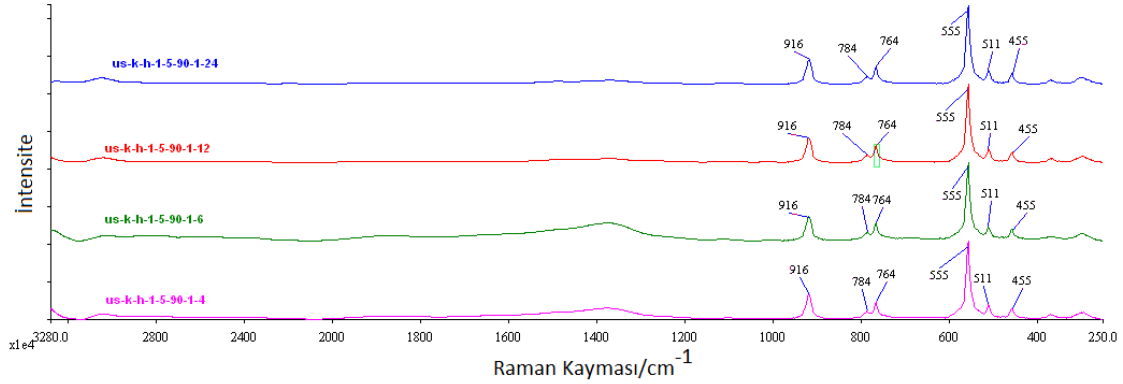
a.

b.



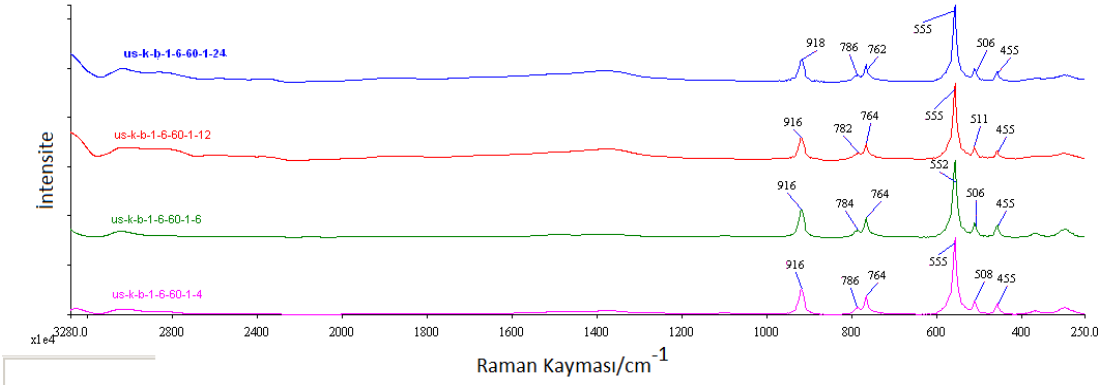
Şekil A.1 Set-1 Raman Spektrumları a. 70°C b. 80°C

c.

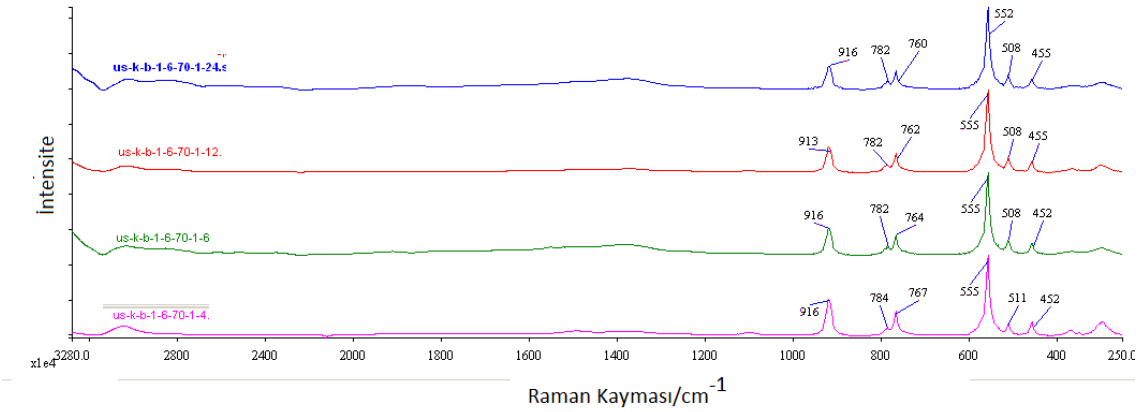


Şekil A.1.c Set-1 Raman Spektrumları 90°C

a.

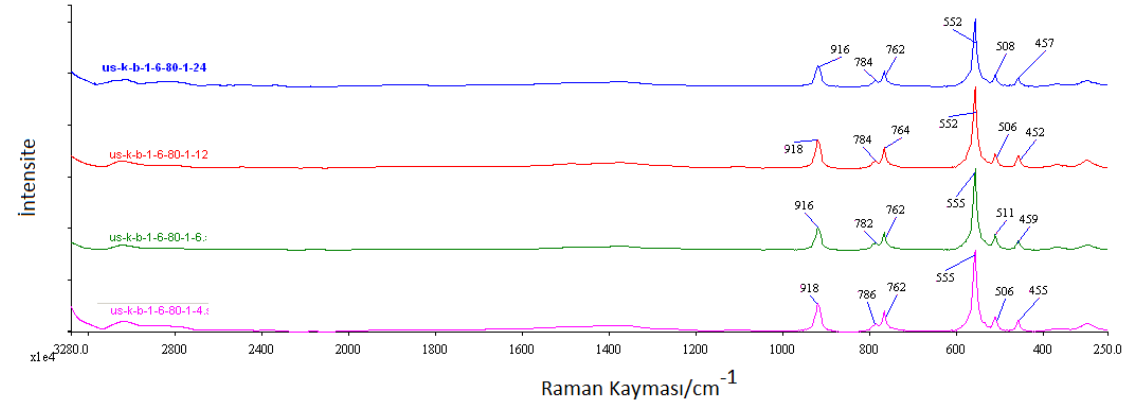


b.

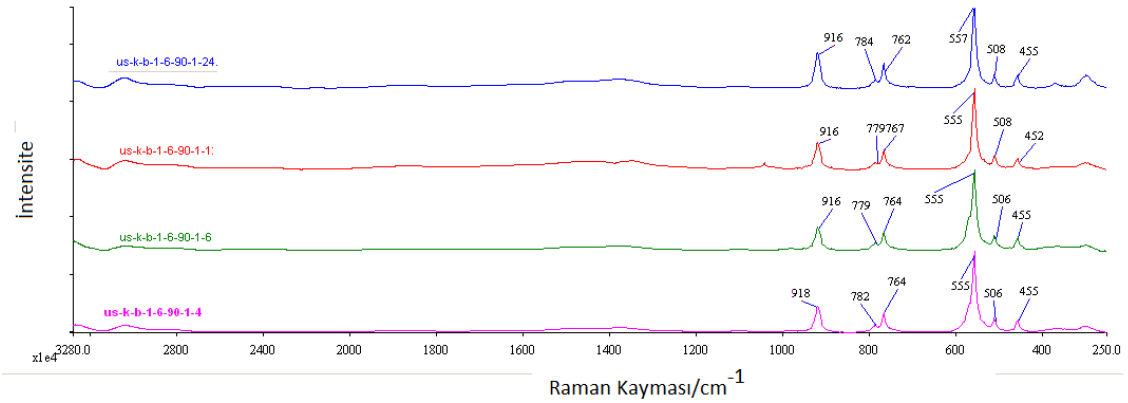


Şekil A.2 Set-2 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C

c.

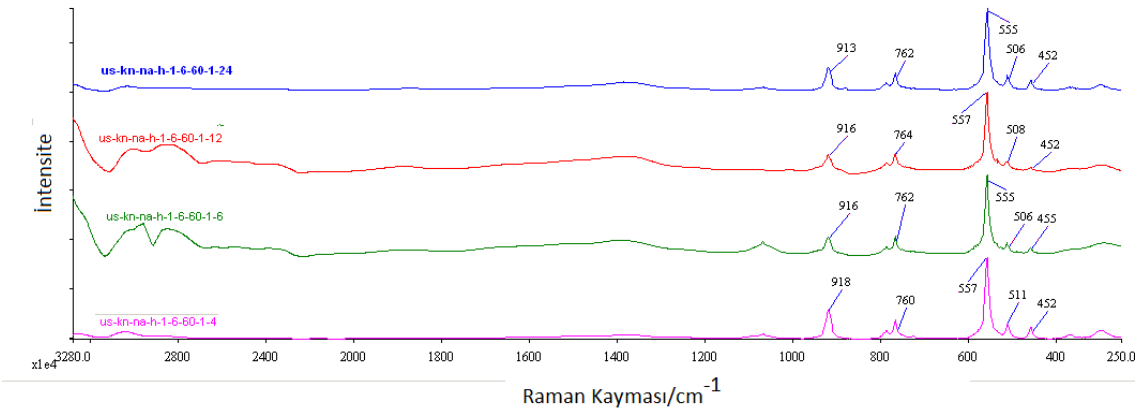


d.



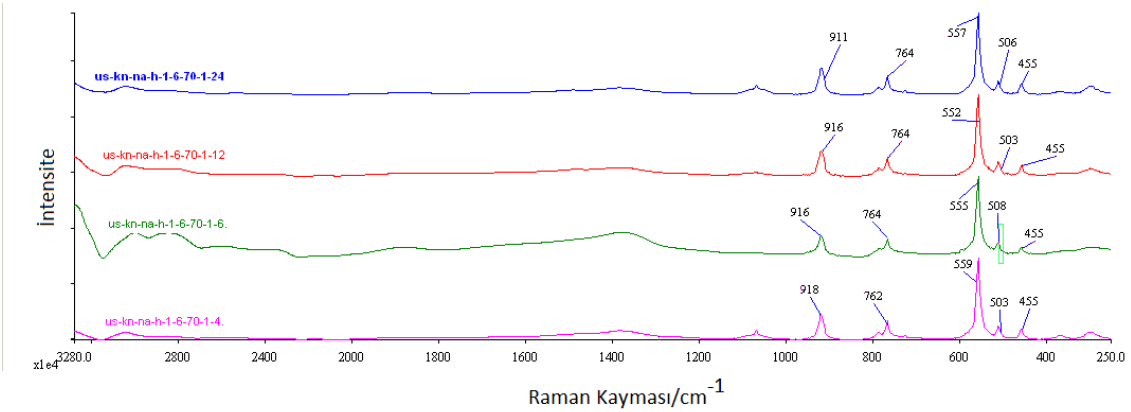
Şekil A.2 Set-2 Raman Spektrumları c.80°C d.90°C

a.

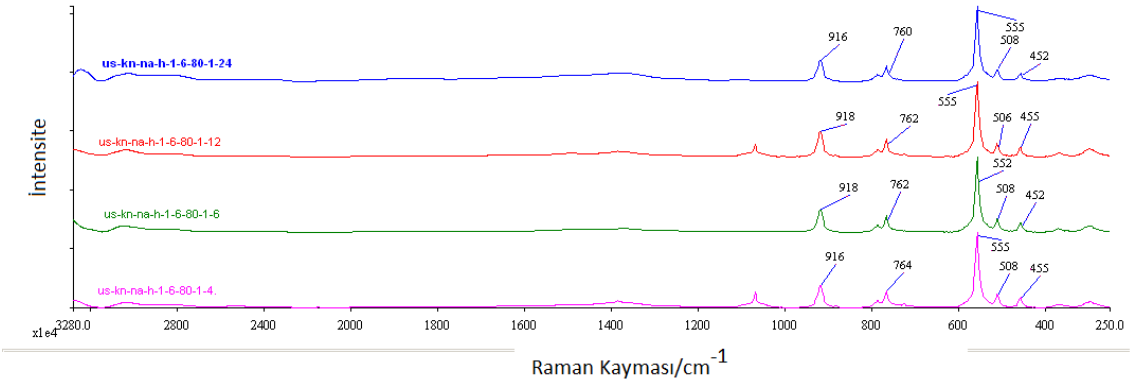


Şekil A.3. a Set-3 Raman Spektrumları 60°C

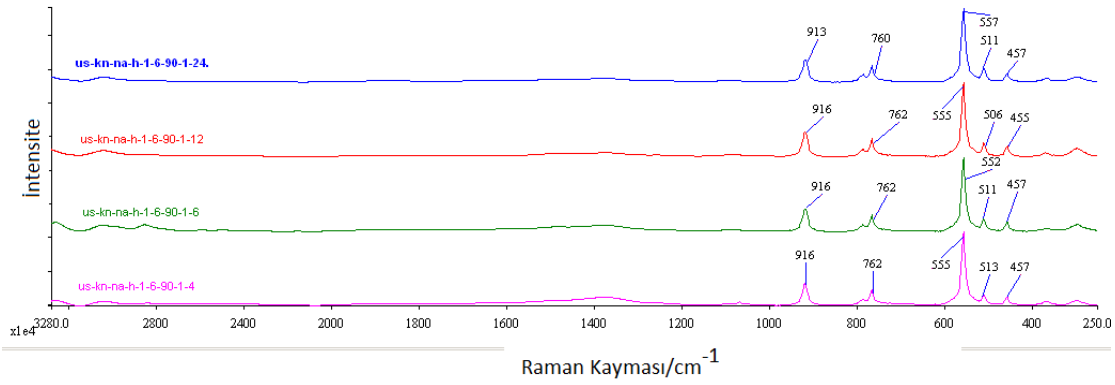
b.



c.

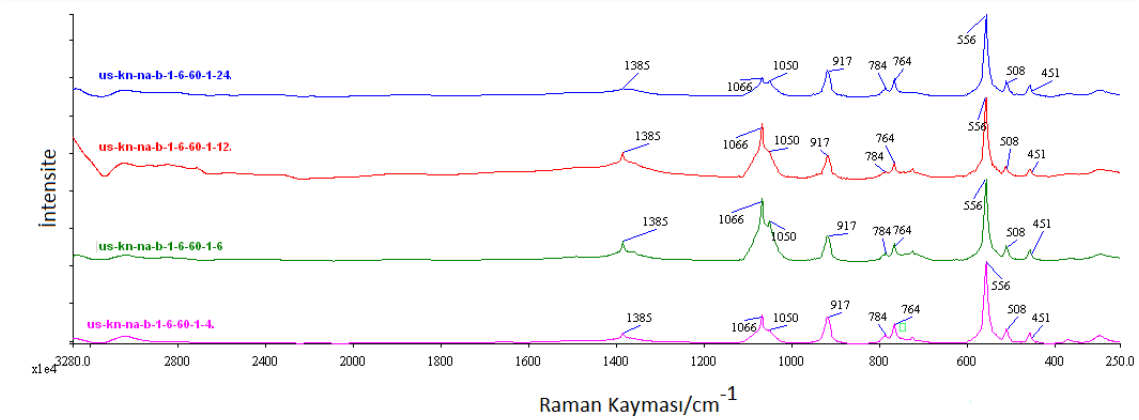


d.

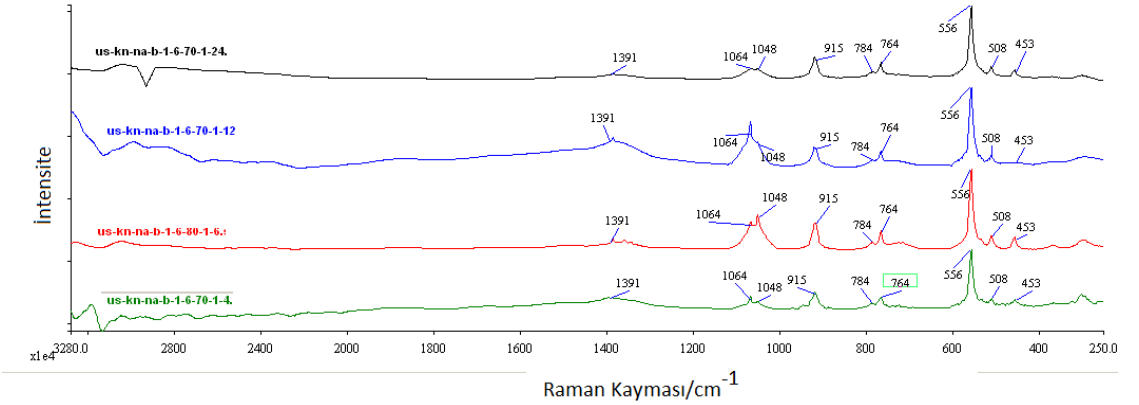


Şekil A.3 Set-3 Raman Spektrumları b. 70°C c.80°C d.90°C

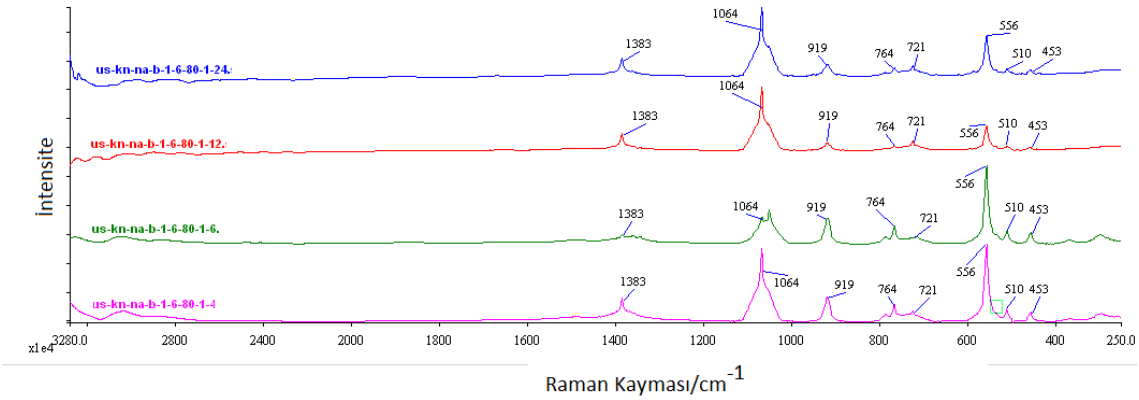
a.



b.

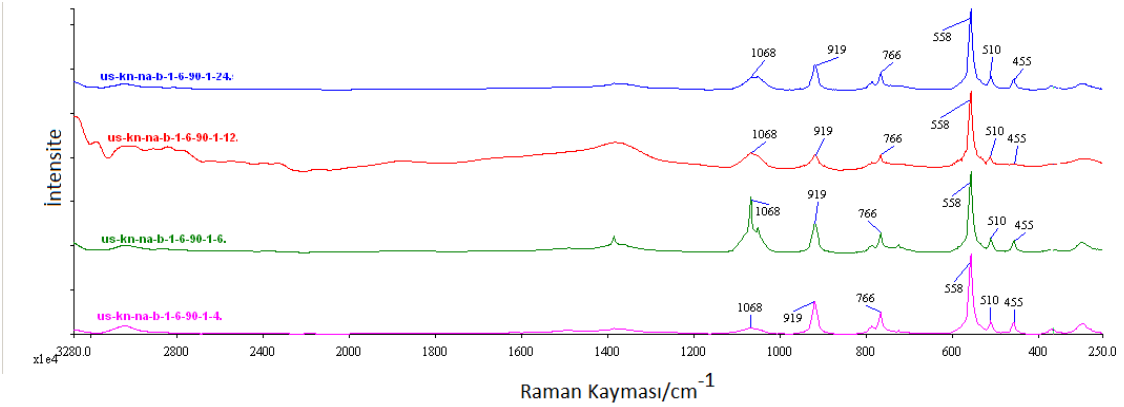


c.



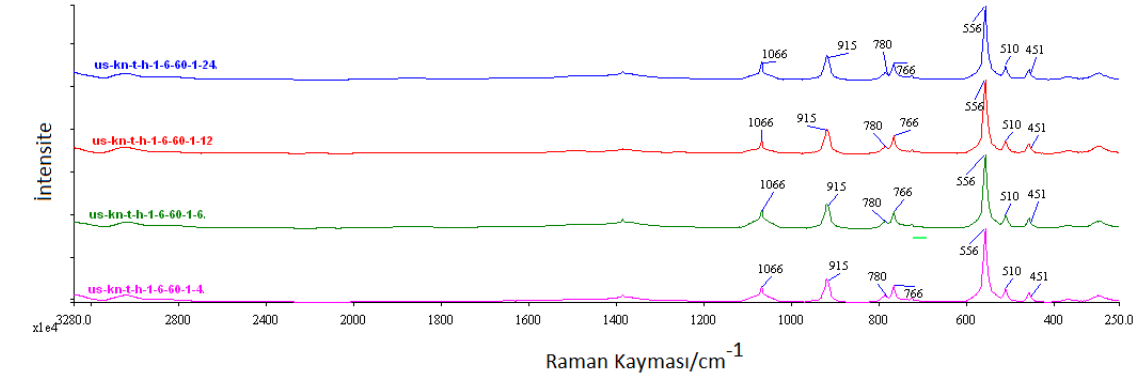
Şekil A.4 Set-4 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C c.80°C

d.

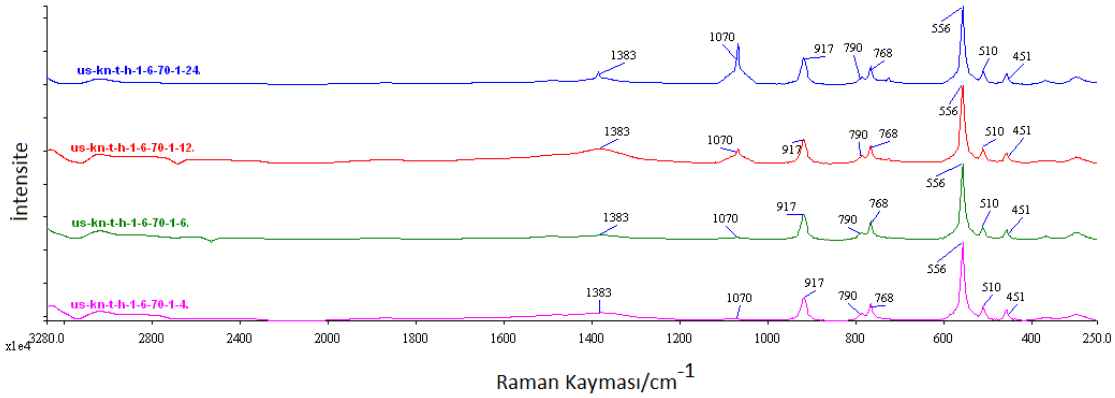


Şekil A.4.d Set-4 Raman Spektrumları 90°C

a.

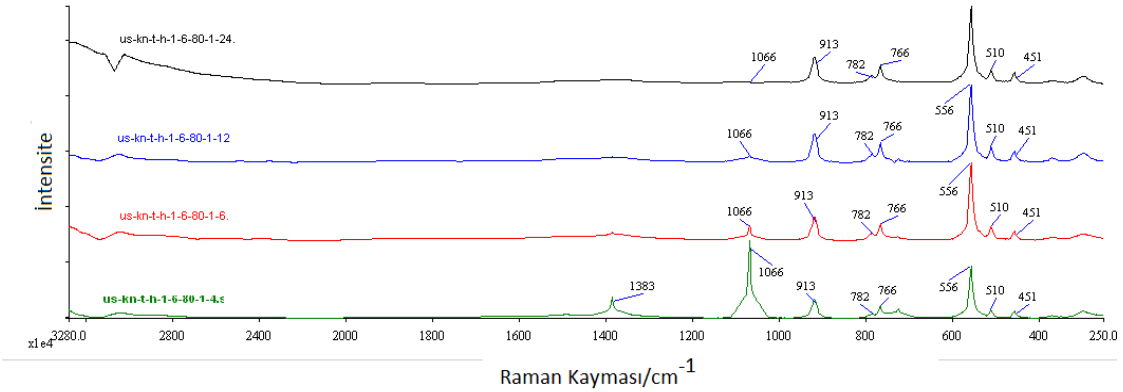


b.

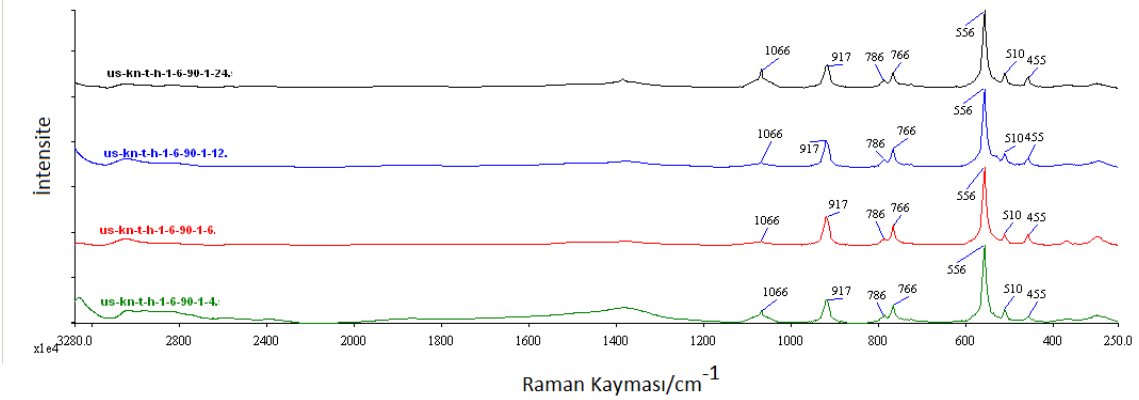


Şekil A.5 Set-5 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C

c.

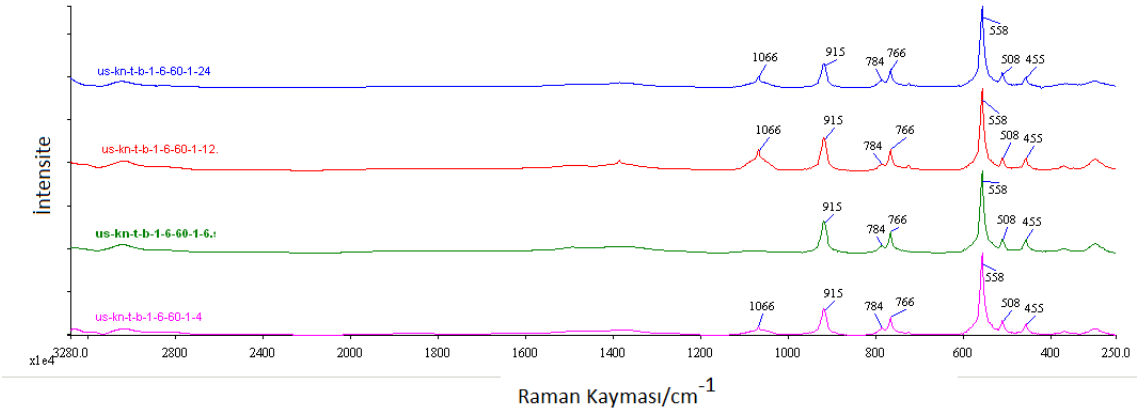


d.



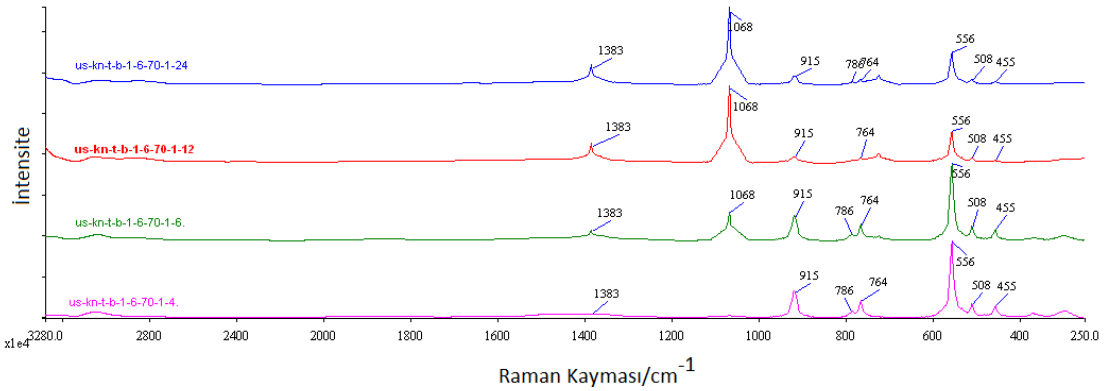
Şekil A.5 Set-5 Raman Spektrumları c.80°C d.90°C

a.

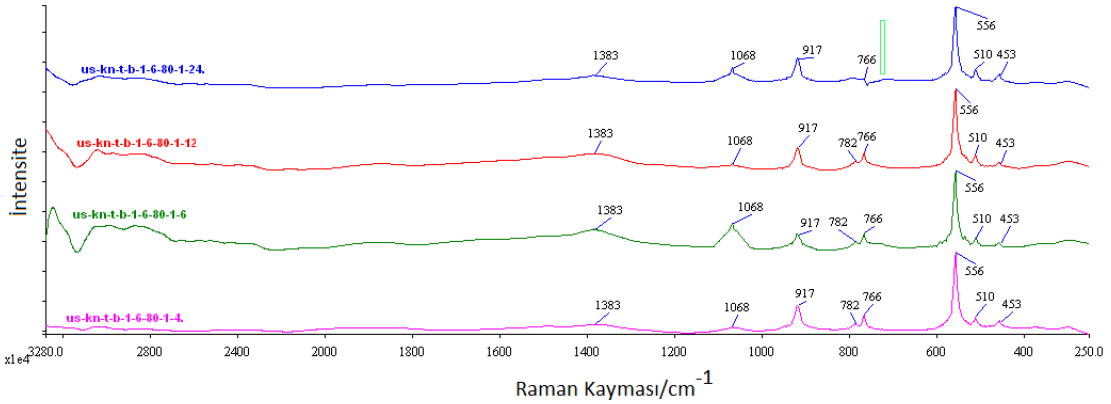


Şekil A.6.a Set-6 Raman Spektrumları 60°C

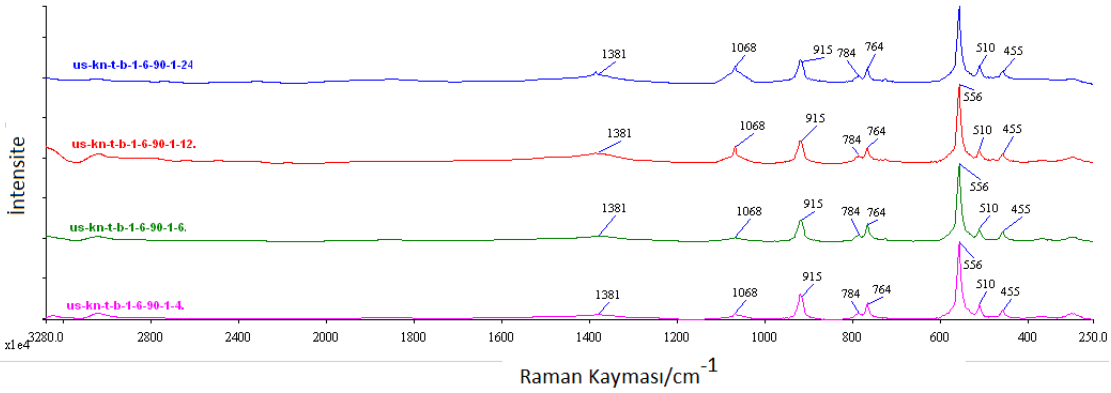
b.



c.

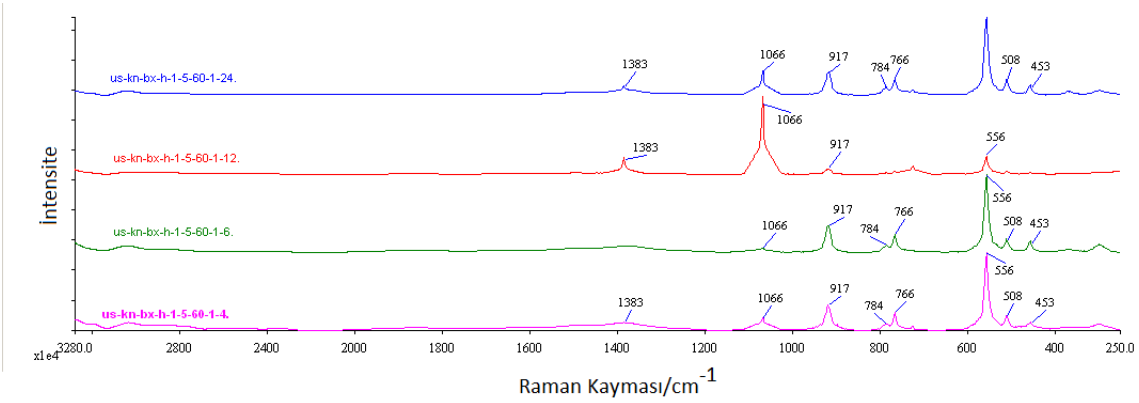


d.

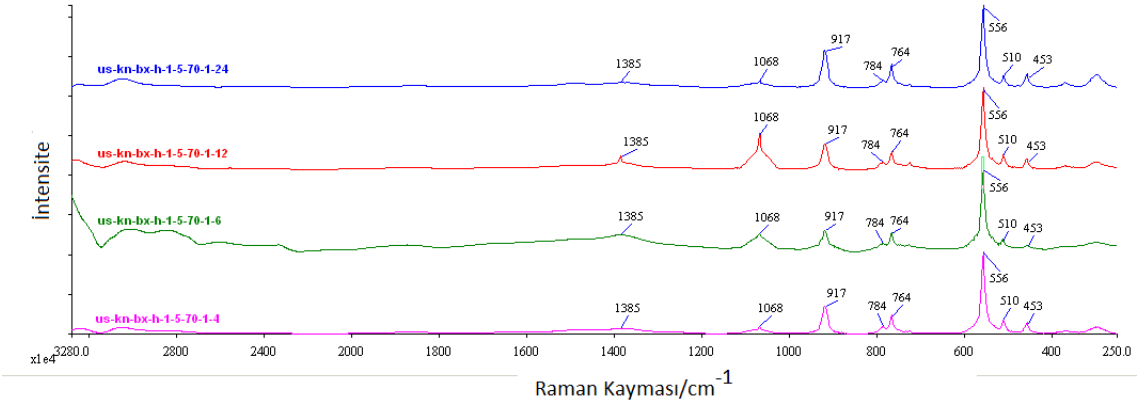


Şekil A.6 Set-6 Raman Spektrumları b. 70°C c.80°C d.90°C

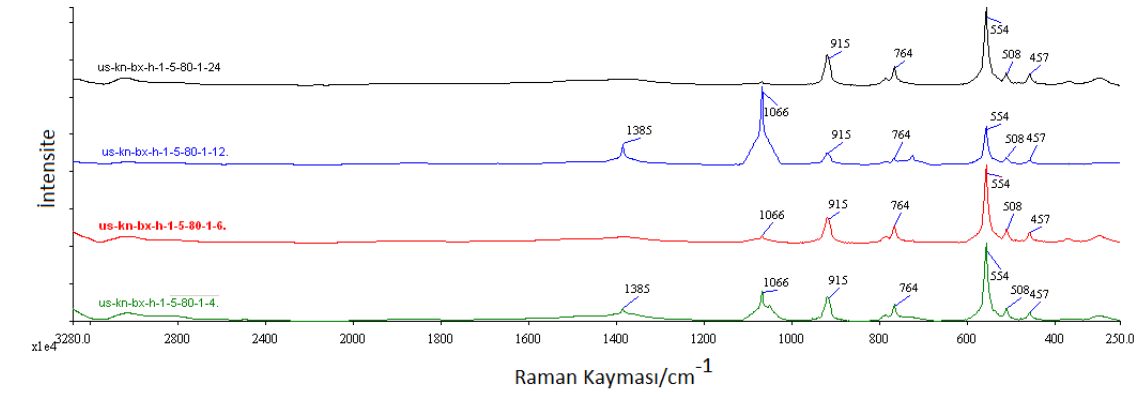
a.



b.

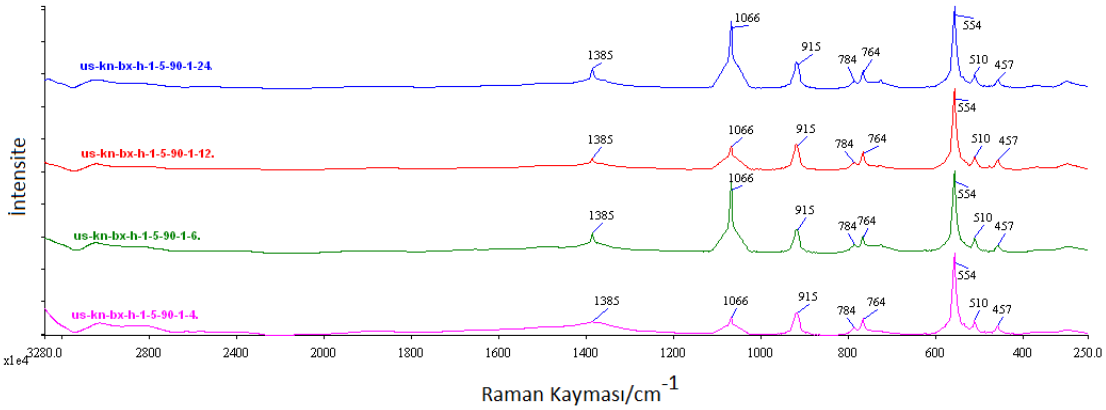


c.



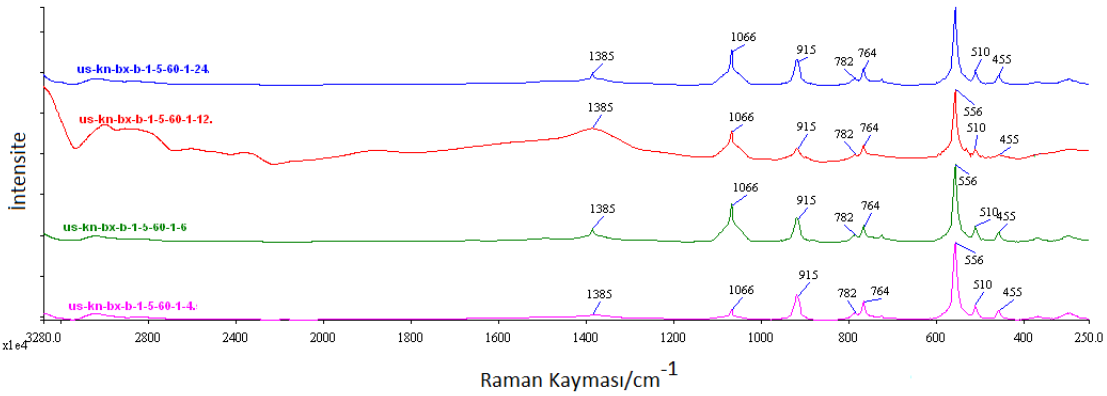
Şekil A.7 Set-7 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C c.80°C

d.

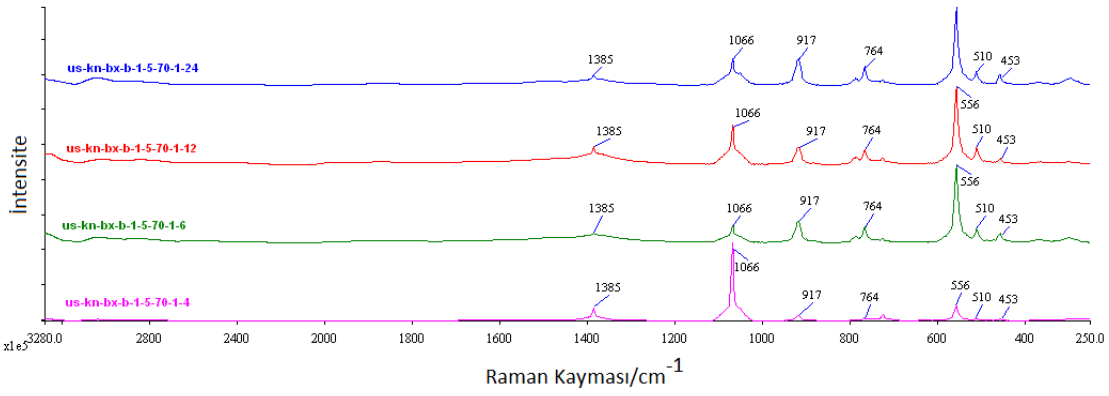


Şekil A.7.d Set-7 Raman Spektrumları 90°C

a.

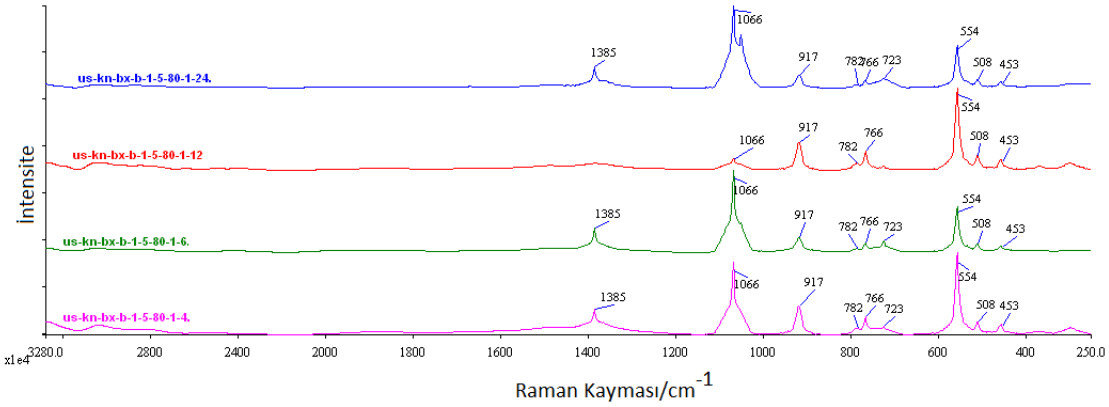


b.

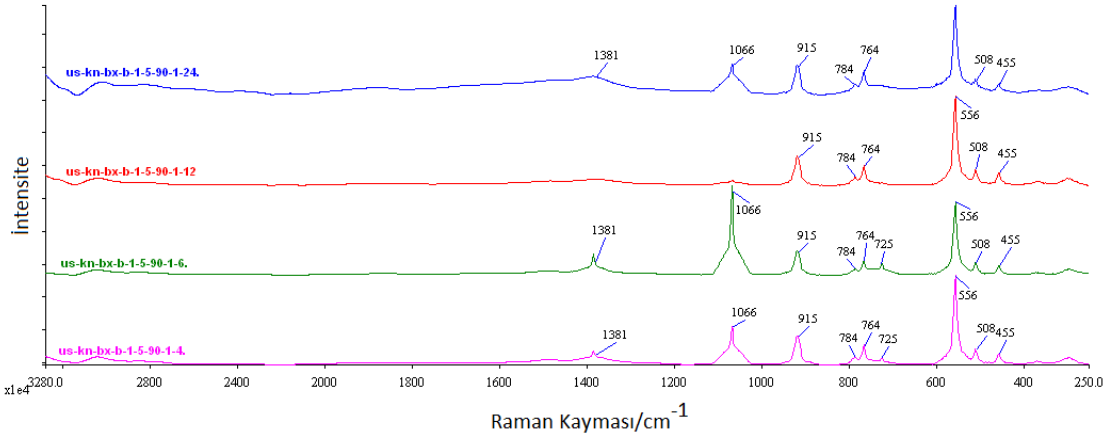


Şekil A.8 Set-8 Raman Spektrumları a. 60°C b. 70°C

c.



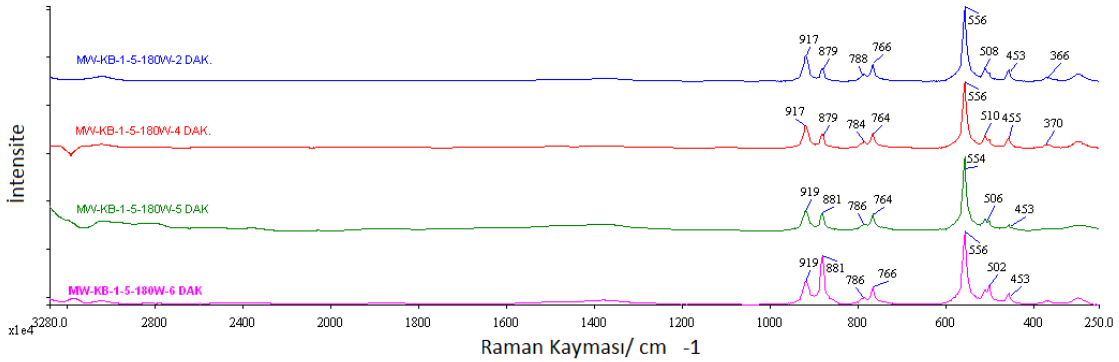
d.



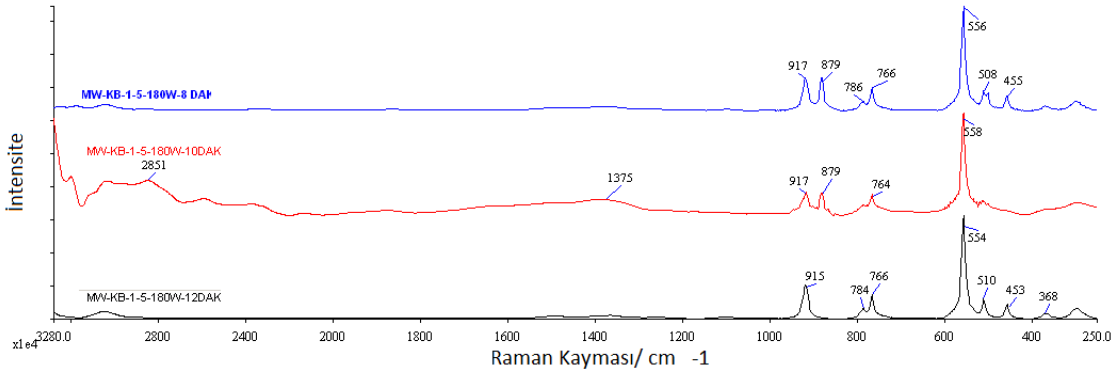
Şekil A.8 Set-8 Raman Spektrumları c.80°C d.90°C

MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN NUMUNELER İÇİN RAMAN SPEKTRUMLARI

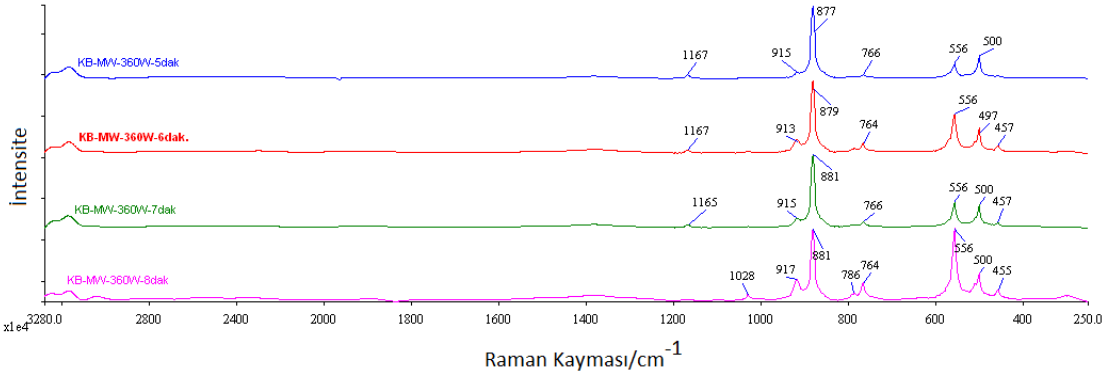
a.



b.

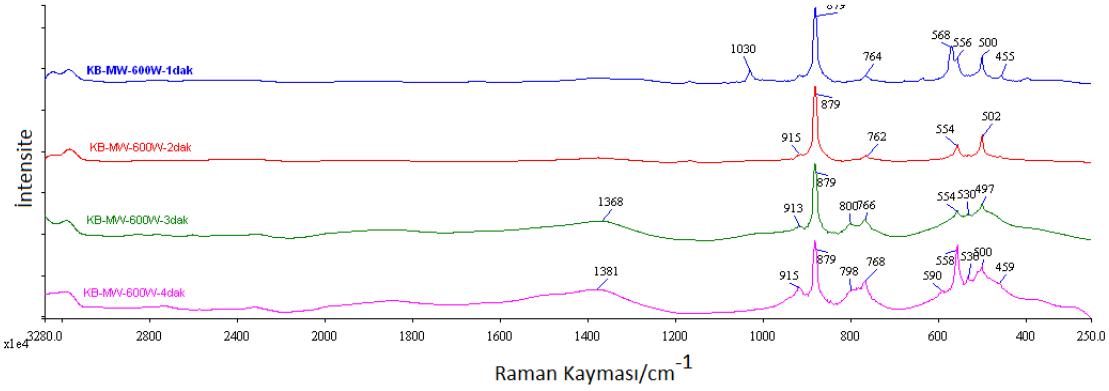


Şekil B.1 360 W Raman Spektrumları a.2-6 dakika b.8-12 dakika

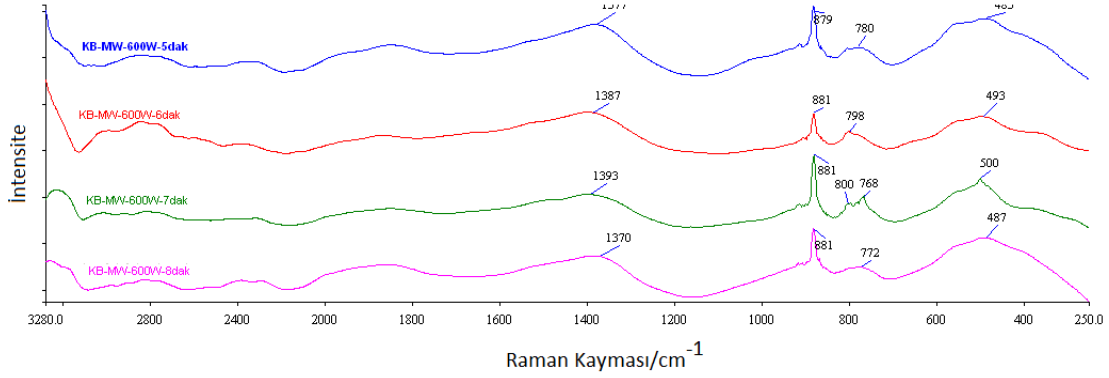


Şekil B.2 360 W Raman Spektrumları (5-8 dakika)

a.



b.



Şekil B.2 360 W Raman Spektrumları a. 1-4 dakika b.5-8 dakika

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Sibel İLA
Doğum Tarihi ve Yeri	:02.10.1992 / İstanbul
Yabancı Dili	: İngilizce
E-posta	:sibel_ila@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Göztepe İhsan Kurşunoğlu Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2013	ÇBS Boya Kimya Sanayii ve Ticareti A.Ş	Stajyer

YAYINLARI

Makale

1. Kipcak, A. S., Gunal, M., İla, S., Yildirim, M., Piskin, M. B., & Derun, E. M. (2015). Determination Optimum B_2O_3, KCl and NaOH Molar Ratios in the Synthesis of Potassium Borates. Celal Bayar University Journal of Science, 11(3), 409-412.

Bildiri

1. İla, S., Yildirim, M., Senberber, F. T., Kipcak, A. S., Derun, E. M., & Piskin, S. (2016, Mayıs). Ultrasonic Synthesis of Potassium Borates from Potassium Carbonate at 90°C. International Conference on Advances in Mechanical Engineering. İstanbul, Turkey.

2. Yildirim, M., Kipcak, A., Gunal, M., İla, S., Piskin, M., & Derun, E. (2015, Ekim). Determination Optimum B2O3, KCl and NaOH Molar Ratios in the Synthesis of Potassium Borates. 1st INTERNATIONAL TURKIC WORLD CONFERANCE ON CHEMICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES. Sarajevo, Bosnia-Herzegoniva