

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOLEMANİT ATIKLARDAN KİMYASAL LİÇ YÖNTEMİYLE BOR TÜREVLERİNİN ELDESİ

Sinem HARBİLİ ÇOLAK

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOLEMANİT ATIKLARDAN KİMYASAL LİÇ YÖNTEMİYLE BOR TÜREVLERİNİN ELDESİ

Sinem HARBİLİ ÇOLAK
Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği
Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **31/01/2020**

Tez Danışmanı:
Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

ÇANAKKALE

Sinem HARBİLİ ÇOLAK tarafından Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR yönetiminde hazırlanan ve **31/01/2020** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Kolemanit Atıklardan Kimyasal Liç Yöntemiyle Bor Türevlerinin Eldesi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR ……
Başkan

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK ……
Üye

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ …….
Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No: ……

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Sinem HARBİLİ ÇOLAK

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR' a ve tecrübelerini aktaran Yıldız YILDIRIM' a, çalışmam süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli eşim ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Sinem HARBİLİ ÇOLAK

Çanakkale, Ocak 2020

SİMGELER VE KISALTMALAR

Yy	Yüzyıl
%	Yüzde oranı
Ppm	(g çözünen/ g çözelti) x 10^6
mg	Miligram
gr	Gram
kg	Kilogram
m	Metre
Cm	Santimetre
mm	Milimetre
°C	Derece santigrat
K	Kelvin
F	Fahrenheit
MTA	Maden Tetkik Arama
Kj	Kilo Joule
Å	Angstrom
Cc	Kübik Santimeter
GPa	Gigapascal
Pa	Pascal
L	Litre
Atm	Atmosfer Basıncı
Ml	Mililitre
Dk	Dakika
Kbar	Kilobar
W	İş
Amp	Amper
eV	Elektronvolt
mN	Milinewton
XRD	X-Ray Difraktometre
XRF	X-Ray Spektrometre
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
B.E.T.	Bruanauer, Emmett ve Teller

DTA	Diferansiyel Termal Analiz
K.K.	Kızdırma Kaybı
kV	Kilo Volt
mA	Mili Amper
θ	Kuvars
TG	Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
µV	Mikro Volt
µm	Mikro Metre
Mont	Montmorillonit
İl	İllit
Cal	Kalsit
Dl	Dolomit

ÖZET

KOLEMANİT ATIKLARDAN KİMYASAL LİÇ YÖNTEMİYLE BOR TÜREVLERİNİN ELDESİ

Sinem HARBİLİ ÇOLAK
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR
31/01/2020, 51

Bor, geleceğin en önemli enerji kaynağıdır. Bu sebeple rezervlerin kontrolsüz kullanımını azaltmak için hammadde olarak geri kazanımı yapılarak tekrar değerlendirilmelidir.

Bu çalışmada, Çanakkale Seramik A.Ş. fabrikalarından alınan farklı kolemanit atık numunelerine çeşitli kimyasal analizler yapılmıştır. Atık kolemanit numunelerine yapılan kimyasal analiz sonuçlarında en yüksek B_2O_3 oranına sahip numune ile çalışılmıştır. Kimyasal analizler DTA, XRD, SSA analiz metotları ile tamamlanmıştır. Çalışmamda metanol ile kimyasal liç yöntemi kullanılarak uygun katı oranı, çözelti miktarı, sıcaklık, karıştırma hızı ve karıştırma süresinin % B_2O_3 verim değerleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kolemanit atıktan borik asit elde edilmesi aşamasında son olarak bor tayini ve XRD yapılarak amorf yapıda % 80 bor bileşiği olduğu görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Kolemanit, Kimyasal Liç, Borik Asit

ABSTRACT

ACHİEVE OF BORON DERİVATİVES BY CHEMİCAL LEACHİNG FROM COLEMANİTE WASTES

Sinem HARBİLİ ÇOLAK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School Of Natural And Applied Sciences

Master Of Science Thesis İn Bioengineering Materials Engineering's

Advisor: Asst. Prof. Dr. Emin YAKAR

01/31/2020, 51

Boron is the most important energy source of the future. Therefore, in order to reduce uncontrolled use of reserves, it should be recycled as raw material and recycled.

In this study, Çanakkale Seramik A.Ş. Various chemical analyzes were carried out on different colemanite waste samples taken from the factories. The chemical analysis results of waste colemanite samples have been studied with the sample with the highest B2O3 ratio. Chemical analyzes were completed with DTA, XRD, SSA analysis methods. In my study, the effect of suitable solid ratio, solution amount, temperature, mixing speed and mixing time on B2O3 yield values was investigated by using chemical leaching method with methanol. At the stage of obtaining boric acid from colemanite waste, it was found that there was 80% boron compound in amorphous structure by final determination of boron and XRD.

Keywords: Colemanite, Chemical Leaching, Boric Acid

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
TABLOLAR DİZİNİ xii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Bor'un Tarihçesi 2
1.2. Bor Elementi 2
1.2.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 4
1.3. Bor Mineralleri 7
1.4. Ticari Değer Taşıyan Bor Mineralleri 9
1.4.1. Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) 10
1.4.2. Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) 12
1.4.3. Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) 13
1.5. Bor Türevleri 14
1.5.1. Borik Asit 14
1.5.2. Bor Oksit Üretimi 16
1.6. Dünya Ve Türkiye'de Bor Rezervi 17
1.7. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanı 19
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 24
2.1. Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi 24
2.2. Borik Asit Üretimindeki Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda Basınç Etkisinin Araştırılması 24
2.3. Kolemanitten Borik Asit Üretim Prosesinin Optimizasyonu 25
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM 27
3.1. Materyal 27
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler 27

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar 27
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar 28
3.2. Yöntem 31
3.2.1. Kolemanitin Karakterizasyonu 31
3.2.2. Kimyasal Liç 34
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 35
4.1. Numune Alımı 35
4.2. Kimyasal Analiz Sonuçları 38
4.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları 38
4.2.2. XRD Analiz Sonuçları 40
4.2.3. SSA Analiz Sonuçları 42
4.3. Numune Seçimi 43
4.4. Deneysel Çalışmalar 43
4.4.1. Bor Tayini 46
4.4.2. XRD Analiz Sonuçları 47
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 49
KAYNAKLAR 50
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Borun periyodik tablodaki yeri (Boren, t.y.) 3
Şekil 2. Elementel borun görünüşü (Sarıalioğlu, 2005) 3
Şekil 3. Borun atom dizilimi (Boren, t.y.) 5
Şekil 4. Borun kristal yapısı (Demir, 2006) 5
Şekil 5. Kolemanit kristali (Sarıalioğlu, 2005) 11
Şekil 6. Boraks mineralinin görünüşü (Sarıalioğlu, 2005) 13
Şekil 7. Üleksit mineralinin görünüşü (Sarıalioğlu, 2005) 13
Şekil 8. Borik asit görüntüsü (Akgül, 2010) 14
Şekil 9. Borik asidin moleküler yapısı (Akgül, 2010) 14
Şekil 10. Düzlemsel üçgen geometrisine sahip borik asit (Durğun, 2010) 15
Şekil 11. Bor üretiminin ülkelere göre dağılımı (Bor Sektör Raporu, 2012) 18
Şekil 12. Bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı (Bor Sektör Raporu, 2017) 23
Şekil 13. Borik asit üretim prosesi akış diyagramı 25
Şekil 14. X-Ray Difraktometre Cihazı (XRD) 29
Şekil 15. X-ray Spektrometre Cihazı (XRF) 30
Şekil 16. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (SSA) 30
Şekil 17. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (DTA) 31
Şekil 18. Numune alınan tüm noktalar 35
Şekil 19. Numune alanı-1 35
Şekil 20. Numune Alanı-2 36
Şekil 21. Numune alanı 3-4 36
Şekil 22. Numune Alanı 5-6 37
Şekil 23. Numune Alanı 7-8 37
Şekil 24. Numune Alanı-2 DTA grafiği 39
Şekil 25. Numune alanı-1 40
Şekil 26. Numune alanı-2 40
Şekil 27. Numune alanı-3 41
Şekil 28. Numune alanı-4 41
Şekil 29. Numune alanı 5-6 41
Şekil 30. Numune alanı 7-8 42
Şekil 31. Kolemanit numunesi ve Metanol çözeltisi 43
Şekil 32. Manyetik karıştırma yapılan kolemanit-metanol karışımı 44
Şekil 33. Filtre edilen karışım 44
Şekil 34. Filtrasyon sonrası çözelti 44
Şekil 35. Metanollü çözelti 45
Şekil 36. 1 sa (orta) – 2 sa (sağ) beklemeden sonra oluşan çökelti 45
Şekil 37. 6 sa bekleme süresinden sonra oluşan çökelti 46
Şekil 38. Çözeltiler 47
Şekil 39. Amorf 47
Şekil 40. Kristal 48

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Borun atomik özellikleri (Boren, t.y.) 4
Tablo 2. Borun fiziksel özellikleri (Boren, t.y.) 6
Tablo 3. Borun kimyasal özellikleri (Boren, t.y.) 7
Tablo 4. Kristal Suyu İçeren Boratlar (Sertkaya, 2007) 8
Tablo 5. Bileşik Boratlar (Sertkaya, 2007) 8
Tablo 6. Borofluoritler (Sertkaya, 2007) 9
Tablo 7. Borik asit (Sertkaya, 2007) 9
Tablo 8. Susuz Boratlar (Sertkaya, 2007) 9
Tablo 9. Borosilikat Mineralleri (Sertkaya, 2007) 9
Tablo 10. Turmalin Grubu Mineraller (Sertkaya, 2007) 9
Tablo 11. Ticari önemi olan bor mineralleri (Boren, t.y.) 10
Tablo 12. Ticari önemi olan bor mineralleri (Boren, t.y.) 10
Tablo 13. Kolemanit mineralinin özellikleri (Sarıalioğlu, 2005) 11
Tablo 14. Tinkal minerali özellikleri (Sarıalioğlu, 2005) 12
Tablo 15. Üleksit mineralinin özellikleri (Sarıalioğlu, 2005) 14
Tablo 16. Borik asidin fiziksel özellikleri (Akgül, 2010). (Durğun, 2010) 15
Tablo 17. Borik asidin çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü (Durğun, 2010) 15
Tablo 18. Dünyadaki bor rezervlerinin dağılımı (Boren, 2017) 17
Tablo 19. Türkiye'deki bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı (Boren, 2017) 18
Tablo 20. İşletmeler itibariyle Türkiye bor rezervleri x 100 ton (Sertkaya, 2007) 18
Tablo 21. Jipsin borik asit çözeltilerindeki ortalama çözünürlüğü (Özekmekci, 2015) 26
Tablo 22. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar 27
Tablo 23. Kimyasal Analiz Sonuçları 38
Tablo 24. Faz geçişleri ve % kütle kaybı oranları 39
Tablo 25. SSA Analiz Sonuçları 42

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Bor tüm dünya için önemli ve geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen stratejik bir madendir. Türkiye sahip olduğu bor mineralleri ve rezervlerinin büyüklüğü, dünya pazarlarında aranılan kaliteleri ve spektrumu açısından ehemmiyetli bir konumda olup, toplam dünya rezervinin yaklaşık % 73'ne sahiptir.

Kullanım alanları itibariyle önemli doğal kaynakların önde gelenlerinden biri olan bor mineralleri, hammadde, yan ürün ve ürün olarak çeşitli sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Bu mineraller sırça, porselen/seramik malzeme ve kaplamalar, sanayi veya genel kullanım tekstilleri, temizlik kimyasalları/malzemeleri, tarım, yansıtıcı gereksinimleri, metalürji, yanmayı geciktirici/engelleyici malzeme ve katkılar, nükleer yakıt teknolojisi gibi birçok farklı ve önemli alanlarda kullanılmaktadır.

Günümüzde birçok maden rezervlerinin, hammadde olarak kontrolsüz kullanımı ve rezervlerin tükenme aşamasına gelmesi gibi nedenler insanları atık hammaddelerin değerlendirilmesine iten en büyük sebep olmuştur. Bor atıklarının geri kazanılması için gerçekleştirilen çalışmalarda, en elverişli yöntemin, öncelikle atıktaki borun geri kazanımı olduğunu göstermiştir. Bor tesislerinden çıkan kil içerikli atıklar önemli bir potansiyel kaynak oluşturmaktadır.

Ülkemizde bor rezervlerini oluşturan en çok tercih edilen bor mineralleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir. Borun çok sayıda bileşiği vardır. Bu bileşiklerin önemli olanları

1) Boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)
2) Borik asit (H_3BO_3),
3) Boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$),
4) Sodyum perborat ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$),
5) Susuz boraks ($Na_2B_4O_7$)

şeklinde sıralanabilir. Kolemanit, borik asit elde edilmesinde kullanılır.

Bu çalışmada, kolemanit atıkların kimyasal liç yöntemiyle tekrar kazanılarak bor türevlerinden borik asit elde edilmiştir. Önemli bir maden zenginleştirme yöntemi olan liç işleminde, çözücü özellikli sıvı kimyasallar kullanılarak ekonomik değeri olan cevherler kazanılmaktadır. Zenginleştirilecek bor madeni, genelde asidik veya bazik kimyasallarla çözeltiye alınmaktadır. Bu seçilen kimyasalların cinsi ve konsantresi, çözdürülecek maden cevherinin özelliklerine göre değişmektedir.

1.1. Bor'un Tarihçesi

Bor tuzları neredeyse 4.000 (dört bin) yıl önce ilk defa Tibet civarlarında kullanılmıştır. Daha sonrasında ise Babiller tarafından bir takım eşyaların eritilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Romalılar tarafından da zemin üzerine yayılarak, alanların temizliği için kullanıldığına dair bulgular vardır. (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü[BOREN], t.y.)

Fransız bir kimyacı olan Gay-Lussac ve Baron Louis Thenard ortak çalışmaları sonucunda 1808 yılında elementel bor bulunmuştur. Elementel bor, İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy'nin çalışmaları sonucunda da bulunmuştur. İtalya'da ilk borik asit üretimi 1830'lu yıllarda gerçekleştirilmiştir. Şili' de ilk boraks madenciliği 1852 yılında başlamıştır. (Boren, t.y.)

Ülkemizde 1861 senesinde Maadin Nizannamesi çıkartılmıştır. Fransız şirketine, 1865 senesinde bu nizamnameye istinaden 20 senelik işletme izni verilmiştir. (Boren, t.y.)

Türkiye'deki bor madenlerinin Doğu Roma İmparatorluğu döneminde de kullanıldığına dair bulgular vardır. İlk defa bor minerali yatakları Balıkesir İli-Susurluk ilçesinde bulunmuştur. (Boren, t.y.)

Ülkemizde 1927 yılına kadar 624 yabancı şirkete ayrıcalıklar tanınmış, 1944 senesinde, bu şirketlerin büyük kısmına millileştirilme kararı alınmıştır. Yabancı şirketlere verilen ayrıcalıklar kaldırılmıştır. (Boren, t.y.)

MTA ve Etibank, 1935 yılında kanunlar çerçevesinde arama ruhsatlarını almışlardır. Sonraki süreçte ise arama faaliyetleri hız kazanmıştır. (Boren, t.y.)

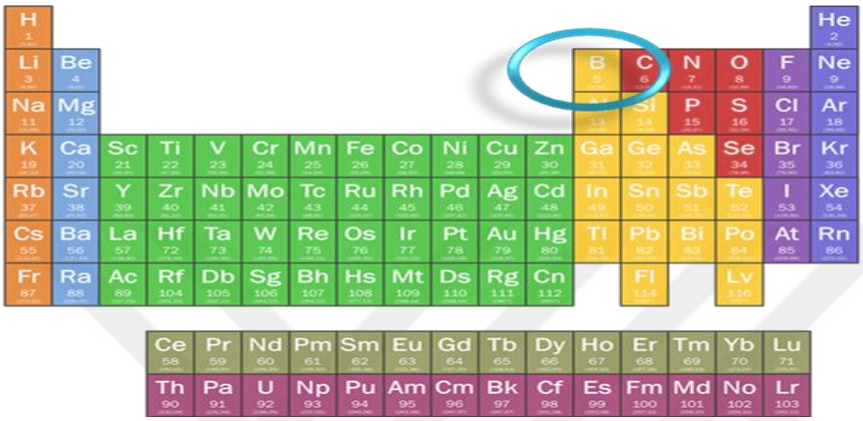
1950'li yıllarından başlarında Bigadiç dolaylarında, 1952'de Mustafa Kemal Paşa/Balıkesir civarında kolemanit rezerv ve yatakları bulunmuştur. 1956'da Maden T. A. Enstitüsü, Emet-Kütahya'da zemin çalışmaları yaparken Hisarcık ve Hamamköy dolaylarında kolemanit rezervlerine rastlanmıştır. 1958 yılında bu madenlerin işletmesi Etibank'a devredilmiştir. (Boren, t.y.)

Başlangıçta yabancı şirketlere tanınan ayrıcalıklarla işletilen bor madenlerimiz, 1968 yılında geri alınması ile büyük bir kısmı Etibank tarafından işletilmeye başlanmıştır. 1978 senesinden bu yana madencilik, üretim ve pazarlama konusundaki borla ilgili yapılan bütün çalışmalar Eti Maden İşletmeleri tarafından organize edilmekte ve yapılmaktadır. (Boren, t.y.)

1.2. Bor Elementi

Bor yeryüzünün 51. yaygın elementidir. Genellikle toprak içeriğinde, kayalarda ve

suda doğal olarak bulunan bir elementtir. Literatürde genellikle toprakta doğal olarak bulunan bor içeriği ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5 –9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığında verilmektedir. Yüksek konsantrasyonlu bor madenleri, borun oksijenli bileşikleri olarak ülkemiz ve Amerika Birleşik Devletlerin de bulunur. Genellikle de kurak, volkanik ve hidrotermal etkinliğinin çok olduğu bölgelerde bulunmaktadır. (Sarıalioğlu, 2005).



Şekil 1. Borun periyodik tablodaki yeri (Boren, t.y.)

Bor, ametal sınıfındadır ve B harfi ile simgelenmektedir. Bor metal ve ametal arasında özellikler göstermektedir. Periyodik tabloda 3A grubundadır. Grubun birinci ve en hafif üyesidir. (Sarıalioğlu, 2005). Borun bazı önemli özellikleri; atom numarası 5, atom kütlesi 10,8 g, yoğunluğu 2,84 g/cm^3, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C olarak verilebilir. Yarı iletken özellikli elementtir. 10B ve 11B olmak üzere iki kararlı izotopa sahiptir. Kristal bor sert ve siyah renklidir. Amorf durumdayken toz görünümlü ve siyah renklidir. Bor doğada serbest halde bulunmamaktadır. (Demir, 2006).



Şekil 2. Elementel borun görünüşü (Sarıalioğlu, 2005)

Bor ilk olarak 1800'lü yılların başlarında (1808) Fransız kimyacı Gay-Lussac, Louis

Jacques Thenard ve Sir Davy'in ortak çalışmaları olan bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla üretilmiştir. Süregelen saflaştırma çalışmaları; daha saf bor ise bromit veya klorit yapılarının Ta flamenti aracılığıyla hidrojen ile tepkimeye sokulması sonucu elde edilmesi şeklindedir. Bor adını borun tuzu olan borakstan almıştır. (Sarıalioğlu, 2005).

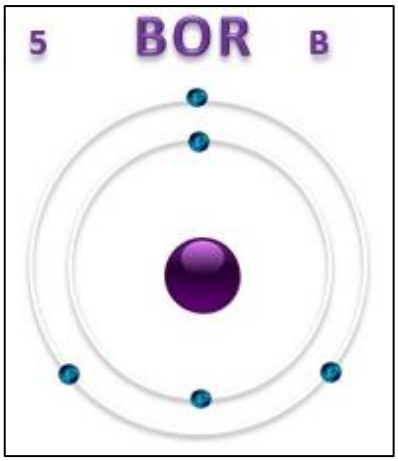
1.2.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 5 olan borun üç iyonlaşma enerjisi vardır. Bunlar sırasıyla 800,6, 2427,1 ve 3659,7 $kJmol^{-1}$'dir. 3A grubunda yer alan diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. (Sertkaya, 2007).

Tablo 1
Borun atomik özellikleri (Boren, t.y.)

Özellikler	**Değer**
Atomik Çapı	1,17 Å
Atomik Hacmi	4,6 cm^3/mol
Kristal Yapısı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^1$
İyonik Çapı	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	2s 2p 1

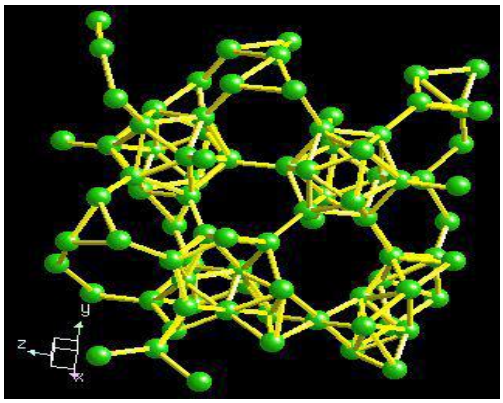
Bor 3A grubun tek ametal elementidir. Borun küçük bir atom olmasından kaynaklı, bor elementi özel duruma sahiptir. Borun sahip olduğu değerlik elektronlarda K orbitali bulunurken, 3A grubunda yer alan diğer elementlerde fazladan bir orbital bulunmaktadır. Şekil 3'de bor atomunun kabuk yapısı verilmiştir. Bor atomunun gerçek yapısı Şekil 3'te görüldüğü gibi değildir. Bu sebeple bor elementinin atomu, grupta yer alan öteki elementlerden daha küçük olup elektronlarının yakınlaşmasını önlemek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar. Borun elektronlarını bir arada tutma gücü gruptaki öteki atomlardan daha kuvvetlidir. Bor bileşikleri kovalent bağlar oluşturur. Bileşiklerinde +3 değerlikli olarak bulunurlar. (Demir, 2006).



Şekil 3. Borun atom dizilimi (Boren, t.y.)

Bor elementinin atomu küçüktür. Bu sebeple +3 değerlikli B iyonu suyla karışınca, suyun elektronlarını çekerek OH^- bağlarının kopmasına neden olur. Böylece +1 değerlikli Hidrojen iyonu serbest hale geçer. Buna göre $B(OH)_3$ ve B_2O_3 bileşikleri asidik özellik gösterir. (Demir, 2006).

Fiziksel Özellikler: Fiziksel olarak katı durumdayken bor oldukça serttir ve kırılgan özellik gösterir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, mat bir metalik parlaklığa sahiptir. Elektriği az miktarda iletmektedir. Borun kristal yapısı Şekil 4'te gösterilmektedir. (Demir, 2006).



Şekil 4**.** Borun kristal yapısı (Demir, 2006)

Borun iletkenliği sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Bunun sebebi yarı iletken olmasıdır. Oda sıcaklığında çekirdek etrafındaki elektronlar kuvvetli bağlar oluşturur, bu sebeple serbest duruma geçemezler. Sıcaklık artmasıyla birlikte kristal yapı içinde serbest duruma geçerler. Sıcaklığın artmasıyla birlikte kristal yapısının titreşimi artmaktadır. Bu durumda direncin arttırmasına rağmen serbest durumdaki elektronların artması iletkenliği de artırır. Bor elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmektedir. (Demir, 2006).

Tablo 2
Borun fiziksel özellikleri (Boren, t.y.)

Özellikler	**Değer**
Atomik Kütlesi	10.812
Kaynama Noktası	4.276 K – 4.003 °C – 7.235 °F
Fiziksel Durumu	(20 °C & 1 atm): Katı
İletkenlik	Elektriksel: 1.0E-12 106/cm Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk	2.34 g/cc @ 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Ergime Noktası	2.574 K – 2.301 °C – 4.175 °F
Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083 cm/cm/°C (0°C)
Sertlik	Mohs: 9,3 Vickers: 49000 MN m^{-2}
Buharlaşma Isısı	489.8 kJ/mol
Molar Hacmi	4.69 cm^3/mol
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa

Bor elementinin oksijene ilgisi yüksek ve ergime sıcaklığı 2300 °C' dir. Bu sebeple yanmaya karşı dayanımı oldukça yüksektir. (Durğun, 2010).

Kristal şeklindeki bor, oldukça hafif, sert, çizilmeye karşı dayanımı yüksektir. Elektrik iletkenliği oda sıcaklığında düşük, yüksek sıcaklıkta iyidir. (Sarıalioğlu, 2005).

Kimyasal Özellikler: Kristal şeklindeki bor kimyasal olarak inert özellik sergiler. Bor; hidroklorik veya hidroflorik asitler ile muamele gördüğünde veya ısıtıldığında tepkimeye girmez. Yalnızca küçük tane boyutundaki bor, derişik HNO_3 ile tepkime hızı düşük olarak oksitlenir. (Sarıalioğlu, 2005).

Boru saf halde elde etmek oldukça güçtür. Borik asidin magnezyum ile tepkimesi sonucunda amorf halde %95–98 saflıkta bor elementi elde edilir. Saf Bor asidik ve bazik kimyasallar ile yıkanarak filtre edilir. Filtre işlemi sonucunda oluşan bor, küçük kristaller halinde koyu kahve renkli oksitli bor bileşikleri bulundurur. (Sarıalioğlu, 2005).

Bor, bir tanesi amorf ve altı tanesi kristalin polimorf formlarından oluşur. Uygulamalarda en çok kullanılan kristalin poliformları, alfa ve beta rombohedral yapılarıdır. Bu kristalin polimorflarından alfa rombohedral yapısı yaklaşık 1200°C'nin üzerinde bozularak 1500°C civarında beta rombohedral forma dönüşür. 1000°C'de ise amorf form beta rombohedrale forma dönüşür. (Sarıalioğlu, 2005).

Bor elementi 10B (%18,8) ve 11B (%81,2) olmak üzere iki tane izotopa sahiptir. Bu iki izotop nükleer manyetik rezonans çalışmalarında kullanılır. Bor elementinin radyoaktif izotopları ise 8B izotopu ve 12B izotopudur. (Sarıalioğlu, 2005).

Tablo 3
Borun kimyasal özellikleri (Boren, t.y.)

Özellikler	**Değer**		
Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1343 g/amp-saat		
Elektronegativite	2,04		
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 8,297	İkinci: 25,153	Üçüncü: 37,94
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190		

Bor elementinin kimyasal özellikleri tane büyüklüğü ile değişmektedir. Mikron ebadındaki amorf bor, kristalin bor göre daha kolay reaksiyona verir. Borun yüksek sıcaklıklarda su ile reaksiyonu sonucunda borik asit ve diğer ürünler oluşur. Borun yoğunluğa ve sıcaklığa bağlı olarak mineral asitleri ile tepkimesi, yavaş veya patlama halinde iki şeklinde olabilir. Bu reaksiyon sonucunda H_3BO_3 ve yan ürünleri oluşur. (Sertkaya, 2007). Kristal haldeki bor, oda sıcaklıklarında su, hava ve HCl/HF gibi benzer özellikler gösterir. Bor; derişik olacak şekilde nitrik asit ile yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda borik aside dönüşebilmektedir. (Sertkaya, 2007).

Bor elementi, silisyum ve karbon elementlerine benzer kimyasal özellik gösterir. Bu elementler gibi kovalent bileşik oluşturma ilgisi yüksektir. Yine bu elementlere göre orbital sayısı bakımından karşılaştırıldığında farklı olmasından dolayı ayrı bir özellik gösterir. (Demir, 2006).

Borun elementinin saflığı, kristal yapısı ve sıcaklığı kimyasal aktifliğini etkilemektedir. Normal sıcaklıklarda flor ile tepkimeye girmekte, yüksek sıcaklarda ise ametal (H, Ge, Te hariç) ve metallerle tepkimeye girmektedir. Yüzeysel olarak oksijen ile etkileşime girmektedir. Normalde aktif bir madde değildir. (Demir, 2006).

Küçük tane boyutlarındaki kristal bor sıcak yoğun nitrik asit ile tepkimeye girer. Daha büyük boyutlarda ise sıcak olan hidroflorik asit ve hidroklorik asit ile kolay bir şekilde reaksiyona giremezler. Genellikle bileşik halde bulunurlar. (Demir, 2006).

1.3. Bor Mineralleri

Genellikle oksijen ilgisi yüksek olduğundan bor oksitleri oluşturmaktadır. Bor oksitleri, alkali ve toprak alkali metalleri ile tepkimeye girer. Bu tepkime sonucunda bor bileşiklerini oluştururlar. Bunlar;

Kristal Suyu İçeren Boratlar

Bileşik Boratlar

Borik Asit

Susuz Boratlar

Bor flüoritler

Bor silikat Mineralleri

Turmalin Grubu Mineraller olarak sınıflandırılır. (Sertkaya, 2007).

Bor, doğada 250 ve daha fazla mineralle bileşik halinde bulunmakta, serbest olarak bulunmamaktadır. Farklı miktarlarda bor oksit içeren bor minerallerinin en önemlileri ***tinkal, kolemanit ve üleksittir***. (Sarıalioğlu, 2005).

Genellikle bor mineralleri Ca, Ca-Na, Na, Mg ve Sr ile boratlar halinde görülürler. (Kuşkay Çelikoyan, 2008).

Tablo 4
Kristal Suyu İçeren Boratlar (Sertkaya, 2007)

Mineral	**Bileşik Formülü**
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$
Tinkal (Boraks)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9.H_2O$
Nobleit	$CaB_6O_{10}.4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$
İnderit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$
Veatçit	$SrB_6O_{10}.2H_2O$

Tablo 5
Bileşik Boratlar (Sertkaya, 2007)

Mineral	**Bileşik Formülü**
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
Fluoborit	$Mg_3(BO_3)$
Suseksit	$MnBO_3H$
Szaybelit	$(Mg,Mn)\ BO_3H$
Seamanit	$Mn_{32}+(OH)\ (B\ (OH)_4\ (PO_4)$
Lüneburgit	$Mg_3(PO_4)_2B_2O_3.8H_2O$
Kahnit	Ca_2BAs

Tablo 6
Borofluoritler (Sertkaya, 2007)

Mineral	Bileşik Formülü
Avagadrit	$(K,Cs)BF_4$
Ferruksit	$NaBF_4$

Tablo 7
Borik asit (Sertkaya, 2007)

Mineral	Bileşik Formülü
Sassolit (doğal borik asit)	$B(OH)_3$

Tablo 8
Susuz Boratlar (Sertkaya, 2007)

Mineral	Bileşik Formülü
Kotoit	$Mg_3B_2O_8$
Rodozoit	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigit	$(Mg, Fe_2^{+})_2Fe_2^{+}BO_5$
Paygeit	$(Fe_2^{+}, Mg)_2Fe_3^{+}BO_5$
Pinakiolit	$Mg_3Mn_2^{+}Mn_{23+}B_2O_{10}$
Hulsit	$(Fe_2^{+}Mg_2^{+}, Fe_3^{+}, Sn^{4+})_3BO_3O_2$

Tablo 9
Borosilikat Mineralleri (Sertkaya, 2007)

Mineral	Bileşik Formülü
Akzinit grubu	(Ca, Mn, Fe, Mg) $3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3H_2O$
Karyoserit	KMelanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$

Tablo 10
Turmalin Grubu Mineraller (Sertkaya, 2007)

Mineral	Bileşik Formülü
Tritom	(Ce, La, $YTh_5(Si,B)_3$ (O, OH, $F)_{13}$
İdokreyz (Vezüvyanit)	$Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

1.4. Ticari Değer Taşıyan Bor Mineralleri

Tabiatta yaklaşık olarak ikiyüzelli (250) çeşit bor minerali bulunmaktadır. İçeriğinde %10 bor minerali bulunan Turmalin yaygın olarak bulunmaktadır. Fakat sanayide Tinkal, kernit, kolemanit ve üleksit değerlendirilmektedir. Endüstriyel rezervler sınırlıdır. Bu rezervlerin geneline ülkemiz ve ABD'de rastlanmaktadır. Başlıca bor mineralleri Tablo

11'de gösterilmiştir. (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü [BOREN], t.y.)

Tablo 11
Ticari önemi olan bor mineralleri (Boren, t.y.)

Tip	Mineral	Bileşim	B_2O_3 %	Bulunduğu Yataklar
Hidrojen Boratlar	Sassolit	H_3BO_3	56,3	Doğal borik asit olup ilk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	Tinkal(Borax)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	Kırka,ABD,Bolivya,
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	48,8	Genellikle aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0	Türkiye,ABD,Arjantin ,Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0	Türkiye,Sırbistan,ABD,Şili, Peru,Bolivya,Çin
	Probertit	$NaCaB_3O9.5H_2O$	49,6	ABD
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	$CaBSiO_4OH$	24,9	Rusya, Kazakistan
	Danburit	$CaB_2Si_2O_8$	28,3	ABD (Danbury)
	Havlit	$Ca_4Si_2B_{10}O_{23}.5H_2O$	44,5	Bigadiç, Susurluk
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	Türkiye (En büyük rezerv)
	Pandermit	$CaB_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Kırka, Bigadiç, Peru
	Nobleit	$CaB_6O_{10}.4H_2O$	62,0	ABD
	Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	46,7	(Kaliforniya/Death Valley)
Magnezyum Boratlar	Szaybelit	$MgBO_2OH$	41,4	Kazakistan, Çin
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Kırka, Emet, Bigadiç

Tablo 12
Ticari önemi olan bor mineralleri (Boren, t.y.)

Tip	Mineral	Bileşim	B_2O_3 %	Bulunduğu Yataklar
Diğer Boratlar	Kahnit	$CaAsBO_6.2H_2O$	11,7	Türkiye (Emet)
	Vonsenit	$(Fe,Mg)_2FeBO_5$	10,3	ABD (Kaliforniya)
	Ludvigit	$(Fe,Mg)_4Fe_2B_2O_7$	17,8	Ernst Ludwig
	Tunelit	$SrB_6O_{10}.4H_2O$	52,9	George Tunnel

1.4.1. Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$)

Kolemanit monoklinik yapıda kristalleşmektedir. Kolemanit, rezervlerde büyük, parlak ve camsı kristal kitleleri halinde bulunur. Karışık mineral kitleleri şeklinde görülen

kolemanit yumrular halindedir. Ve merkezinden ışınsal kristaller halinde yayılmaktadır. Bunun bir örneği de Şekil 5'de görülmektedir. (Akgül, 2010).

Sudaki çözünme hızı, kaynatılmış hidroklorik asite göre oldukça düşüktür. Kolemanite ısı verildiğinde içerdiği su miktarı azalır ve toz haline geçer. Bu durum kolemanitin, ısıtıldıkça başka maddelerden ayrılmasını sağlar. (Akgül, 2010).



Şekil 5. Kolemanit kristali (Sarıalioğlu, 2005)

Kolemanit kristalleri monoklinik yapıdadır. Çoğu zaman kısa prizmalar şeklinde bulunmaktadırlar. Kolemanit, görünüş olarak feldspata ve kalsite benzemektedir. (Sertkaya, 2007).

Tablo 13
Kolemanit mineralinin özellikleri (Sarıalioğlu, 2005)

Kimyasal bileşimi	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ (%50,83 B_2O_3, %27,26 CaO, %21,91 H_2O)
Kristal yapısı	Monoklinik
Kristal şekli	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli
Sertlik	4,5 Mohs
Özgül ağırlığı	2,42 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Renksiz ve şeffaf/yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı
Farklı özellikleri	Boratlar arasındaki en sert olandır. Alev içinde sertleşir. Sıcak hidroklorik asitle tepkime verir. Sıcaklık düştükçe borik asit ortamdan uzaklaşır ve kalsit oluşur. Üleksit ve hidroborasitten oluşabilir.
Bulunuşu	Tuz gölleri içerisinde boraks ile birlikte oluşur. Emet, Bigadiç, Kırka, Sultançayırı borat rezervlerinde yaygın olarak görülmüştür. Bir tek Kırka bölgesinde ana cevher olarak bulunmaz.

Kolemanite zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra borik asit elde edilmesinde kullanılır. Kolemanit içeriğindeki kil minerallerinden temizlenmek için H_2O ile yıkanır.

Bunun sonucunda 3 farklı boyutta gruplandırma yapılarak kolemanit oluşur. Kolemanit cevherini zenginleştirmek için konsantratörde; kırma, gruplandırma ve yıkama işlemleri uygulanır. Bu işlemler sonucunda oluşan kolemanit cevheri, kolemanit tüvenan cevhere göre daha yoğunlaştırılmış durumdadır.

Konsantratör işletmelerinden çıkan kolemanit yoğunlukları 3 büyüklükteki tane boyutu aralığına göre gruplandırılmaktadır. Bu boyutlar:

26-100 mm boyutunda olanlar: En fazla oranda B_2O_3 içerir ve yüksek verimlilikte kolemanit cevheridir.

4-25 mm boyutunda olanlar: Fazla oranda B_2O_3 içerir ve borik asit elde edilmesinde en verimlidir.

0-3 mm boyutunda olanlar: Kalitesizdir. Başka türlerle karıştırılıp borik asit elde edilmesinde değerlendirilir. (Özekmekci, 2015).

1.4.2. Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)

Kimyasal formülü $Na_2B_4O_7.10H_2O$ olarak ifade edilen tinkal, boraks olarak da isimlendirilir. Doğada çoğu zaman renksiz ve camsı yapıdadır. Kil ile tabakalaşmanın olduğu bölgelerde başka maddelerle birleşmesi sebebiyle, boraks açık pembe, sarımsı turuncu ve gri renklerde bulunmaktadır. (Akgül, 2010).

Tablo 14
Tinkal minerali özellikleri (Sarıalioğlu, 2005)

Kimyasal bileşimi	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%36,5 B_2O_3)
Kristal yapısı	Monoklinik
Sertlik	2-2,5 Mohs
Özgül ağırlığı	1,715 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz, yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı
Farklı özellikleri	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünebilme yeteneği
Bulunuşu	Boraks su vererek basitçe Tinkalkonit'e ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) dönüşebilir. Kırka rezervlerinden çıkarılmaktadır. Boraks, evaporatik durumlarda oluşmaktadır. Karbonatlar, sülfatlar gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur.

Boraks, çoğunlukla, 1 mm-10 mm boyutlarında yarı öz şekil/biçimli ve biçimsiz/amorf kristal kümeleri halinde bulunmaktadır. Boraks kristalleri iri kümeler halinde oyuklar içinde oluşmaktadır. Boraks minerali kil içerisinde dağılmış kristaller halinde ve boraks–kil karışımı halinde görülmektedir. Yataklardaki rastlanan en büyük

boraks tabakası 10 m uzunluğa ve 2 m ene sahiptir. Tinkal taze kırılmış yüzeylerde saydam olarak görülür. Tinkalden 5 molekül H_2O alınması sonucunda ince taneli ve beyaz renkli tinkalkonit oluşur. Tinkal suda çözünebilir ve sıcaklıkla çözünürlüğü doğru orantılı olarak değişmektedir. (Akgül, 2010).



Şekil 6. Boraks mineralinin görünüşü (Sarıalioğlu, 2005)

1.4.3. Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$)

Üleksit, bünyesinde kalsiyum ve sodyum içeren ticari önemi büyük olan bor minerallerindendir. (Akgül, 2010).

Şekil 7'de görüldüğü gibi; Üleksit minerali tabiatta masif, yumrular, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Üleksit agregalar halinde olduğunda sertliği 1 Mohs'a kadar düşebilir. Üleksit genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte oluşur. (Akgül, 2010).



Şekil 7. Üleksit mineralinin görünüşü (Sarıalioğlu, 2005)

Üleksit, konik ve gül şekilli agregalar şeklinde görülmektedir. Bu agregalar, boraks-kil karışımındaki boraks katmanından oluşan ikincil minerallerdir. (Akgül, 2010).

Tablo 15
Üleksit mineralinin özellikleri (Sarıalioğlu, 2005)

Kimyasal bileşimi	$NaCaB_5O_9.8H_2O$(%42,97B_2O_3,%7,65Na_2O,%13,83CaO,%35,55H_2O)
Kristal yapısı	Triklinik
Kristal şekli	Genellikle; lifsel, çubuksal, pamuk yumağı şekilli ve masif
Sertlik	2,5 Mohs
Özgül ağırlığı	1,955 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Beyaz, ipeksi, şeffaf
Farklı özellikleri	Düşük yoğunluktadır. Ayrıca sıcak su ile tepkimeye girer.
Bulunuşu	Emet, Bigadiç rezervlerinde çokça görülür. Bigadiç rezervlerinde ikincil malzeme olarak bulunur. Emet'te kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunur.

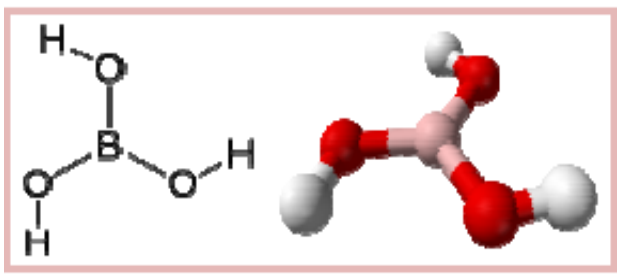
1.5. Bor Türevleri

1.5.1. Borik Asit

Borik asit, ortoborik asit ve borasik asit olarak da bilinmektedir. Kristal borik asit, toz halde, kokusuz ve beyaz renklidir. Şekil 8'de görülmektedir. Kristal yapısı triklinik olup birim hücrede dört molekül H_3BO_3 içerir. Şekil 9'da Borik Asit molekül yapısı görülmektedir. (Yorulmaz, 2014).



Şekil 8. Borik asit görüntüsü (Akgül, 2010)



Şekil 9. Borik asidin moleküler yapısı (Akgül, 2010)

Sahip olduğu özellikler Tablo 16'da verilmiş olan borik asidin (H_3BO_3), sudaki çözünürlüğü oda sıcaklığında düşük olup, sıcaklık ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bu sebeple endüstride doygun çözelti sıcaklığını 80°C'den 40°C'ye düşürerek borik asit kristallendirilir. (Durğun, 2010). Alkol ve gliserinde de iyi çözünür. (Akgül, 2010).

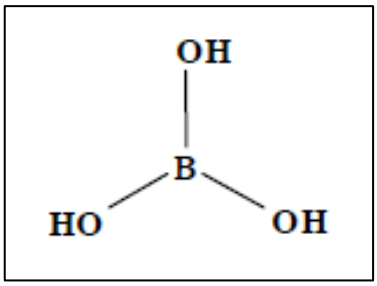
Tablo 16
Borik asidin fiziksel özellikleri (Akgül, 2010). (Durğun, 2010)

Özellikler	**Değer**
Yapısal Formül	H_3BO_3
Molekül Kütlesi	61,83 g/mol
Erime Noktası	171 °C
Özgül Ağırlığı	1,44 g/ cm^3
Çözünme Isısı	+22,2 kJ/mol
Kimyasal Bileşimi	%56,3 B_2O_3, %43,7 H_2O
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml, 0°C)	2,66
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml, 100°C)	40,2

Borik asidin çeşit sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü Tablo 17' de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça çözünürlükte artmaktadır.

Tablo 17
Borik asidin çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü (Durğun, 2010)

Sıcaklık, T °C	**g H_3BO_3 / 100 g H_2O**
0	2,78
20	4,80
40	8,92
60	14,95
80	23,60
100	38,10



Şekil 10. Düzlemsel üçgen geometrisine sahip borik asit (Durğun, 2010)

Avrupa ve Türkiye'de borik asit kolemanitten elde edilir. Avrupa'daki çoğu işletmede Türkiye'deki işletmelerden alınan kolemanitler tercih edilmektedir. Türkiye'de borik asit,

Bandırma Eti Maden İşletmeleri sahasında elde edilmektedir. Bandırma'daki tesisler Türkiye'de tinkal rezervleri bulunmadan önce kurulmuştur. Kolemanitten boraks ve borik asit elde edilmesine 1967 yılından günümüze kadar devam etmektedir. Tinkal yataklarına rastlanılmasından sonra boraks eldesi için tinkal tercih edilmiştir. Eskiden beri Borik asit elde etmek için kolemanit cevheri tercih edilmektedir. Kolemanitten borik asit üretiminde, ilk önce kolemanit cevheri öğütülüp sıcaklığın etkisi ile yakılarak ince toz oluşmaktadır. Oluşan ince toz, yoğunluğu azaltılmış ana çözelti ve sülfürik asit ile reaksiyona girmektedir. Çöktürme ve filtrasyon işlemleri sonucunda elde edilen kalsiyum sülfat çözeltiden ayrılır. Oluşan süzüntünün sıcaklığının azaltılması ile borik asit kristallendirilir. (Sertkaya, 2007).

Türkiye bor minerali bakımından en zengin kaynaklara sahiptir. (Durğun, 2010). Borik asit (H_3BO_3), ticari öneme sahip önemli kimyasallardan biridir. Borik asit doğrudan ısıya mukavemetli cam, yalıtım camı, seramik gibi çeşitli sektörlerde tercih edilir. Hammadde olarak borik asit; bor esterleri, bor karbür, bor nitrür gibi bor ürünleri elde edilmesinde tercih edilmektedir. Borik asit, göz damlalarında temizleyici olarak görev yapar. Nikel kaplama banyolarında tampon çözeltisi görevi görmektedir. Borik asidin kristal yapısı tabakalıdır. Bundan dolayı 0,2-40 μm boyut aralığındaki borik asit, makine yağlarına ve greslere yardımcı olarak ilave edilerek sürtünme katsayısını ciddi oranda düşürmektedir. (Budak, 2014).

1.5.2. Bor Oksit Üretimi

Bor oksidin kristal yapısı, oksijen atomlarının arasına ilave edilmiş BO_3 kümelerinin üç boyutlu ağını kapsar. Ancak 525ºC'de 35 kbar basınçta sıkı şekildedir. Ve karışık iç bağlantılı tetrahedral BO_4'ten meydana gelir. (Durğun, 2010). Borik asidin dehidrasyonu sonucu bor oksit oluşur. Borik asit; sıcaklığı 100°C'e ulaştığında bir mol su vererek metaborasite (HBO_2), sıcaklık 140°C'e çıktığında bir mol H_2O daha vererek tetrabor asidine ($H_2B_4O_7$) dönüşür. Sonunda sıcaklık arttırıldığında kızıl derecede suyun hepsini vererek bor trioksidi (B_2O_3) oluşturur. (Demir, 2006).

$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$ (100°C)

$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$ (140°C)

$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$ (Kızıl derece) (Demir, 2006).

Bu dönüşüm sırasında, B_2O_3' ün trigonal BO_3 birimli ağ yapısı sıcaklık arttıkça yapısı değişmeye başlar. 450ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda polar –B=O bağları görülür. 1000ºC üzerine çıktıkça oluşan buhar bütünüyle monomerik B_2O_3 molekülleri içerir.

(Durğun, 2010).

Cam üretiminde, borik asit yerine, bor oksit tercih edilir. Bunun sebebi bor oksit, enerji kaynağı ve birincil ana madde açısından fayda göstermektedir. Bor oksit, seramiklerin kaplamasında, cam endüstrisinde çeşitli işlemlerde kullanılır. (Durğun, 2010).

Bor oksit, katalizör olarak çoğu reaksiyonda kullanılmaktadır. Bor esterler, bor karbürler ve metalik boratlar gibi bor bileşiklerinin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. (Akgül, 2010).

1.6. Dünya Ve Türkiye'de Bor Rezervi

Bor, dünyada toprak, kaya ve suda yaygın olarak görülen bir elementtir. Topraktaki bor miktarı yaklaşık 10-20 ppm'dir. Amerika'nın ve Akdeniz'in bazı bölgelerindeki toprakta daha fazla miktarda da bulunabilmektedir. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm arasındadır. (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü [BOREN], t.y.)

Bor elementinin oksijen ile oluşan bileşikleri hem yüksek oranda bor içerir hem de değerlidir. Bu özelliklerdeki bor elementi, ülkemizdeki ve Amerika'daki jeotermal bölgelerinde rastlanmaktadır. (Boren, t.y.)

Dünyadaki bor rezervlerinin geneli ülkemizde, Rusya'da ve ABD'de bulunmaktadır. Ekonomik bor yatakları 4 ülkede yer almaktadır. Bunlar; ABD, Türkiye, Asya ve Rusya'dır. (Boren, t.y.).

Tablo 18
Dünyadaki bor rezervlerinin dağılımı (Boren, 2017)

Ülke	**Toplam Rezerv (Bin Ton B_2O_3)**	**Toplam Rezerv (% B_2O_3)**
Türkiye	950.000	73,4
Rusya	102.000	7,7
A.B.D.	82.000	6,2
Şili	42.000	3,2
Çin	35.000	2,8
Peru	25.000	1,7
Sırbistan	20.000	1,6
Bolivya	18.000	1,5
Kazakistan	16.000	1,2
Arjantin	10.000	0,7
Toplam	1.300.000	100

Ülkemizdeki bor yataklarında tinkal ve kolemanit önemli oranda bulunmaktadır. Kırka bölgesinde tinkal rezervleri fazlayken, Emet ve Bigadiç'te ise Kolemanit cevheri fazladır. Ayrıca, Bigadiç'te üleksit yatakları da bulunmaktadır. Rezervlerin mineral

dağılımı Tablo 19'da görülmektedir: (Boren, t.y.)

Tablo 19
Türkiye'deki bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı (Boren, 2017)

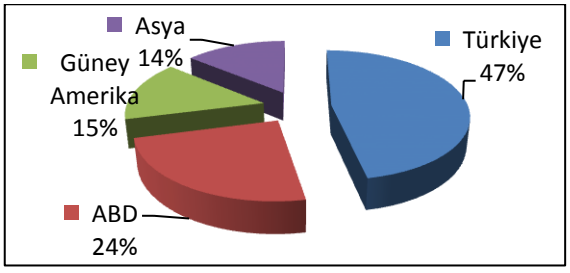
Bölge	Cevher Cinsi	Toplam (Ton)
Emet	Kolemanit-Üleksit- Probertit	1.812.072.520
Kırka	Tinkal	825.720.950
Bigadiç	Kolemanit-Üleksit	630.350.480
Kestelek	Kolemanit	5.260.920
Toplam	-	3.273.404.870

Ülkemizde bulunan bor cevheri geniş bir alana yayılmamış olmasına rağmen yatakların kapasitesi oldukça fazladır. Açık ocak yöntemleriyle üretim yapılmaktadır. Türkiye bor madenleri işletmeciliğini kamu kurumu olan Eti Maden İşletmelerine bağlı dört işletme tarafından yapılmaktadır. İşletmelere göre bor yatakları Tablo 20'de gösterilmektedir. (Sertkaya, 2007).

Tablo 20
İşletmeler itibariyle Türkiye bor rezervleri x 100 ton (Sertkaya, 2007)

Rezerv Yeri	Cevher	Rezerv	%	Rezerv (B_2O_3)	%	Tenör (%B_2O_3)
Eskişehir Kırka	Tinkal	604	29,2	156	27,7	26-27,5
Balıkesir Bigadiç	Üleksit	49	2,4	14	2,5	28-30
Balıkesir Bigadiç	Kolemanit	576	27,8	167	29,6	28-30
Kütahya Emet	Kolemanit	835	40,3	225	39,9	26-28
Bursa Kestelek	Kolemanit	7,5	0,3	2	0,3	29-31
Toplam		2.071,5	100	564	100	

2013 yılı verilerine göre dünyadaki elde edilen bor miktarı 4,3 milyon ton 'dur. (Özekmekci, 2015). Türkiye'nin sahip olduğu rezervler haricinde diğer bor rezervleri dünyadaki yarım asırlık bor gereksinimini sağlayabilecek bora sahipken, ülkemizdeki bor yatakları 450 sene gereksinimi karşılayabilir orandadır. (Özekmekci, 2015).



Şekil 11. Bor üretiminin ülkelere göre dağılımı (Bor Sektör Raporu, 2012)

1.7. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Birçok sektörde kullanılan bor her geçen gün farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Bor minerallerinin % 90'nı ürünlerinin elde edilmesinde kullanılır. Bunun dışındaki miktar ise doğrudan mineral olarak değerlendirilmektedir. (Sertkaya, 2007).

Endüstride birçok alanda kullanılan bor, günlük hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Otomotiv sektöründe de oldukça fazla kullanılan bor, çelik jantlardan, dayanımını arttırmasından dolayı araç boyalarına kadar kullanılmaktadır. (Demir, 2006). Bunun yanı sıra bor bileşikleri, sıcak ortamlarda çalışılan yarı iletkenleri üretmek içinde kullanılır. (Sertkaya, 2007).

Borun ekonomik değerinin en yüksek olduğu sektör, yakıt sanayidir. Bor minerali içeren yakıtların itme eforları fazladır ve bundan dolayı savunma sanayiinde kullanılmaktadır. Gelecek dönemde bu yakıtların çoğu motorda kullanılabileceği düşülmektedir. Bunun sonucunda bor mineralleri daha da önem kazanacaktır. (Demir, 2006).

Endüstriyel anlamda tüketilen bor minerallerinin, bor oksit ton/yıl olarak tüketimi sanayi kollarına göre sırasıyla şu şekildedir; cam endüstrisi, seramik endüstrisi, temizleme endüstrisi, yanmayı engelleyici maddeler, zirai endüstrisi, metal endüstrisi, nükleer uygulamalar, yakıt endüstrisi. (Demir, 2006).

Cam Sanayi: Cam endüstrisinde dünyada tüketilen borun %54'ü kısmını kapsamaktadır. Bor mineralleri, bor camlar, paneller, ısıya dayanıklı kaplar, laboratuvar ekipmanları, arabaların aydınlatma camlarında, cam elyafında, LCD ekranlarında ve CRT (renkli tv katot tüpleri) kullanılmaktadır. Borun katkısı ile camın aside ve çizilmeye direnci artar. Ergimiş cam bünyesinde %0,5 oranında bor oksit bulundurur. Pyrex camlar %13,5 B_2O_3 içerir ve böylece ateşe dayanıklılığı artmaktadır. Cam sanayisinde kullanılan bor elementinin sağladığı faydalar aşağıdaki gibidir;

Ham maddenin erime noktasını azaltır.

Erimiş maddenin viskozitesini azaltır.

Camın kırma indisini yükseltir. (Arslan, 2014).

Özel camlarda borik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Özel camlarda bor, sulu veya susuz boraks, borik asit, kolemanit veya boraks şekliyle kullanılmaktadır. Bor, ergimiş cama katılması sonucunda yoğunluğunu, sertlik katsayısını ve sıcaklığa olan dayanımını arttırır. (Demir, 2006).

Yalıtımlı elyafta kullanılan bor oksit diğer tüm sektörlere oranla %40'ı kapsamaktadır. Boraks ve üleksit bileşikleri cam eriyiğine katılarak %7 bor oksit

içermesini sağlar. Cam elyaflar binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. (Demir, 2006).

Optik cam elyafları üretiminde de bor kullanılmaktadır. Oluşan bu optik yapı ışık fotonlarının etkin biçimde iletilmesinde etkilidir. Üretilen bazı optik cam elyaf %6 borik asit içermekte ve bunlar saniyede 0,14 milyar baytı yaklaşık 30 km mesafeye iletebilmektedir. (Demir, 2006).

Temizleme Sanayi: Sanayi sektöründe kullanılan borun %5'i temizlik malzemelerinde kullanılmaktadır. Temizlik ürünlerine bakterileri yok etmek ve suyun sertliğini azaltmak için %10 boraks dekahidrat ilavesi yapılır. Temizlik ürünlerine beyazlamayı sağlamak için %10–20 oranında sodyum perborat katılır. Temizlik ürünlerine katılan sodyum perborat güçlü bir oksijen kaynağıdır ve bu durum beyazlatma etkisini arttırmaktadır.

Güçlü bir beyazlatıcıdır.

Lekeleri yok eder. Antibakteriyel özelliğe sahiptir.

Aktif oksijeni dengeler.

pH' yı dengeler, suyu yumuşatır.(Arslan, 2014).

Metalürji: Bor bileşikleri, demir dışı metal endüstrisinde kullanılmaktadır. Ergime işleminin daha hızlı gerçekleşmesini sağlayarak stabil bir malzeme oluşmasına yardımcı olur. (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü[BOREN], t.y.)

Flakslama uygulamalarında bor, bakır alaşımlarının ergitilmesinde kullanılmaktadır. Altının incelemesi, rafine edilmesinde ve lehim işlemleri aşmalarında kullanılmaktadır. (Boren, t.y.)

Borun çeliğe katılması sonucunda daha kolay sertleşmesini sağlayarak, dayanımını ve paslanmaz özelliklerini güçlendirmektedir. (Boren, t.y.)

Ferrobor, demir döküm, sürekli mıknatıslar ve amorf yapıdaki metallerin üretiminde önemli rol oynamaktadır. Sanayide kullanılan ferroborun yarısı çelik tesislerinde kullanılmaktadır. Ferroborun %10'luk kısmı mıknatısların endüstrisinde kullanılır. (Boren, t.y.)

Bor bileşikleri borlama uygulamalarında da kullanılmaktadır. Çelik yüzeylerinin sertliği artırılmasında borlama işlemi uygulanmaktadır. Borlanmış çelikler yüksek dayanım özellikleri sebebiyle hidrolik ekipmanlarında ve sondaj araçlarının uçlarının parlatılması aşamalarında rol almaktadır. Borlamaya tabi olmuş malzemeler, sürtünmeye karşı dirençli olduğu için makinalarda birbirine temas eden ekipmanlarda da değerlendirilmektedir. (Boren, t.y.)

Tarım: Dünyada tüketilen bor'un %4'ü tarım sektöründe kullanılmaktadır. Tarımda bor, gübre olarak, zararlılarla mücadelede ve hayvancılıkta yem katkısı olarak değerlendirilir. Borun konsantrasyonu, toprakta 0,5-1 ppm 'den fazla olursa bitkiler bu durumdan olumsuz etkilenir. Bor herbisit, pestisit, alg işit üretiminde de değerlendirilmektedir. Herbisitler bitkilerde eser miktardan fazla bir konsantrasyonda bulundukları zaman toksik etki gösterir. Bunun yanında sulu bakır metaborat, ağaç ürünlerinde fungisit olarak rol almaktadır. (Arslan, 2014).

Haşereleri ahşaplardan uzak tutmak için bazı bor bileşikleri ile yıkanmaktadır. Bu bileşikler borik asit veya boraks pentahidrattır. Haşereler için öldürücü etkisi vardır. (Arslan, 2014).

Enerji: Ticari olarak üretilen ve önemli bir konumda bulunan sodyum bor hidrür iyi bir hidrojen taşıyıcısı ve depolayıcısıdır. Mevcut durumda kâğıdın beyazlatılmasında, tekstil atıklarının azaltılması, sularda ağır metal giderimi gibi birçok proseste etkili olarak rol almaktadır. (Boren, t.y.)

Sodyum bor hidrür aşağıdaki sebeplerden dolayı hidrojen depolamada avantajlıdır;

Yanıcı/patlayıcı olmaması,

Tepkimede meydana gelen sodyum meta boratın tekrar sodyum bor hidrüre çevrilmesi,

Oluşan hidrojenin bir kısmı sodyum bor hidrürden kalan kısmının da sudan gelmesi,

Hidrojenin yakıt olarak tercih edilmesinden dolayı sodyum bor hidrür, enerji sektöründe aranılan malzeme konumuna ulaşacaktır. Hidrojeni biriktirme kabiliyetinin yanında yakıt pillerinde direkt yakıt kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. (Boren, t.y.)

Nükleer Uygulamalar: Borlu çelikler, karbürler ve titanbor alaşımları nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. B10 izotopu nükleer reaktörlerinin kontrol ve reaktörün alarm sistemlerinde kullanılmaktadır. 10B nötron parçacıklarının ölçümünde detektörü olarak kullanılır. Kolemanit, nükleer atıkların depolanması için tercih edilebilmektedir. (Sertkaya, 2007).

Bor bileşiklerinin 10B ve 11B izotopları bulunmaktadır. Bor, borik asit veya ferroborona dönüştürülür. Bunlar nükleer reaktörün güvenlik elemanlarının üretiminde etkili rol oynamaktadır. Elde edilen güvenlik elemanları, %2 bor ihtiva eden çelik/alüminyum alaşımlarından oluşur. 10B nükleer kazanlarda koruyucu kabuk olarak değerlendirilmektedir. (Demir, 2006).

Uzay ve Havacılık: Uzay sanayisinde borun önemi artmaktadır. Bor, bu sektörde kullanılan kompozit malzemelerin, hafif, ısıya dirençli ve yüksek dayanımlı olmasını

sağlamaktadır. (Boren, t.y.)

Alevlenme ısısının yüksek olması sebebiyle tam yanma gerçekleştiren bor minerali çevreye zararlı etki oluşturmayan özelliğe sahip enerji kaynağı olarak kullanılır. Bu özelliklerinden dolayı diğer yakıtlar bora göre dezavantajlıdır. (Boren, t.y.)

Savunma sanayinde yakıt olarak kullanılan bor bileşiklerinin havacılık sektöründe de kullanımı ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. (Boren, t.y.)

Tekstil sanayi: Yapıştırıcılarda viskozitelerinin ayarlanmasında, tekstil endüstrisinde kullanılan metal malzemelerin şekillendirilmesinde, deri sektöründe ise çökelti oluşturan madde olarak boraks kullanılmaktadır. Ayrıca, tekstil ürünlerinin ısıya karşı dayanımını arttırması sebebiyle, cam elyafı olarak kullanılır. Aprelemede kullanılarak, kumaş boyalarını korumaktadır. (Arslan, 2014).

Sağlık uygulamaları: Bor, hücrelerde sentezlenemediği için besinlerle dışarıdan alınması gereken insan vücudu için az miktarda ihtiyaç duyulan ancak oldukça önemli bir takviyedir. 1980'li yıllar öncesinde canlılara faydası olduğu tespit edilememiş fakat sonraki dönemde yapılan araştırmalarda etkin bir rolü olduğu tespit edilmiştir. Metabolizmadaki bor, Ca-Mg-P dengesini belirlemede görev üstelenir. (Boren, t.y.)

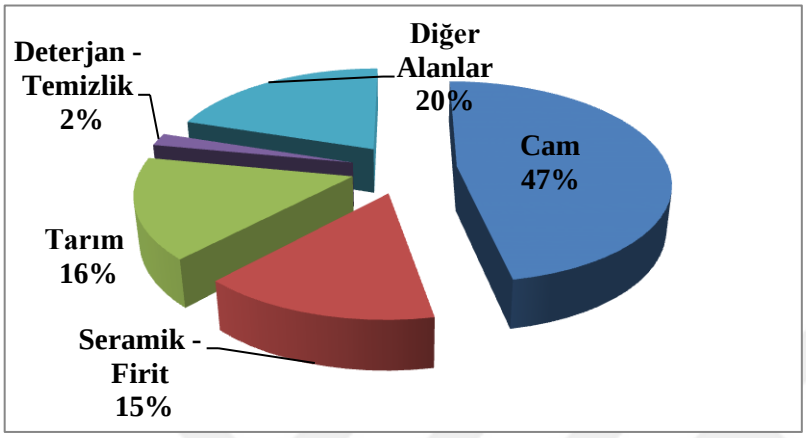
Yanmayı Geciktirici Maddeler: Bor bileşikleri, orman ürünleri, plastik ve tekstil gibi kolay alevlenebilir maddelerde yanmayı önleyici olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bor, malzemenin atmosfer ile temasını engellemek amacıyla malzemenin üzerine kaplanır ve böylece yanmayı engellemektedir. Çinko borat, plastik ve PVC malzemelerde yanmayı geciktirici olarak kullanılmaktadır. PVC'nin yanması sonucu oluşan HCl gazı ile PVC'ye katılan borun çinko katkılı bileşiklerinin tepkimeye girmesi sonucunda toksik gazların oluşması engellenmektedir. (Boren, t.y.)

Seramik Sanayi: Borun kullanımıyla seramik ürünlerin mukavemetleri artmaktadır. Dünya da çıkarılan borun %13'ü, seramik sektöründe kullanılmaktadır. Seramik sırı ve emaye yapımında bor kullanılır. Isıya karşı mukavemetli ürünler ortaya çıkmaktadır. Bor ürünlerinin eklenmesiyle emayeler kaliteli hale gelir. Bu emayeler genellikle metal alaşımlı ürünler ile seramik ürünlerin kaplamasında kullanılmaktadır. (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü[ETİMADEN], t.y.)

Bu seramikler hem endüstri hem de gündelik yaşamda tercih edilen malzemeler konumundadır. Böylece bor ürünlerinin katkısıyla pürüzsüz ve camsı yapıdaki seramik ürünler oluşmuştur. Sır, silis ve alümina maddeleri yüksek sıcaklıklarda fırınlanarak oluşabilmektedir. Ancak bu yüksek sıcaklıklara ulaşmak hem teknik açıdan zor hem de yüksek maliyet gerektirdiğinden bor kullanımı tercih edilmektedir. Seramik ürünlerinin

daha dayanımı yüksek ve düşük maliyetlerde üretilmesi için ergime sıcaklığı düşük olan bor ürünleri kullanılmaktadır. (Eti Maden, t.y.)

Seramiğin tasarımı sırasında sırın daha iyi nüfuz etmesini sağlar. Bor ürünlerinin katkısıyla seramik ürünlerin çizilmeye, kırılmaya ve darbelere karşı dayanımı artar. Erime ve yapışma aşamaları da daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. (Eti Maden, t.y.)



Şekil 12. Bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı (Bor Sektör Raporu, 2017)

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi

Bor minerallerinden borik asit eldesinde bazı asitler kullanılmaktadır. Bunlar, sülfürik asit ve nitrik asittir. Bu asitlerden en çok kullanılanı H_2SO_4'tür. Borik asidin oluşum aşamasındaki tepkimeleri aşağıdaki gibidir. (Demir, 2006).

$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$

Tinkal Borik asit

$Na_2B_4O_7.5H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4\ H_3BO_3$

Sodyum pentaborat Borik asit

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2CaSO_4.2H_2O + 6H_3BO_3$

Kolemanit Borik asit

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2Ca(NO_3)_2$

Kolemanit Borik asit (Demir, 2006).

Kolemanit, kırıcılar aracılığıyla sırasıyla 35-50 mm'ye, 10 mm'ye ve son olarak 1 mm'ye kadar öğütülmüştür. Reaktörde derişik H_2SO_4'le 95°C'de tepkimeye sokulmuştur. Karışım süzülmesi sonucunda jips ayrılmaktadır. Konsantre haldeki süzüntü, 30°C'ye kadar soğutulup kristallendirilmektedir. Kristallendirilmiş haldeki numune santrifüj yardımı ile çözeltiden alınır. Çözelti reaktöre pompa aracılığıyla aktarılırken, alınan nemli kristaller kurutulup sonucunda borik asit elde edilir. (Demir, 2006).

2.2. Borik Asit Üretimindeki Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda Basınç Etkisinin Araştırılması

Bu çalışmalarda borik asit liçi için farklı asitler kullanılmaktadır. Borik asit, bor mineralleri ile H_2SO_4 tepkimesi sonucu elde edilmektedir. Çoğu zaman borik asit elde etmek için kolemanit kullanılmaktadır. (Budak, 2014).

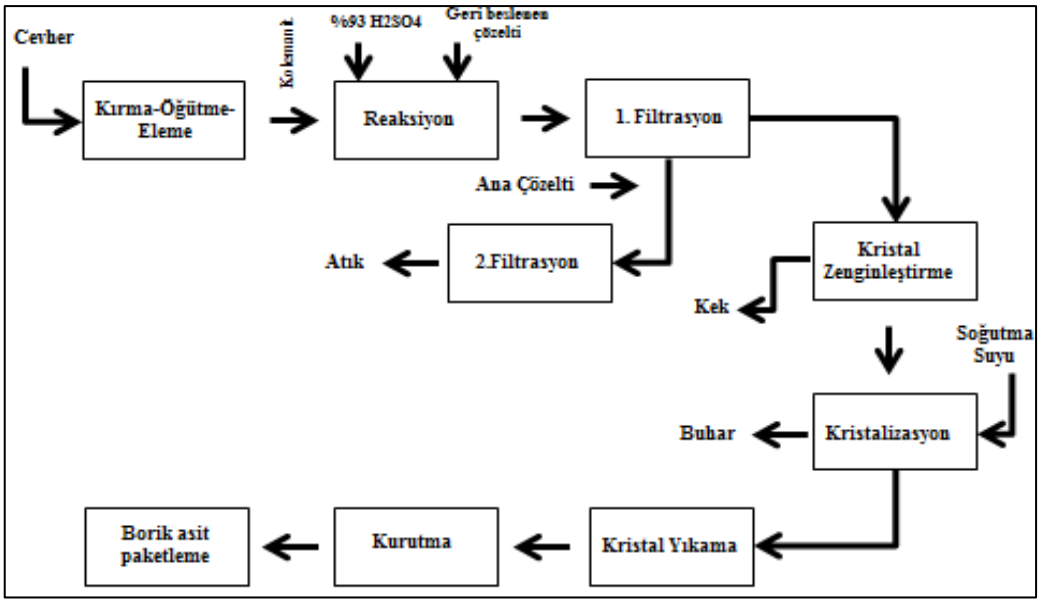
Oluşan ürünlerin filtre edilmesi sonucunda kristalleşme görülmektedir. Kolemanit ile H_2SO_4 arasındaki katı-sıvı faz tepkimesi aşağıda verilmiştir. (Budak, 2014).

$2CaO.3B_2O_3.5H_2O(k) + 2H_2SO_{4(aq)} + 6H_2O(s) \rightarrow 6B(OH)_{3(aq)} + 2CaSO_4.2H_2O_{(k)}$

Bu çalışmada, 150 μm'den daha küçük boyutlardaki kolemanit minerali ve konsantre H_2SO_4 ile çalışılmıştır. 88-90°C'de kolemanit ve H_2SO_4 tepkimeye girerek 3-4 saatlik sürede kalsiyum sülfatı ve borik asidi oluşturur. (Budak, 2014).

Kil veya silisyum içeren diğer bileşiklerin bir kısmı asit aracılığıyla parçalanır. Ana

çözeltide %7 civarında borik asit oluşur. Bu orandan anlaşılacağı gibi bu aşamada önemli bir oranda su sarfiyatı olmaktadır. Oluşan $CaSO_4$ bu sıcaklıkta çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle kristalleşme gerçekleşir. Kalsiyum sülfat ve reaksiyona girmeyen diğer katılar çözeltiden filtrasyon ile ayrılır. Böylece çözeltide borik asit miktarı zenginleştirilir. Alınan çökelti, filtrasyon işleminden geçirilerek daha sonrasında su içinde süspansiyon olarak atık havuzuna gönderilir. Borik asit kristalizasyonu çözünme oranlarına göre 3 farklı sıcaklıkta (65°C, 50°C ve 35°C) gerçekleştirilir. Oluşan ürün kurutulur ve toza dönüştürülür. Borik asit üretim prosesi akış diyagramı Şekil 13' de gösterilmiştir. (Budak, 2014).



Şekil 13. Borik asit üretim prosesi akış diyagramı

2.3. Kolemanitten Borik Asit Üretim Prosesinin Optimizasyonu

Borik asit üretim aşamaları aşağıdaki tepkime ile açıklanmaktadır. Aşağıdaki tepkimede kolemanit borik asitten daha güçlü bir asitle tepkimeye girmektedir. (Özekmekci, 2015)

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O+4HX+6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3+2CaX_2$

Kolemanitin sülfürik asit ile heterojen tepkimesi;

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O+2H_2SO_4+6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3+2CaSO_4.2H_2O$ (Özekmekci, 2015)

Kolemanit ile sıcak sülfürik asit çözeltisinin reaksiyonu sonucunda elde edilen borik asit çözeltide kalırken, daha az çözünen jips ($CaSO_4.2H_2O$) belli bir doygunluğa ulaştığı için kristallenir. 90 ºC sıcaklıklarda oluşan tepkime sonucunda jips filtre edilir. Ve bu çözelti oda sıcaklığına düşürülerek borik asit kristalleşir. Tepkimenin 90ºC sıcaklıklarda

gerçekleştirilmesi sonucunda kalsiyum sülfat hemihidratın oluşması engellenmiş olur. Eğer bu oluşum engellenmezse kristalizasyona etki ederek jips ile birlikte çökmektedir. Bunun sonucunda ürün istenilen kalitede elde edilememektedir. Bu nedenle hemihidrat oluşumuna engel olmak için reaksiyon sıcaklığı düşük olmalıdır. (Özekmekci, 2015)

Tablo 21'de sıcaklıkların değişimi ile jips-borik asit karışımının çözünme verimliliği verilmektedir. Uygulamada çözünürlük oranları tek başına borik asit derişimiyle değişmemektedir. Tablo 21'de verilen değerler farklı derişimlerde yapılan analiz değerlerinin ortalamalarıdır. (Özekmekci, 2015)

Tablo 21
Jipsin borik asit çözeltilerindeki ortalama çözünürlüğü (Özekmekci, 2015)

Sıcaklık, T °C	**Çözeltideki $CaSO_4$ Konsantrasyonu(%ağ.)**
52	0,218
80	0,198
90	0,197
95	0,192

Borik asit üretimi, 4 aşamalı tepkime ile sağlanmaktadır. Tepkime süresi 3-3,5 saat arasında tutulmalıdır. Bunun sebebi jips doygunluğunu ve borik asit çökelmesini önlemektir. Tepkime sonrası filtre işlemi ile jips ayrılmaktadır. Filtreden geçen çözelti ikinci bir filtre işlemine tabi tutulur. Daha sonrasında ilk filtreden elde edilen kalıntı ile karıştırılır. (Özekmekci, 2015)

Borik asit içeriği yaklaşık %18 olan ürün çözeltisi, 3 aşamalı olarak kristalize edilir. 3 kademeli kristalizasyon sonucunda %40 oranında kristal elde edilir. Elde edilen bu kristal filtrasyona tabi tutulur. Sonuç olarak santrifüj ile ıslaklığı düşürülür ve kurutucuda kurutulur. Kurutucudan hava ile ayrılan ince kristaller, merkezkaç kuvveti yardımı ile geri kazanılır. Daha sonra çözelti ikinci filtrasyon sonucu elde edilen kalıntı ile karıştırılır. Bunun sonucunda yaklaşık %10 borik asit içeren ana çözelti olarak reaksiyon ünitesine geri dönüş yaptırılır. (Özekmekci, 2015)

Kolemanitten sülfürik asit varlığında borik asit üretim prosesinin tamamlanması için uygun sıcaklığın 85-90 ºC, uygun parçacık büyüklüğünün 250 μm'nin altında ve jipsin doygunluğa ulaşması için tepkime süresinin 180-240 dakika olması sonucuna ulaşılmıştır. (Özekmekci, 2015)

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Kolemanit: Deneylerde borik asit elde etmek için sekiz farklı kolemanit numunesi kullanılmıştır. Dört farklı lokasyondan Numune Alanı-1, Numune Alanı-2, Numune Alanı-3, Numune Alanı-4, Numune Alanı-5, Numune Alanı-6, Numune Alanı-7 ve Numune Alanı-8 olmak üzere numuneler alınmıştır. Kolemanit yataklarından alınan kolemanit numuneleri kırıcılardan geçirilerek tane boyu küçültülür. Daha sonra üzerine metanol ilavesi ile mekanik karıştırıcılarda karıştırılır. Karışım süzüldükten sonra katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılır. Metanollü çözelti üzerine su ilavesi ile çökmenin başlaması sağlanır.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar Tablo 22'de belirtilmiştir.

Tablo 22
Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Test Adı	Test İçin Gerekli Kimyasallar / Malzeme
LOI	Porselen Kroze
FLUXER (XRF Numune Hazırlama)	9 gr Lityum Tetraborat (67) + Metaborat(33) 50 cc'lik beher Amonyum İyodür (0,3gr.)
Bor -Sr ve Li için Eritiş	Porselen Kroze 0,5 gr Na_2CO_3 0,5 gr K_2CO_3
Bor Analizi (Standar Analiz)	16 gr. $NaCO_3$ 40 cc HCl 4 cc HNO_3 20 gr. $CaCO_3$ 0,5 cc Fenol Ftalein 2 Beyaz Bant Süzgeç kâğıdı 10 cc NaOH 15 gr Mannit 1000 ppm'lik Bor Çözeltisi (St. İçin)
Li Tayini - Alev Fotometre	5.324 gr Lityum Karbonat 10 cc HCl
Li Tayini - AAS	1000 ppm'lik Li Çözeltisi - Kalibrasyon İçin
Sr Tayini	5 gr Amonyum Karbonat NH_3 = 30 cc 10 cc HNO_3

Tablo 22'nin devamı

Sr Tayini	150 cc Etanol 50 cc Eter 4 No'lu Gouche Kroze 0,5 ml İND. ÇÖZ. (Ftalein Purpur) 20 cc 0,5 M Edta 400 cc'lik Beher
Carmin Kalorimetrik Metodu	1 lt konsantre H_2SO_4 40 gr NaOH 0,92 gr karmin N.F. 0,5716 gr susuz borik asit

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan kolemanitlerin kimyasal liç işlemi tamamlandıktan sonra oluşan ürünün analizinde farklı test/deney cihazlarından faydalanılmıştır.

X-Ray Difraktometre Cihazı (XRD): Deneylerde kullanılan kolemanitin kimyasal liçi sonrası elde edilen numunenin mineralojik yapısının belirlenmesinde PANALYTICAL Marka X'PERT PRO MPD Difraktometre'den yararlanılmıştır.

XRD cihazında X-ışını kaynağı olarak Cu katot tüp, numuneden gelen yansımaları toplamak için yüksek çözünürlüklü X'celerator dedektör bulunmaktadır. Taramalar 3 - 70°2θ arasında 0,02 step size, ¼ divergence slit, ½ antiscatter slit kullanılarak alınmıştır. Mineralojik değerlendirme ve fazların miktarsal tespitleri bu grafiklerden yapılmıştır. Kalitatif analizler Hanawalt metota göre yapılmıştır (Jenkins ve Snyder, 1998).



Şekil 14. X-Ray Difraktometre Cihazı (XRD)

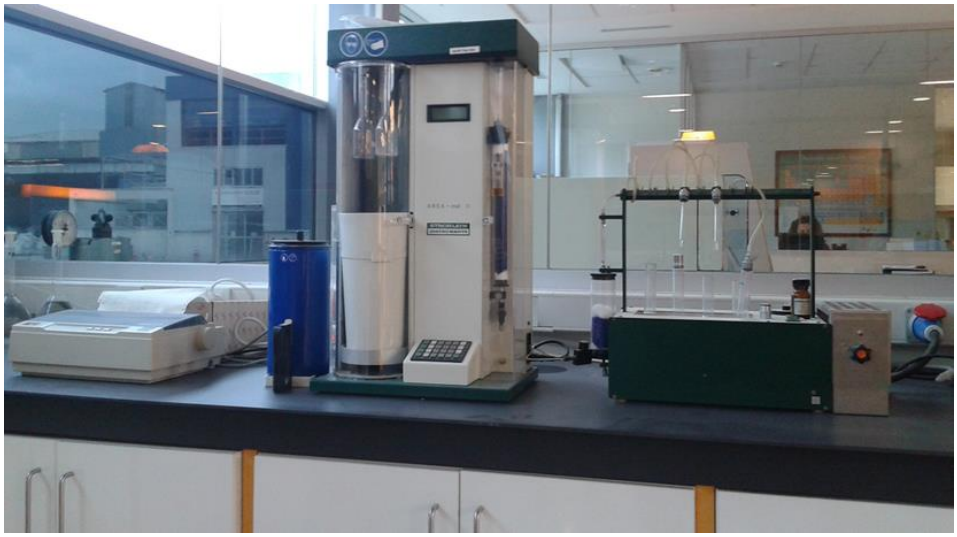
X-ray Spektrometre Cihazı (XRF): Kolemanitin kimyasal analizleri, PANALYTICAL Marka AXIOS MAX modeli XRF cihazı ile yapılmıştır.

XRF cihazı, elementel analizi ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılır. Cihaz, X-ışını kaynağı, farklı elementlere hassas kristaller, numune odası, dedektör ve kapalı devre soğutma ünitesinden oluşur. Cihazda, X-ışınları kaynağından çıkan primer elektronlar numuneye gönderilir. Bu primer elektronlardan kaynaklı fazla enerji girişi çevre yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji seviyesine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji seviyelerine dönmek için kazandıkları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları olarak geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Her bir element için ışımaların dalga boyu farklı ve spesifiktir. Cihazda kullanılan Lif220,Lif200,Ge111,PX1 ve PE kristalleri sodyumdan uranyuma kadar farklı elementler için hassastır. Işımanın dalga boyunun belirlenmesiyle elementin cinsi, saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu belirlenmektedir. (Yıldırım, 2016).



Şekil 15. X-ray Spektrometre Cihazı (XRF)

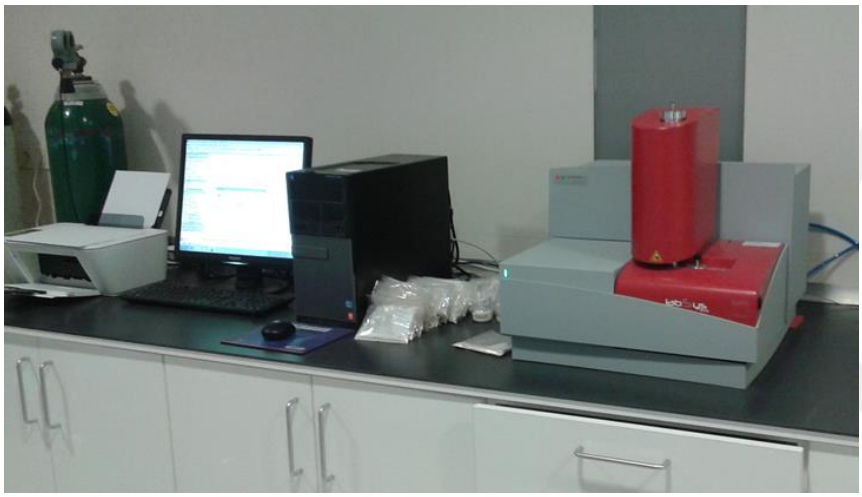
Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (SSA): Bu çalışmada kullanılan farklı lokasyonlardan alınan kolemanit numunelerinin yüzey alanlarındaki değişim STROLEIN Marka AREA MAT Model ile ölçülmüştür.



Şekil 16. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (SSA)

Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (DTA): Diferansiyel Termal Analiz (DTA),

malzemenin karakterizasyonunun belirlenmesinde kullanılan en yaygın metottur. Bu metotta, numune ve referans malzemenin sıcaklığı doğrusal olarak arttırılır. Aralarındaki ısısal ve ağırlık farkları sıcaklığın bir işlevi olarak ölçülür. Ağırlık kaybı termogravimetrik (TG) analiz sonucunu verir. Endotermik bir reaksiyon olan numunedeki sıcaklık değişimlerinden kaynaklı oluşan dehidrasyon, bozunma, indirgenme, erime ve buharlaşma olayları ısıyı soğurur. Ekzotermik reaksiyonlar sonucu fiziksel olarak oksitlenme, polimerleşme, absorbsiyon ve kristalizasyon olaylarında ısı açığa çıkar. Her mineral için bu sıcaklıklar spesifiktir. (Yıldırım, 2016).



Şekil 17. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (DTA)

3.2. Yöntem

Bu çalışmada, borik asit eldesi için sekiz farklı kolemanit numunesi kullanıldı. Yüksek B_2O_3 oranı olan numune üzerinde çalışıldı. Hazırlanan kolemanit numuneleri SSA, XRF, XRD ve DTA analizleri yapılarak karakterize edildi.

3.2.1. Kolemanitin Karakterizasyonu

Kimyasal Analiz (Kızdırma Kaybı (K.K.) / XRF Metodu): Kimyasal analiz işlemine, numunelerin kızdırma kaybı hesapları ile başlandı. Kızdırma kaybında numunenin içine konulacağı krozeler Carbolite HT marka kül fırınında 1000°C ‘de 60 dk tutulmuştur. Daha sonra krozeler sabit tartım yapılmıştır. Sabit tartımı yapılan krozelerde 1 gram numune tartıldı. Kızdırma öncesi, kroze içindeki numune ile bir kez daha tartıldı. Hazırlanan bu kroze kül fırınında 1000°C’ye ısıtıldı ve 60 dk boyunca bu sıcaklıkta bekletildi. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde oda sıcaklığına getirildi. İşleme iki tartım arasında 0,0005

fark oluncaya kadar devam edildi.

Desikatörde oda sıcaklığına gelen numunelerin kızdırma sonrası tartımları alınarak % kızdırma kaybı (% K.K.) aşağıdaki formülden (3.1) hesaplandı:

$$\% \text{ K.K.} = \frac{[(\text{Kroze+Numune}) - (\text{Kroze+Numune})_{\text{Kızdırma Sonrası}}]}{\text{Numune Ağırlığı}} * 100 \qquad (3.1)$$

Oksit analizlerinin yapılabilmesi için krozeye 63 µm tane boyuna getirilen numuneden 1 gram, 9 gram Lityum tetraborat metaborat karışımı (% 65-35) tartılarak homojen hale getirildi. Füzyon cihazında 1050°C 'de 25 dk'da cam eriyik hale getirilip, platin tabaklar içine konuldu. Elde edilen cam numunelerin oksit okuması Panalytical Marka –Axios Model XRF cihazı ile yapıldı.

B_2O_3 Tayin Metodu (Carmin Kalorimetrik Metodu): Çanakkale Seramik fabrikaları laboratuvarında yapılmıştır. Organik madde içermeyen numunede bor tayini aşamaları; 50 ml'lik erlene 2 ml numune eklenir.2 damla derişik HCl damlatılır.10 ml H_2SO_4 koyarak iyice karıştırılır. Oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilir. 10 ml karmin çözeltisi eklenerek karıştırılır. 45 - 60 dakika bekletildikten sonra kalorimetrede damıtık suya karşı okuma yapılır, standart eğriden mg bor değeri bulunur. Bor konsantrasyonu 1 ppm den azsa, uygun bir miktar platin veya porselen krozeye alınır. Sodyum hidroksit çözeltisi ile alkali yapılır ve biraz aşırısı ilave edilir. Diğer bir krozeye ayni miktarda alkali konarak her ikisi de su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Soğutulur, 5 ml HCl çözeltisi konup iyice ezdirilir. Bulanıklık varsa santrifüjlenerek giderilir. 2 ml berrak çözelti analiz için alınarak yukarıdaki işlemler uygulanır. Bor miktarı yüksekse belirli oranlarda seyreltme yapılarak konsantrasyon standartlarının sınırına indirilir. Bu takdirde eğriden bulunan değerin seyreltme faktörü ile çarpılması gerekir.

Mineralojik Analiz (X Işınları Difraktometresi - XRD): XRD ölçümü, 63µm altına getirilmiş numunelerden yapıldı. Numuneler XRD numune tututucularının içine 1,000 gram tartıldı ve el ile preslendi. Ölçüm yüzeyinin pürüzsüz olması sağlandı. Kolemanitlere ait grafikler, PANALYTICAL X'Pert PRO MPD Difraktometre ile, 40 kV -30mA enerjili Cu katot X-Işını kaynağı'nda alındı. Taramalar 0,02 step size , ¼ divergence slit, ½ antiscatter slit ve X'celerator dedektör kullanılarak 3 -70° 2Θ arasında alındı.

XRD, X-ışınlarının kristalin fazın atomik özelliklerine bağlı olarak karakteristik bir sistem içerisinde kırmasına dayanır. Kristalin fazın özelliklerini yanstıtan bu kırınım yapıları, o kristalin parmak izi niteliğindedir. Bu sayede fazların ayrılmasına yardımcı olur.

Bir maddenin XRD grafiklerindeki fazların tayininde en fazla kullanılan yöntem Hanawalt metotudur. Kalitatif analizler High Score Plus yazılımı yardımıyla Hanawalt metota göre yapıldı. Bu metota göre difraksiyon piklerinin 2θ açıları ve şiddet (I) değerleri hesaplandı. Bu değerler, referans malzemesinin kırınım yapısı ile kıyaslanarak kolemanit grafiğindeki pikler yorumlandı.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Termal analiz teknikleri, bir maddenin tepkime özelliklerine ait bir özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak değerlendirildiği bir yöntemdir. Analiz yapılan numuneye, kontrollü olarak sıcaklık değişimi uygulanır. Termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) metotları termal analiz ölçümlerinde en çok tercih edilen metotlardır.

Termogravimetrik analizde, kontrol altında tutulan numunenin kütlesi, numunenin sıcaklığı yükselirken (çoğunlukla zamanla lineer) sıcaklığın veya zamanın işlevleri olarak kayıt altına alınır. Kütle-zaman veya kütle yüzdesi-zaman grafiği termogram veya termal bozuşma eğrisi olarak isimlendirilir.

DTA, referans olarak kullanılan malzeme ile numune arasındaki sıcaklık farkını inceleyen bir yöntemdir. Bu teknikte, numunenin sıcaklığı, zamanla lineer olarak artarak, numune ve referans madde ısıtılır. Fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucu sıcaklık değişimleri meydana gelir ve DTA pikleri oluşur. Fiziksel değişimler endotermiktir. Bunlar başlıca erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon, desorpsiyon olabilir. Adsorpsiyon ve kristallenme genellikle ekzotermik olabilir. Endotermik reaksiyonlar arasında su kaybetme, indirgenme ve bozunma örnek olarak sayılabilir. Ekzotermik reaksiyonlara örnek olarak hava ve oksijen atmosferinde yükseltgenme, polimerleşme ve katalitik reaksiyonlar sayılabilir.

Kolemanitlere ait termal özellikler, yapılarındaki endotermik ve ekzotermik faz değişimleri, ağırlık kayıpları SETERAM LABSYS EVO diferansiyel termal analiz cihazıyla 10°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C'ye kadar ısıtılarak bulundu.

Spesifik Yüzey Alanı (SSA): Özgül yüzey alanı, katı maddelerin karakteristiğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Katı maddelerin, yüzey özellikleri ve yüzey alanı fiziko kimyasal özellikleri bağdaşmaktadır. Bu açıdan katı maddelerin özgül yüzey alanının tespit edilebilmesi önemlidir. Yüzey alanının tespit edilmesinde genellikle gaz adsorpsiyon yöntemi kullanılır. Bu yöntemde 77°K 'de N_2 gazının adsorpsiyonun Bruanauer, Emmett ve Teller (B.E.T) 'in analiziyle değerlendirilmesidir. Öncelikle B.E.T noktasını belirlemek ve buna bağlı olarak tek tabaka kapasitesi (nm) belirlenmelidir. İkinci olarak yapılması gereken ise ayrıntılı yüzey alanının belirlenmesi ve bunun için ihtiyaç

duyulan tamamlanmış tek tabakadaki (nm) bütün moleküller için ortalama alanının (A) belirlenmesidir. B.E.T.'in 1938 özgün çalışmasında, farklı adsorplayıcı katılardaki N_2 izotermlerinin yaklaşık p/po=0,05-0,35 aralığında doğrusal B.E.T verdiği bulunmuştur. B.E.T. denklemi, doğrusal formda

$$(p/p°)/n\,[(\,1-p/p°)] = 1/\,nmc + [(\,c-1\,)/(nmc\,)](p/p°) \qquad (3.2)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikteki (p/po)/n[(1-p/po)]' nin p/po'a karşı olan BET eğimi (c-1) / nmc ve 1/nmc doğrusal bir çizgi olmalıdır. Bu doğrunun eğimi ve ordinatı kestiği noktadan oluşan iki ayrı denklemin ortak çözümünden nm, tek tabaka kapasitesi ve c sabiti bulunur (Gregg ve Sing 1967).

Ölçümler STROLEİN Marka AREA MAT II cihazında yapılmıştır. Kolemanit numunelerinden 0,1 -0,5 g numune alınarak adsorpsiyon kabında ağırlığı belirlendi. Cihazın kurutucu kısmına yerleştirilen adsorpsiyon kaplarının içine 40 mm/Hg akış hızıyla N_2 gazı takviye edilerek 150°C'de 2 saat kurutuldu. Bunun sonucunda adsorplanmış su ve istenmeyen gazlar ortamdan uzaklaştırıldı. Azot ortamında kurutulan numune, referans kapla birlikte su ve likit N_2 içinde denge sıcaklığı ve denge basınçları ölçüldü.

3.2.2. Kimyasal Liç

Önemli bir maden zenginleştirme yöntemi olan kimyasal liç işleminde, çözücü özellikli sıvı kimyasallar kullanılarak ekonomik değeri olan cevherler kazanılmaktadır. Liç işlemini yüksek verimde sağlayabilmek için kırma, öğütme, eleme gibi boyut küçültme işlemleri yapılır.

Liç işleminde cevher, genelde asidik veya bazik kimyasallarla çözündürülerek çözeltiye alınmaktadır. Bu kimyasalların türü ve konsantresi, çözdürülmek istenilen cevherin özelliklerine göre değişim göstermektedir. Liç işleminde; çözelti basıncı, sıcaklık, çözücünün konsantrasyonu, liç süresi, katı oranı ve liç çözeltisi ile malzemenin etkileşimi gibi faktörler çözeltiye alınmalarını etkileyen önemli faktörlerdir.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Numune Alımı

Numune alımı Çanakkale Seramik A.Ş. Fabrikaları tarafından yapılmıştır. Çanakkale Seramik A.Ş. tarafından yapılan numunelendirme işlemi sonucunda dört farklı yerden 8 adet numune temin edilmiştir.

Çanakkale Seramik tarafından aşağıda haritada işaretlenen lokasyonlardan numunelendirilme işlemi yapılmıştır.



Şekil 18. Numune alınan tüm noktalar



Şekil 19. Numune alanı-1



Şekil 20. Numune Alanı-2

Bu lokasyondan Numune Alanı-1 ve Numune Alanı-2 olarak 2 adet numune tüm alanı temsil edecek şekilde taranarak derlenmiştir. Ayrı ayrı analiz edilip, tek bir numune olarak dikkate alınması gerekmektedir.



Şekil 21. Numune alanı 3-4

Numune Alanı olarak adlandırılan kısımdan Fabrika 5'in atıkları alınmaktadır. Buradan Numune Alanı-3 ve Numune Alanı-4 olarak iki adet numune derlenmiş olup, ayrı ayrı analizinin yapılması sonrasında, birleştirilerek tek bir numune olarak dikkate alınması gerekmektedir.



Şekil 22. Numune Alanı 5-6

Numune Alanı olarak nitelendirilen kısımdan, Fabrika 1,2,3,4'ün atıkları alınmaktadır. Buradan Numune Alanı-5 ve Numune Alanı-6 olarak iki adet numune derlenmiş olup, ayrı ayrı analizinin yapılması sonrasında, birleştirilerek tek bir numune olarak dikkate alınması gerekmektedir.



Şekil 23. Numune Alanı 7-8

Atık Sahası'nda stoklanan 1,2,3,4,5 numaralı fabrika atıklarından da 2 adet numune derlenmiş olup, bu numuneler kurudur. Buradan Numune Alanı-7 ve Numune Alanı-8 olarak iki adet numune derlenmiş olup, ayrı ayrı analizinin yapılması sonrasında, birleştirilerek tek bir numune olarak dikkate alınması gerekmektedir.

4.2. Kimyasal Analiz Sonuçları

Teslim alınan 8 adet numune 105±5°C'de kurutulmuş ve boyut küçültme işlemi uygulanmıştır. Kimyasal analiz numunesi için 63µm altı numune hazırlanmıştır. Kimyasal analiz için, kızdırma kaybı 1000±10°C'lik fırında 2 saat bekletilen numuneden hazırlanmıştır. Oksit analizleri, XRF ve yaş kimyasal analiz metotları ile tamamlanmıştır. Analiz sonuçları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Atıklar, karbonatlı mineraller (dolomit –kalsit), montmorillonit şeklinde kil minerali, kaolinit, kuvars ve bor minerallerinden oluşmaktadır.

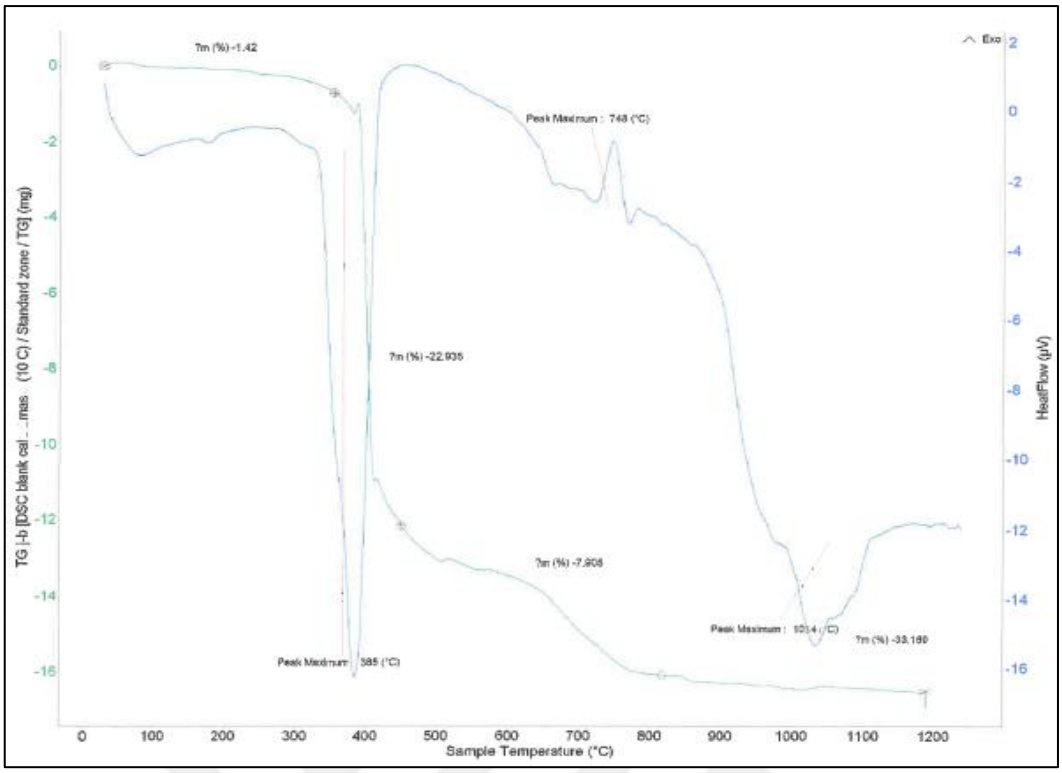
Tablo 23
Kimyasal Analiz Sonuçları

	Alan-1	**Alan-2**	**Alan-3**	**Alan-4**	**Alan-5**	**Alan-6**	**Alan-7**	**Alan-8**
K.K.	31,45	31,81	30,54	29,90	33,60	33,05	32,05	31,66
SiO_2	13,85	12,70	20,57	21,86	15,00	14,49	17,09	16,44
Al_2O_3	1,14	0,74	2,03	2,25	0,83	0,84	1,00	1,06
$TİO_2$	0,20	0,16	0,08	0,18	0,14	0,26	0,09	0,18
Fe_2O_3	0,17	0,17	0,45	0,53	0,13	0,21	0,22	0,21
CaO	15,38	15,36	19,30	19,15	18,57	18,20	17,44	16,57
MgO	15,62	16,66	17,54	17,26	19,14	18,87	19,10	19,16
Na_2O	6,81	7,19	2,79	2,28	3,89	4,44	4,08	4,70
K_2O	0,75	0,39	1,30	1,42	0,45	0,47	0,54	0,53
B_2O_3	**12,45**	**13,15**	3,66	3,49	6,42	7,40	6,27	7,66
Li_2O	0,41	0,26	0,46	0,47	0,44	0,40	0,33	0,31
SrO	1,29	1,05	1,09	1,14	1,38	1,11	1,43	1,28

Yapılan kimyasal analiz sonucunda çalışılması en uygun olan numunenin yüksek B_2O_3 orana sahip Numune Alanı-2 den alınan numune olduğu görülmektedir.

4.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

Kimyasal analiz için 63µm altı hazırlanan numuneden yaklaşık 50 mg numune DTA numune tutucusunda tartılmıştır. 10°C/dakika ısıtma hızı ile 25°C'den 1200°C'ye kadar numune ısıtılmıştır. Elde edilen grafik şekildeki gibidir.



Şekil 24. Numune Alanı-2 DTA grafiği

Kolemanit $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ yapısındadır. Kolemanit için iki ayrı mekanizma önerilir.

1) H_2O yapısındaki -OH gruplarının ayrılması
2) Borat zincir bağlarının kopması.

Daha sonra susuzlaşmış $2CaO.3B_2O_3$ yapısından B_2O_3 grupları uzaklaşır. Standart koşullar altında incelenen ham kolemanit numunelerinin DTA eğrilerinde 325 - 440 °C arasında iki endotermik tepe gözlenir. Yapılan çalışmada 385 °C'de gözlenen keskin endotermik pik, kolemanit yapısındaki kimyasal bağlı suyun ortamdan uzaklaşmasıdır. Yaklaşık olarak 650 °C pik montmorillonit, (bünyesindeki kil minerallerine aittir.) 751 °C'deki ekzotermik pik, B_2O_3 yapıdan uzaklaşmasıdır. 1034 °C'deki endotermik pik, atıktaki karbonatların uzaklaşmasıdır.

Tablo 24
Faz geçişleri ve % kütle kaybı oranları

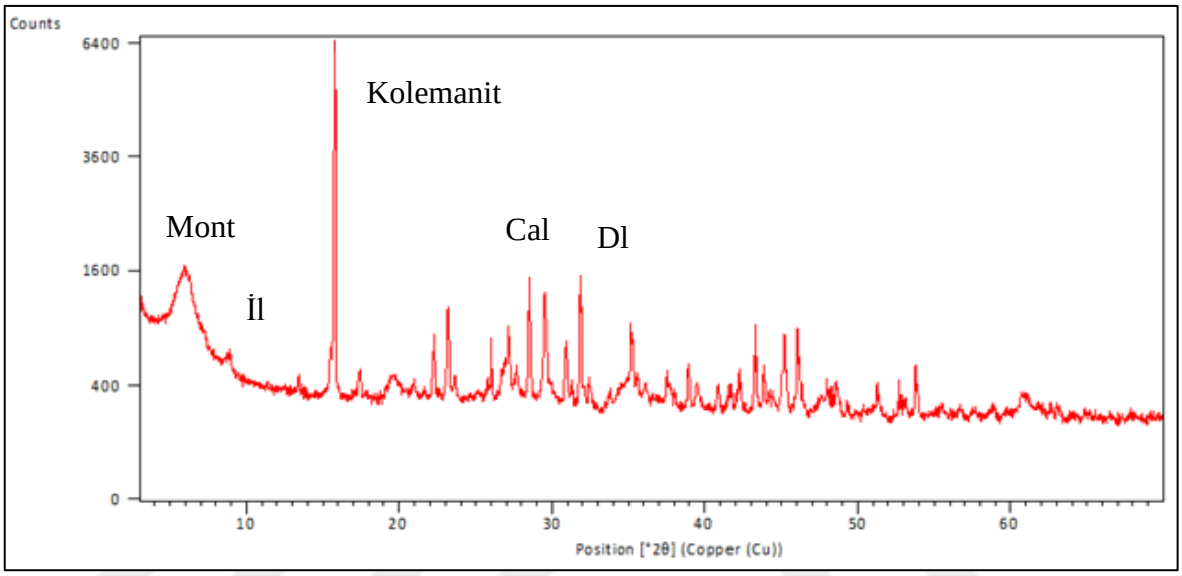
Reaksiyon (faz geçişleri)	**Sıcaklık (°C)**	**Kütle Kaybı %**
Fiziksel (Endoskopik) Su	50 °C	1,42
Montmorillonit Fiziksel Suyu	~175°C	1,42
Kolemanit Piki	385°C	22,935
Montmorillonit Ayrışması	~ 650°C	7,905

Tablo 24'ün devamı

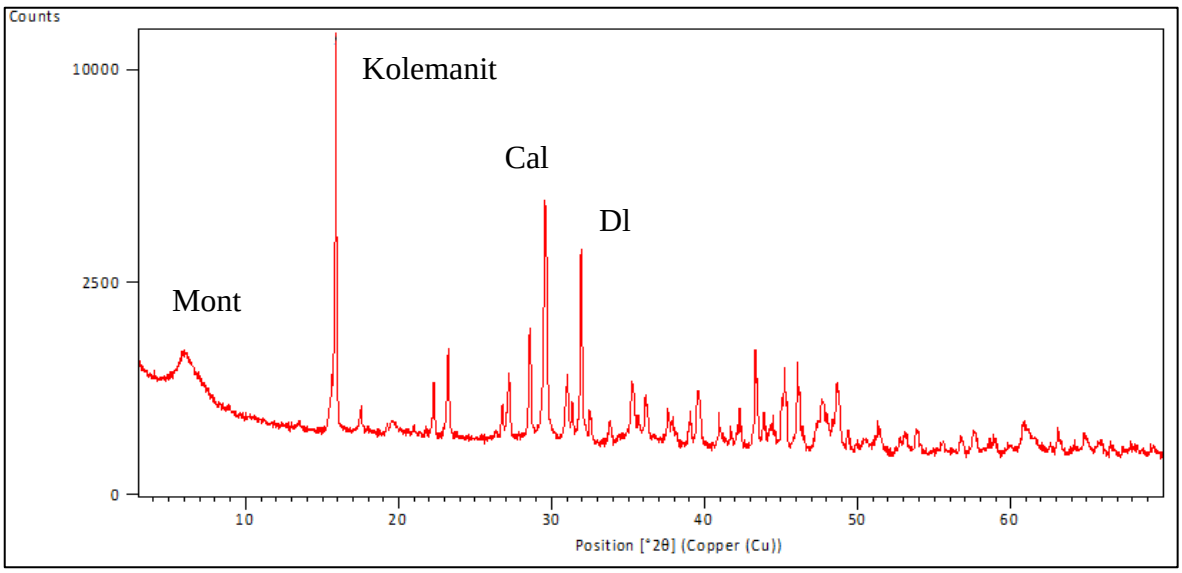
B_2O_3 uzaklaştırılması	751°C	7,905
Karbonatların uzaklaştırılması	780°C	7,905
Ergime	~ 1040°C	-

4.2.2. XRD Analiz Sonuçları

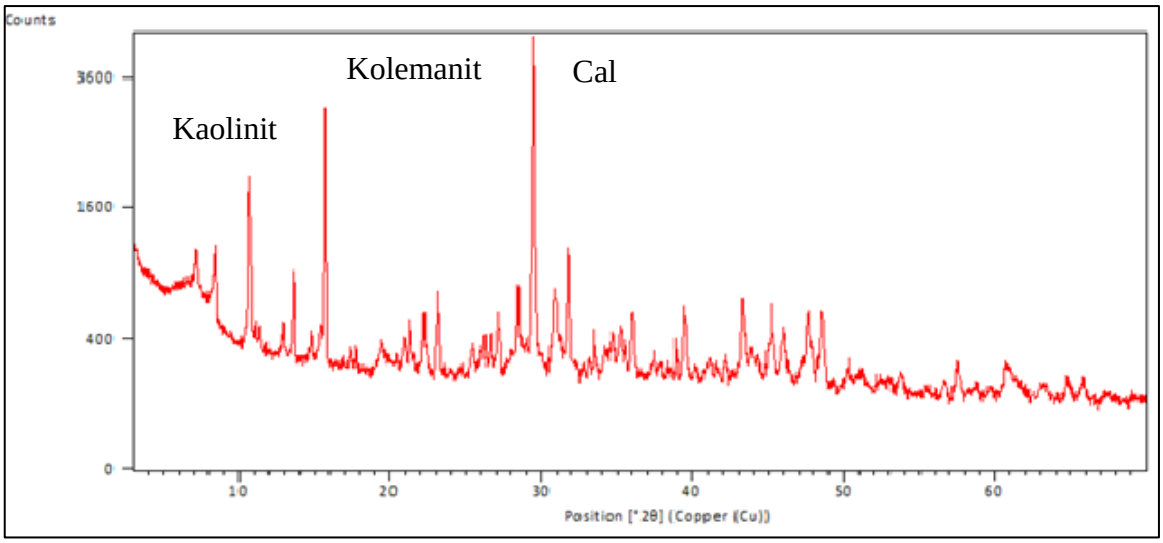
Alınan numunelere yapılan XRD sonuçları aşağıda verilmiştir.



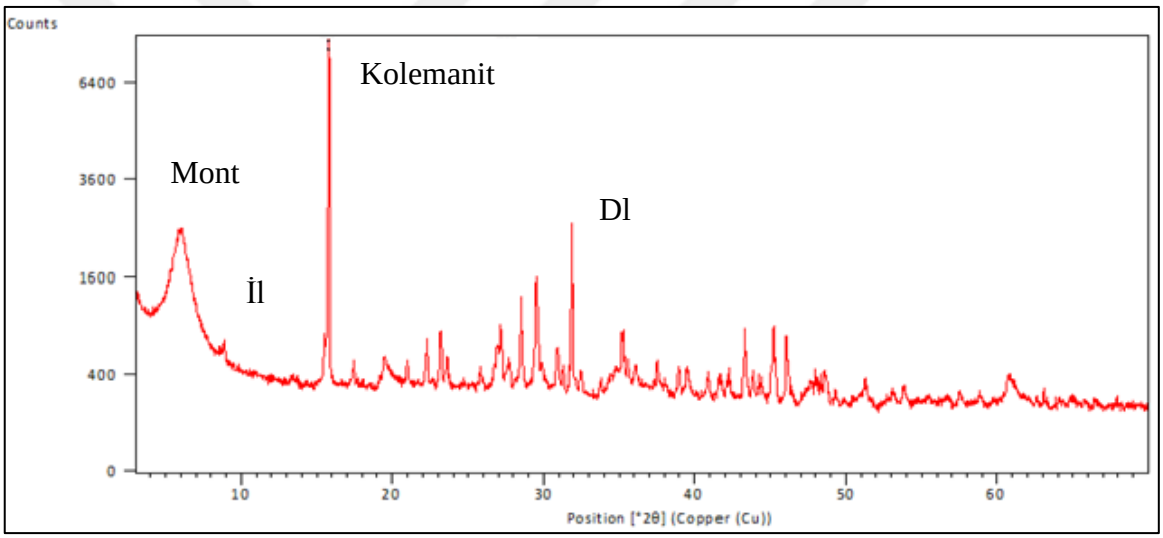
Şekil 25. Numune alanı-1



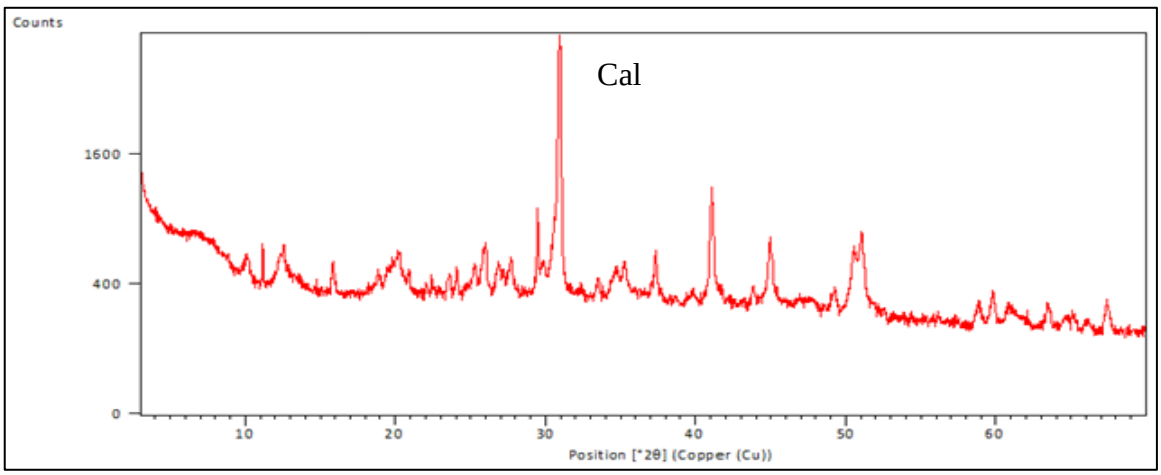
Şekil 26. Numune alanı-2



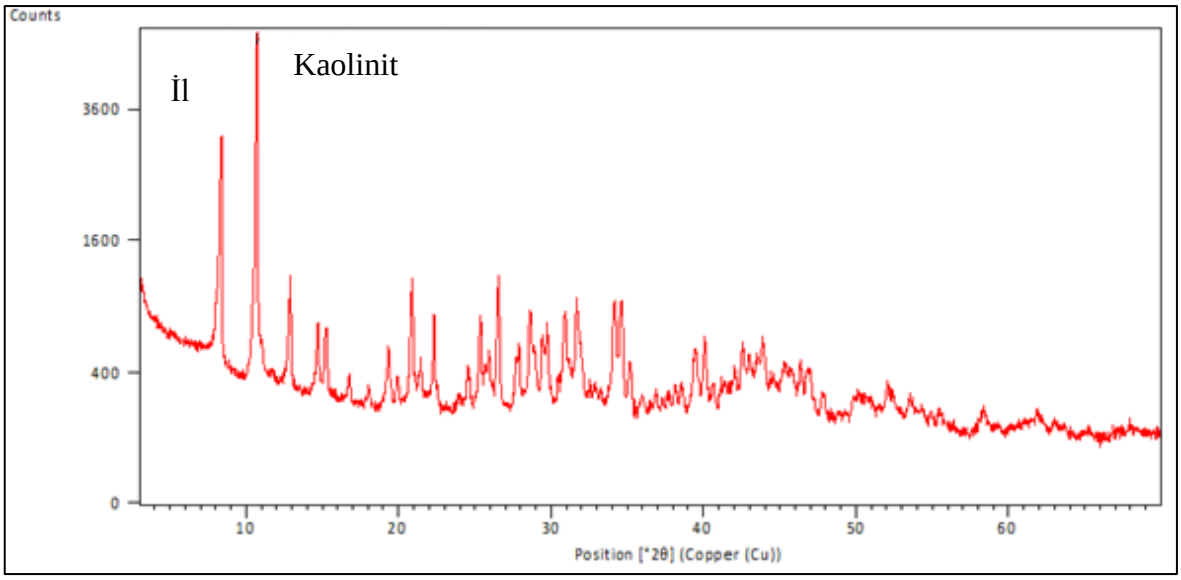
Şekil 27. Numune alanı-3



Şekil 28. Numune alanı-4



Şekil 29. Numune alanı 5-6



Şekil 30. Numune alanı 7-8

Kimyasal analiz yapılan numunelerden XRD grafikleri alınmıştır. Bölgesel olarak değişiklik göstermekle birlikte atık sahalarında kil mineralleri olarak montmorillonit yaygındır. Miktarları değişmekle birlikte illit ve kaolinite rastlanmıştır. Atık sahalarındaki bor kolemanit şekildedir. Kolemanit ve kil minerallerine karbonatlı yapılar eşlik eder. Örneklerde miktarları değişmekle birlikte kalsit ve dolomit gözlenmiştir. Aksesuar minerali olarak yapılara quartz, hematit eşlik eder.

4.2.3. SSA Analiz Sonuçları

Yapılan SSA analiz sonuçlarına göre kil minerali yüksek olan numunenin yüzey alanının arttığı görülmüştür. Tablo 25'de gösterildiği gibi numunelerden yüzey alanı analiz değerlerinin en fazla olduğu Numune Alanı-2 numunesidir.

Tablo 25
SSA Analiz Sonuçları

Numune Adı	**SSA**
Numune Alanı 1	19,8
Numune Alanı 2	23,1
Numune Alanı 3	3,08
Numune Alanı 4	2,95
Numune Alanı 5-6	8,21
Numune Alanı 7-8	10,6

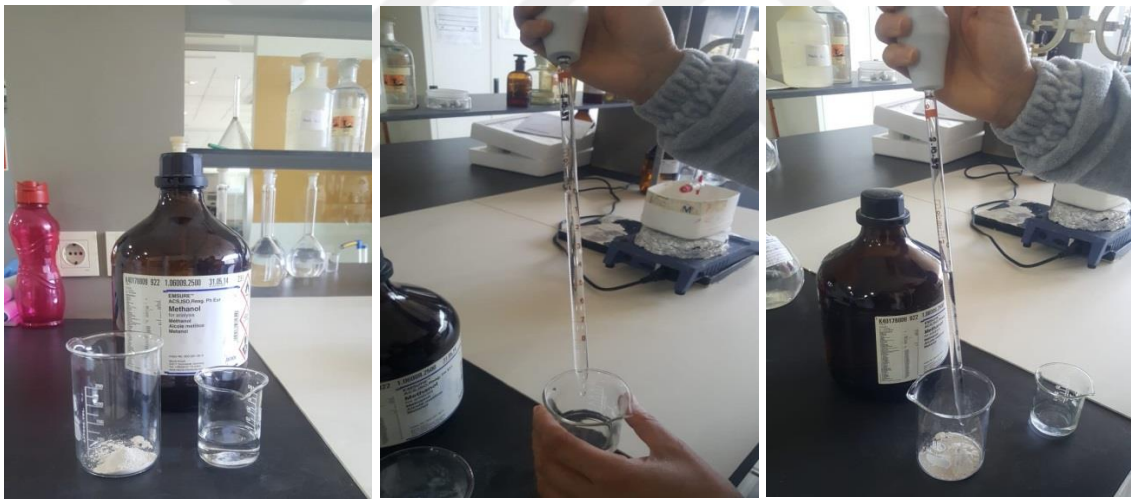
4.3. Numune Seçimi

Yapılan numunelendirme işlemleri sonucunda dört farklı yerden 8 adet numune alınmıştır. Alınan numunelere yapılan kimyasal analiz sonucunda yüksek B_2O_3 oranına sahip numuneyi belirledik. Çalışmayı yüksek bor içerikli numune üzerinden başlattık.

4.4. Deneysel Çalışmalar

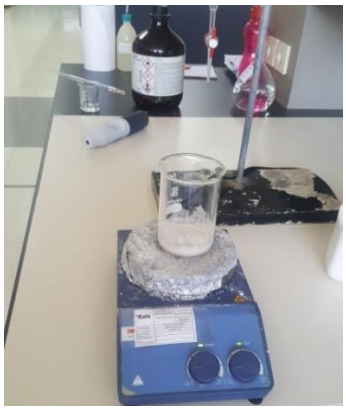
Alınan numunelerin B_2O_3 (bor) ve Li_2O (lityum oksit) dahil olmak üzere kimyasal analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinin tamamlanması ile birlikte çalışmanın ikinci aşaması olan bor geri kazanımı çalışması başlatılmıştır. Atık içindeki B_2O_3' ün kazanımı metanol ile liç metodu kullanılarak yapılmıştır. Liç işlemi 30°C'de % 40 katı - % 60 metanol olacak şekilde yapılmıştır.

Çalışmaya yüksek oranda bor içeriğine sahip numune alanı-2 den alınan numune ile başlanmıştır. 5 gram katı kolemanit numunesi üzerine 20 cc metanol çözeltisi ilavesi ile çalışmaya başlanmıştır.



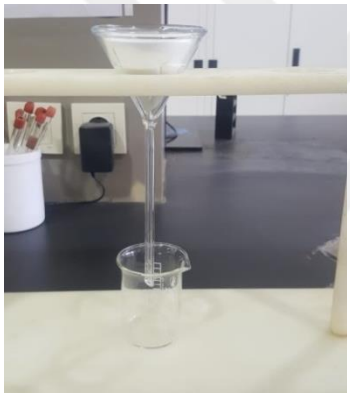
Şekil 31. Kolemanit numunesi ve Metanol çözeltisi

Numune üzerine metanol ilavesi ile oluşan karışım 25°C - 200 devir/dk karıştırma hızında 30 dk manyetik karıştırma yapılmıştır.



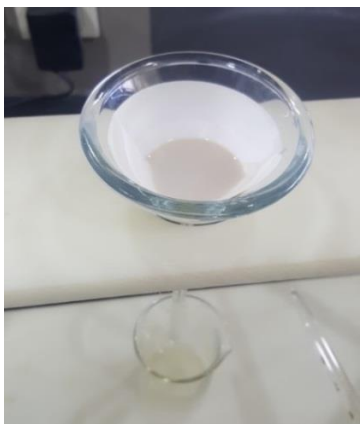
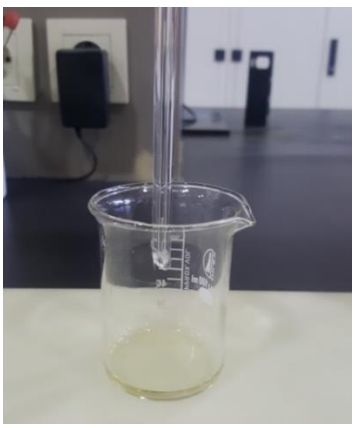
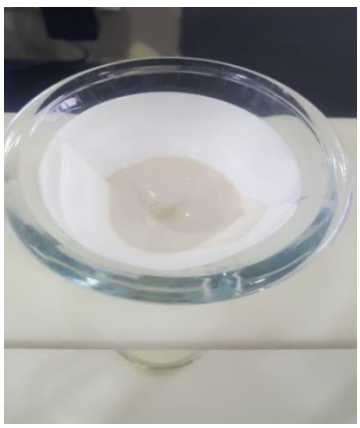

Şekil 32. Manyetik karıştırma yapılan kolemanit-metanol karışımı

Manyetik karıştırmadan sonra karışım Şekil 33' de gösterildiği gibi filtreye alınarak süzme işlemine başladık.



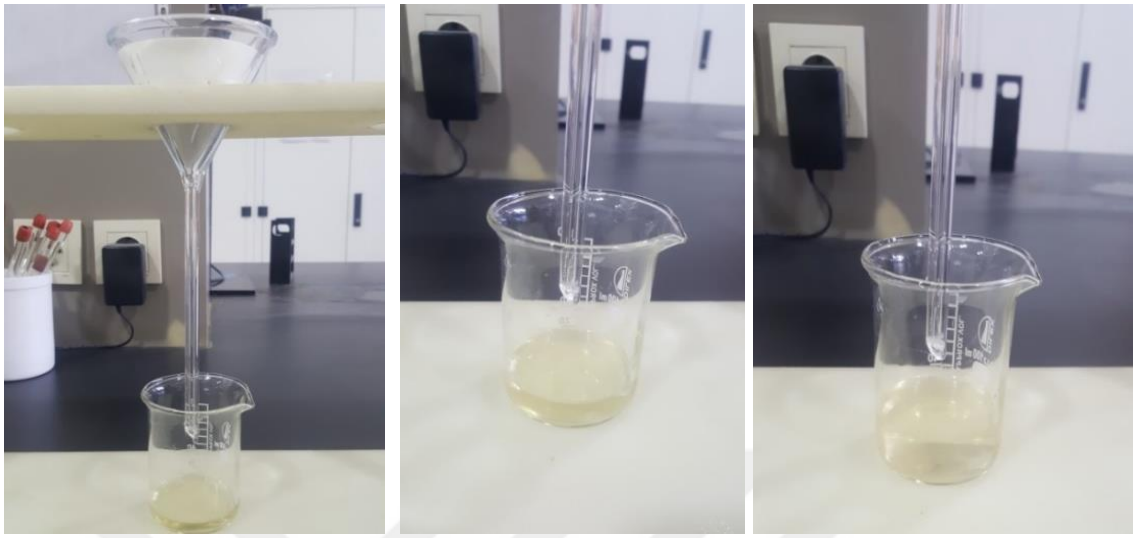

Şekil 33. Filtre edilen karışım

Süzme işleminin devam edilmesiyle Şekil 34' de gösterildiği gibi sıvı ve katı faz ayrılmaya başladı.

Şekil 34. Filtrasyon sonrası çözelti

15 cc metanol ilavesi daha yapılarak karışım katı ve sıvı faza ayrılana kadar süzme işlemine devam edildi.

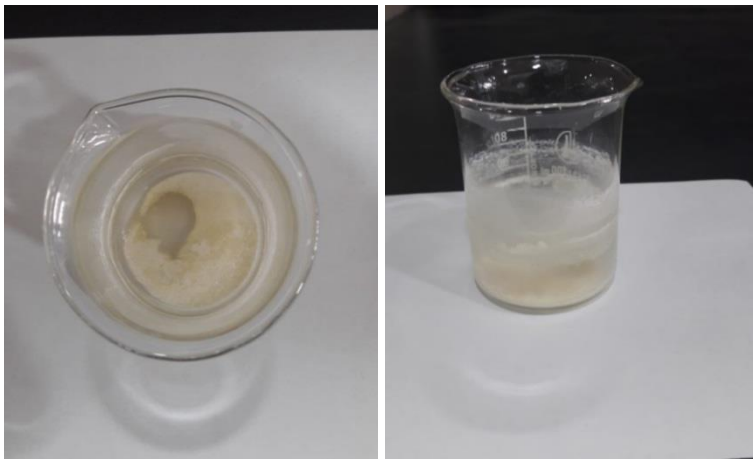


Şekil 35. Metanollü çözelti

Süzme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen 40 cc metanollü çözeltiye 20 cc su ilave edilmiştir. 25°C' de 6 saat bekletilerek çökme olup olmadığı izlenmiştir.



Şekil 36. 1 sa (orta) – 2 sa (sağ) beklemeden sonra oluşan çökelti



Şekil 37. 6 sa bekleme süresinden sonra oluşan çökelti

Çökme işleminin tamamlanması için oda sıcaklığında 6 saat bekletilmiştir. Elde edilen çökelti santrifüj yardımı ile ayrılıp kurutulmuştur.

4.4.1. Bor Tayini

Numuneler hazırlanıp kurutulduktan sonra B_2O_3 analizi yapıldı. Bor tayini; bir standarttan ve damıtık sudan 2 şer ml 50 ml lik erlenmayere konur. Bunların her birine 2 şer damlalık derişik HCl ilave edilir ve 10 ml sülfürik asit ilave edilerek karıştırılır. Oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilir. 10 ml karmin çözeltisi iyice karıştırılır. 45 - 60 dakika bekletildikten sonra damıtık su numunesine karşı aletle okuma yapılır. Kalorimetrede okunan değerler ordinat, mg bor değerleri apsiste gösterilmek suretiyle standart eğri çizilir. Aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{mg/L} \quad B=\frac{\text{mg bor X 1000}}{\text{mL numune}} \tag{4.1}$$

Eğriden okunan değer : 8 mg

B değeri : 8000/100 = 80 mg/lt

Yapılan B_2O_3 analizi ve XRD yapılarak amorf yapıda % 80 bor bileşiği olduğu görülmüştür. Analiz yapılan çözelti Şekil 38'de (sağ) gösterilmektedir.

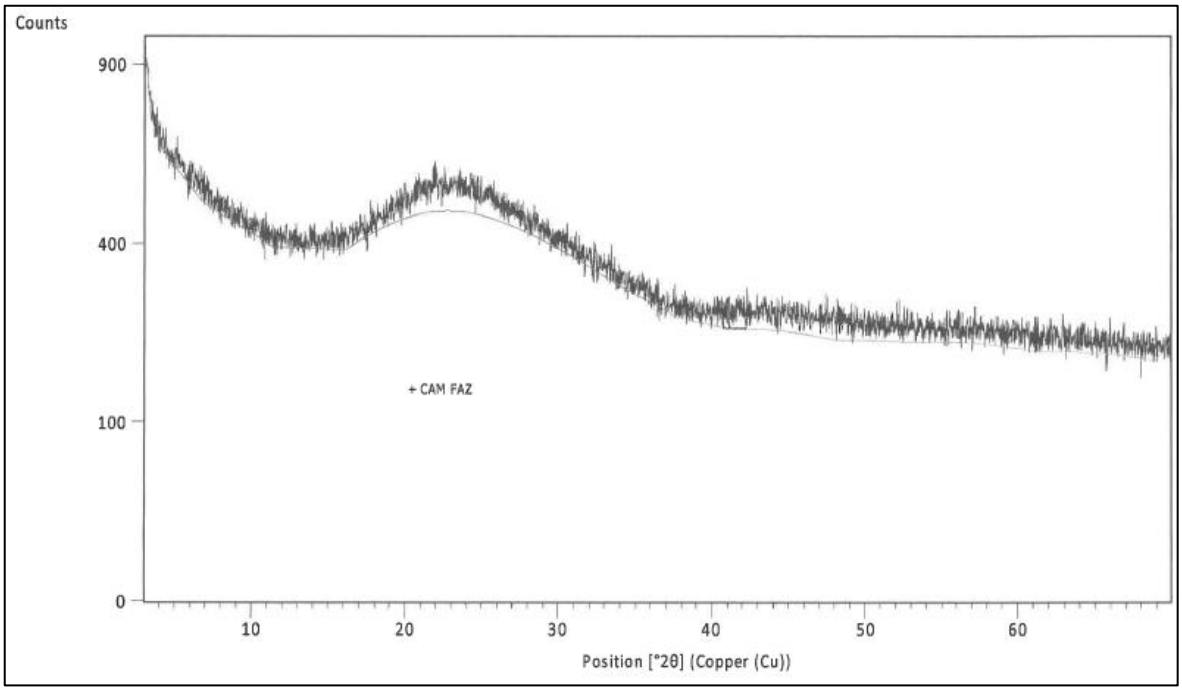


Şekil 38. Çözeltiler

H_2SO_4 Seçimi: Metanol ile liç yönteminde H_2SO_4, killerin parçalanması ve liç işleminin başlaması için kullanılır. Çökmenin daha hızlı gerçekleşmesi için H_2SO_4 tercih edilir.

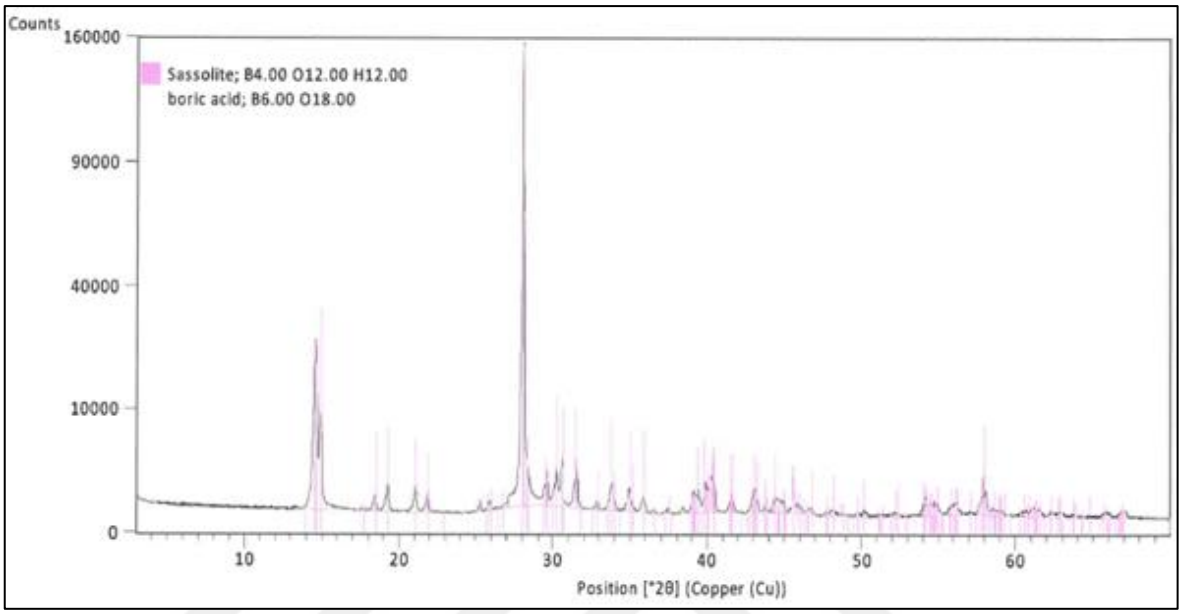
4.4.2. XRD Analiz Sonuçları

Süzme işleminden sonra çözeltiye su ilave ederek belirli süre beklettikten sonra çökelti gözlenmiştir. Oluşan çökelti santrifüj ile kurutulduktan sonra yapılan XRD analizi sonucu amorf olduğu görülmüştür. Şekil 39'da gösterilmektedir.



Şekil 39. Amorf

Amorf numune metanol içinde çözünür, yeniden su ilavesi ile çökmeye başlar. Su ve metanol ortamdan uzaklaştırılır. Katı numune 85°C'de kurutulur. Kurutulan numune XRD analizi yapıldığında borik asit olarak kristallendiği görülür. Şekil 40'ta kristallenen borik asit XRD grafiği gösterilmektedir.



Şekil 40. Kristal

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmamızda, Çanakkale Seramik Tesislerinden alınan atık kolemanit numunesine kimyasal liç yöntemleri uygulanmıştır. Alınan 5 gr kolemanit numunesine 20 cc metanol çözeltisi ilave edilerek 200 devir/dk. da karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu karışıma su ilavesi yapılarak çökme olup olmadığı kontrol edilmiştir. Oluşan çökeltiye santrifüj yardımı ile ayrılıp kurutulmuş ve bor tayini yapılmıştır. Bor tayini ve XRD yapılarak amorf yapıda % 80 bor bileşiği olduğu görülmüştür.

Çalışmada çıkan sonuçlarda görüldüğü gibi kolemanit atıkların uygun metotlar ile değerlendirilerek borik asit elde edilmesi mümkündür. Bu tez çalışması sonucu elde edilen borik asit nitelik ve saflık olarak değerlendirildiğinde literatür ile benzer oranlarda özelliklere sahip olup, genel bir değerlendirmeyle maliyet ve çevre açısından da verimli olduğunu söylemek mümkündür. (Demir, 2006). Geri kazanım süreçlerinde borik asit niteliğini etkileyebilecek olan bir çok işlem için çok sayıda deneme yapılarak, optimum sonucun elde edileceği proses parametreleri elde edilmiştir.

Genel anlamda düşünüldüğünde tüm atıkların gelecekte muhtemel değerlendirilme olanakları araştırılmaktadır. Bor stratejik bir maden olması ve geleceğin enerji kaynağı olarak nitelendirilmesinden dolayı, bor atıklarının geri kazanılması önem arz etmektedir. Kolemanit atıkların borik asit üretiminde kullanılması sıfır atık uygulamalarına temel olmakta, destek sağlayabilecek bir geri kazanım prosesi olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca kolemanit atıklardan borik asidin elde edilmesiyle işletmelerde atıkların depolanması için ayrılan alanlar azalacak, atık statüsünde olan malzeme değerlendirilerek ekonomiye katma değer sağlayacak ve işletme maliyetleri azalacaktır. **(**Bentli, Özdemir, Çeük, Ediz, t.y.)

KAYNAKLAR

Akgül, Ö. (2010). Farklı Bor Minerallerinden Çinko Borat Üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: http://dspace.yildiz.edu.tr/xmlui/handle/1/5153

Arslan, E. (2014). Borik Asit Üretim Prosesinin Ekserji Analizi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

Bentli, T., Özdemir, O., Çeük, M.S., Ediz, N. Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri. TMMOB Maden Mühendisleri Odası. 250-258. Erişim Adresi: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/c4ea5258ef3fb3f_ek.pdf

Budak, A. (2014). Borik Asit Üretimindeki Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda Basınç Etkisinin Araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: http://tez.sdu.edu.tr/Tezler/TF02818.pdf

Demir, C. (2006). Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya. Erişim Adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

Durğun, Z. G. (2010). Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: http://acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/24420/ZEYNEP%20G%C3%9CLSAH%20DURGUN.pdf?show

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu. (2013). Erişim Adresi: https://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2FSektor_Raporu_ETI_MADEN_2012.pdf

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu. (2018). Erişim Adresi: http://www.etimaden.gov.tr/storage/uploads/2018/05/2017-Bor-Sekto%CC%88r-Raporu-23_05_2018.pdf

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Erişim adresi: http://www.etimaden.gov.tr/

Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1967). Adsorption, Surface Area end Porosity. Academic Press, 8, 929. Erişim Adresi: https://doi.org/10.1002/bbpc.19670710837

Jenkins, R., Snyder, R.L. (1998). İntroduction to X-Ray Powder Diffractometry

Kuşkay Çelikoyan, B. (2008). Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim

Prosesinin Geliştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi). Erişim Adresi: https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/6435/1/8883.pdf

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar. Erişim adresi: https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi

Özekmekci, M. (2015). Kolemanitten Borik Asit Üretim Prosesinin Optimizasyonu. Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

Sarıalioğlu, Ü. B. (2005). Kalsiyum Boratlardan Sodyum Borhidrür Üretimi Ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

Sertkaya, G. (2007). Kolemanit Atıklardan Biyoliç Yöntemi İle Borik Asit Eldesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: http://libratez.cu.edu.tr/tezler/6497.pdf

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. Erişim adresi: https://www.boren.gov.tr/

Yıldırım, Y. (2016). Jeopolimerizasyon Mekanizmasında Kullanılan Metakaolenin Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerinin Nem Kontrollü Karo Üretimi Üzerine Etkisi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: http://fbe.comu.edu.tr/yuksek-lisans-programi-tamamlanan-tezler-31-12-2018-oncesi.html

Yorulmaz, A. (2014). Tinkal Cevherinden Nitrik Asit Kullanarak Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). Erişim Adresi: https://polen.itu.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/11527/2640/14250.pdf?sequence=1&isAllowed=y

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sinem HARBİLİ ÇOLAK

Doğum Yeri : Biga/Çanakkale

Doğum Tarihi : 04.11.1991

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, 2016

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2020

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler

1) Ulusal

YAKAR Emin, HARBİLİ ÇOLAK Sinem, ‘ Kolemanit Atıklardan Kimyasal Liç Yöntemiyle Bor Türevlerinin Eldesi’, 4. Lisansüstü Konseyi, TUBLOK, Kırklareli, 14-15 Kasım 2019

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Özhan Erkal OSGB 2018-Halen

İLETİŞİM

E-posta Adresi : sinemharbili@hotmail.com

ORCID : 0000-0002-2883-8687