İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO BORAT SENTEZİ İÇİN $ZnSO_4$ - $Na_2B_4O_7$ - H_2O SİSTEMİNDE KATI - SIVI FAZ DENGESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Vildan NOKTACI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO BORAT SENTEZİ İÇİN $ZnSO_4$ - $Na_2B_4O_7$ - H_2O SİSTEMİNDE KATI - SIVI FAZ DENGESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Vildan NOKTACI
(506111035)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü' nün 506111035 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Vildan NOKTACI,** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ÇİNKO BORAT SENTEZİ İÇİN $ZnSO_4$ - $Na_2B_4O_7$ - H_2O SİSTEMİNDE KATI - SIVI FAZ DENGESİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Reha YAVUZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. İ. Ersan KALAFATOĞLU Marmara Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **22 Ocak 2014**

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince araştırmalarımın her aşamasında öneri ve yardımlarını benden esirgemeyerek bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ' e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından ötürü Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU' ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında, tane boyut analizi için cihazı kullanmamızı sağlayan Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU' na, ICP analizlerini titizlikle yürüten ve yardımlarını esirgemeyen Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN' e teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan, yardımını ve desteğini eksik etmeyen sevgili dostlarım, başta Ayşenur YORULMAZ olmak üzere Elif Nur HAYTA, Sibel SOĞUKKANLI ve Tuğba ÖZTÜRK' e sevgilerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olup, maddi manevi desteğini esirgemeyen ve bana her daim inanan annem Necmiye NOKTACI, babam Adnan NOKTACI ve kardeşim Şeyma NOKTACI' ya teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Ocak 2014

Vildan NOKTACI
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
1.1 Tezin Amacı 1
1.2 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 2
1.3 Çinko Borat Üretimi 6
1.3.1 Çinko ve sodyum tuzlarından çinko borat üretimi 10
2. DENEYSEL ÇALIŞMA **15**
2.1 $Na_2B_4O_7.10H_2O+ZnSO_4.7H_2O+H_2O$ Sisteminde 80 °C' de Katı-Sıvı Faz Dengesinin İncelenmesi 15
2.2 Karıştırmalı Kesikli Reaktörde Çinko Borat Üretimi 17
2.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler 19
2.4 Analiz Yöntemleri 19
2.4.1 Kimyasal analiz 19
2.4.1.1 ZnO analizi 20
2.4.1.2 B_2O_3 analizi 20
2.4.1.3 SO_4 analizi 21
2.4.1.4 Na_2O analizi 21
2.4.2 Tane boyut analizi 21
2.4.3 Termogravimetrik analiz 22
2.4.4 Mikroskopik inceleme 22
3. SONUÇLAR **23**
3.1 Karıştırmalı Su Banyosunda Yapılan Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar 23
3.2 Karıştırmalı Reaktörde Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar 27
3.2.1 Aşı kristali etkisinin incelenmesi 29
3.2.2 Reaksiyon sıcaklığının elde edilen ürün üzerine etkisinin incelenmesi 33
3.2.3 Reaksiyon süresinin elde edilen ürün üzerine etkisinin incelenmesi 48
3.2.4 Reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme şeklinin elde edilen ürün üzerine etkisinin incelenmesi 61
4. VARGILAR **67**
KAYNAKLAR **71**
ÖZGEÇMİŞ **73**

KISALTMALAR

ATH **:** Alüminyum trihidroksit
EVA **:** Etilen vinil asetat
EDTA **:** Etilen diamin teraasetik asit
ICP **:** İndüktif eşleşmiş plazma
TGA **:** Termogravimetrik analiz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bazı çinko borat bileşimlerinin ısıl davranışları 3
Çizelge 1.2 : $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşiminde çinko boratın başlıca fiziksel özellikleri 3
Çizelge 2.1 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan başlangıç reaktan miktarları 16
Çizelge 2.2 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan başlangıç reaksiyon karışımı bileşimleri 16
Çizelge 2.3 : Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar 18
Çizelge 3.1 : Karıştırmalı su banyosunda farklı sürelerde elde edilen sıvı faz kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri 23
Çizelge 3.2 : Karıştırmalı su banyosunda reaksiyon dengeye geldikten sonra elde edilen sıvı faz bileşimleri 25
Çizelge 3.3 : Karıştırmalı su banyosunda reaksiyon dengeye geldikten sonra elde edilen katı faz bileşimleri 25
Çizelge 3.4 : Literatürde yer alan çeşitli çinko boratların bileşimleri 25
Çizelge 3.5 : Karıştırmalı reaktörde elde edilen sıvı faz bileşimleri 28
Çizelge 3.6 : Karıştırmalı reaktörde elde edilen katı faz bileşimleri 28
Çizelge 3.7 : 1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 37
Çizelge 3.8 : 6 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 40
Çizelge 3.9 : 24 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denklikleriyle hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 42
Çizelge 3.10 : 48 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denklikleriyle hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 46
Çizelge 3.11 : 60 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 51
Çizelge 3.12 : 70 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 53
Çizelge 3.13 : 80 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denklikleriyle hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 56
Çizelge 3.14 : 87 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm

verimleri 61
Çizelge 3.15 : R1 ve R18 numaralı deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 64
Çizelge 3.16 : R8 ve R19 numaralı deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri 65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karıştırmalı su banyosu 15
Şekil 2.2 : Karıştırmalı reaktör 17
Şekil 3.1 : Zamanla numune bileşimindeki a) B_2O_3 değişimi b) ZnO değişimi c) H_2O değişimi d) Na_2O değişimi e) SO_3 değişimi 24
Şekil 3.2 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katı ve sıvı fazların ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterimi 26
Şekil 3.3 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleşen deneylerde elde edilen katıların mikroskopik görüntüleri a) B1 b) B2 c) B3 d) B4 e) B5 27
Şekil 3.4 : Reaksiyon ortamına aşı kristali ilave edilmesinin elde edilen ürünün ZnO-B_2O_3-H_2O bileşimine etkisi 29
Şekil 3.5 : Aşı kristali etkisinin incelendiği R1 ve R2 numaralı deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri 30
Şekil 3.6 : R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımı 31
Şekil 3.7 : R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen katı fazları oluşturan bileşenlerin belirlenmesi 31
Şekil 3.8 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 1 saat) 34
Şekil 3.9 : 1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların mikroskopik görüntüleri a) 60° C b) 70° C c) 80° C d) 87° C 34
Şekil 3.10 : 1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi 35
Şekil 3.11 : 1 saatte farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların TGA sonuçları a) 87 °C b) 80 °C c) 70 °C d) 60 °C 36
Şekil 3.12 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 6 saat) 38
Şekil 3.13 : 6 saatte gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların mikroskop görüntüleri a) 60° C b) 70° C c) 80° C d) 87° C 39
Şekil 3.14 : 6 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi 39
Şekil 3.15 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 24 saat) 40
Şekil 3.16 : 24 saatte ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüsü a) 60 °C b) 70 °C c) 80 °C d) 87 °C 41
Şekil 3.17 : 24 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi 42

Şekil 3.18 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 48 saat) 43
Şekil 3.19 : 48 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri a) 60 °C b) 70 °C c) 80 °C d) 87 °C 44
Şekil 3.20 : 48 saatte 60 °C, 70 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları 45
Şekil 3.21 : 48 saatte 80 °C ve 87 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları 45
Şekil 3.22 : Farklı sıcaklıklarda 48 saatte elde edilen katı fazların TGA sonuçları a) 87 °C b) 80 ° C c) 70 °C d) 60 °C 47
Şekil 3.23 : 60 °C' de 1 saat (R14), 6 saat (R15), 24 saat (R16), 48 saatte (R17) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sıvı ve katı fazların ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi 48
Şekil 3.24 : 60 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat 49
Şekil 3.25 : 60 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat 50
Şekil 3.26 : 70 °C' de 1 saat (R10), 6 saat (R11), 24 saat (R12) ve 48 saatte (R13) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı fazların analizler sonucu elde edilen bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi 51
Şekil 3.27 : 70 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat 52
Şekil 3.28 : 70 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat .. 54
Şekil 3.29 : 80 °C' de 1 saat (R5), 6 saat (R3), 24 saat (R2) ve 48 saatte (R4) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi 55
Şekil 3.30 : 80 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat 56
Şekil 3.31 : 80 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat 57
Şekil 3.32 : 87 °C' de 1 saat (R6), 6 saat (R7), 24 saat (R8) ve 48 saatte (R9) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi 58
Şekil 3.33 : 87 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat 59
Şekil 3.34 : 87 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat 60
Şekil 3.35 : 87 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların TGA sonuçları a) 48 saat b) 24 saat c) 6 saat d)1 saat 62

Şekil 3.36 : R18 ve R1 numaralı deneylerden elde edilen sıvı ve katı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi 63
Şekil 3.37 : a) R18 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü b)R1 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü 63
Şekil 3.38 : R1 ve R18 numaralı deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları 64
Şekil 3.39 : R8 ve R19 numuralı deneylerden elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde karşılaştırılması 65
Şekil 3.40 : a) R19 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü b) R8 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü 66
Şekil 3.41 : R8 ve R19 numaralı deneylerden elde edilen katıların tane boyut analizleri 66

ÇİNKO BORAT SENTEZİ İÇİN $ZnSO_4$ - $Na_2B_4O_7$ - H_2O SİSTEMİNDE KATI SIVI FAZ DENGESİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde polimerik malzemeler, hayatın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu malzemelerin kullanım alanları arttıkça, polimerin alev dayanım özelliklerinin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar da artmaktadır. Polimerlerde alev dayanımını arttırmak amacıyla, polimerlerle beraber bazı alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Çinko borat, son yıllarda alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan ve bünyesinde bor ihtiva eden kimyasal bir maddedir. Çinko boratın en önemli avantajı yanma proseslerinde toksit ve aşındırıcı maddeler oluşturmamasıdır. Ayrıca çinko boratın yüksek dehidratasyon sıcaklığı (290 °C) önemli kullanım avantajı sağlamaktadır. Tüm bu özelliklerin yanında çinko boratın en önemli dezavantajı yüksek kullanım miktarı gerektirmesi ve polimer matrisi içerisinde iyi disperse olamamasıdır. Bu özellik, aleve dayanıklı polimerin mekanik özelliklerinin keskin bir şekilde azalmasına ve aleve dayanım veriminde azalmaya neden olmaktadır

Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan çinko borat bileşiklerinden biri olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla, boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve çinko sülfat heptahidrat ($ZnSO_4.7H_2O$) başlangıç maddelerinin kullanıldığı denemeler, tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Başlangıç reaksiyon karışımındaki ZnO/B_2O_3 mol oranı, reaksiyon süresi, reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme şekli, aşı kristali kullanımı ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin; ürün bileşimi, görüntüsü ve tanecik boyutuna etkisi incelendiği bu çalışmada deneyler ilk olarak çalkalamalı su banyosunda, ikinci aşama olarakta karıştırmalı kesikli reaktörde yürütülmüştür. Elde edilen ürünlerin bileşimi ve kimyasal yapısı, termogravimetrik analiz (TGA), indüktif eşleşmiş plasma spektroskopik (ICP) yöntem, kompleksometrik EDTA titrasyonu ve asit-baz titrasyonu yöntemleriyle, tane boyut dağılımları ve kristal şekilleri ise tane boyut analizi ve mikroskopik incelemelerle belirlenmiştir.

Karıştırmalı su banyosunda 80 °C' de 80 rpm karıştırma hızında, reaksiyon karışımındaki başlangıç ZnO/B_2O_3 mol oranlarının 0,04, 0,5, 0,88, 10,67, 5 olarak alındığı reaksiyon koşullarında 2., 4. ve 8. günlerde numuneler alınıp kimyasal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler sonucunda numunelerin B_2O_3, ZnO, Na_2O ve SO_3 içerikleri grafiğe geçirilip zamanla değişimleri incelenmiştir. Buna göre, 4. gün sonunda ve 8. gün sonunda B_2O_3, ZnO, Na_2O ve SO_3 içeriklerinde bir değişim olmamaktadır. Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen reaksiyonlar 4. günde dengeye geldiği belirlenmiştir. 8. gün sonunda dengeye gelmiş bileşimlerin katılarının kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında, ZnO/B_2O_3 başlangıç mol oranının 0,5 olarak alındığı reaksiyonda istenilen yapı olan $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ yapısı elde edilmiştir. Ayrıca, 0,88 ZnO/B_2O_3 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen ürün de 8 gün sonunda $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ yapısına yaklaşmıştır. Mikroskopik incelemeler, karıştırmalı su banyosunda elde edilen ve

$2ZnO.3B_2O.3H_2O$ yapısına uyan katıların, çubuk yapılı kristallerden oluştuğunu göstermektedir.

Karıştırmalı kesikli reaktörde 600 rpm sabit karıştırma hızında yürütülen deneylerde tüm bileşimler, karıştırmalı su banyosunda $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ yapısının elde edildiği 0,5 ZnO/B_2O_3 mol oranında hazırlanmıştır. İlk olarak aşı kristali etkisinin incelendiği denemelerde, 80 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle ve aşı kristali ilave edilmeden yürütülen deneyde elde edilen katı faz bileşiminin $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine tam olarak uymadığı görülmüştür. Deney aynı koşullarda, ancak aşı kristali ilave edilerek yinelenmiştir. Aşı krsitali olarak karıştırmalı su banyosunda üretilen ve bileşimi $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine uyan kurutulmuş katı kullanılmıştır. Reaksiyon ortamına aşı kristali eklenmesinin ürün bileşimi ve dönüşüm verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. Gerçekleştirilen tüm denemelerde reaksiyon ortamına aşı kristali de ilave edilmiştir.

Reaksiyon süresinin ve sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar 1, 6, 24 ve 48 saatte; 60, 70, 80 ve 87 °C' de gerçekleştirilmiştir.

1 saatte 60, 70, 80 ve 87 °C' de gerçekleştirilen denemelerde elde edilen ürün, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ bileşimine sahip çinko borat ve ZnO' dan oluştuğu ve mikroskopik incelemeler sonucunda ürünün bir şekli olmayan düzensiz tanelerden oluştuğu gözlenmiştir. Tüm sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin bileşimi birbirlerine yakındır. 1 saatlik reaksiyon süresinde sıcaklığın değiştirilmesinin ürünün bileşimi ve verim üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. 1 saatlik denemeler dışında incelenen tüm koşullarda elde edilen ürün $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ve üretilmesi amaçlanan $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ bileşiklerinin bir karışımı halindedir. Reaksiyon süresinin 6 saate çıkarılması bileşimi biraz daha $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına doğru kaydırmış; ancak düşük dönüşüm verimi değerleri elde edilmiştir. Mikroskopik incelemeler sonucunda 60 ve 70 °C' de uzunlukları genişliklerine yakın, düzensiz yapıda kristaller; 80 ve 87 °C' de ise uzunluk/genişlik oranı artan çubuk yapılı (prizmatik) kristaller elde edildiği görülmüştür. Reaksiyon süresi 24 saate çıkarıldığında, elde edilen katı ürünün bileşimi tam olarak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmadığı görülmüştür. Reaksiyon süresinin artmasıyla aglomere yapılarda azalma olmuştur. 24 saatlik reaksiyon süresinde, sıcaklığın dönüşüm verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. 48 saatte gerçekleştirilen denemelerde, katı faz bileşimi sıcaklığın artmasıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına giderek yaklaşmış; 87 °C' de ve 80 °C' de gerçekleştirilen istenen yapıya çok yakın bileşimde katı fazlar elde edilmiştir. Kristallerin genişliklerinde ve uzunluklarında da artış görülmektedir. Bu sonuçlara göre, reaksiyon sıcaklığı ancak yeterli reaksiyon süresinde ürün bileşimini etkileyen bir parametre olmaktadır.

Reaksiyon süresinin elde edilen ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 60 °C' de 1, 6, 24 ve 48 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen denemelerden elde edilen katı faz bileşimleri $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmamıştır. 1 ve 6 saatlik deneyler sonucunda düzensiz şekilli tanecikler elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 24 saat ve 48 saate çıkarıldığında elde edilen taneler düzensiz şekilli yapıdan çubuksu yapıya dönüşmeye başlamıştır. Düşük değerlerde dönüşüm verimleri elde edilmiştir. 70 °C' de yürütülen denemelerde 60 °C' de elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 1, 6, 24 ve 48 saatlik sürelerde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmaya yeterli gelmemiştir. Reaksiyon sıcaklığı 80 °C' ye çıkarıldığında elde edilen katı faz bileşimini istenen $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine 48 saat sonunda yaklaşmıştır. Denenen tüm reaksiyon sürelerinde elde

dilen katıların tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüleri karşılaştırıldığında aglomere yapılar görülmektedir. Reaksiyon süresinin artışıyla kristal boyutları da artmıştır ve kristal şekli çubuksu yapıya dönüşmüştür. 87 °C' de 1 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen katı fazda belirsiz şekilli, 6 saat ve sonrasında ise çubuksu yapılı kristaller elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artışıyla tane boyutları da artmıştır. Ayrıca, 87 °C' de gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon süresinin artışıyla dönüşüm verimlerinin de arttığı görülmektedir. 48 saat, en yüksek dönüşüm veriminin % 64,1 olarak elde edildiği ve bu süre sonunda $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ sistemi üçgen diyagramında elde edilmek istenen bileşim olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine en çok yaklaşım gösteren süredir.

$ZnSO_4.7H_2O$ reaktanının reaksiyon ortamına eklenme şeklinin etkisini incelemek amacıyla $ZnSO_4.7H_2O$ çözelti halinde, 80 °C' de ve 24 saat süren reaksiyon ortamına 1 saat boyunca damla damla ilave edilmiştir. Deneme sonucunda elde edilen katı faz sonuçları aynı koşullarda gerçekleştirilmiş olan ve $ZnSO_4.7H_2O$' un katı halde alındığı reaksiyon sonucu elde edilen katı faz bileşimleri ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, bu iki bileşim birbirine çok yakındır. Edilen katıların bileşimlerinin birbirine çok yakın olduğu; ancak, $ZnSO_4.7H_2O$' nun çözelti halinde damla damla ilave edildiği durumda daha büyük çubuksu kristaller elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, gerçekleştirilen başka bir deneyde ise, 87 °C' de 24 saatte biri reaktördeki $ZnSO_4.7H_2O$ çözeltisine $Na_2B_4O_7.10H_2O$' nun katı halde ilave edildiği; diğeri reaktördeki $Na_2B_4O_7.10H_2O$ çözeltisine $ZnSO_4.7H_2O$'nun katı halde ilave edildiği iki denemenin sonuçları da birbirine çok yakın bileşimlerde katı faz elde edildiğini göstermiştir. Elde edilen katı fazların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımlarında da belirgin bir fark olmamıştır.

INVESTIGATION OF SOLID - LIQUID PHASE EQUILIBRIUM IN $ZnSO_4$ - $Na_2B_4O_7$ - H_2O SYSTEM FOR SYNTHESIS OF ZINC BORATE

SUMMARY

Plastic materials are widely used all throughout our lives. Flammability is major problem for polymers. There are many studies in the literature that are executed to prevent or retard flame at least for a certain time. There are many commercial flame retardants to improve flame retardancy and safety of polymeric materials. Halogenated products, antimony trioxide and phosphorous compounds are most commonly used flame retardants. The importance of flame retardancy of plastics and flame retardant materials are also increasing day by day. In the near future the use of halogenated flame retardants will be restricted due to their hazardous effects. Antimony trioxide is also hazardous due to the metal content. Aluminium trihydrate is one of the other flame retardants. It is cheap and non-toxic, but it is not as effective as the others. At this point, zinc borate receives attention as an environmentally friendly flame retardant and also smoke suppressant. It is used as an anti-bacterial material as well. A series of hydrated zinc borates have been developed for use as fire-retardant additives in coatings and polymers.

The most widely used one is zinc borate with the formula $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$, but many zinc borates are used within these formulations such as $4ZnO.B_2O_3.H_2O$, $ZnO.B_2O_3.1,12H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ and $ZnO.5B_2O_3.4,5H_2O$. All these zinc borate compounds have different dehydration temperatures. The heat stability of hydration water of zinc borate is between 290 – 300 ºC which enables the polymer processebility. Worldwide consumption of these zinc salts is several thousand metric tons per year. A substantial portion of this total is used in vinyl plastics where zinc borates are added.

Zinc borates can be used as smoke and afterglow suppressant, corrosion inhibitor, anti-tracking agent, lubricant additive, char promoter, preservative in wood composites, flame retardant synergist, modifier of electrical and optical properties and wear resistance. It also functions as mildew-stat and tannin-stain blocker for coatings. 3,5 mole hydrated zinc borate is the most commercial type of zinc borates. It has an unusual property of holding its hydration water till 290 °C. This thermal stability makes it attractive as a fire retardant additive for plastics.

In this study, it has been aimed to produce zinc borate with formula $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ which is one of mostly used zinc borate compounds. For this purpose, experiments which sodium borate ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) and zinc sulfate ($ZnSO_4.7H_2O$) have been used as raw materials have been performed by using one step precipitation method. The effects of some parameters as ZnO/B_2O_3 molar ratio in the initial reaction mixture, reaction time, adding type of the reactants, addition of seed crystals and reaction temperature on composition and particle size of product have been investigated in two steps with experiments performed. 1. in a thermostated

shaker, 2. in a stirred batc reactor. Chemical structure and composition of the product have been determined by using thermogravimetric analysis (TGA), inductively coupled plasma (ICP) method, complexometric EDTA titration and acid-base titration methods. The particle size and the morphology of the crystals have been determined by size distribution measurements and microscopic investigation.

Reaction in the thermostated shaker have been performed at 80 °C 80 rpm and initial ZnO/B_2O_3 molar ratio have been adjusted as 0,04, 0,5, 0,88, 10,67, 5. Chemical analysis has been done after 2, 4 and 8 days, in respectively. The results of chemical analysis have showed that the content of B_2O_3, ZnO, Na_2O and SO_3 of samples, which have been taken at 4^{th} and 8^{th} days, are same. So, it has been concluded that reaction is in equilibrium in 4 days. The results of chemical anlysis of the dried solids after 8 days have showed that when ZnO/B_2O_3 molar ratio is 0,5, $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ compound is produced. In addition, in experiment which has 0,88 molar ratio is near to $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ compound. The results of microscopic analysis, solids, which have been produced in the thermostated shaker and have same structure with $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ compound, form from rod shaped crystals.

The experiments in stirred batch reactor have been performed at constant stirring rate of 600 rpm and constant initial ZnO/B_2O_3 molar ratio 0,5 which has performed in the thermostated shaker and correspond to $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ compound. Initially, the effect of addition seed crystal has investigated. First experiment has been performed at 80 °C for 24 hours. The results of chemical anlysis have showed that product doesn' t correspond to $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ compound completely. At the same reaction conditions, reaction have been run with the addition of seed crystals. The product, which have been produced in the thermostated shaker at 0,5 ZnO/B_2O_3 molar ratio, have been used as seed crystals. The results have showed that adding seed crystals don' t have any effect on composition, performance and crystal structure of the product. In all of the experiments, which have been performed in stirred batch, seed crystals have been used.

In stirred batch reactor, experiments have been performed at 60, 70, 80 and 87 °C; for 1, 6, 24 and 48 hours to investigate the effect of reaction temperature and reaction time on composition and crystal structure of product.

Experiments have been performed for 1 hour at 60, 70, 80 and 87 °C; chemical structures and morphology of the products have been compared. It has been observed that products which have been produced for 1 hour is a mixture of $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ and ZnO compounds for all reaction temperatures. The result of microscopic analysis have showed that product formed from particles which have irregular structures. The composition of products for all temperatures are near to each other. So, it has been proved that changing reaction temperature doesn' t effect reaction performence and product properties. Except the products which have produced for 1 hour, for all products is a mixture of $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ and $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ compounds. Changing reaction time from 1 hour to 6 hours changes products compositions. The results of the chemical analysis have showed that $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ starts to occur by increasing the reaction time. Despite $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ starts to occur, reaction performance is low. Microscopic analysis have showed that products which have produced at 60 and 70 °C has irregular structures while products which have been produced at 80 and 87 °C form from crystal rods. The results of experiments which have been at 60, 70, 80 and 87 °C for 24 hours have showed that changing reaction time from 6 hours to 24 hours doesn't remarkably affect the performance of the

reaction. However $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ compound occurs, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ratio in the products is higher. It has been observed that agglomerated structres decreases by increasing temperature. $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ compound is obtained by changing reaction time from 24 hours to 48 hours at 87 °C and 80 °C. Microscopic analysis have showed that there is an increase at width and length of crystals. In this case, it has been observed that reaction temperature affect composition and morphology of the product only when the reaction time is enough to produce $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ compound.

Experiments which have been performed to obtain the effect of reaction temperature on the composition of the product. At 60 °C, reaction time has changed as 1 hour, 6 hours, 24 hours and 48 hours. The results have showed that 60 °C isn' t enough temperature to produce $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ compound. Microscopic analysis have showed that products which have been produced at 1 hour and 6 hours has irregular structures which length and width of particles are equal. When reaction time has changed from 6 hours to 24 and 48 hours, particles, which have irregular structures at the last of 1 hours and 6 hours, starts to be in a structure consist of crystal rods. Similar with the results of the reaction, which have been perfomed at 60 °C, reaction temperature isn' t enough to produce $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ at high reaction performances at 70 °C. $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ compound produced by increasing reaction temperature to 80 °C for 48 hours. For all the different reaction times, agglomerated structures have been observed by comparing particle size distrubution measurements and microscopic analysis. In addition, by increasing reaction time, it has been observed that particles size increase. Microscopic analysis have showed that after 1 hour products has irregular structures. To prolong the reaction time from 1 hour to 6, 24 and 48 hours increases the particle size and it has been observed that products structures start to be crystal rods. In addition, increasing temperature remarkably affect the performance of reaction. The highest reaction performance has been obtained at 87 °C for 48 hours.

In other examinations, $ZnSO_4.7H_2O$ has been added to reactor dropwise for period of 1 hour to investigate the effect of adding type of the reactants. Experiment have been performed at 80 °C for 24 hours. At the end of the reaction, it has been compared with reaction in which $ZnSO_4.7H_2O$ have taken directly. The chemical composition of solid which are obtained have showed any effect of adding type observed. According to this, these two compositions are so close to each other. However, it has been seen that obtained solid compositions were so close to each other, bigger and rod shaped crystals were obtained in the condition when $ZnSO_4.7H_2O$ were added drop by drop as solution. In addition, another experiment have run at 87 °C for 1 hour by adding reaction system firstly $ZnSO_4.7H_2O$ and then $Na_2B_4O_7.10H_2O$. The results have compred with the reaction in which $Na_2B_4O_7.10H_2O$ have taken to reaction system firstly. The results of two experiments have showed that products are nearly in same composition. It has not been seen significant difference in the photomicrographs and particle size distributions of obtained solid phases.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde polimerik malzemeler, hayatın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu malzemelerin kullanım alanları arttıkça, polimerin alev dayanım özelliklerinin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar da artmaktadır. Polimerlerde alev dayanımını arttırmak amacıyla, polimerlerle beraber bazı alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Çinko borat, son yıllarda alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan ve bünyesinde bor ihtiva eden kimyasal bir maddedir. Genel gösterimi $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$ şeklindedir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklı $ZnO:B_2O_3:H_2O$ mol oranlarına sahip çinko boratlar üretilebilmektedir. Bilinen bazı çinko boratlar: $ZnO.B_2O_3.H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $ZnO.B_2O_3.4,5H_2O$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$ ve $4ZnO.B_2O_3.H_2O$' dur [1, 2]. En yaygın olarak kullanılan çinko borat $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$' dur ve son yıllarda bu bileşiğin molekül formülünün $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ şeklinde olduğu belirlenmiştir [3, 4].

Çinko borat dışında alüminyum trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit, antimon bileşikleri, bromin, klorür ve fosfat bileşikleri de kullanılan önemli alev geciktiricilerdendir. Antimon trioksit ve antimon trioksit halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli duman açığa çıkarmaları nedeniyle kullanımları yasaklanma yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanmasıyla alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımı tercih edilmiştir. Bu şekilde çinko borat, ATH ile bağlantılı olarak artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Böylece, halojen olmayan bu iki madde yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkmasını sağlamıştır. Ayrıca, çinko borat antimon oksit ile ve yalnız başına da kullanılmaktadır [5].

Çinko boratın en önemli avantajı yanma proseslerinde toksik ve aşındırıcı maddeler oluşturmamasıdır [6]. Ayrıca çinko boratın yüksek dehidratasyon sıcaklığı (290 °C) önemli kullanım avantajı sağlamaktadır [7]. Tüm bu özelliklerin yanında çinko boratın en önemli dezavantajı yüksek kullanım miktarı gerektirmesi ve polimer matrisi içerisinde iyi disperse olamamasıdır. Bu özellik, aleve dayanıklı polimerin

mekanik özelliklerinin keskin bir şekilde azalmasına ve aleve dayanım veriminde azalmaya neden olmaktadır [4].

Ayrıca çinko borat, duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır. Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar. Antimon ile birlikte yüksek dereceli bir alev geciktirici özelliğe sahiptir. ATH ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir. Boyama (renk verme) kuvveti zayıftır. Elektriksel özellikleri iyileştirir. Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini arttırır. Antimon oksidin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir ve zehirli özelliğe sahip olmadığından reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur [5]. Çinko borat üretimine dair çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat bileşiğinin, boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve çinko sülfat heptahidratın ($ZnSO_4.7H_2O$) sulu ortamdaki reaksiyonları ile üretimi amaçlanmaktadır. Çalışmada, ilk olarak karıştırmalı su banyosunda reaksiyon karışımı bileşiminin ($ZnO:B_2O_3:H_2O$ oranları), elde edilecek katı-sıvı fazın denge durumundaki bileşimine etkisi incelenmiştir. Karıştırmalı su banyosunda elde edilen sonuçlara göre, istenilen çinko borat bileşimine ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) uygun katı fazın elde edilmesini sağlayan başlangıç ZnO/B_2O_3 mol oranı seçilip, sabit sıcaklıkta kesikli olarak çalıştırılan karıştırmalı bir reaktörde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve başlangıç reaktanlarının reaksiyon ortamına ilave edilme şeklinin elde edilen ürünün kimyasal yapısı, bileşimi ve mikroskopik görüntüsü üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1.2 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko boratlar 1940' tan bu yana endüstriyel alanda kullanılmaktadır. İlk olarak $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ ve $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ yapısındaki çinko boratlar kullanılmıştır. Bu yapıdaki çinko boratların dehidratasyon sıcaklığının düşük olması nedeniyle kullanım alanları da sınırlıdır. Bugünlerde en önemli ticari çinko borat, dehidratasyon sıcaklığı 290 °C' den büyük ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kimyasal yapısına

sahip olan bileşiktir [4]. Çeşitli çinko boratların su içerikleri ve dehidratasyon sıcaklıkları Çizelge 1.1' de verilmiştir.

Çizelge 1.1' den görüldüğü üzere $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ ve $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ yapısındaki çinko boratlar, $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısındaki çinko boratlara göre daha düşük dehidratasyon sıcaklığına sahiptir.

Çizelge 1.1 : Bazı çinko borat bileşimlerinin ısıl davranışları [8].

Çinko borat tipi	H_2O (%)	Dehidratasyon sıcaklığı (^oC)
$3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$	29,85	100-200
$2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$	25,32	100-250
$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$	12,69	290
$ZnO.B_2O_3.2H_2O$	19,25	100-250
$4ZnO.B_2O_3.H_2O$	4,35	415

Molekül formülü $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ olan çinko borat beyaz, nem çekmez, viskoz bir üründür. Çinko borat, plastik ve kauçuk bileşiklerinde çok fonksiyonlu alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çinko borat, hidrasyon suyunu 290 – 300 °C' ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerinde kullanıma olanak sağlamaktadır. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşımaktadır. Birçok polimer sisteminin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin vermekte hem de yarı şeffaflığı muhafaza etmektedir. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (extruder) veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilmektedir [5].

$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimindeki çinko boratın fiziksel özellikleri Çizelge 1.2' de verilmektedir.

Çizelge 1.2 : $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşiminde çinko boratın başlıca fiziksel özellikleri [8].

B_2O_3, %	48,05
ZnO, %	37,45
H_2O, %	14,50
Kırılma indisi	1,58
Ortalama partikül boyutu, µm	7 - 12
Çözünürlük (oda sıcaklığında), %	0,28
Özgül ağırlık, g/cc	2,77

Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, PVC, halojenli polyester ve naylonlarda yaygın kullanım alanına sahiptir.

Yangın karışık bir olgudur. Yayılması ve şiddeti birbirleriyle bağlantılı birçok değişkene bağlıdır. Büyük ölçekte kontrol edilemeyen bir yangın farklı aşamaları kapsamaktadır. Bu aşamalar, başlama (ısınma, bozulma ve tutuşma ya da gaz yanması), büyüme (yayılma ya da yüzey yanması nedeniyle yayılma), kararlı hal (ateş tamamen gelişmiştir) ve çürümedir (yangın kendi kendine söner) [9]. Alev geciktirici kaplamalar, ısındıklarında ya da alevle temas ettiklerinde yanıcı olmayan gaz salım yeteneklerine göre ayrılmaktadırlar. Bu gazlar, yayılan alevle karışırlar ve de alevin şiddetini azaltmaktadırlar [10].

290 - 300 °C gibi yüksek dehidratasyon sıcaklığına sahip olduğu için çinko borat, yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/ elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamlarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanım alanına sahiptir. Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen kullanılmaktadır. Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır [5].

Son zamanlarda, antimon trioksit yerine veya birlikte kullanılabilecek alev geciktiriciler üzerine çalışılmaktadır. Antimon trioksitin yanma analizleri sonuçları antimonun yaklaşık % 80 – 95' inin buharlaştığını göstermektedir. Bu, duman oluşumunu da arttırmaktadır. Alev geciktirciler üzerine çalışılmasının diğer nedeni de, daha iyi maliyet/verim dengesini sağlamak ve olası antimon trioksit zehirliliği endişesini azaltmaktır.

Giudice ve Benitez [11] klorlu alkid reçine bazlı alev geciktiricilerde, antimon trioksit yerine $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.7,5H_2O$ molekül formüllerine sahip çinko boratların kullanımının etkilerini laboratuar testleriyle incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, yanma sonrası bileşiminde alev geciktirici olarak çinko borat içeren boyalar, kömürleşmiş maddede daha fazla oksidasyonu önleyecek şekilde camsı tabaka oluşturan, bir anhidrit bileşim oluşturmuştur. Endotermik davranışları sayesinde, iki çinko borat bileşiminin de antimon trioksitten daha iyi sonuçlar verdiği

görülmüştür. $2ZnO.3B_2O_3.7,5H_2O$ bileşimindeki çinko borat, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimindeki çinko borattan daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkılarak, daha yüksek miktardaki hidrate suyu moleküllerinin daha yüksek miktarda ısı absorblayabilmesiyle açıklanmıştır.

Yıldız, B. ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri bir çalışmada [12], çinko boratı poliüretan için bir katkı maddesi olarak kullanarak, çinko boratın mekanik özelliklerdeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada çinko borat, poliüretanın mekanik özelliklerinde az bir düşüşe neden olmakla birlikte poliüretan için iyi bir alev geciktirici etki sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca çalışmada çinko borat katkılı filmlerin yüksek oksidatif kararlılık gösterdiği ve böylece çinko boratın poliüretanda antioksidan etki gösterdiği sonucuna da ulaşılmıştır.

İnorganik maddeler alev geciktirici olarak çeşitli şekillerde davranım göstermektedir: (i) endotermik davranımdan dolayı ısıyı adsorplamak, (ii) inert bir yapı üretimiyle kablo ve alev arasında yanan polimere doğru oksijen difüzyonunu engellemek, (iii) oluşan katı tortu alev ve yanmayan polimer arasında bariyer görevi yapmak [13].

Bourbigot ve arkadaşları [14], çinko boratların etilen vinil asetat (EVA) - alüminyum trihidroksit (ATH) ve etilen vinil asetat (EVA) - Magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) alev geciktirici formülasyonlarında sinerjik etkili katkı olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, çinko boratların etilen vinil asetat (EVA) - alüminyum trihidroksit (ATH) ve etilen vinil asetat (EVA) - Magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) alev geciktirici formülasyonlarında yararlı sinerjik katkı oldukları ve duman bastırıcı oldukları kanıtlanmıştır. Aynı zamanda, çinko boratın bozunmasıyla oluşan kömürleşmiş yapının koruyucu tabaka özelliği ile yanma hızını azalttığı belirtilmiştir.

Bourbigot ve arkadaşları başka bir çalışmada [4], amonyum fosfat ve çinko borat karışımının termal davranışını incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, amonyum fosfata çinko borat ilave edilmesiyle ısıl kararlılığın arttığı belirtilmiştir.

1.3 Çinko Borat Üretimi

Çinko boratın üretimi konusunda birçok araştırma yapılmış ve bu konuda birçok patent bulunmaktadır. Schubert tarafından patentlenen bir çalışmada, $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşimine sahip çinko boratın üretimi açıklanmıştır. 415-425 °C gibi yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip, suda az çözünen kristal yapılı bu çinko borat, yüksek dehidratasyon sıcaklığı sayesinde polimer malzemelerin işlenmesindeki yüksek sıcaklıklar için uygun bir katkı maddesi olmuştur. Çalışmalarda, hidrat suyu içeren çinko boratların farklı yöntemlerle üretimi mümkün olmakla birlikte, stokiometrik oranlardaki çinko oksit ve borik asidin sulu çözeltilerde, en fazla tercih edilen yöntemin yüksek sıcaklıkta reaksiyonuna dayanan yöntem olduğu belirtilmektedir. 1.1 numaralı denklikle gösterilen reaksiyon tercihen karışımın kaynama noktası civarında ve aşı kristali varlığında gerçekleştirilmiştir.

$$4ZnO + 2B(OH)_3 \rightarrow 4ZnO.B_2O_3.H_2O + 2H_2O \qquad \textbf{(1.1)}$$

Çinko oksidin tamamının reaksiyona girmesi için borik asidin molar olarak yaklaşık % 5 fazlasının kullanımı tercih edilmiştir. İstenilen $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ yapısındaki çinko borat, reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra filtrasyonla ortamdan ayrılarak kurutulmuş, tekrarlanabilen tutarlı sonuçlar elde edilmesi için, gerekli miktardaki borik asidin çinko oksiti içeren kaynayan suya iki parça halinde kademeli olarak ilave edilmesinin ve reaksiyon süresince reaksiyon karışımının hızlı ve etkin şekilde karıştırılmasının gerektiği belirtilmiştir [15].

Patentlerde sözü edilen çinko boratın, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimli çinko boratı içeren bir sulu süspansiyonun geri soğutucu altında kaynatılması ile de elde edilebildiği belirtilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için başlangıç maddesi olan $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$' nun sulu süspansiyondaki konsantrasyonunun % 5' den daha az olması gerektiği; % 5' lik bir süspansiyonda ise, atmosferik basınçta sürekli riflaks uygulanması sonucu hidrolizlenmenin tam olarak ancak 5 günde tamamlandığı belirtilmiştir. Eğer borik asit fazlalığı içeren süspansiyonda riflaks 1 ay gibi uzun sürede devam ettirilirse ürünün $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$ bileşiğine dönüştüğü belirtilmektedir.

Schubert patent çalışmalarında $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ yapısında çinko boratın, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ ile stokiometrik miktardaki çinko oksitle su içinde, yine riflaks uygulanarak reaksiyonu ile de hazırlanabileceğini belirtmiştir. Reaksiyon ortamına

$4ZnO.B_2O_3.H_2O$ aşı kristali ilavesinin ya da çinko sülfat/çinko klorür ilavesiyle bir miktar çinko iyonunun karışımda bulunmasının sağlanmasının reaksiyonu katalizleyebileceği de belirtilmiştir.

$4ZnO.B_2O_3.H_2O$' ın üretimi için aynı çalışmada denenen bir diğer yöntem de bor kaynağı olarak boraks pentahidrat, çinko kaynağı olarak çinko sülfat, çinko oksit gibi bir çinko bileşiği kullanılarak; reaksiyon yine sulu ortamda ve karışımın kaynama sıcaklığında gerçekleştirilmesi olarak belirtilmiştir. Önceki yöntemlerle benzer şekilde, aşı kristalinin varlığıyla 1.2 denkliğindeki reaksiyonun birkaç saatte tamamlanmasının sağlandığı gösterilmiştir [16].

$$Na_2B_4O_7.5H_2O + ZnSO4.7H_2O + 7ZnO \rightarrow 2(4ZnO.B_2O_3.3H_2O) + Na_2SO_4 + 10H_2O \quad \textbf{(1.2)}$$

Shubert'in patentinde önerilen yöntemlerin uygulamalarıyla ilgili örnekler verilmektedir.

Birinci örnekte 200 g $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimine sahip çinko borata 4,5 L deiyonize su eklenmiş, 6 gün boyunca kaynatılmıştır. Bu sürede karışımın pH' ı 7,8' den 4,5' e inmiştir. Reaksiyon karışımının filtre edilmesi ve katının deiyonize su ile yıkanıp kurutulmasından sonra $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ molekül formüllü çinko boratın % 97 verimle elde edildiği belirtilmiştir.

İkinci örnekte 100 g $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$, 74,9 g ZnO, 7,2 g aşı kristali ve 2 L deiyonize sudan oluşan karışıma 0,5 g çinko klorür eklenmiş; karışım 5 L' lik bir balonda mekanik karıştırma uygulanarak geri akım altında 6 saat kaynatılmıştır. Reaksiyon karışımının soğutulup, filtre edilip, katının kurutulması sonucu, yapısı X-ışını kırınımıyla da belirlenen $4ZnO.B_2O_3H_2O$ bileşiğinin % 98 verimle elde edildiği belirtilmiştir.

Üçüncü örnekte 488,4 g ZnO ve 3,5 L deiyonize sudan oluşan karışım kaynatılmış; 28 g aşı kristali ve 97,4 g borik asit eklendikten sonra karıştırılarak, riflaks altında 2,5 saat kaynatılmıştır. Bu aşamada karışıma tekrar 97,4 g borik asit ilave edilmiş, karıştırma ve kaynatma işlemi devam ettirilmiştir. Soğutma, filtrasyon, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşiği yine % 97 verimle elde edilmiştir.

Dördüncü örnekte ise, 45,9 g boraks pentahidrat 1 L sıcak deiyonize suda çözülmüş, bu çözeltiye 250 mL su içerisinde çözülmüş 43,1 g $ZnSO_4.7H_2O$ eklenmiştir. Beyaz çözelti halindeki karışım kaynatılmış ve 85,5 g ZnO ve 6,2 g aşı kristali ilave

edilmiştir. 6 saat süreyle kaynatılan karışımdan soğutma sonrası süzülerek ayrılan katının yıkama, kurutma işleminden sonra az miktarda reaksiyona girmeyen çinko oksitle $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşiğinden oluştuğu ve verimin % 97 olduğu belirtilmiştir. $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşiğinin 415 °C' de yeterli süre ısıtılmasıyla gerçekleştirilen dehidratasyonla $4ZnO.B_2O_3$ molekül formüllü çinko boratın elde edildiği; dehidratasyonun 500-550 °C arasında yapılan ısıtma işlemi ile 3-5 saat arasında tamamlandığı gösterilmiştir [15].

Nies, Nelson P., Hulbert, Richard W., çalışmalarında çinko boratları ve hazırlama proseslerini açıklamışlardır. Bu çalışmadaki çinko boratlar, alkali metal boratların sulu çözeltilerinin suda çözünen çinko tuzları ile en az 70 °C' deki tercihen 90-100 °C arasındaki reaksiyonuyla elde edilmişlerdir. Kristaller çözeltiden filtrasyon ve santrifüjle ayrılmaktadırlar. Bu proseste çinko bromür (ZnB_2), çinko klorür ($ZnCl_2$), çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) gibi inorganik, suda çözünebilen çinko tuzları kullanılmıştır. Alkali metal borat olarak ise sodyum tetraborat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve potasyum tetraborat ($K_2B_4O_7$) kullanılmıştır. $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ yapısındaki çinko borat bileşiğini üretmek için çinko tuzunun borat bileşiğine oranı kritiktir. İstenilen bileşimdeki çinko borat üretebilmek için çinko tuzunun sodyum ve potasyum tetraborata molar oranı 1-1,5 olmalıdır. $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ yapısındaki çinko boratı üretebilmek için daha önceden özellikleri bilinen çinko borat kristali aşı kristali olarak reaksiyon karışımına eklenmektedir. İstenilen yapıdaki çinko borat hazırlamak için patentte uygulanan örnek reçeteler bulunmaktadır.

Birinci örnekte; 668 g su içeren reaksiyon balonuna 234,6 g çinko klorür, 564 g sodyum tetraborat dekahidrat ve 32 g % 50' lik NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. 4 g $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ yapısındaki aşı kristali de balona eklendikten sonra 95 °C' de 24 saat karıştırılmıştır. Karışım soğutulduktan sonra kristaller çözeltiden filtrasyonla ayrılıp su ve methanol ile yıkanmıştır. Atmosferik koşullarda kurutulan ürünün analizler sonucunda % 96,5 verimle ağırlıkça % 38,01 ZnO, % 48,16 B_2O_3 ve % 13,83 H_2O içeren $2,02ZnO.3B_2O_3.3,33H_2O$ molekül formüllü çinko borat elde edildiği ayrıca X-ışını kırınımıyla da onaylanmıştır.

ikinci örnekte; 816 g su içeren reaksiyon balonuna 311,9 g çinko sülfat, 522,4 g sodyum tetraborat pentahidrat ve 1 g $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ bileşimine sahip aşı kristali eklenip 97 °C' de karıştırılmıştır. Ekzotermik bir reaksiyon gerçekleştiğinden 40 dakika sonra sıcaklık kaynama noktasına (103 °C) yükselmiştir. 6 saat sonra

reaksiyon karışımı soğutulup, kristaller filtrasyonla ayrıldıktan sonra su ve methanol ile yıkanıp, kurutulmuştur. $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimine sahip çinko borat % 77 verimle elde edilmiştir.

Üçüncü örnekte; 877 g su içeren reaksiyon balonuna 311,9 g çinko sülfat, 414,3 g sodyum tetraborat pentahidrat ve 77,3 g % 50' lik NaOH çözeltisi eklenmistir. $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimine sahip çinko borat oluştuğu belirlenmiştir.

Dördüncü örnekte; 773,4 g su içeren reaksiyon balonuna çinko sülfat çözeltisi oluşturmak için 154,2 g % 96' lık H_2SO_4 ve 122,8 g ZnO eklenmiştir. 100 °C' deki karıştırılan bu çözeltiye 432 g sodyum tetraborat pentahidrat ve 17,6 g ZnO eklenmiştir. $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimindeki çinko borat aşı kristalinden 1 g eklenip, son karışım 95 °C' de 5,5 saat karıştırılmıştır. Karışım soğutulup, kristal ürün filtrasyon ile ayrılıp, su ve methanol ile yıkandıktan sonra atmosferik koşullarda kurutulmuştur. Yapılan analizler sonucunda katının ağırlıkça % 37,85 ZnO, % 47,65 B_2O_3 ve % 14,5 H_2O içerdiği belirlenmiş ve yapının molekül formülü $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ olan çinko borata uyduğu X-ışını kırınım analizi ile onaylanmıştır.

Beşinci örnekte ise 782,7 g su içeren reaksiyon kabına % 96' lık H_2SO_4 ve 140,4 g ZnO eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 90 °C' ye ısıtılmış, 432 g sodyum tetraborat pentahidrat karıştırılarak ilave edilmiştir. Çözeltiye 34,5 g % 50' lik NaOH çözeltisi ve $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ molekül formüllü 1 g aşı kristali eklenip, reaksiyon 95 °C' de 5,5 saat yürütülmüştür. Son karışım soğutulup, kristal ürün filtrasyon ile ayrıldıktan sonra yıkanıp kurutulmuştur. Yapılan analizler sonucunda ağırlıkça % 37,9 ZnO, % 47,27 B_2O_3 ve % 14,38 H_2O içeren $2,04ZnO.3B_2O_3.3,49H_2O$ molekül formülüne sahip bir ürün elde edildiği belirlenmiş ve yapı X-ışını kırınım analizi ile de onaylanmıştır.

Bu çalışmadaki altıncı örnek Myhnen' nin yapmış olduğu 2,405,366 numaralı patent çalışmasındaki prosedüre uygun olarak yapılmıştır. Burada çinko sülfat çözeltisi, 659,3 g ZnO' in 828 g % 96' lık H_2SO_4' e eklenip, daha sonra 4613 ml' ye seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözeltinin 270 ml' si 948 g suya ilave edildikten sonra, 2476 g boraks 146 g' lık porsiyonlar halinde her 7 dakikada bir karıştırılarak oda sıcaklığında karışıma eklenmiştir. Karışıma 255 g % 50' lik NaOH ve 429 g su yarım saatlik sürede ilave edilmiş, karışım bir gece karıştırılarak bekletilmiştir. Katı ürün filtrasyon ile ayrılıp, su ve metanol ile yıkanıp ve kurutulmuş; analiz sonucunda

% 29,29 ZnO, % 37,76 B_2O_3 içeren ve $2,03ZnO.3B_2O_3.9,93H_2O$ yapısına sahip çinko borat elde edildiği belirlenmiştir. X-ışını kırınım deseninin ise $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ molekül formül çinko borata uyduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, elde edilen çinko boratların çeşitli halojenli polimerler için, örneğin poliolefinler, poliesterler, poliepoksiler, polivinil klorürler için alev geciktirici olarak kullanılabilecek katkı malzemeleri olduğu belirtilmektedir [17].

1.3.1 Çinko ve sodyum tuzlarından çinko borat üretimi

Çinko borat, sodyum borat dekahidrat ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve çinkonun sülfat, klorid, karbonat ve nitrat gibi çeşitli tuzlarıyla gerçekleşebilecek reaksiyonları sonucunda üretilebilmektedir. Boraks ve sodyum tuzlarından çinko borat senteziyle ilgili Tian, Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada [13], $Zn_2B_6O_{11}3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve $ZnSO_4.7H_2O$' ın sulu çözeltileriyle elde edilmiştir. Denemeler üç boyunlu, cam bir reaktörde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Denemelerde 100 ml, 0,1M $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve 30 ml etanol kullanılmıştır. 20 ml, 1M $ZnSO_4.7H_2O$ yarım saat süresince reaksiyon ortamına damla damla ve mekanik bir karıştırıcıyla sürekli bir karıştırma ile ilave edilmiştir. $ZnSO_4.7H_2O$' nun ilavesinden sonra reaksiyon sürekli karıştırma ile 6,5 saat daha devam ettirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, tüm reaksiyonlar için 70 °C olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç karışımı ortamda 1 mol ZnO' ya karşılık 1 mol B_2O_3 olacak şekilde alınmıştır. Oleik asit modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı pH' ının ürün üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla reaksiyon ortamında oleik asit bulunmadığı ve belirli miktar oleik asitin bulunduğu denemeler gerçekleştirilmiştir. İlave edilen oleik asit, elde edilecek $Zn_2B_6O_{11}.3H_2O$ ağırlığının % 0,5' i ve % 1' i oranlarında olarak ayarlanmıştır. % 1 oleik asit içeren örnekler için pH 5,8, 7 ve 8' de denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün X-ışını kırınım deseninin, $Zn_2B_6O_{11}.3H_2O$ bileşiminde çinko boratla uyumlu olduğu görülmüştür. Ürünlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden, oleik asitle modifiye edilmemiş denemelerde 100-500 nm çapında, 30±5 nm kalınlığında diskler meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum, modifikasyon ajanı ilavesi ile morfolojinin düzensiz yapıdan düzenli hale geçtiğini göstermiştir.

Tian, Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları diğer bir çalışmada [13], oleik sait ilavesinin ürün hidrofobikliğine etkisi incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda,

oleik asit ilavesinin elde edilen ürünün hidrofobikliğini artırdığı ve en yüksek hidrofobik özelliğe % 1 oranında oleik asit ilavesiyle ulaşıldığı görülmüştür. Aynı denemelerde % 1 oleik asit varlığında reaksiyon karışımının pH değeri 5,8, 7 ve 8 olarak değiştirilmiş ve pH değerinin yükseltilmesiyle ürünün hidrofobik özelliğinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre, en yüksek hidrofobiklik değerine ulaşmak için optimum pH değerinin 5,8 ve % 1 oleik asit varlığında olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tian, Y. ve arkadaşlarının aynı çalışmanın bir sonraki adımı olarak yaptıkları bir çalışmada [18] modifikasyon ajanı ve ortam pH'ının yanı sıra başlangıç maddelerinin mol oranının elde edilecek ürün özelliklerine etkileri incelenmiştir. Başlangıç maddelerinin mol oranlarının etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonlar bir önceki çalışma ile aynı şartlar altında gerçekleştirilmiş ve başlangıç maddeleri olarak yine aynı maddeler kullanılmıştır. Reaksiyonlarda ZnO/B_2O_3 mol oranları 1/1, 1/2 ve 1,5/2 olarak alınmıştır.

Oleik asidin de etkisini araştırmak için 1/1 mol oranında hazırlanan reaksiyonlardan biri oleik asit olmaksızın gerçekleştirilmiştir. Ardından yine 1/1 mol oranında gerçekleştirilen diğer bir reaksiyon ise oleik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da faklı miktarda oleik asit ilavesi yapılmış ve pH 5,8 ve pH 7 değerlerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 1/1 mol oranında ve oleik asit içermeyen deneme ile 1/2 oranında ve oleik asit içeren deneme polihedral bir yapı oluşturmuştur. Bunun yanında, oleik asit içeren 1/1 ve 1,5/2 mol oranlarındaki denemeler 100-500 nm çapında ve 30±5 nm kalınlığında nano-pullar oluşturmuştur. Bu sonuçlar, modifikasyon ajanı ve başlangıç maddelerinin mol oranınının, ürünün tanecik şeklini etkilediğini göstermektedir.

Shi, X. ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada [19], başlangıç maddeleri olarak $ZnSO_4$ ve $Na_2B_4O_7.10H_2O$ kullanılmış ve $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşimine sahip çinko borat hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Yüzey aktif madde de kullanılan bu çalışmada, yüzey aktif madde olarak polietilen glikol (PEG-300) kullanılmıştır. Reaksiyon başlangıcındaki ZnO/B_2O_3 mol oranı 1/2' dir. İlk olarak 40 ml, 0,25 M $ZnSO_4$ çözeltisi 1 ml PEG-300 ile karıştırılmış, 40 °C' de 40 ml, 0,25 M $Na_2B_4O_7.10H_2O$ çözeltisi hazırlanarak, çinko iyonları içeren bu çözeltiye yavaş yavaş ve sürekli bir karıştırmayla ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 100 ml' lik paslanmaz çelik bir otoklava aktarılmıştır. Reaksiyonlar, bu otoklavın içinde farklı

süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu süre ve sıcaklıklar 90 °C' de 24 saat, 120 °C' de 9 saat ve 100 °C' de 48 saat olarak belirlenmiştir. Yüzey aktif maddenin etkisini incelemek amacıyla, 90 °C' de 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon bir kez de PEG-300 ilavesi olmadan gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde yüzey aktif amdde etkisini incelemek amacıyla, 90 °C' de 48 saatte gerçekleştirilen reaksiyon için eklenen PEG-300 miktarı bir denemede 1 ml' den 3 ml' ye çıkarılmıştır. Bu reaksiyonların sonunda SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar, 90 °C' de 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon neticesinde elde edilen taneciklerin 30 nm kalınlığında ve düzensiz şekillerde ince tabakalı pullar (lameller) halinde olduğunu göstermektedir. 120 °C' de 9 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ise, 90 °C' de 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyondan farklı olarak 60 nm çapında ve 200 nm uzunluğunda düzenli nano çubukların kümelenmesiyle meydana gelen 10 μm çapında küre benzeri tanecikler elde edilmiştir. 100 °C' de ve 48 saatte gerçekleşen reaksiyondan elde edilen tanecikler de nano çubukların bir araya gelmesiyle oluşmuş küre benzeri yapılar şeklindedir. Fakat 100 °C' de ve 48 saatte gerçekleşen reaksiyon sonucunda önceki denemeden farklı olarak düzensiz yapıda ve birbirinden farklı boyutlarda nano çubuklar elde edilmiştir. Bu farklı oluşum tanecik büyüme mekanizmalarındaki, reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarındaki farklar nedeniyle ortaya çıkan farklılıktan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada, ürünün bileşimini etkileyen en önemli faktörler pH ve reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen denemeler sonucunda, pH 8' in altındaki pH değerlerinde $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşiminde çinko borat elde etmenin mümkün olmadığı ve bu pH değerine ulaşabilmek için reaksiyon ortamına $Na_2B_4O_7.10H_2O$ fazlasının eklenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Ayrıca $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşimine sahip çinko borat üretebilmek için gerekli pH 8 ve gerekli en düşük reaksiyon sıcaklığı 90 °C olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla reaksiyon hızı arttığından daha kısa reaksiyon sürelerinde istenilen çinko borat bileşimine ulaşmak mümkün olmaktadır. Yüzey aktif madde varlığının ürünün yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 90 °C' de 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucuda, yüzey aktif madde ilave edilmeyen denemeden düzensiz yapıya sahip ürün elde edilmiştir. Yüzey aktif madde konsatrasyonunun da morfolojik yapı üzerinde önemli bir etkisi olduğu denemeler sonucunda görülmüştür. 90 °C' de gerçekleştirilen ve PEG-300 miktarı 1 ml' den 3 ml' ye çıkarıldığı denemede SEM sonuçları elde edilen ürünün yaprak benzeri lameller ve nano çubukların bir karışımından oluşan bir

yapıda olduğunu, 100 - 180 °C' lik bir reaksiyon sıcaklığı aralığında ise tüm yapının çubuk benzeri nano taneciklerden oluştuğunu göstermektedir.

Shi, X. ve arkadaşlarının yapmış oldukları başka bir çalışmada [20] ise $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ bileşimine sahip çinko borat, hidrotermal sentez yöntemi ile farklı üretim adımları izlenerek salkım benzeri bir yapıda ve nano bant şeklinde üretilmiştir. Salkım benzeri yapı elde etmek için, 50 °C' de 0,6 g $ZnSO_4.7H_2O$, 0,12 g sodyum bis (2-etilheksil) sülfosüksinat (AOT), 2 g KNO_3, 10 ml deiyonize su ve 10 ml etanolden oluşan çözeltinin içerisine, 10 ml, 0,2 M $Na_2B_4O_7.10H_2O$ çözeltisi yarım saat damla damla ilave edilmiştir. pH' ı 6 olan bu çözelti 40 ml' lik otoklava alınmıştır. Nano bantlar şeklinde olan $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ yapısını elde etmek amacıyla iki farklı çözelti hazırlanmıştır. 0,95 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve 0,9 g H_3BO_3 25 ml deiyonize su içinde çözülüp ilk çözelti hazırlanmış ve sonik banyoya alınmıştır. 0,71 g $ZnSO_4.7H_2O$ 15 ml deiyonize su içinde çözülüp ikinci çözelti hazırlanmış ve yine sonik banyoya alınmıştır. İki çözelti de sonik banyoda yarım saat bekletilmiştir. Ardından ikinci çözeltinin, ilk çözelti içine eklenmesiyle elde edilen yeni çözelti 1 saat boyunca sonik banyoda bekletilmiştir. Elde edilen çözeltiye 20 ml deiyonize su ilave edildikten sonra çözelti 100 ml' lik otoklava alınmıştır. Her iki reaksiyon da 12 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen SEM görüntüleri, çalışmanın ilk kısmında elde edilen salkım benzeri yapının 80 nm kalınlığında, 200-300 nm genişliğinde ve birkaç mikrometre uzunluğunda nano bantlardan oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanında, İkinci kısımda elde edilen ürün 50 nm kalınlığında ve 200-500 nm genişliğinde, düzenli nano bantlar şeklindedir. Bu çalışma sonunda, reaksiyon boyunca kristal büyümesi ile önce nano bantlar şeklindeki yapıların oluştuğu, daha sonra salkım benzeri yapının, oluşan bu nano bant yapıların bir araya gelmesi sonucu oluştuğu kanısına varılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat bileşiğinin, boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve çinko sülfat heptahidratın ($ZnSO_4.7H_2O$) sulu ortamdaki reaksiyonları ile üretiminde, reaksiyon parametrelerinin ürün bileşimine, görüntüsüne ve tanecik boyutuna etkisi incelenmiştir. İncelenen parametreler, başlangıç karışımındaki ZnO/B_2O_3 mol oranı, reaksiyon süresi, reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme şekli, aşı kristali kullanımı ve reaksiyon sıcaklığıdır.

2.1 $Na_2B_4O_7.10H_2O+ZnSO_4.7H_2O+H_2O$ Sisteminde 80 °C' de Katı-Sıvı Faz Dengesinin İncelenmesi

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, reaksiyon karışımı bileşiminin ($ZnO:B_2O_3:H_2O$ oranları), elde edilecek katı-sıvı fazın denge durumundaki bileşimine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan reaktan miktarları ve reaksiyon karışımı bileşimleri Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2' de verilmektedir. Deneyler, sabit sıcaklık (80 °C) ve karıştırma hızında (80 rpm) çalıştırılan Şekil 2.1' de gösterilen karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilmiş; karışımlardan farklı sürelerde alınan numunelerin bileşimleri belirlenerek reaksiyonun dengeye gelme süresi incelenmiştir.



Şekil 2.1 : Karıştırmalı su banyosu.

Çizelge 2.1 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan başlangıç reaktan miktarları.

Deney No	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ miktarı (g)	$ZnSO_4.7H_2O$ Miktarı (g)	H_2O Miktarı (g)	Toplam miktar (g)
B1	56,9587	3,5678	139,4922	200
B2	46,4972	35,6772	117,8331	200
B3	40,6852	53,5152	105,8088	200
B4	15,1891	83,6967	101,1481	200
B5	11,3919	85,5159	103,1055	200

Çizelge 2.2 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan başlangıç reaksiyon karışımı bileşimleri.

Deney No	ZnO/B_2O_3 mol oranı	B_2O_3 (% ağ.)	ZnO (% ağ.)	H_2O (% ağ.)	Na_2O (% ağ.)	SO_3 (% ağ.)
B1	0,04	10,4	0,5	83,96	4,63	0,49
B2	0,50	8,49	5,05	77,70	3,78	4,96
B3	0,88	7,43	7,57	74,23	3,31	7,45
B4	10,67	2,77	11,84	72,48	1,23	11,65
B5	5,00	2,08	12,1	72,97	0,93	11,90

Kapaklı cam erlenler içinde hazırlanan karışımlar, çalışılacak sıcaklığa (80 °C) ve karıştırma hızına getirilen karıştırmalı su banyosuna yerleştirilmiştir (Şekil 2.1). Reaksiyonun dengeye gelme süresinin belirlenmesi amacıyla 2., 4. ve 8. günlerin sonunda karışımlardan numuneler alınmıştır.

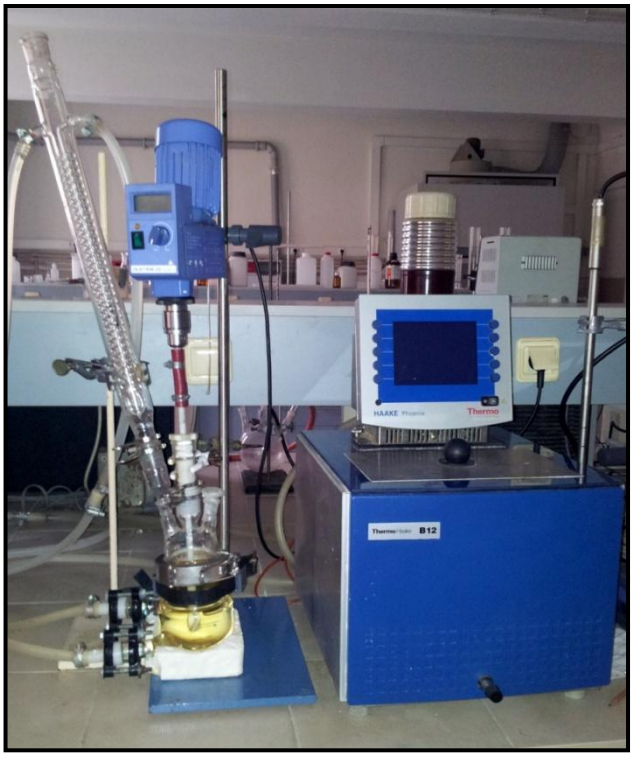
Ara numunelerde (2. ve 4. gün numuneleri) katı-sıvı ayırımı 14-18 μm gözenekli membran filtre içeren 25 mm' lik şırınga tipi filtre tutucu kullanılarak yapılmıştır. 8. gün sonunda ise kalan tüm karışım sinter diskli cam filtrelerden süzülerek katı ve sıvı fazlar ayrılmıştır. Katı fazlar, üzerinde tutulan çözeltinin giderilmesi için 500 ml deiyonize su ile kademeli olarak yıkanmıştır. Yıkanmış katı fazlar, 150 mbar basınçtaki vakum etüvünde 60 °C' de 6 saat süreyle kurutulmuştur.

Katı ve sıvı fazların bileşimi, ayrıntıları Bölüm 2.4.1' de verilen ZnO, B_2O_3, SO_4, Na_2O analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, katı fazların tane boyutu ve şekilleri optik mikroskopta yapılan incelemelerle nitel olarak değerlendirilmiştir.

2.2 Karıştırmalı Kesikli Reaktörde Çinko Borat Üretimi

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında, karıştırmalı su banyosunda elde edilen sonuçlara göre, istenilen bileşime ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) uygun katı fazın elde edilmesini sağlayan başlangıç ZnO/B_2O_3 mol oranı seçilip (B2 numaralı deney $ZnO:B_2O_3$ mol oranı 0,5), sabit sıcaklıkta kesikli olarak çalıştırılan karıştırmalı bir reaktörde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin ürün özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Reaksiyonlar, Şekil 2.2' de gösterilen 250 ml kapasiteli, ceketli, cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre bağlanan bir termostat sayesinde deneyler sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Reaktöre yerleştirilen mekanik karıştırıcı ile reaksiyon süreleri boyunca karıştırma işlemi sağlanmıştır. Tüm deneyler için karıştırıcı hızı 600 rpm olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca, buharlaşmanın önüne geçmek için sistemde bir geri soğutucu kullanılmıştır.



Şekil 2.2 : Karıştırmalı reaktör.

Deney koşulları Çizelge 2.3' te gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 : Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (saat)	Aşı kristali miktarı (gr)
R1	80	24	-
R2	80	24	0,05
R3	80	48	0,05
R4	80	1	0,05
R5	80	6	0,05
R6	87	1	0,05
R7	87	6	0,05
R8	87	24	0,05
R9	87	48	0,05
R10	70	1	0,05
R11	70	6	0,05
R12	70	24	0,05
R13	70	48	0,05
R14	60	1	0,05
R15	60	6	0,05
R16	60	24	0,05
R17	60	48	0,05
R18*	80	24	0,05
R19**	87	24	0,05

*$ZnSO_4.7H_2O$' nun reaksiyon ortamına çözelti halinde damla damla eklenmesiyle yapılan deney
**Reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme sırasının değiştirildiği deney

Deney başlangıcında, boraksın deney sıcaklığında sudaki çözünürlüğü dikkate alınarak belirlenen miktardaki suyun bir kısmı reaktöre alınarak deney sıcaklığına ısıtılmıştır. Isınan suyun üzerine boraks eklenip karıştırma ile boraksın suda çözünmesi sağlanmıştır.

Reaktörün iç sıcaklığı kontrol edildikten sonra, gerekli miktardaki $ZnSO_4.7H_2O$ (katı halde) ve belli miktarda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ aşı kristali reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Aşı kristali ilavesinin ürün bileşimine etkisinin belirlenmesi için 80 °C' de ve 24 saat olarak yürütülen deney (R2) aynı koşullarda aşı kristali olmadan tekrarlanmıştır (R1). Diğer bir denemede $ZnSO_4.7H_2O$ reaktanının reaksiyon ortamına eklenme şeklinin etkisini incelemek amacıyla $ZnSO_4.7H_2O$ çözelti halinde, 80 °C' de ve 24 saat süren reaksiyon ortamına 1 saat boyunca damla damla ilave edilmiştir (R18). Ayrıca, gerçekleştirilen başka bir deneyde ise, tüm deneylerde yapılanın aksine 87 °C' de ve 24 saat süren reaksiyon ortamına önce $ZnSO_4.7H_2O$ alınıp çözünmesi sağlanmış, ardında $Na_2B_4O.10H_2O$ ilave edilmiştir (R19).

$ZnSO_4.7H_2O$ bileşiğinin tamamının reaktöre ilave edildiği an, reaksiyon başlangıç anı (t_0) olarak kabul edilmiştir. Reaksiyonlar, reaksiyonun başlangıç anından Çizelge 2.3' te gösterilen reaksiyon sürelerine kadar sabit sıcaklıkta ve karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonunda numuneler, maksimum porozitesi 10-16 μm olan sinter diskli cam filtrelerden vakumda süzülerek katı ve sıvı fazlarına ayrılmıştır. Katı faz, üzerinde tutulan çözeltinin giderilmesi için 1000 ml deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen katı, 60 °C' de ve 150 mbar basınçtaki vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimleri Bölüm 2.4.1' de açıklanan ZnO, B_2O_3, SO_4, Na_2O analiz yöntemleriyle belirlenmiştir. Ayrıca, katı faz karakterizasyonu için elde edilen katıların tane boyut dağılımları Malvern Instruments Mastersizer 2000 cihazında gerçekleştirilen ölçümlerle; dehidratasyon sıcaklıkları ve yapıdaki kristal suyu miktarı Perkin Elmer Instrumentals Diamond TG / DTA Thermogravimetric / Differential Thermal Analyzer cihazında gerçekleştirilen TGA analizi ile belirlenmiştir.

2.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneylerde, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (Merck) ve $ZnSO_4.7H_2O$ (extra pure-Merck) kullanılmıştır.

Kimyasal analizlerde EDTA (Triplex III, ethylenedinitrilo aceticacid disodium salt dihydrate - Merck), $BaCl_2$ (Merck), NaOH (Merck), Mannitol (Merck), HCl (%37 – fuming – Merck) kullanılmıştır.

$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (ZB-467 Great Lakes Chemical Corporation) termogravimetrik analizlerde standart olarak kullanılmıştır.

Tüm reaksiyonlarda ve analizlerde Purelab - ELGA cihazında sağlanan 0,067 μS/cm iletkenlik değerine sahip deiyonize su kullanılmıştır.

2.4 Analiz Yöntemleri

2.4.1 Kimyasal analiz

Denemeler sonunda elde edilen sıvı ve katı fazların bileşiminin kimyasal analiz yoluyla belirlenmesi amacıyla, ZnO, B_2O_3, SO_4, Na_2O analizleri yapılmıştır.

Sıvı ve katı fazlardan alınan belli miktardaki numuneler, sıvı fazda su ilavesi sırasında seyrelme nedeniyle oluşan bulanıklığın giderilmesini sağlayacak miktarda ve katı fazda çözünmeye yetecek miktarda HCl ilavesiyle bir miktar deiyonize su ile çözülmüştür. 250 ml' lik balon jojelerde deiyonize su ile hacimleri tamamlanarak analiz çözeltileri hazırlanmıştır.

2.4.1.1 ZnO analizi

Katı ve sıvı fazların bileşimindeki ZnO miktarı, kompleksometrik EDTA titrasyonu yöntemiyle tespit edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerden alınan 25 ml' lik örnek, üzerine 10 ml pH 10 tampon çözelti ilave edilerek Erichrom Black T ve metil kırmızısı indikatörleri varlığında, 0,1 M EDTA ile titre edilmiştir [21].

2.4.1.2 B_2O_3 analizi

Denemeler sonunda elde edilen katı ve sıvı fazların B_2O_3 içeriği asit - baz titrasyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Ancak, analiz sırasında numune içerisindeki Zn^{+2} iyonları, titrasyon çözeltisi olan NaOH ile reaksiyona girerek çökmeye neden olduğundan standart asit-baz titrasyonu ile doğru sonuç almak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, yöntem numunedeki Zn^{+2} iyonlarının komplekslenerek çökelmesinin engellenmesi yoluyla modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla, ZnO analizi yapıldıktan sonra, ZnO analizinde kullanılan miktardaki numuneye (25 ml analiz numunesi) ZnO analizinde harcanan kadar EDTA çözeltisi eklenerek, numune içerisindeki Zn^{+2} iyonlarının EDTA ile komplekslenmesi sağlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan numune, metil kırmızısı indikatörünün dönüm noktasına kadar (pH:4,4) 1:1 HCl çözeltisi ile asitlendirilmiş ve bir miktar asit fazlası (yaklaşık 1 ml) ilave edilmiştir. Numunede çözünmüş CO_2' nin uzaklaştırılması için kaynamaya başlayana kadar ısıtılmış ve havayla teması önlenerek hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Çözeltideki asit fazlası, önce 6 N, ardından 1 N NaOH ile ve son olarak 0,1 N NaOH ile metil kırmızısı indikatörünün dönüm noktasına kadar (pH:6,2) nötralize edilmiştir. Zayıf bir asit olan H_3BO_3, NaOH ile titrasyon sırasında net bir dönüm noktası vermemesi nedeniyle, mannitol ilavesiyle komplekslenerek kuvvetli asidik yapıya dönüştürülmüştür. Komplekslenme nedeniyle oluşan asitlik, fenolftalein indikatörlüğünde, 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir [21].

2.4.1.3 SO_4 analizi

Katı ve sıvı fazlardaki SO_4 içeriğini belirlemek için, sülfat iyonlarının $BaCl_2$ aşırısı varlığında $BaSO_4$ halinde çöktürülmesinden sonra, $BaCl_2$ fazlasının kompleksometrik yöntemle EDTA ile geri titrasyonuna analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, 0,1 M EDTA çözeltisi ile ZnO analizi yapılan numune çözeltisine bilinen miktarda 0,1 M $BaCl_2$ çözeltisinin fazlası ilave edilip, SO_4^{+2} iyonları $BaSO_4$ şeklinde çöktürülmüştür. Çökme işlemi sırasında Ba^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları birebir oranda reaksiyona girecektir. Reaksiyona girmeden çözeltide kalan fazla $BaCl_2$ miktarını belirlemek amacıyla, 0,1 M EDTA ile titrasyona devam edilmiştir. Eklenen $BaCl_2$ miktarından, titrasyon işlemi sonunda belirlenen fazla $BaCl_2$ miktarının çıkarılmasıyla, SO_4 iyonları ile reaksiyona giren $BaCl_2$ miktarı belirlenerek, bu miktarın SO_4 eşdeğerinden numunenin SO_4 derişimi hesaplanmıştır [22].

2.4.1.4 Na_2O analizi

Hazırlanan katı ve sıvı faz numune çözeltilerinin Na_2O içeriğini belirlemek amacıyla indüktif eşleşmiş plasma spektroskopik (ICP) yöntemi kullanılmıştır. Analizler Perkin Elmer Precisely Optima 2100 DV cihazında gerçekleştirilmiştir. Geniş kalibrasyon aralığına sahip olan bu cihazda yapılan Na_2O analizi için numune çözeltileri en yüksek Na içeriği 50 ppm olacak şekilde seyretilmiştir.

2.4.2 Tane boyut analizi

Denemeler sonunda elde edilen katıların tane boyut dağılımları Malvern Instruments Mastersizer 2000 cihazında belirlenmiştir. Partiküllerin boyut dağılımını belirlemek amacıyla kullanılan bu cihaz, lazer ışık saçılımı tekniğine dayanmaktadır. Lazer ışık saçılımı, dağılmış haldeki partikül üzerinden geçen lazer ışının, ışık saçılımındaki açısal değişimleri ölçerek tane boyut dağılımını belirlemektedir. Ölçüm sırasında büyük partiküller lazer ışınına bağlı olarak küçük açılarda ve küçük partiküller büyük açılarda ışığı saçarlar. Lazer ışık saçılımı, tane boyut dağılımını hesaplamada Mie' nin ışık saçılımı teorisini kullanmaktadır. Mie Teorisi' ne göre maddelerin büyüklükleri, ışının dalga boyuna eşit olduğunda saçılma oluşmaktadır [23]. Mikroskopik sonuçlara göre, yaklaşık 10 μm boyutlarında taneler elde edilmiştir. Buna göre, tane boyutu analizi sırasında ölçümler 0,1 μm ile 1000 μm aralığında yapılmıştır.

2.4.3 Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), sıcaklığın artışıyla numunenin kütlesindeki değişimi ölçme prensibine dayanır. Bu amaçla kullanılan TGA cihazında (Perkin Elmer Instruments – Diamond TG/DTA) 10 mg kurutulmuş katı, oda sıcaklığından 500 °C' ye 10 °C/dakika ısıtma hızında azot gazı ortamında ısıtılmış, ısıtma sırasında meydana gelen kütle değişimi kaydedilmiştir TGA koşulları literatürde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ için verilmiş TGA koşulları dikkate alınarak belirlenmiştir [9].

2.4.4 Mikroskopik inceleme

Elde edilen kurutulmuş katı fazların kristal şekilleri ve boyutları, Evolution LC Color PL – A 662 dijital kameralı Olympus BX51 optik mikroskobunda, Image Pro.Plus (ver. 5.0) analiz programı ile incelenmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1 Karıştırmalı Su Banyosunda Yapılan Deneylerden Elde edilen Sonuçlar

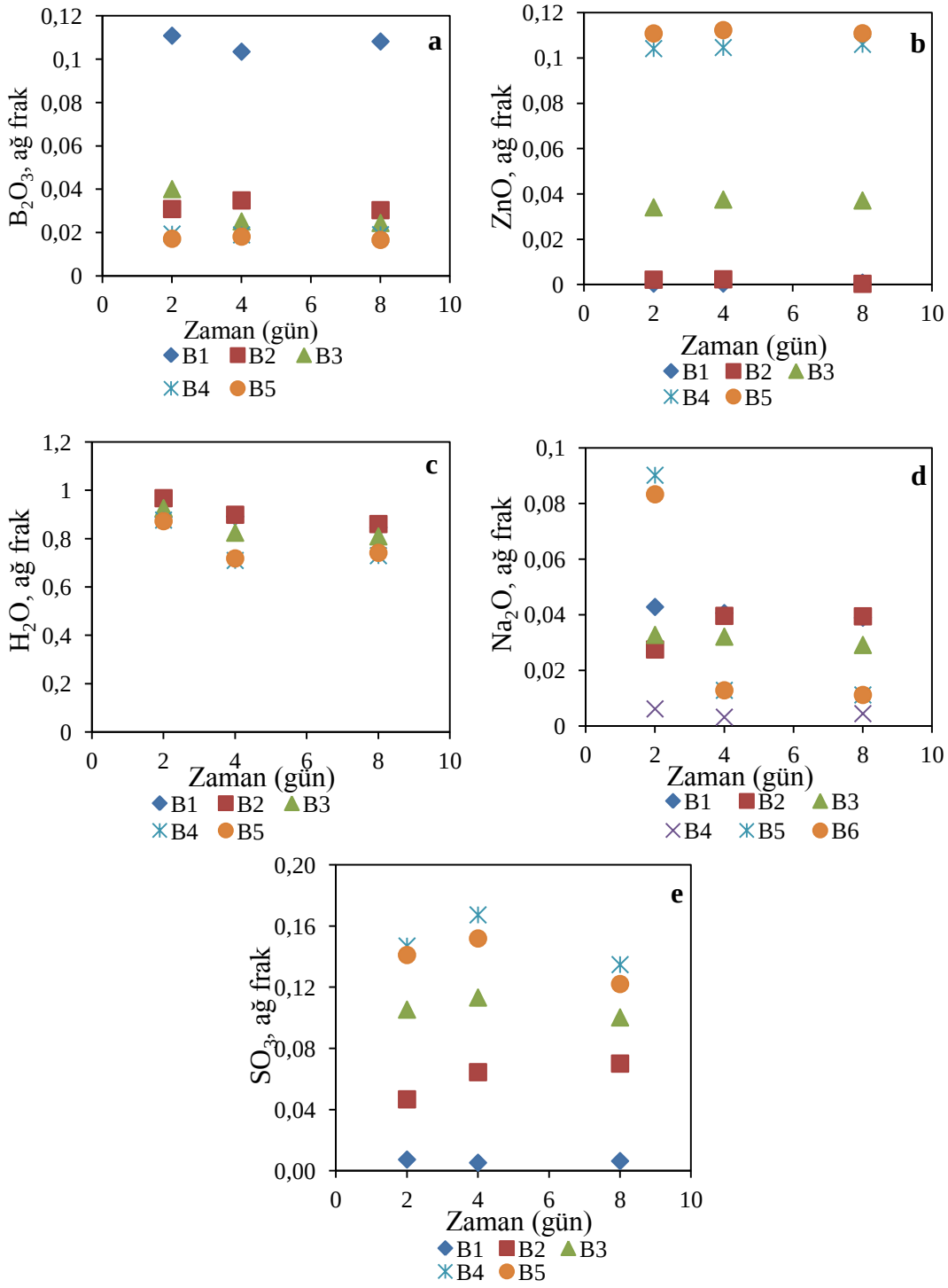
Karıştırmalı su banyosunda 80 °C' de gerçekleştirilen, başlangıç ZnO/B_2O_3 mol oranı ve reaksiyon süresinin elde edilen katı ve çözelti faz bileşimleri üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, kimyasal analizler sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Bu bölümde, sabit sıcaklıkta (80 °C) karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilmiş olan deneylerde, reaksiyon süresinin ve başlangıç ZnO/B_2O_3 mol oranının elde edilen numunelerin bileşimleri üzerine etkileri tartışılacaktır.

Çizelge 3.1 : Karıştırmalı su banyosunda farklı sürelerde elde edilen sıvı faz kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.

Deney No	B_2O_3 (% ağ.)	ZnO (% ağ.)	H_2O (% ağ.)	Na_2O (% ağ.)	SO_3 (% ağ.)
B1-2. gün	11,08	0,04	88,89	4,28	0,73
B1-4. gün	10,34	0,04	89,09	4,06	0,52
B1-8. gün	10,81	0,08	84,59	3,89	0,63
B2-2. gün	3,08	0,21	96,70	2,75	4,66
B2-4. gün	3,48	0,23	89,85	3,96	6,44
B2-8. gün	3,03	0,03	86,00	3,94	7,00
B3-2. gün	4,00	3,41	92,59	3,27	10,53
B3-4. gün	2,51	3,75	82,43	3,21	11,32
B3-8. gün	2,44	3,71	80,91	2,91	10,02
B4-2. gün	1,93	10,41	87,66	9,02	14,69
B4-4. gün	1,89	10,46	70,93	1,28	16,72
B4-8. gün	1,90	10,60	72,92	1,11	13,47
B5-2. gün	1,71	11,08	87,21	8,33	1,41
B5-4. gün	1,81	11,23	71,78	0,91	15,18
B5-8. gün	1,66	11,09	74,10	0,95	12,20

Numunelerin kimyasal analiz sonuçlarına göre zamanla B_2O_3, ZnO, Na_2O ve SO_3 içeriklerindeki değişim Şekil 3.1' de görülmektedir. Şekil 3.1' den de görüldüğü üzere 4. gün sonunda ve 8. gün sonunda B_2O_3, ZnO, Na_2O ve SO_3 içeriklerinde bir değişim olmamaktadır. Buna göre reaksiyonlar 4. günde dengeye gelmişlerdir.



Şekil 3.1 : Zamanla numune bileşimindeki a) B_2O_3 değişimi b) ZnO değişimi c) H_2O değişimi d) Na_2O değişimi e) SO_3 değişimi.

Reaksiyon dengeye geldikten sonra, elde edilen sıvı fazların ve kurutulan katıların kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2 – 3.3' te gösterilmektedir.

Çizelge 3.3' teki sonuçlar elde edilen kuru katılarda çok az miktarda SO_3 ve Na_2O bulunduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.2 : Karıştırmalı su banyosunda reaksiyon dengeye geldikten sonra elde edilen sıvı faz bileşimleri.

Deney No	B_2O_3 içeriği (% ağ.)	ZnO içeriği (% ağ.)	H_2O içeriği (% ağ.)	Na_2O içeriği (% ağ.)	SO_3 içeriği (% ağ.)
B1	10,81	0,08	84,59	3,89	0,63
B2	3,03	0,03	86,00	3,94	7,00
B3	2,44	3,71	80,91	2,91	10,02
B4	1,90	10,60	72,92	1,11	13,47
B5	1,66	11,09	74,10	0,95	12,20

Çizelge 3.3 : Karıştırmalı su banyosunda reaksiyon dengeye geldikten sonra elde edilen katı faz bileşimleri.

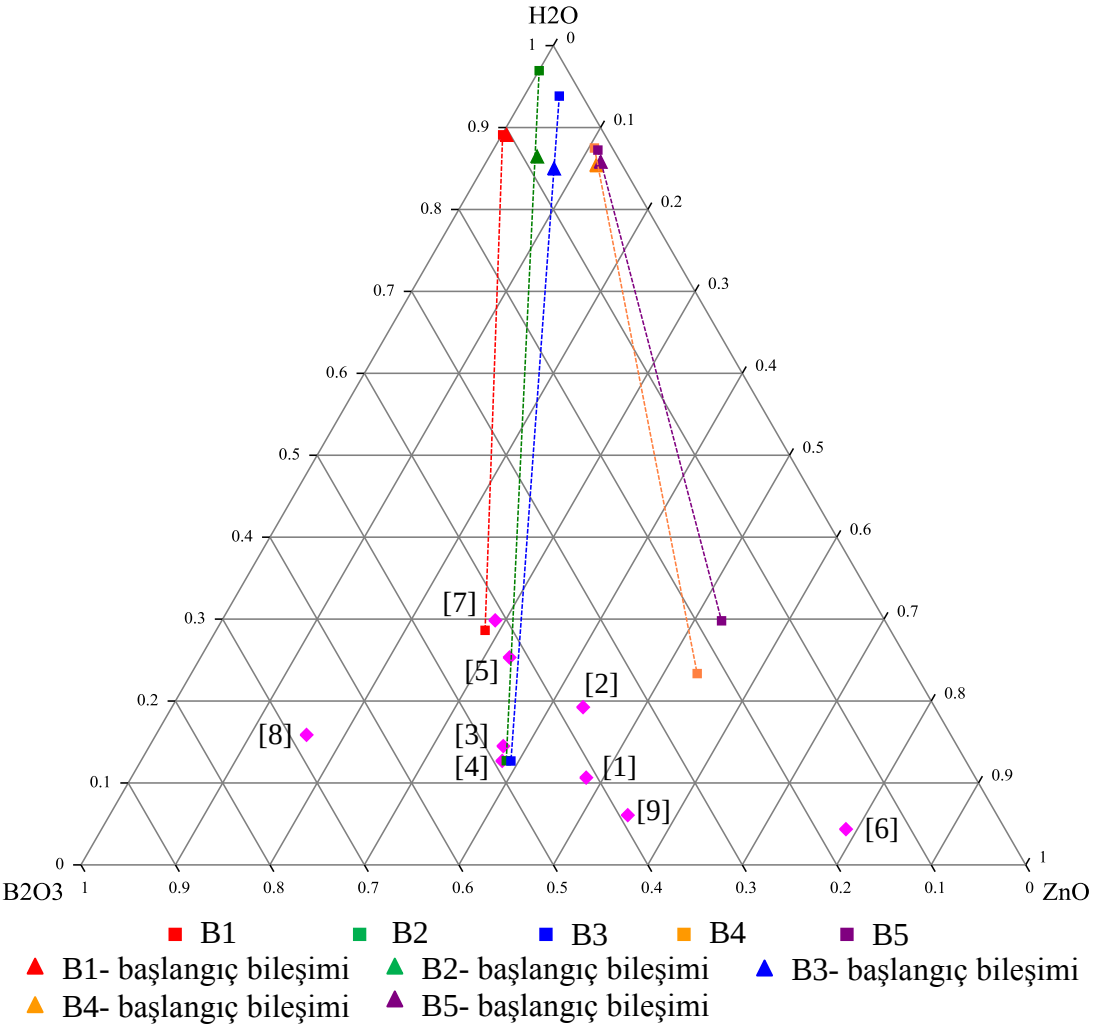
Deney No	B_2O_3 içeriği (% ağ.)	ZnO içeriği (% ağ.)	H_2O içeriği (% ağ.)	Na_2O içeriği (% ağ.)	SO_3 içeriği (% ağ.)
B1	42,91	28,46	19,62	8,73	0,28
B2	48,63	38,66	12,38	0,05	0,28
B3	48,15	39,17	12,04	0,09	0,55
B4	23,10	53,55	23,14	0,07	0,13
B5	17,30	52,91	29,27	0,24	0,28

Literatürde yer alan çeşitli çinko boratların bileşimleri Çizelge 3.4' te verilmektedir.

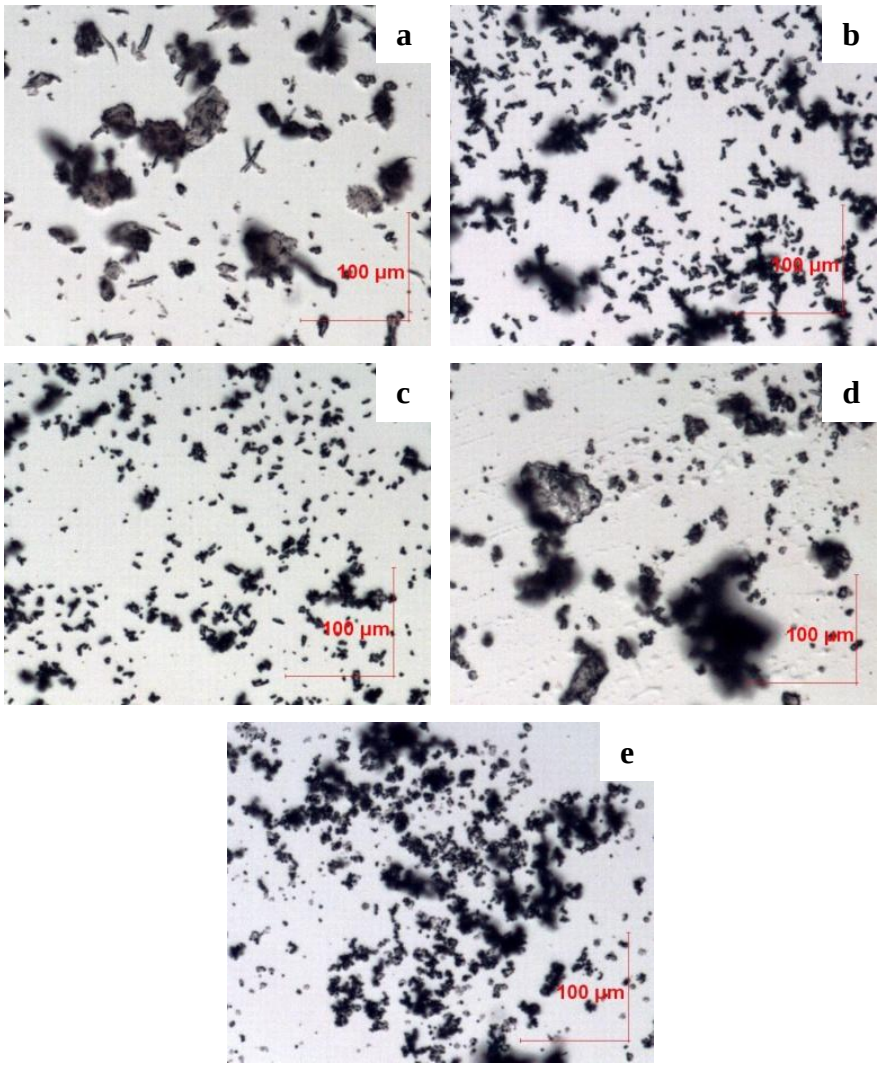
Çizelge 3.4 : Literatürde yer alan çeşitli çinko boratların bileşimleri.

No	Bileşim	Mol ağırlığı (g/mol)	B_2O_3 içeriği (% ağ.)	ZnO içeriği (% ağ.)	H_2O içeriği (% ağ.)
1	$ZnO.B_2O_3.H_2O$	168,99	41,20	48,15	10,65
2	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$	186,99	37,23	43,52	19,25
3	$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$	434,60	48,06	37,45	14,50
4	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$	425,60	49,07	38,24	12,69
5	$2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$	497,60	41,97	32,71	25,32
6	$4ZnO.1B_2O_3.1H_2O$	413,10	16,85	78,79	4,36
7	$3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$	844,21	41,23	28,92	29,85
8	$ZnO.5B_2O_3.4,5H_2O$	510,47	68,19	15,94	15,87
9	$6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$	890,32	39,10	54,84	6,07

Karıştırmanın etkin olmadığı karıştırmalı su banyosunda gerçekleşen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal analizler sonucu belirlenen bileşimleri ve literatür verileri Şekil 3.2' de ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde, elde edilen katıların mikroskopik görüntüleri Şekil 3.3' te gösterilmektedir. Şekil 3.2' ye bakıldığında B2 ve B3 numaralı deneylerde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına yaklaşıldığı görülmektedir (B2 numaralı deney 2:3:3 noktasındadır). Ayrıca B1 numaralı deneyde $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ yapısına yaklaşılmıştır. Şekil 3.3' te mikroskop görüntülerinde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına yaklaşan B2 ve B3 numaralı deneyler sonucu elde edilen katıların çubuk yapılı kristaller oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 3.2 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katı ve sıvı fazların ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterimi.



Şekil 3.3 : Karıştırmalı su banyosunda gerçekleşen deneylerde elde edilen katıların mikroskopik görüntüleri a) B1 b) B2 c) B3 d) B4 e) B5.

3.2 Karıştırmalı Reaktörde Yapılan Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar

80 °C' de karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen katı-sıvı faz dengesi belirleme deneylerinde, B2 numaralı bileşimde (ZnO/B_2O_3:1/2) katı faz $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısında elde edilmiştir. Bu nedenle, çalışmanın ikinci aşaması olan reaktör deneylerinin tümünde başlangıç karışımının bileşimi B2 numaralı deneyde kullanılan bileşim olarak sabit tutulmuştur.

Bileşimin sabit tutulup, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin elde edilen katı fazın bileşimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6' da verilmektedir.

Bu bölümde, değiştirilen parametrelerin elde edilen ürünün bileşimi, tane boyutu ve kristal dış görünüşü üzerine etkileri tartışılacaktır.

Çizelge 3.5 : Karıştırmalı reaktörde yapı elde edilen sıvı faz bileşimleri.

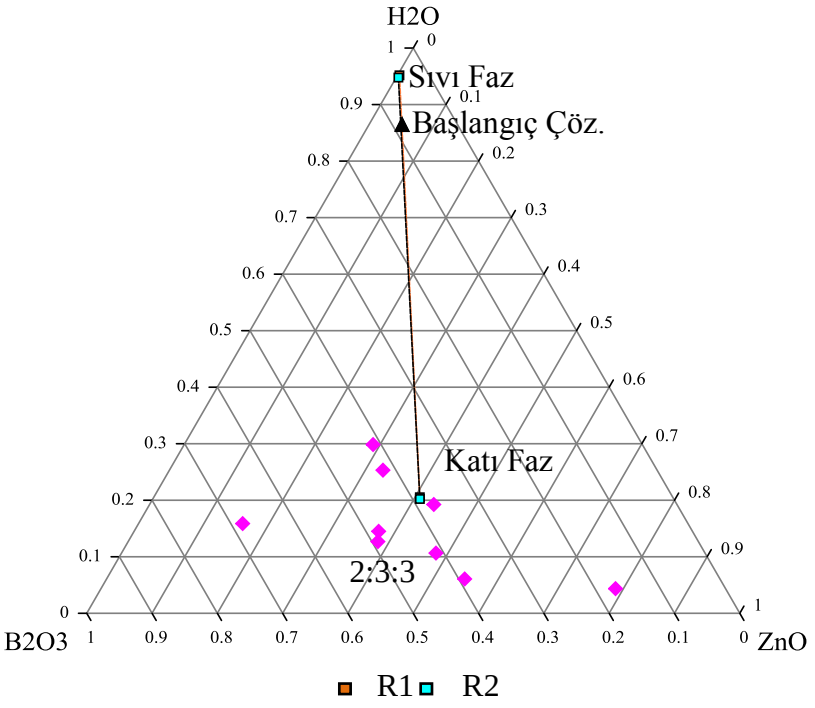
Bileşim	B_2O_3 (% ağ.)	ZnO (% ağ.)	H_2O (% ağ.)	SO_3 (% ağ.)	Na_2O (% ağ.)
R1	4,53	0,29	85,64	5,78	3,76
R2	4,88	0,33	85,78	5,14	3,87
R3	6,02	0,83	84,36	5,26	3,53
R4	4,76	0,37	85,64	5,50	3,73
R5	4,72	0,34	84,79	6,06	4,09
R6	5,91	0,85	84,78	5,07	3,39
R7	4,67	0,37	86,25	5,11	3,60
R8	4,54	0,34	85,13	6,19	3,80
R9	3,86	0,30	85,18	6,41	4,25
R10	5,78	0,79	84,93	5,22	3,27
R11	4,83	0,69	85,92	5,24	3,33
R12	5,44	0,57	84,15	6,08	3,77
R13	4,64	0,40	85,08	5,95	3,93
R14	5,44	0,84	85,17	5,27	3,28
R15	4,84	0,79	85,41	5,60	3,36
R16	4,88	0,50	84,93	5,92	3,77
R17	5,45	0,56	83,68	5,79	4,52
R18	5,48	0,34	83,66	6,40	4,12
R19	5,21	0,43	82,88	6,90	4,58

Çizelge 3.6 : Karıştırmalı reaktörde elde edilen katı faz bileşimleri.

Bileşim	Kurutulmuş katı (g)	B_2O_3 (% ağ.)	ZnO (% ağ.)	H_2O (% ağ.)	SO_3 (% ağ.)	Na_2O (% ağ.)
R1	11,26	38,73	40,74	20,45	0,04	0,04
R2	10,49	38,92	40,85	20,22	0,17	0,09
R3	9,03	33,13	45,24	19,85	0,76	1,02
R4	9,67	39,62	40,90	19,33	0,08	0,06
R5	11,26	44,53	40,33	14,77	0,30	0,07
R6	8,58	33,77	46,20	18,88	0,25	0,89
R7	10,44	38,37	41,07	20,10	0,42	0,04
R8	11,31	39,67	40,17	19,94	0,13	0,09
R9	11,29	45,85	39,26	14,42	0,30	0,18
R10	9,59	33,15	44,32	21,10	0,42	1,00
R11	10,21	41,94	40,46	16,9	0,42	0,28
R12	10,62	38,19	41,54	19,92	0,34	0,02
R13	10,97	41,10	40,70	17,74	0,30	0,17
R14	9,65	34,30	43,50	20,82	0,38	1,01
R15	6,47	37,92	39,57	21,60	0,34	0,57
R16	10,55	40,26	41,11	18,15	0,42	0,05
R17	8,76	38,77	42,73	18,05	0,42	0,03
R18	11,31	37,79	41,83	20,22	0,13	0,03
R19	10,99	40,44	40,67	18,42	0,38	0,08

3.2.1 Aşı kristali etkisinin incelenmesi

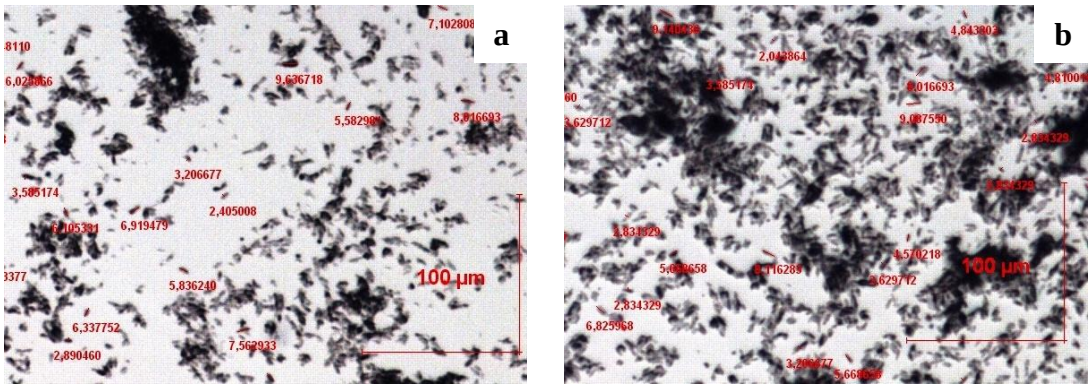
Çizelge 3.5 ve 3.6' da R1 (aşı kristalsiz) ve R2 (aşı kristalli) numaralı deneyler için verilen katı ve sıvı faz bileşimleri Şekil 3.4' te ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilerek, bu sistemde varlığı literatürde gösterilmiş olan çinko borat bileşikleri ile karşılaştırılmıştır. ZnO/B_2O_3 mol oranı 0,5 olan reaksiyon karışımında 80 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle ve aşı kristali ilave edilmeden yürütülen deneyde (R1) elde edilen katı faz bileşiminin $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine tam olarak uymadığı görülmektedir. Bu nedenle, dönüşümün tamamlanmadığı ve aşı kristali ilavesinin istenen yapının elde edilmesini hızlandıracağı öngörülerek deney aynı koşullarda, ancak aşı kristali ilave edilerek yinelenmiştir (R2). Aşı kristali olarak karıştırmalı su banyosunda gerçekleştirilen B2 numaralı deneyden elde edilen kurutulmuş katı faz kullanılmıştır. Aşı kristali miktarı, kullanılan reaksiyon karışımından teorik olarak elde edilebilecek $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ miktarının % 0,5' i olarak ayarlanmıştır. Şekil 3.4' e göre sisteme aşı kristali eklenmesinin ürün bileşimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.4 : Reaksiyon ortamına aşı kristali ilave edilmesinin elde edilen ürünün ZnO-B_2O_3-H_2O bileşimine etkisi.

R1 ve R2 numaralı deneyler sonucunda elde edilen katıların optik mikroskopta alınan görüntüleri Şekil 3.5' te ve tane boyut analizi sonuçları Şekil 3.6' da gösterilmektedir.

Şekil 3.5' teki mikroskop görüntülerine göre, R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen katı fazların kristal dış görünüşlerinin de bileşimleri gibi hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Katı fazlar, genişliği 3 µm' den düşük, uzunluğu 5-10 µm olan iğne benzeri yapıdaki kristallerden oluşmaktadır.

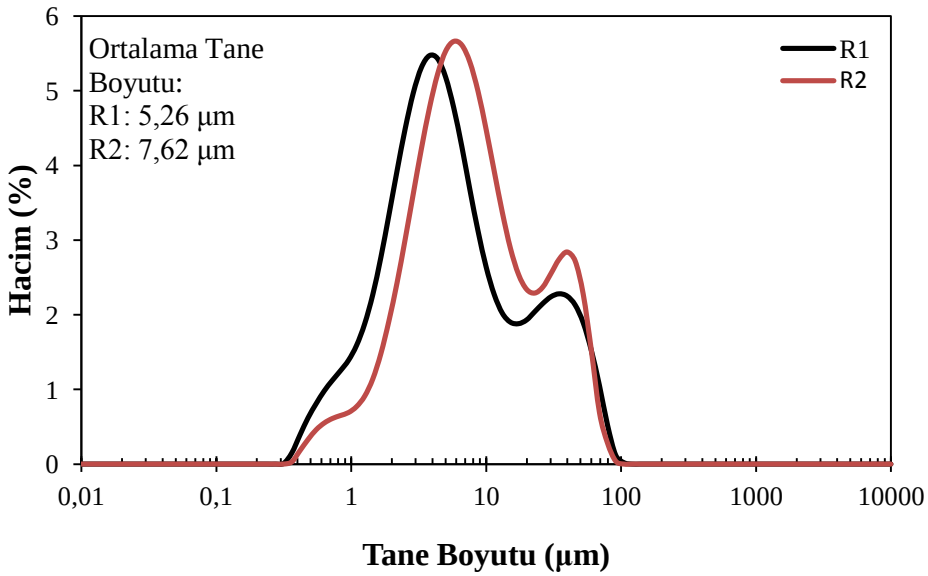


Şekil 3.5 : Aşı kristali etkisinin incelendiği R1 ve R2 numaralı deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri.

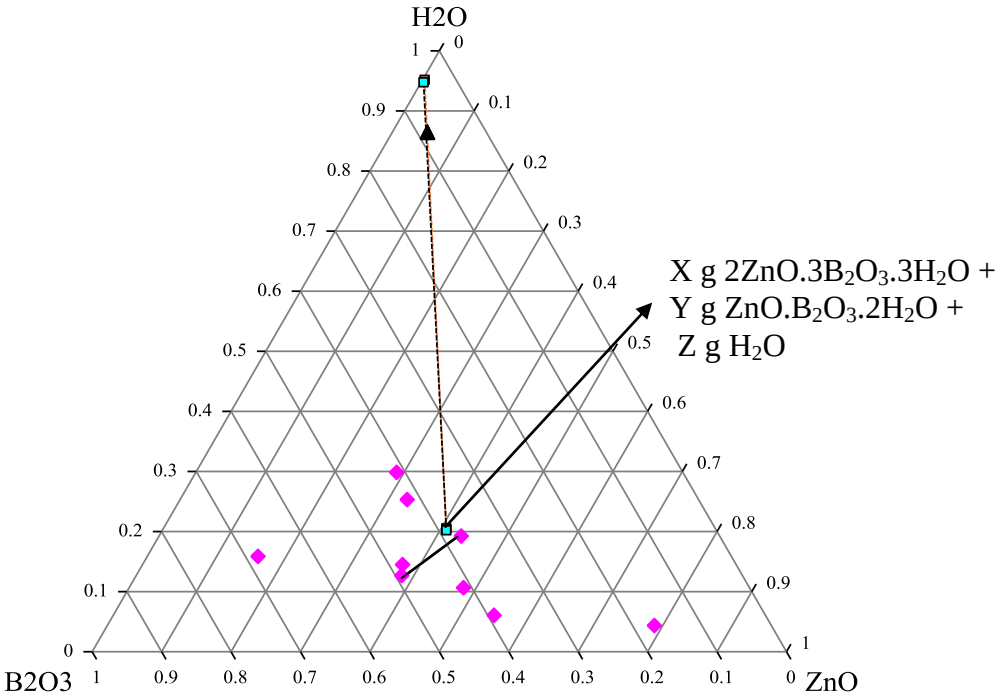
Şekil 3.6' da verilen tane boyut dağılım grafikleri, R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımlarının hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir. Her iki durumda da kristaller iki dağılım göstermektedir. Yapılan hesaplara göre her iki deneyde de taneciklerin % 80' i ilk dağılım boyut aralığında olup, boyutları aşı kristalsiz deneyde (R1) yaklaşık olarak 5 µm' de, aşı kristalli deneyde (R2) yaklaşık olarak 7,6 µm' dir. 20-100 µm arasındaki ikinci dağılım mikroskop resimlerinden de görüldüğü gibi küçük tanelerin topaklanması ile oluşmuştur. Aşı kristali ilavesi dağılımı çok az büyük tanecik boyutuna doğru kaydırmış ve bu nedenle ortalama tane boyutu biraz daha büyük elde edilmiştir. Ancak bu fark ihmal edilebilecek düzeydedir.

R1 ve R2 numaralı deneylerin gerçekleştirildiği koşullarda (80 °C, karışım ZnO/B_2O_3 mol oranı=1/2) karıştırmalı su banyosunda denge durumunda elde edilen bileşiğin $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına uygun olduğu belirlenmişti. Bu nedenle, aynı koşullarda karıştırmalı reaktörde elde edilen katı fazın ana bileşenin de $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ olduğu kabul edilebilir. Ancak, Şekil 3.7' de gösterildiği gibi R1 ve R2 deneylerinde elde edilen katı fazlar sadece $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğinden oluşmamakta; bu bileşikle beraber ($ZnO.B_2O_3.2H_2O+H_2O$) içeren bir karışım halinde bulunmaktadır. Bu nedenle, reaksiyonun başlangıcında oluşan katı fazın ilerleyen reaksiyon süresinde katı-sıvı faz reaksiyonuyla çinko borata dönüştüğü kabul edilebilir. R1 ve R2 deneylerinde uygulanan reaksiyon süresinde bu dönüşüm

tamamlanamamıştır. Yapılan bu kabuller ile, tüm deney koşullarında istenen bileşik olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' ya dönüşüm verimi hesaplanmıştır. Aşağıda bu hesaplama R1 deneyi için örnek olarak açıklanmıştır.



Şekil 3.6 : R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımı.



Şekil 3.7 : R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen katı fazları oluşturan bileşenlerin belirlenmesi.

R1 numaralı deney için kütle ve bileşen denklikleri;

Temel: 100 gram kurutulmuş katı

Katının kimyasal analiz sonuçları: % 40,74 ZnO, % 38,73 B_2O_3, % 20,53 H_2O

Katının bileşenleri:

X gram $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (% 38,24 ZnO, % 49,07 B_2O_3, % 12,69 H_2O)

Y gram $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (% 100)

Z gram H_2O (% 100 H_2O)

Toplam kütle denkliği:

$$X+Y+Z=100 \quad \textbf{(3.1)}$$

ZnO denkliği:

$$X\times0,3824+Y\times0,435+Z\times0=100\times0,4074 \quad \textbf{(3.2)}$$

B_2O_3 denkliği:

$$X\times0.4907+Y\times0,3723+Z\times0=100\times0,3873 \quad \textbf{(3.3)}$$

H_2O denkliği:

$$X\times0,1269+Y\times0,1925+Z\times1=100\times0,2053 \quad \textbf{(3.4)}$$

3.1 - 3.4 eşitliklerinin Excel Solver çözümünden elde edilen sonuçlar:

X= 23,7132 gram $2ZnO.3B_2O.3H_2O$

Y= 72,777 gram $ZnO.B_2O_3.2H_2O$

Z= 3,5096 gram H_2O

Bu sonuçlara göre R1 numaralı deneyde elde edilen katı faz ağırlıkça % 23,7 $2ZnO.3B_2O.3H_2O$, %72,8 $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ve % 3,5 H_2O içermektedir.

Deney sonucunda elde edilen kurutulmuş katı fazın ağırlığı 11,26 gramdır.

Reaksiyon karışımının hazırlanmasında kullanılan $ZnSO_4.7H_2O$'nun ZnO eşdeğeri 5,04 gram olduğundan, tam dönüşümde elde edilecek $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ miktarı 5,04/0,38=13,19 gram olmalıdır.

Buna göre dönüşüm verimi, $(11,26\times0,24) \times 100/13,19$ = % 20,24 olarak bulunmaktadır.

Diğer tüm deneylerde katı fazın ağırlıkça bileşimi ve dönüşüm verimi yukarıda açıklandığı şekilde hesaplanmıştır.

R2 numaralı deneyde, kütle ve bileşen denkliklerinin çözümü sonucunda, elde edilen katı faz ağırlıkça % 24,3 $2ZnO.3B_2O.3H_2O$, % 72,5 $ZnO.B_2O_2.H_2O$ ve % 3,2 H_2O içermektedir. Deney sonucunda elde edilen kuru katı fazın ağırlığı 10,49 gramdır. Deneyde kullanılan ZnO miktarı 5,05 gram olduğundan tam dönüşümde elde edilecek $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ miktarı 5,05/0,38 = 13,20 gram olmalıdır. Buna göre dönüşüm verimi (10,49×0,24) ×100/13,20 = % 19,33 olarak bulunmaktadır.

Aşı kristali ilavesinde yürütülen deneyde dönüşüm verimi daha az hesaplanmıştır. Ancak, reaksiyon karışımlarının reaktörden boşaltılması, katı ve sıvı fazların ayrılması sırasındaki kontrol edilemeyen kayıplar nedeniyle bu farklılık çok anlamlı değildir.

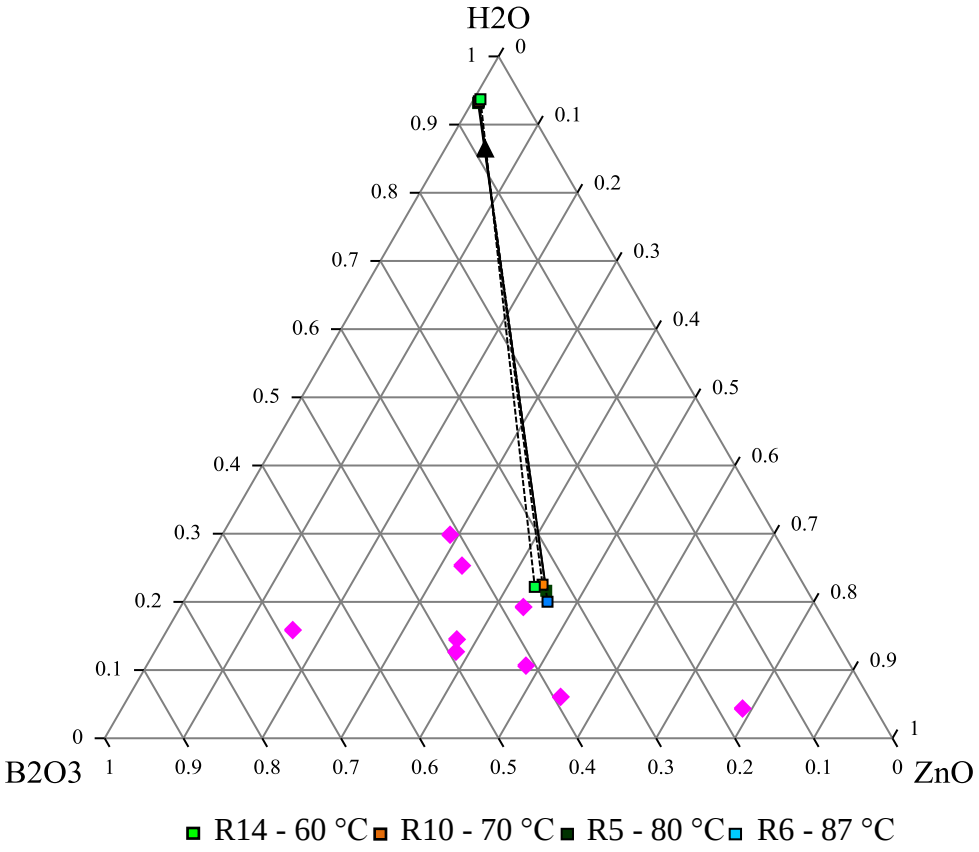
3.2.2 Reaksiyon sıcaklığının elde edilen ürün üzerine etkisinin incelenmesi

Sıcaklığın ürün bileşimine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda, süre sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. 1 saatte 60 °C (R14), 70 °C (R10), 80 °C (R5) ve 87 °C (R6)' de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal analiz sonuçları Şekil 3.8' de $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde üçgen diyagramda gösterilmektedir.

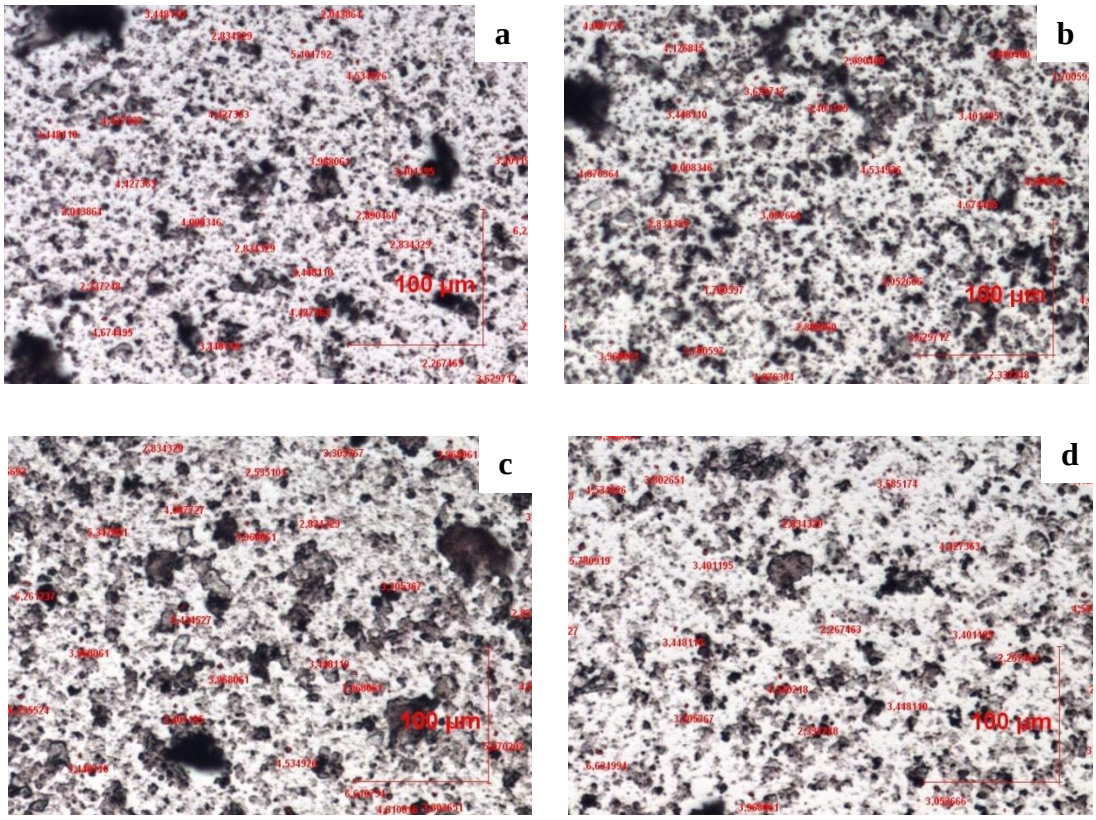
Şekil 3.8' de görüldüğü gibi 60, 70, 80 ve 87 °C' lerde 1 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen katı fazların bileşimleri birbirine çok yakındır ve elde edilmek istenen $2ZnO.3B_2O.3H_2O$ bileşiğinden farklıdır. Şekil 3.9' da verilen mikroskop görüntüleri incelenen tüm sıcaklıklarda elde edilen katı fazların, hemen hemen belirgin bir şekli olmayan düzensiz taneciklerden oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 3.10' da verilen tane boyutu dağılım grafikleri de mikroskopik görüntülere benzer şekilde, incelenen tüm sıcaklıklarda elde edilen katı fazların hemen hemen aynı tane boyutlarında olduğu görülmektedir.

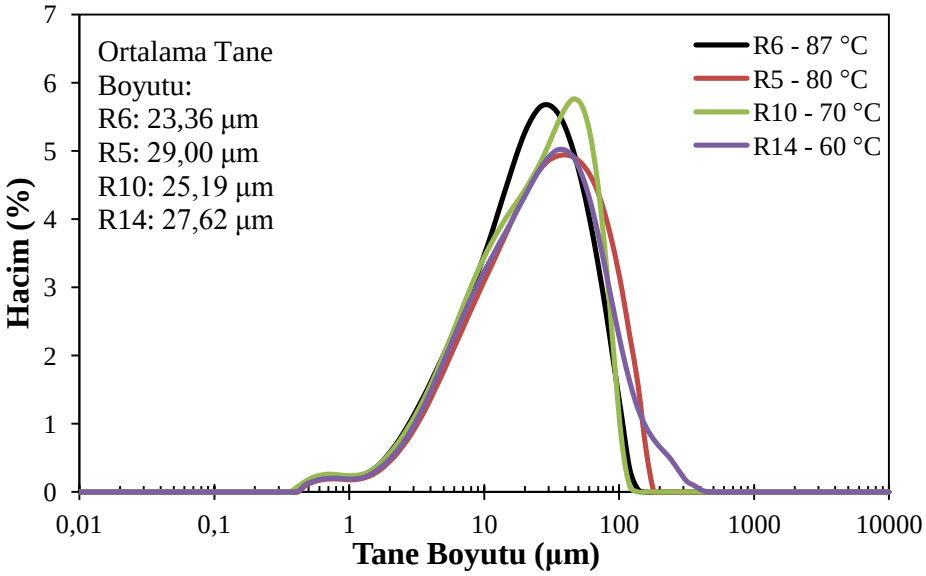
Şekil 3.9 ve Şekil 3.10' dan tane boyutlarıyla ilgili elde edilen sonuçların farklı olması (Mikroskopik incelemeye göre yaklaşık 2-6 μm arasında; tane boyut analizine göre 0,1-200 μm arası) tane boyut analizi sırasında taneciklerin süspansiyonlanması için kullanılan ultrases etkisinin ve süresinin yeterli olmaması ve aglomere taneciklerin ölçülmesi olabilir.



Şekil 3.8 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 1 saat).



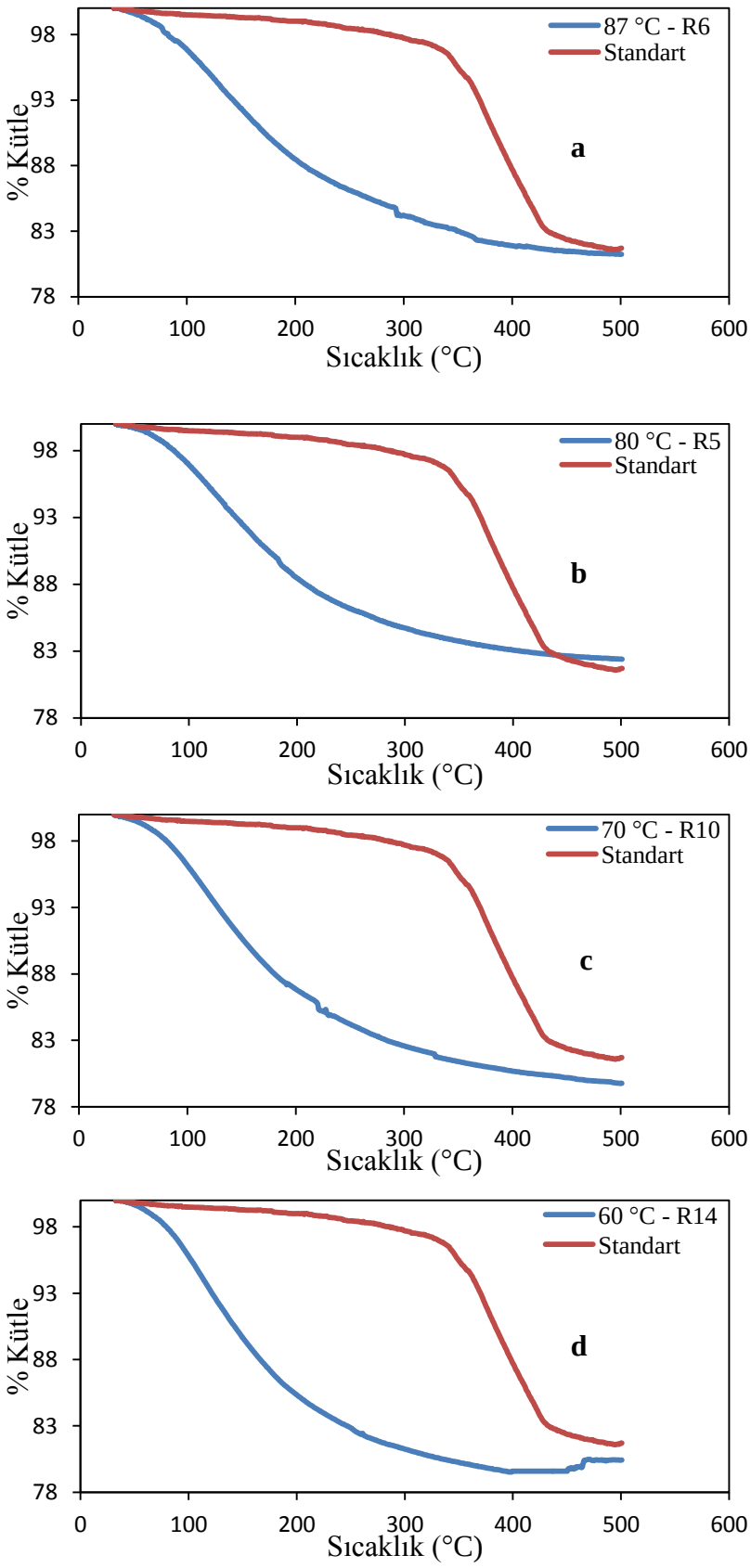
Şekil 3.9 : 1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların mikroskopik görüntüleri a) 60 °C b) 70 °C c) 80 °C d) 87 °C.



Şekil 3.10 : 1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları üzerinde sıcaklığın etkisi.

1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katı fazların TGA sonuçları Şekil 3.11' de verilmektedir. Şekil 3.11' de 1 saatlik 87 °C, 80 °C, 70 °C ve 60 °C' lik deneyler sonunda elde edilen katıların TGA sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre 87 °C, 80 °C, 70 °C ve 60 °C' de elde edilen katı fazlarda ısıl işlem sonunda meydana gelen kütle kayıpları sırasıyla % 19,1, % 18,2, % 20,5 ve % 19,6 olarak belirlenmiştir. Tüm numunelerde kütle kayıpları 100 °C' den sonra başlayıp 400 °C' de sabitlenmiştir. Dehidratasyonun 100 °C' den başlaması ve kütle kaybının tüm sıcaklıklar için yaklaşık % 19 olmasından yola çıkılarak; ayrıca $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ yapısındaki çinko boratın dehidratasyonunun 100-250 °C aralığında olup, H_2O içeriğinin de % 19,25 olması nedeniyle 1 saatlik sürede tüm sıcaklıklarda oluşan katı fazın büyük oranda $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ yapısında olduğu kanısına varılmıştır. Numunelerde, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' nun dehidratasyon sıcaklığı olan 290 °C' den sonra gerçekleşen kütle kayıpları çok azdır. Buna göre, 1 saat $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısının oluşumu için yeterli süre değildir.

1 saatte gerçekleştirilen deneylerde kütle ve bileşen denkliklerine göre katı fazlar ve dönüşüm verimleri Çizelge 3.7' de verilmiştir. Bu sonuçlar, elde edilen katı fazda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısının elde edilmediği, katının büyük çoğunluğunun $ZnO.B_2O_3.2H_2O$' dan oluştuğunu ve ortamda bir miktar ZnO bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1 saatlik reaksiyon süresinde sıcaklığın değiştirilmesinin ürünün bileşimi ve verim üzerinde çok belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.11 : 1 saatte farklı reaksiyon sıcaklıkların gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların TGA sonuçları a) 87 °C b) 80 °C c) 70 °C d) 60 °C.

Çizelge 3.7 : 1 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	ZnO (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R6-87 °C	6,72	90,72	2,56	0
R5-80 °C	6,51	88,99	4,50	0
R10-70 °C	5,57	89,04	5,39	0
R14-60 °C	3,40	92,14	4,46	0

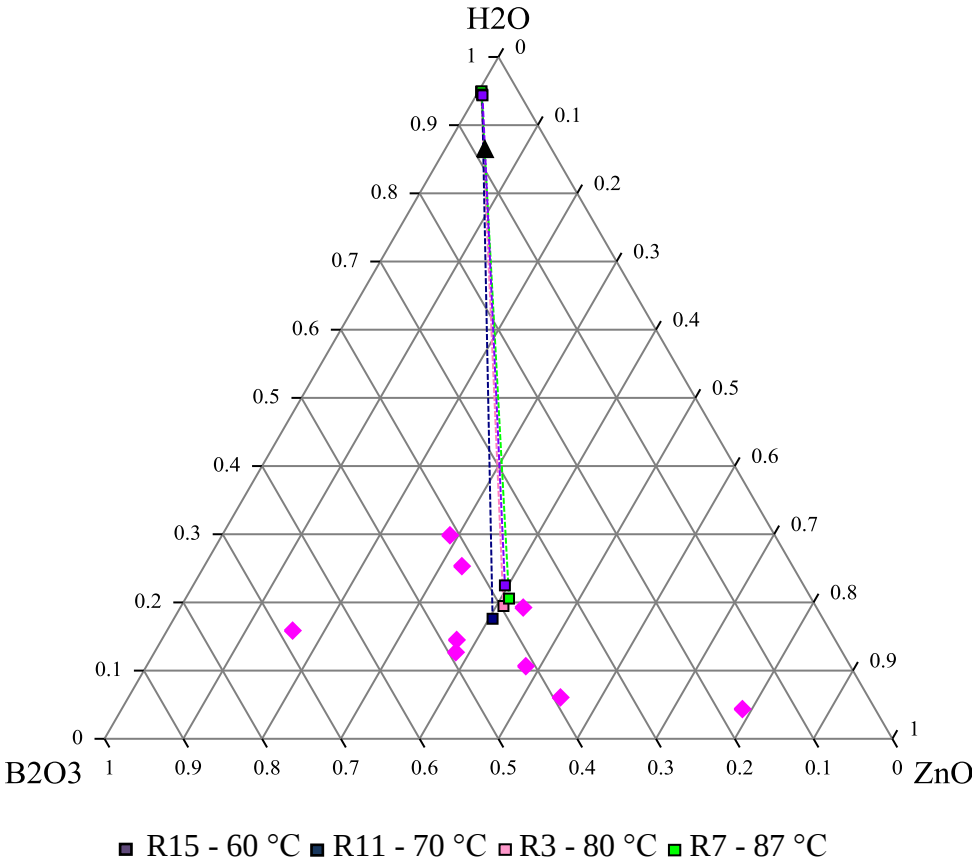
*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

60 °C (R7), 70 °C (R3), 80 °C (R11) ve 87 °C (R15)' de reaksiyon süresi 6 saate çıkarılarak yapılan deneylerden elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal bileşimi Şekil 3.12' de $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde üçgen diyagramda karşılaştırılmıştır. Katı faz bileşimlerinin incelenen dört sıcaklıkta yine hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin 1 saatten 6 saate çıkarılması bileşimi biraz daha $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına doğru kaydırmış; ancak yine tam dönüşüm sağlanmamıştır.

6 saatte ve 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 87 °C' lerde yürütülen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri Şekil 3.13' te, tane boyut dağılımları ise Şekil 3.14' te verilmektedir.

Şekil 3.14' te görüldüğü üzere 60 °C' de (R15 numaralı deney) elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı 70, 80, 87 °C' lerde aynı sürede elde edilenlere göre daha geniştir ve üçlü bir dağılıma yaklaşmıştır. Ortalama tane boyutu da daha yüksektir. Diğer üç sıcaklıkta tane boyut dağılımı hemen hemen aynı olup, 0,5-100 µm aralığında biri yaklaşık 0,5-10 µm diğeri 10-100 µm aralığında olan iki popülasyonlu bir dağılım görülmektedir. Aynı katıların Şekil 3.13' de verilen mikroskop görüntülerine bakıldığında ise, tane boyut dağılımı analizlerinden elde edilen sonuçlardan farklı olarak, 60 °C' de elde edilen katı fazın daha küçük taneciklerden oluştuğu görülmektedir. 80 ve 87 °C' lerde elde edilen katı fazlar ise hem daha büyük hem de daha düzgün kristal yapılarındadır. 60 °C' de elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı daha ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, tanelerin yaklaşık % 20' si 4 µm, % 15' i 55,6 µm ve % 65' inin 386 µm boyutlarında oldukları hesaplanmıştır. 60 °C' deki reaksiyon ürünü için optik mikroskop görüntülerinden ve tane boyut dağılım analizlerinden elde edilen sonuçlar arasındaki çelişkinin muhtemel nedeni, daha önce de açıklandığı üzere küçük taneciklerin aglomere olma eğilimi ve tane boyut analizi

sırasında bu aglomerelerin dağıtılamamasıdır. 60 °C' de elde edilen katı fazdaki tanelerin yaklaşık % 80' i aglomere olmuştur. 70 - 87 °C arasında (R11, R3 ve R7 numaralı deneyler) sıcaklığın artışıyla ortalama tane boyutunda da artış görülmektedir. Mikroskop görüntülerinden de sıcaklığın artışıyla kristal boyutunda da artış olduğu görülmektedir. 60 °C ve 70 °C' de uzunlukları genişliklerine yakın, düzensiz yapıda kristaller; 80 °C' de ve 87 °C' de ise uzunluk/genişlik oranı artan çubuk yapılı (prizmatik) kristaller görülmektedir.

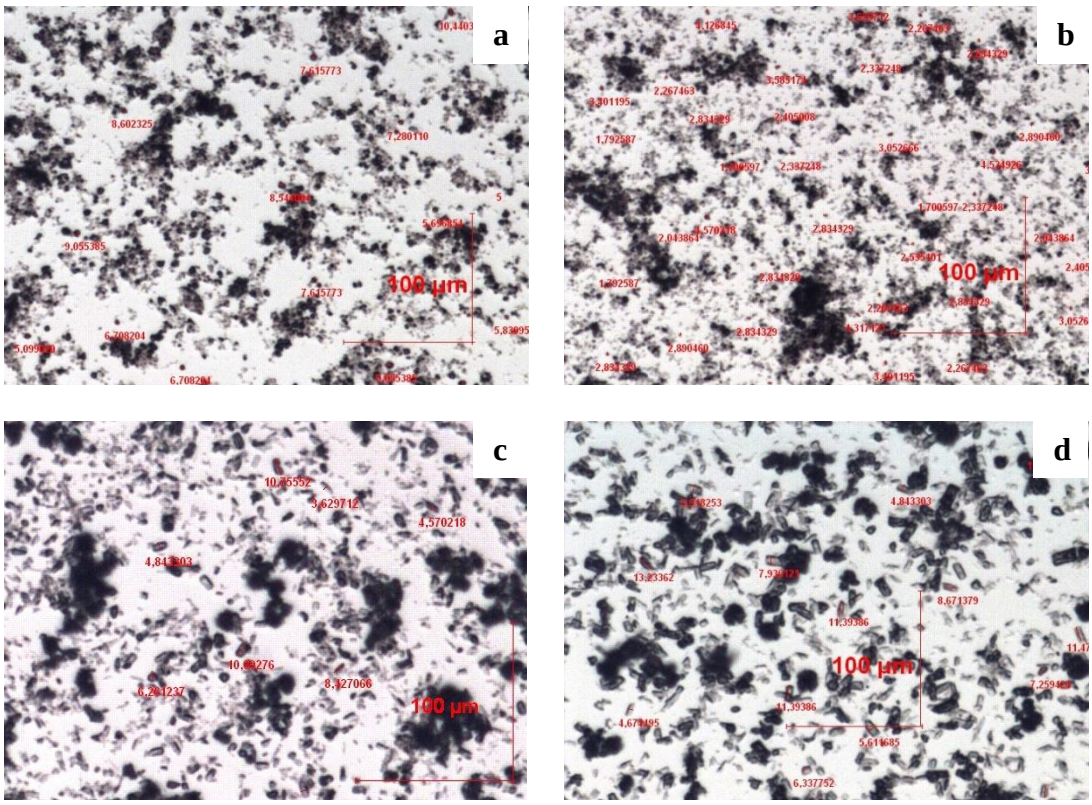


Şekil 3.12 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 6 saat).

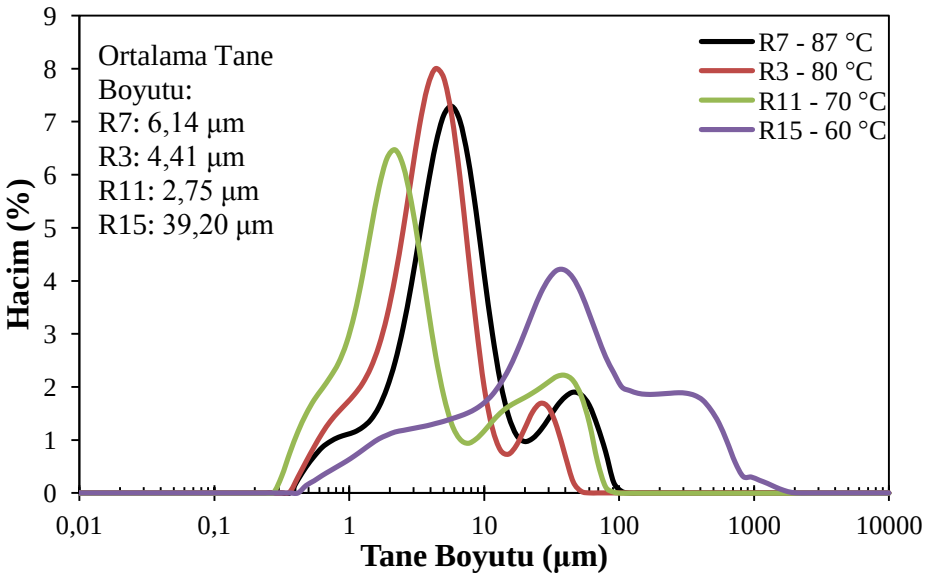
6 saatte gerçekleştirilen deneylerde kütle ve bileşen denkliklerine göre belirlenen katı faz bileşimleri dönüşüm verimleri Çizelge 3.8' de verilemektedir.

6 saat reaksiyon süresinde, katı fazdaki en yüksek $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ içeriği ve dolayısıyla en yüksek dönüşüm verimi 70 °C' de elde edilmiştir. 80 ve 87 °C' ler arasında hem dönüşüm verimi, hem de katı fazdaki $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ içeriği açısından önemli bir fark yoktur. 70 °C' de daha yüksek dönüşüm elde edilmesine karşın kristal yapılarının daha düzensiz olması, 80 °C' de hem dönüşüm verimi hem

de daha düzgün kristal yapısı elde edilmesi nedeniyle; çalışma sıcaklığı olarak 80 °C tercih edilebilir.



Şekil 3.13 : 6 saatte gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların mikroskop görüntüleri a) 60 °C b) 70 °C c) 80 °C d) 87 °C.



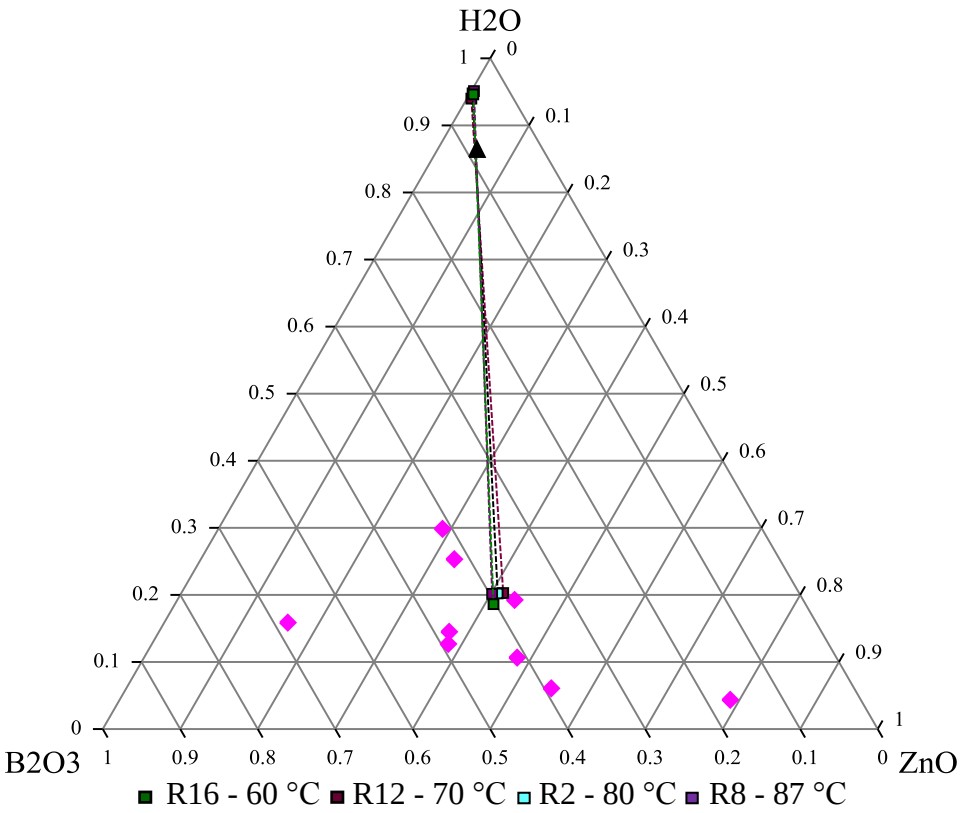
Şekil 3.14 : 6 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi.

Çizelge 3.8 : 6 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R7-87 °C	19,78	76,98	3,23	15,65
R3-80 °C	28,31	69,11	2,58	20,74
R11-70 °C	44,77	53,63	1,60	34,62
R15-60 °C	24,87	69,08	6,05	12,20

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

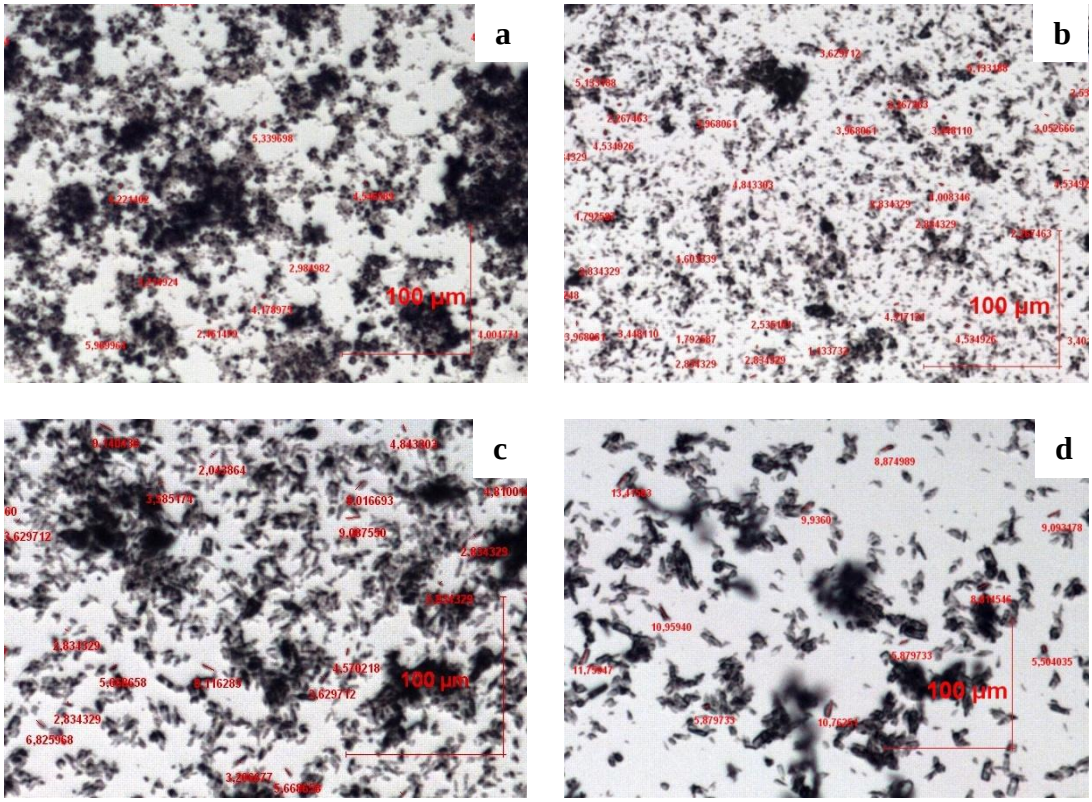
24 saatte gerçekleştirilen 60 °C (R7), 70 °C (R12), 80 °C (R11) ve 87 °C (R15) deneyleri sonunda elde edilen katı ve sıvı fazın kimyasal analiz sonuçları Şekil 3.15' te üçgen diyagramda görülmektedir. Elde edilen katı ürünün bileşimi 24 saat gibi uzun bir reaksiyon süresinde bile tam olarak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmamıştır.



Şekil 3.15 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 24 saat).

Şekil 3.16' da 24 saatte, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 87 °C' de elde edilen katıların mikroskop görüntüleri verilmektedir. Mikroskop görüntüleri elde edilen katı fazların boy/en oranı düşük olan çubuksu taneciklerden oluştuğunu, ancak bu taneciklerin

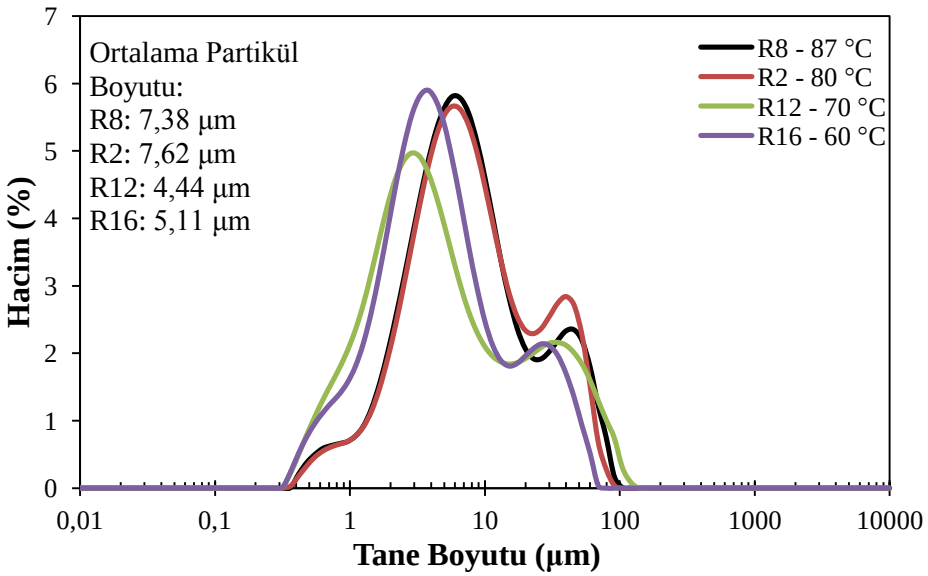
birleşmesiyle oluşan aglomere yapıların da daha az miktarda olduğunu göstermektedir. Şekil 3.17' de verilen tane boyut dağılımı grafiklerine göre 60 °C ve 70 °C' de düşük tane boyutlu popülasyonun tane boyut aralığı ve bu nedenle de ortalama tane boyutları 80 ve 87 °C' de elde edilenlere göre biraz daha düşüktür. Ayrıca, 24 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları incelendiğinde tanelerin % 80' inin ilk popülasyon aralığında olduğu hesaplanmıştır. İlk popülasyona göre hesaplanan ortalama tane boyutları, tüm dağılımdan elde edilen ortalama tane boyutlarına yakın değerlerde, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 87 °C için sırasıyla 4,5 , 4 , 7,6 ve 7,9 µm olarak hesaplanmıştır. İkinci popülasyon aralığında kalan ve tanelerin % 20' sini oluşturan kısımda topaklanmalar sonucu tane boyut değeri büyük çıkmıştır. Bu durum mikroskop resimlerinde de görülmektedir. Ancak, 24 saatlik reaksiyon süresinde sıcaklığın tane boyut dağılımı üzerinde önemli bir etksi olmamıştır.



Şekil 3.16 : 24 saatte ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüsü a) 60 °C b) 70 °C c) 80 °C d) 87 °C.

24 saatte gerçekleştirilen deneylerde kütle ve bileşen denkliklerine göre katı fazlar ve dönüşüm verimleri Çizelge 3.9' da verilmektedir.

Çizelge 3.9' da verilen sonuçlara göre 24 saat reaksiyon süresinde en yüksek dönüşüm 87 °C' de elde edilmiştir. Ancak, sıcaklığın tane boyut dağılımında olduğu gibi ürünün kimyasal bileşiminde de belirgin bir etkisi görülmemektedir.



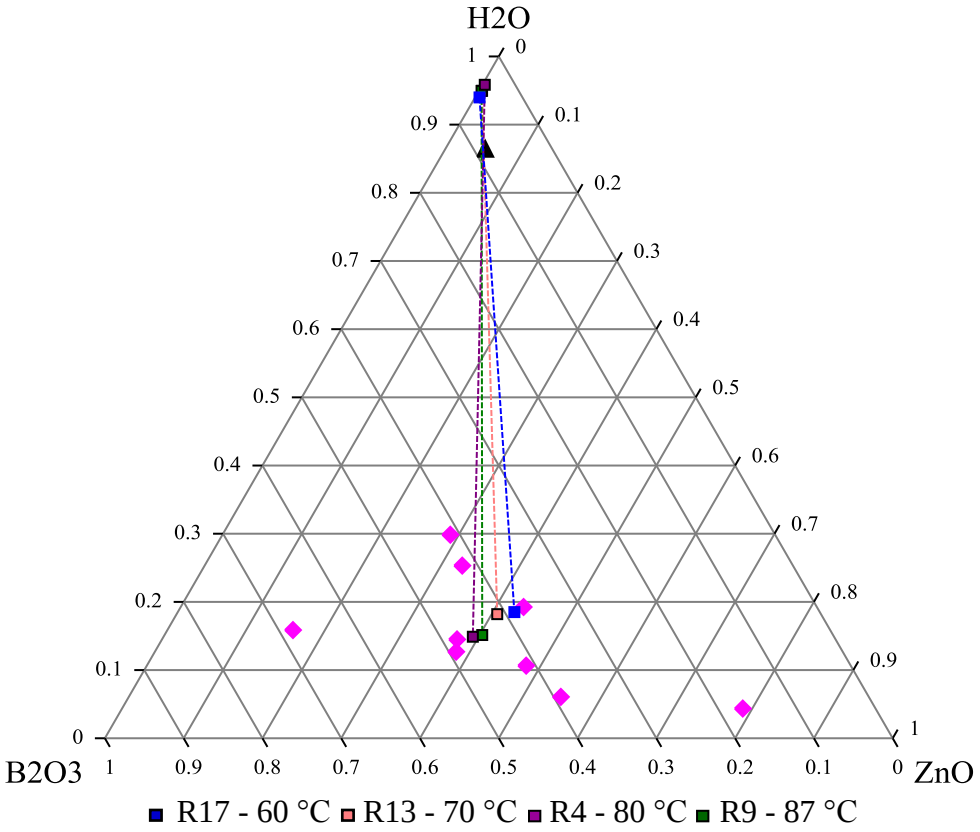
Şekil 3.17 : 24 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi.

Çizelge 3.9 : 24 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denklikleriyle hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R8-87 °C	32,43	63,80	3,77	27,80
R2-80 °C	24,32	72,50	3,18	19,33
R12-70 °C	16,21	81,20	2,59	13,04
R16-60 °C	31,14	67,11	1,75	24,89

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

Reaksiyon süresi 48 saate çıkarıldığında elde edilen katı ve sıvı fazların, kimyasal bileşimleri Şekil 3.18' de $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ sistemi üçgen diyagramında görülmektedir. Bu sonuçlara göre 48 saatte, katı faz bileşimi sıcaklığın artmasıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına giderek yaklaşmış; 87 °C' de ve 80 °C' de gerçekleştirilen R9 ve R4 numaralı deneylerinde istenen yapıya çok yakın bileşimde katı fazlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, reaksiyon sıcaklığının ancak yeterli reaksiyon süresinde ürün bileşimini etkileyen bir parametre olduğunu göstermektedir.

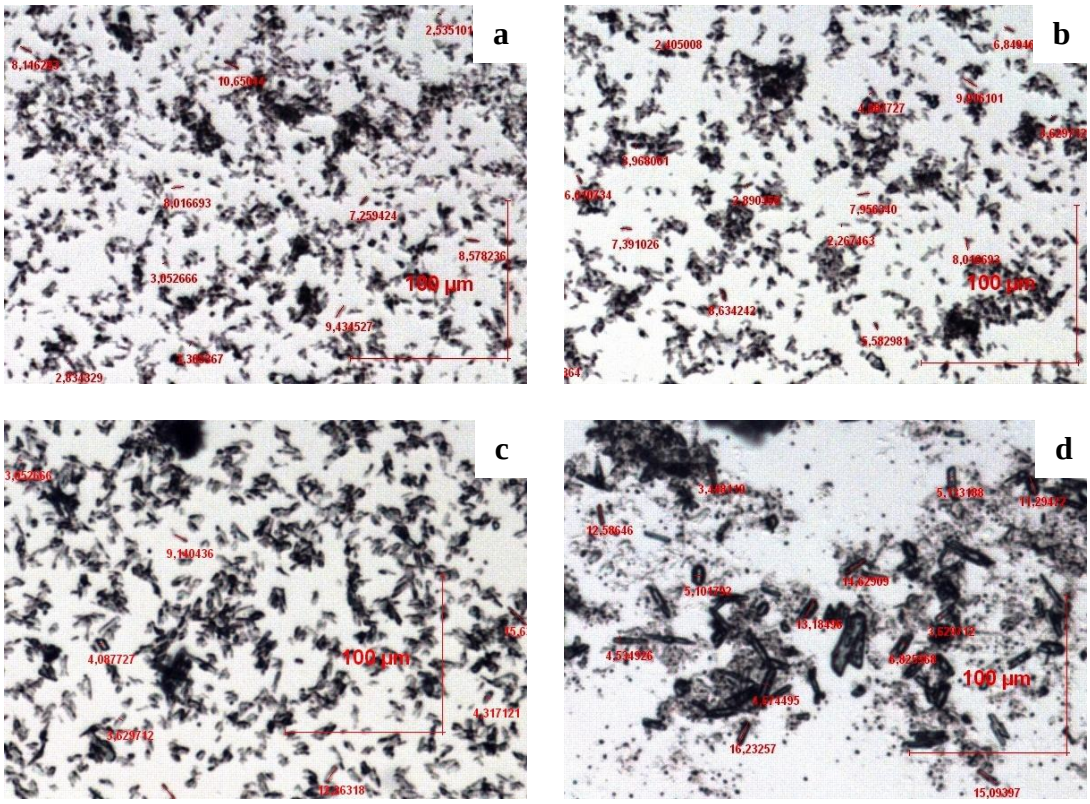


Şekil 3.18 : Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ve sıvı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi (Reaksiyon süresi: 48 saat).

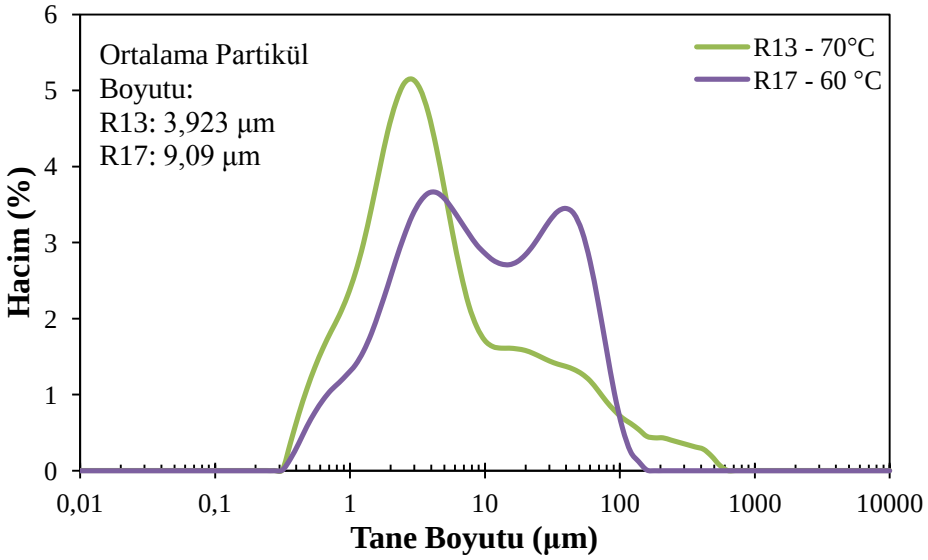
Şekil 3. 19' da verilen optik mikroskop görüntülerine göre 60 °C ve 70 °C' de yapılan R17 ve R13 numaralı deneylerde genişlikleri yaklaşık 2-3 µm ve uzunlukları 6-9 µm olan çubuk yapıda kristaller oluşmuştur. 80 °C' de yapılan R4 numaralı deneyde kristallerin hem genişliklerinin hem de uzunluklarının artmış olduğu görülmektedir. Ancak kristal büyümesi en belirgin olarak 87 °C' de gerçekleştirilen reaksiyonda (R9) gerçekleşmektedir.

Şekil 3.20' de verilen tane boyut dağılımları 60 °C' de (R17) temel olarak, hesaplanan ortalama tane boyut değeri 5,2 µm olan ve tüm tanelerin % 65' inin oluşturduğu ilk popülasyon; tanelerin % 35' inin oluşturduğu ve bu tanelerin topaklanması sonucu ortalama tane boyutu 30 µm olan ikinci dağılım görülmektedir. 70 °C' de (R13) ortalama tane boyutu 7,4 µm olan tek dağılım ve aglomere yapıların oluşturduğu genişlik görülmektedir. Şekil 3.21' de görülen tane boyut dağılım sonuçları, 80 °C' de elde edilen katı fazda iki popülasyonlu bir dağılım (ilki 0,3-10 µm aralığında ve yaklaşık 3,4 µm boyutunda, ikincisi 10-40 µm aralığında ve yaklaşık 18,3 µm boyutunda) olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Şekil 3.18c' deki mikroskop görüntüsü ile karşılaştırıldığında, 10-40 µm aralığındaki popülasyonun

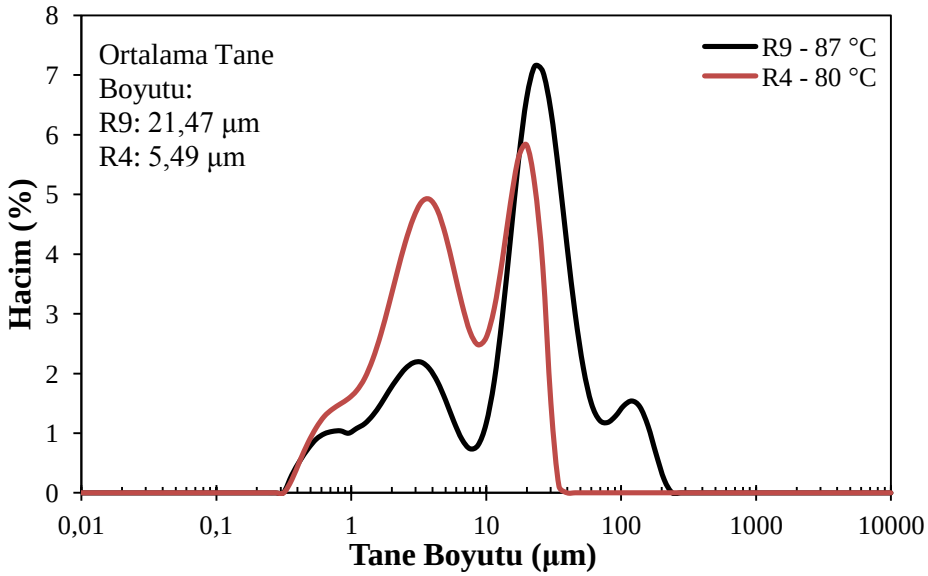
gerçek tane boyutunu yansıtmayıp; kısmen reaksiyon sonunda katı-sıvı faz ayırımı sırasında büyük ölçüde de tane boyutu ölçümleri sırasında küçük tanelerin topaklaşmasıyla oluşan aglomerelerden kaynaklandığını göstermektedir. 87 °C' de ise diğer sıcaklıklardan farklı olarak katı faz üç farklı popülasyondan oluşan bir dağılıma sahiptir. Bu dağılımlardan, tanelerin % 6,5' inin oluşturduğu ilk poüplasyonun ortalama tane boyutu 0,7 µm, tanelerin % 23,4' ünün oluşturduğu ikinci popülasyonun ortalama tane boyutu 3,2 µm ve tanelerin % 63' ünün oluşturduğu üçüncü popülasyon 28 µm boyutundadır. Bu sonuç Şekil 3.18d' de verilen mikroskop görüntüsüyle de uyumludur. Optik mikroskop görüntüsünde de boyutları birbirinden çok farklı olan tanecikler açıkça görülmektedir. Ancak 87 °C' de elde edilen büyük boyut aralığı hem aglomerasyondan hem de gerçekten reaksiyon koşullarında büyümüş tanelerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.19 : 48 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri a) 60 °C b) 70 °C c) 80 °C d) 87 °C.



Şekil 3.20 : 48 saatte 60 °C, 70 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları.



Şekil 3.21 : 48 saatte 80 °C ve 87 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları.

60 °C, 70 °C, 80 °C ve 87 °C' de 48 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen katıların TGA sonuçları Şekil. 3.22' de verilmektedir. Ayrıca 48 saatte gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların yapısındaki olası bileşenler ve dönüşüm verimleri Çizelge 3.10' da verilmektedir. Şekil 3.22a ve Şekil 3.22b' ye bakıldığında iki basamaklı eğriler görülmektedir. Bu eğrilerde Şekil 3.22a' da ilk basamakta % 4,4, ikinci basamakta % 9,8, Şekil 3.22b' de ilk basamakta % 6,5, ikinci basamakta % 9,5 kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. Çizelge 3.10' da verilen 87 °C' de elde edilen katının yapısındaki olası bileşenlerden yararlanarak yapıdaki $ZnO.B_2O_3.2H_2O$' dan gelen yüzde olarak su miktarı 24,36x0,1925= 4,7' dir. Elde

edilen bu değere ilk basamakta kaybedilen kütle miktarına yakındır. Buna göre elde edilen katı içerisindeki $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ Şekil3.22a' da görülmektedir. İkinci basamak 280 °C ve sonrasında oluşmaktadır. $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' nun dehidratasyon sıcaklığı 290 °C' dir. Çizelge 3.10' dan yararlanarak yapıdaki $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' dan gelen yüzde su miktarı 74,95x0,1269= 9,5 olarak bulunur. Elde edilen bu değer ikinci basamakta oluşan kütle kaybına yakındır. Benzer şekilde Çizelge 3.10' dan yararlanarak 80 °C' de elde edilen katıda $ZnO.B_2O_3.2H_2O$' dan ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' dan gelen yüzde su miktarları hesaplandığında sırasıyla 7,4 ve 8 değerleri bulunur. Bu değerler Şekil 3.22b' de ilk ve ikinci basamakta gerçekleşen kütle kayıplarına yakındır. Buna göre, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' nun dehidratasyon sıcaklığında başlayan, sırasıyla % 9,8 ve % 9,5 kütle kaybını ve dolayısıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' un teorik su yapısını gösteren eğrilere bakılarak reaksiyon sonunda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısının elde edildiği görülebilir. Ancak ilk basamağın varlığı ortamda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' ın saf olarak bulunmadığını göstermektedir.

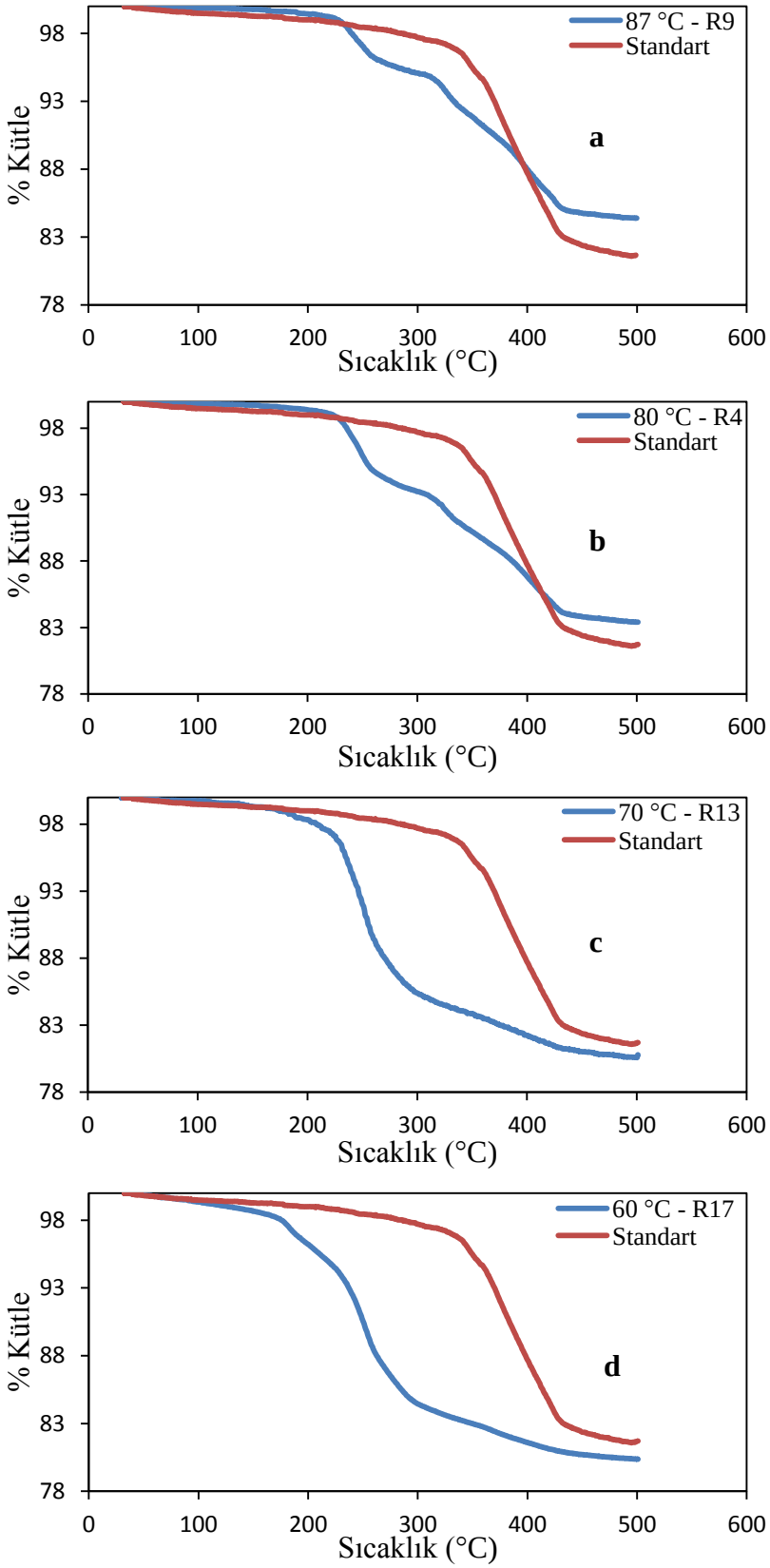
Şekil 3.22c ve Şekil 3.22d' de 60 ve 70 °C' lerde toplam kütle kaybı sırasıyla % 18,5 ve % 18' dir. Kütle kaybı 100 °C' den sonra başlamıştır. 290 °C ve sonrasında % 5' lik kütle kaybı vardır. Buna göre, 60 ve 70 °C' ler sonunda reaksiyon ortamında $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ yapısının $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' e göre daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.10' daki sonuçlar en yüksek dönüşüm veriminin 87 °C' de elde edildiğini göstermektedir.

Çizelge 3.10 : 48 saatte gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denklikleriyle hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R9-87 °C	74,95	24,36	0,69	64,08
R3-80 °C	61,65	38,35	0	61,65
R13-70 °C	38,38	59,80	1,82	31,89
R17-60 °C	13,55	86,27	0,18	8,99

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

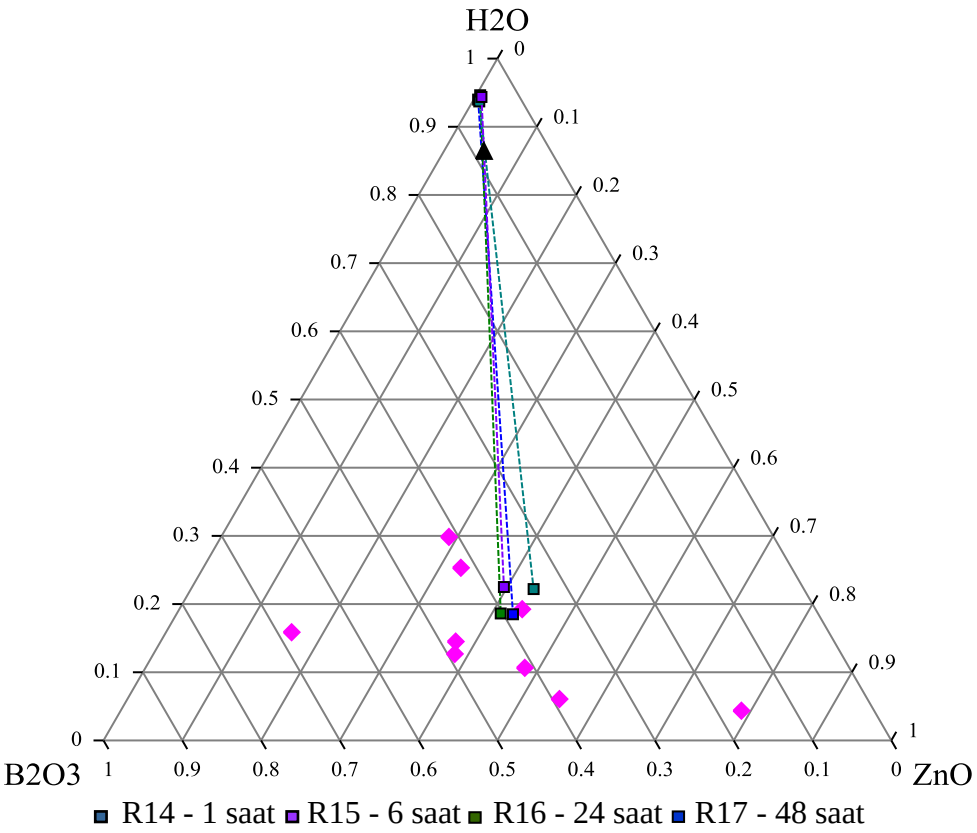


Şekil 3.22 : Farklı sıcaklıklarda 48 saatte elde edilen katı fazların TGA sonuçları a) 87 °C b) 80 ° C c) 70 °C d) 60 °C.

3.2.3 Reaksiyon süresinin elde edilen ürün üzerine etkisinin incelenmesi

Bu bölümde, reaksiyon süresinin elde edilen ürünün bileşimi ve kristal şekline etkisini incelemek amacıyla 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 87 °C' lerde her sıcaklık için 1 saat, 6 saat, 24 saat ve 48 saatlik reaksiyon sürelerinde elde edilen katı fazların kimyasal bileşimleri, kristal görünüşleri ve tane boyutları karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır.

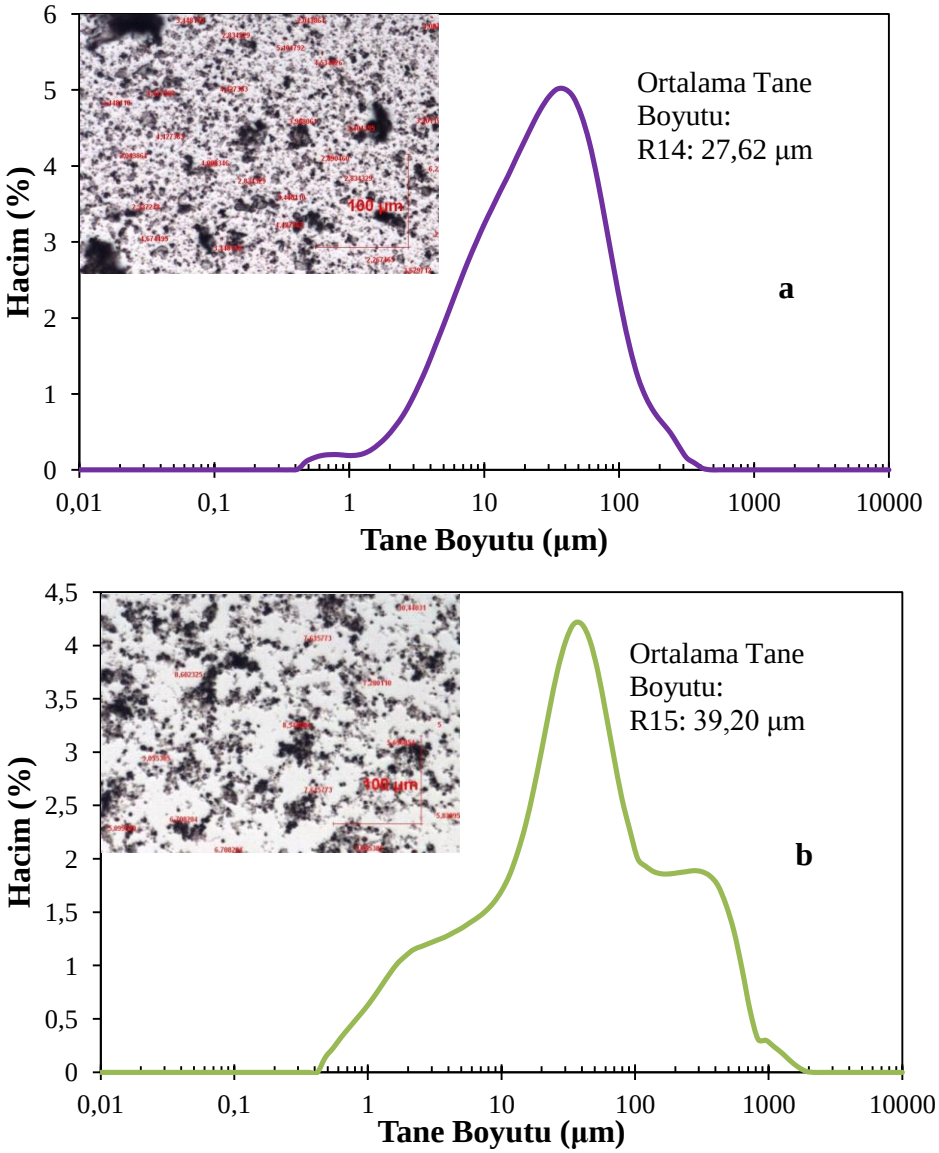
Şekil 3.23' de 60 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde (R14: 1saat, R15:6 saat, R16:24 saat ve R17:48 saat) elde edilen katı faz bileşimleri ZnO-B_2O_3-H_2O sistemi üçgen diyagramında gösterilmiştir. Bu sonuçlar, 60 °C' de katı faz bileşiminin istenen $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmadığını göstermektedir.



Şekil 3.23 : 60 °C' de 1 saat (R14), 6 saat (R15), 24 saat (R16), 48 saatte (R17) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sıvı ve katı fazların ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi.

Şekil 3.24' te 60 °C reaksiyon sıcaklığında 1 ve 6 saat sürelerde elde edilen katı fazların mikroskop görüntüleri tane boyut dağılımları ile birlikte verilmiştir. Tane boyut dağılım aralığı 1 ve 6 saatler için 0,5-1000 µm gibi geniş bir aralıkta yaklaşık olarak aynı olmakla birlikte, 1 saatlik numunenin tane boyut dağılımı bu aralıkta tek popülasyonlu geniş bir dağılım, 6 saatlik numuneninki ise 0,5-10, 10-200 ve 200-

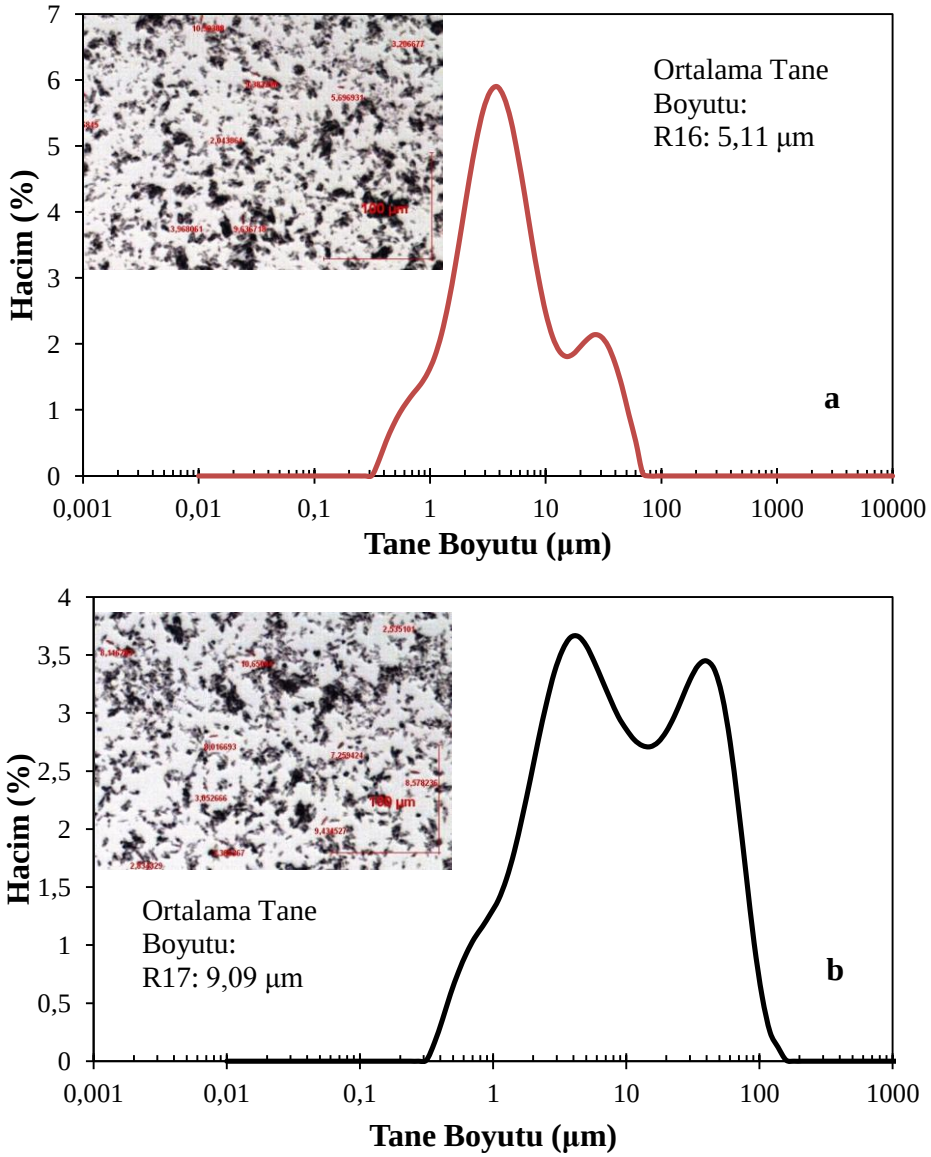
1000 µm aralıklarında olan üç popülasyon şeklindedir. Mikroskop görüntülerinde ise her iki numunede de çoğunluğu 10 µm ye kadar olan taneler oluşturmakta, çok az miktarda topaklanmış yapılar da görörülmektedir. Bu nedenle ortalama tane boyutları elde edilen kristaller için karakterize edici bir özellik olarak değerlendirilememektedir. Mikroskopik incelemede görülmeyen büyük boyutlar tane boyutu ölçümü sırasında oluşan topaklanmalardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.24 : 60 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat.

Şekil 3.25' te 60 °C' de 24 ve 48 saat için verilen benzer sonuçlara göre, her iki numunede 0,5-10 ve 10-200 µm aralıklarında olan iki popülasyon görülmekte; ancak mikroskop görüntülerinde yine katı fazın çoğunluğu 10 µm'ye kadar olan numunelerden oluştuğu görülmektedir. 1 saatten 48 saate doğru artan reaksiyon

süresinin ürün üzerindeki en önemli etkisi kristallerin kısa sürede (1 ve 6 saatler) düzensiz şekilli tanelerden oluşması, 24 ve 48 saatlerde kristal şekillerinin çubuksu yapıya dönüşmeye başlamasıdır.



Şekil 3.25 : 60 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat.

60 °C' de yapılan deneylerde dönüşüm verimi Çizelge 3.11' de verilmiştir.

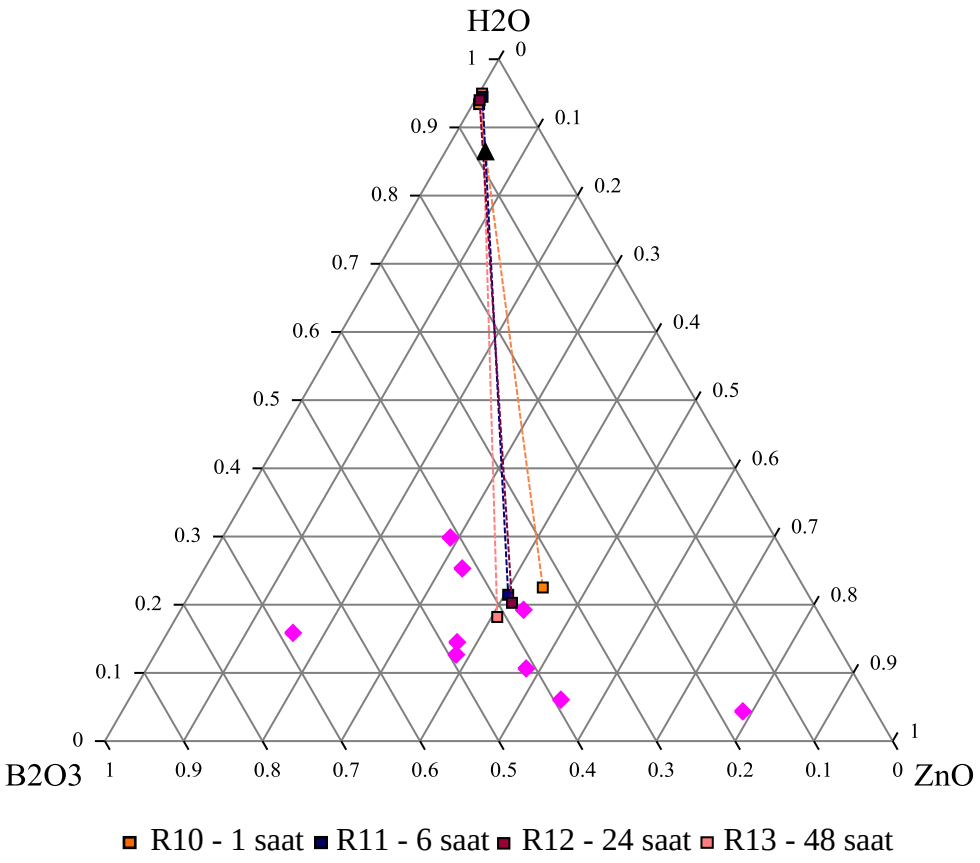
Çizelge 3.11' e göre 60 °C' de 1 saatlik reaksiyon süresinde, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısı elde edilememiştir ve bileşimde bir miktar ZnO bulunmaktadır. Katı fazda en yüksek verim 24 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

Çizelge 3.11 : 60 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	ZnO (%ağ.)	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R14-1 saat	3,40	-	92,14	4,46	0
R15-6 saat	-	24,87	69,08	6,05	12,20
R16-24 saat	-	31,14	67,11	1,75	24,89
R17-48 saat	-	13,55	86,27	0,18	8,99

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

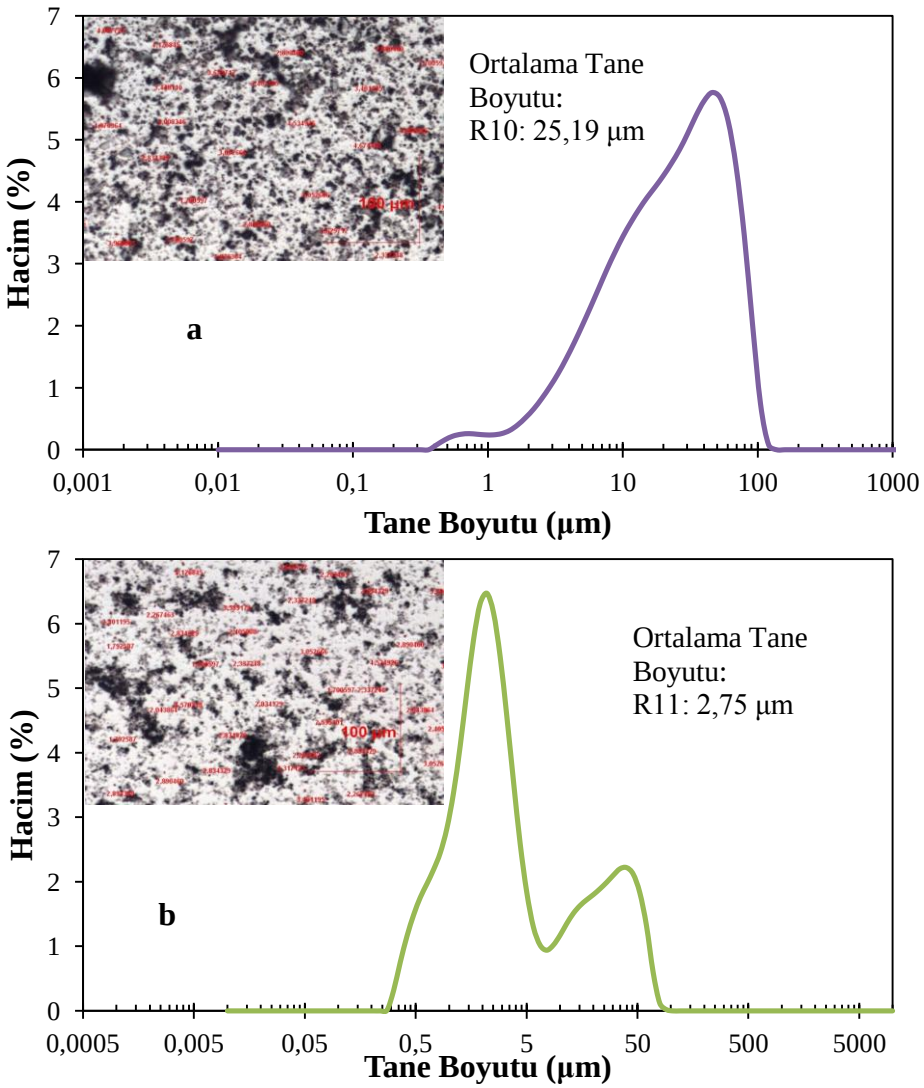
70 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 6 saat, 24 saat,48 saat) elde edilen katı faz bileşimleri Şekil 3.26' da $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde üçgen diyagramda gösterilmiştir. Şekil 3.26' ya göre 70 °C' de farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı faz bileşiminin $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmadığı görülmektedir.



Şekil 3.26 : 70 °C' de 1 saat (R10), 6 saat (R11), 24 saat (R12) ve 48 saatte (R13) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı fazların analizler sonucu elde edilen bileşimlerinin $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde gösterilmesi.

Şekil 3.27' de 70 °C reaksiyon sıcaklığında 1 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı fazların mikroskop görüntüleri tane boyut

dağılımları ile birlikte verilmiştir. 1 saatlik numunenin tane boyut dağılım aralığı 0,5-100 µm aralığında, ortalama tane boyutu 27, 62 µm olan tek popülasyonlu geniş bir dağılımdır. 6 saatlik numunede ise tanelerin % 73' ünün oluşturduğu, ortalama tane boyutu 2,2 µm olan ilk popülasyon ve tanelerin % 27' sinin oluşturduğu, ortalama tane boyutu 30 µm olan ikinci popülasyon görülmektedir. Mikroskop görüntülerinde ise 1 saatlik numunede 3-4 µm boyutunda, 6 saatlik numune için ise 2-3 µm boyutunda belirgin şekli olmayan taneler görülmektedir. Her iki numunenin mikroskop görüntülerinde topaklanmış yapılar da görülmektedir. 6 saatlik numunenin ortalama tane boyutu ve mikroskop görüntüsünden görülen boyutlar birbirlerine yakındır. Ancak 1 saatlik numunenin ortalama tane boyutu büyük çıkmıştır. Bu durum, açıklandığı üzere topaklanmalardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.27 : 70 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat.

Şekil 3.28' de 70 °C' de 24 ve 48 saatte gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katıların tane boyut dağılımları ve mikroskop görüntülerine göre, 24 saatlik numunenin tane boyut dağılımında iki popülasyon görülmektedir. Bu popülasyonlardan ilki tanelerin % 77' sinin bu aralıkta bulunduğu ortalama tane boyutu 4,1 µm olan popülasyondur. Mikoskop görüntülerinde 24 saatlik numunenin katı fazının 2-5 µm aralığında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre 24 saat süren reaksiyondan elde edilen katıların ortalama tane boyutu yaklaşık 4 µm' dir. Şekil 3.26a' da görülen, tanelerin % 23' ünün bu aralıkta bulunduğu dağılım ise mikroskop görüntülerinden görünen ve analiz sırasında oluşan topaklanmalardan kaynaklanmaktadır. 48 saatlik numunenin tane boyut dağılımında 0,3-500 µm aralığında geniş bir dağılım görülmektedir. Bu dağılımda dar aralıktaki tanelerin ortalama tane boyutu 3,1 µm' dir. Bu değer tüm dağılımdan elde edilen ortalama tane boyutu değerine yakındır. Mikoskop görüntülerinde 24 saatlik numunenin katı fazının 2-5 µm aralığında, 48 saatlik numunenin ise 2-7 µm aralığında taneciklerden oluştuğu görülmektedir. 24 ve 48 saatler sonunda elde edilen katı fazın kristal şekli çubuksu yapıya dönüşmeye başlamıştır.

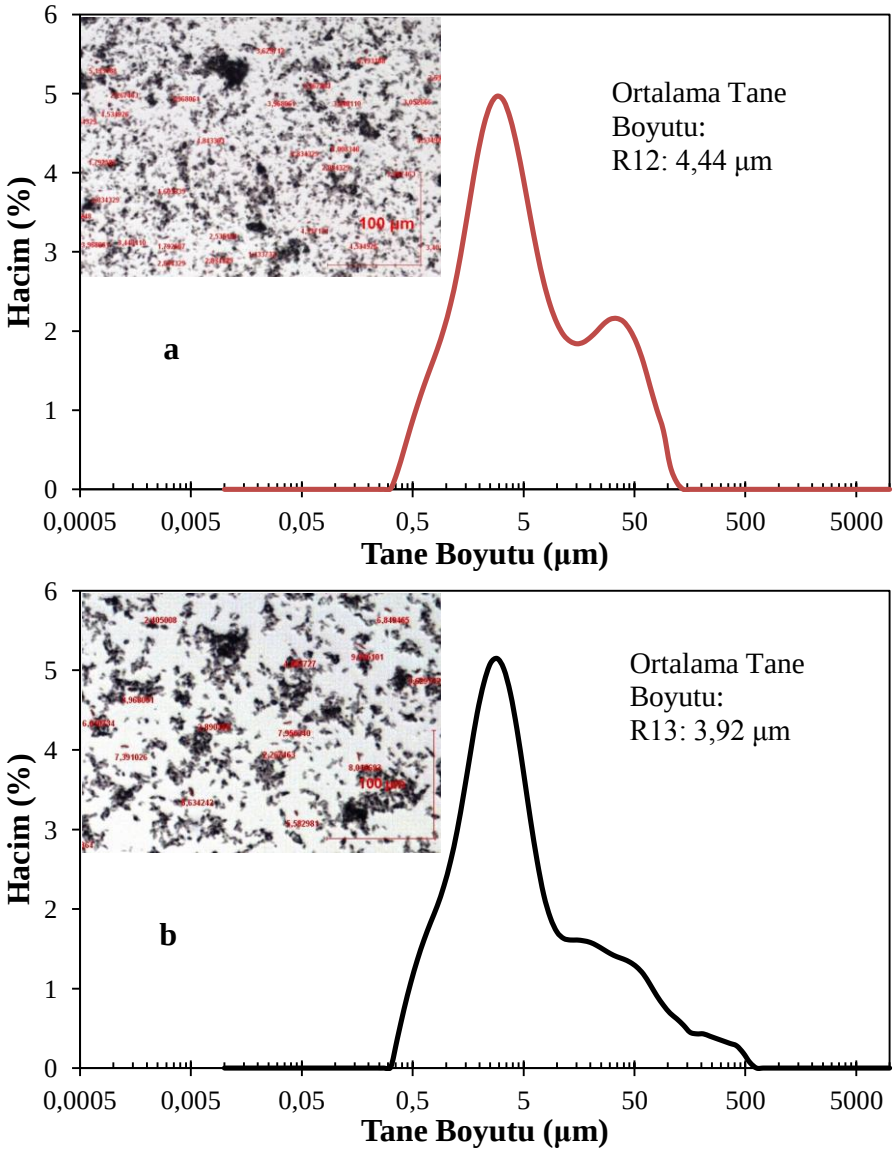
70 °C' de gerçekleştirilen deneylerde kütle ve bileşen denkliklerine göre katı fazlar ve dönüşüm verimleri Çizelge 3.12' de verilmektedir.

Bu sonuçlara göre, 1 saatlik (R10) reaksiyon süresinde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısı elde edilememiştir. En yüksek dönüşüm verimi 6 saatte gerçekleştirilen reaksiyon soucunda elde edilmiştir. Ancak, mikroskopik inceleme sonucu 6 saatte düzensiz yapılar oluşmuştur. Bu durumda, mikroskop görüntüleri ve dönüşüm verimleri göz önüne alındığında 48 saatlik sürenin daha uygun reaksiyon süresi olabileceği görülmektedir.

Çizelge 3.12 : 70 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	ZnO (%ağ.)	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R10-1 saat	5,5729	-	89,04	5,38	0
R11-6 saat	-	44,77	53,63	1,60	34,62
R12-24 saat	-	16,21	81,20	2,59	13,04
R13-48 saat	-	38,38	59,80	1,82	31,89

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

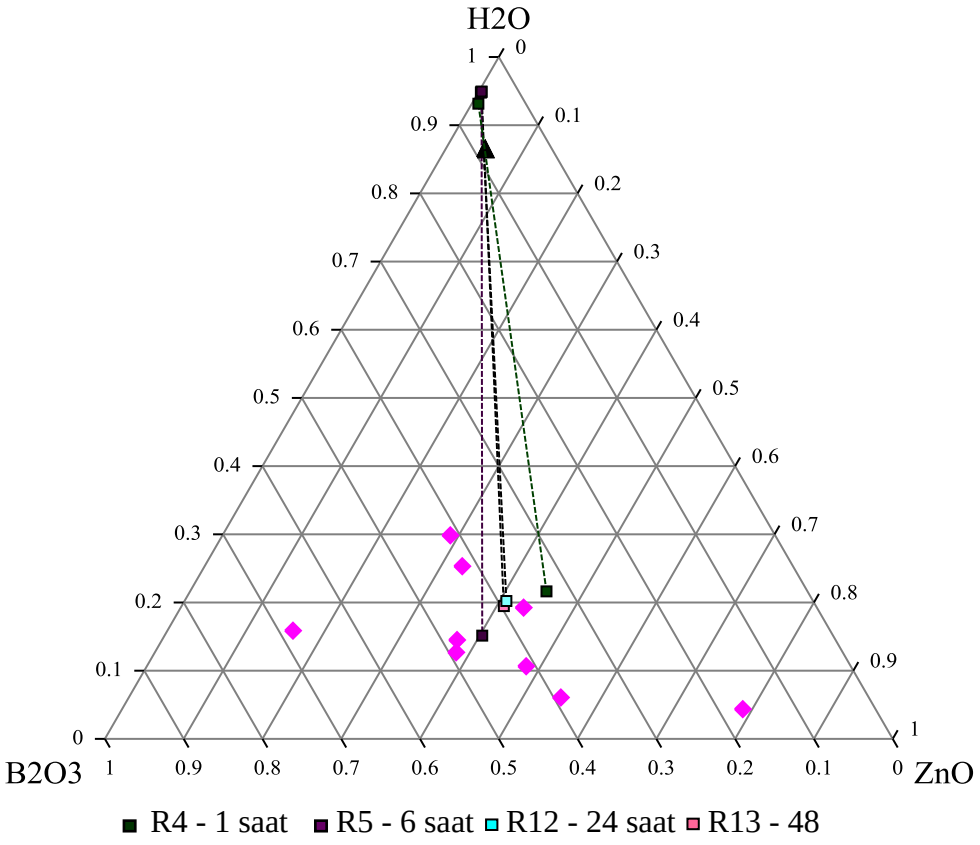


Şekil 3.28 : 70 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat.

1 saat (R5), R6 saat (R3), 24 saat (R2) ve 48 saat (R4) gibi farklı reaksiyon sürelerinde ve 80 °C' de elde edilen katı faz bileşimleri ZnO-B_2O_3-H_2O sistemi üçgen diyagramında Şekil 3.29' da gösterilmiştir. Bu sonuçlar, 80 °C' de katı faz bileşiminin istenen $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine 48 saat sonunda yaklaştığını göstermektedir.

80 °C reaksiyon sıcaklığında 1 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı fazların mikroskop görüntüleri tane boyut dağılımları Şekil 3.30' da verilmiştir. 1 saatlik numunenin tane boyut dağılım aralığı 0,5-200 µm aralığında tek popülasyonlu geniş bir dağılımdır. 6 saatlik numunenin ise 0,5-20 ve 10-500 µm aralıklarında olan iki popülasyon şeklindedir. Mikroskop görüntülerinde ise 1 saatlik numunede 3-5 µm boyutunda, 6 saatlik numune için ise 3-10 µm

boyutunda belirgin şekli olmayan taneler ve topaklanmış yapılar görülmektedir. 1 saatlik numunenin ortalama tane boyutu ölçüm sırasında oluşan topaklanmalar nedeniyle büyük çıkmıştır. Şekil 3.31' de 80 °C' de 24 ve 48 saatte gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımlarına göre 24 saatlik numunenin tane boyut dağılımında iki popülasyon görülmektedir. 0,4-50 µm aralığında bulunan ve tanelerin % 80' inin oluşturduğu ilk popülasyonun ortalama tane boyutu 7,6 µm' dir. Bu ortalama tane boyutu mikroskop görüntülerinden elde edilen boyutlara da uymaktadır. 10-100 µm aralıklarında olan ikinci popülasyon mikroskop görüntülerinde de görülen topaklanmalardan dolayı oluşmuştur. 48 saatlik numunenin tane boyut dağılımında 0,3-20 ve 10-40 µm aralığında iki popülasyon görülmektedir. Mikroskop görüntülerinde görüldüğü üzere reaksiyon süresinin artmasıyla tane boyutu da artmıştır ve kristal şekli çubuksu olmuştur.



Şekil 3.29 : 80 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı faz bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi.

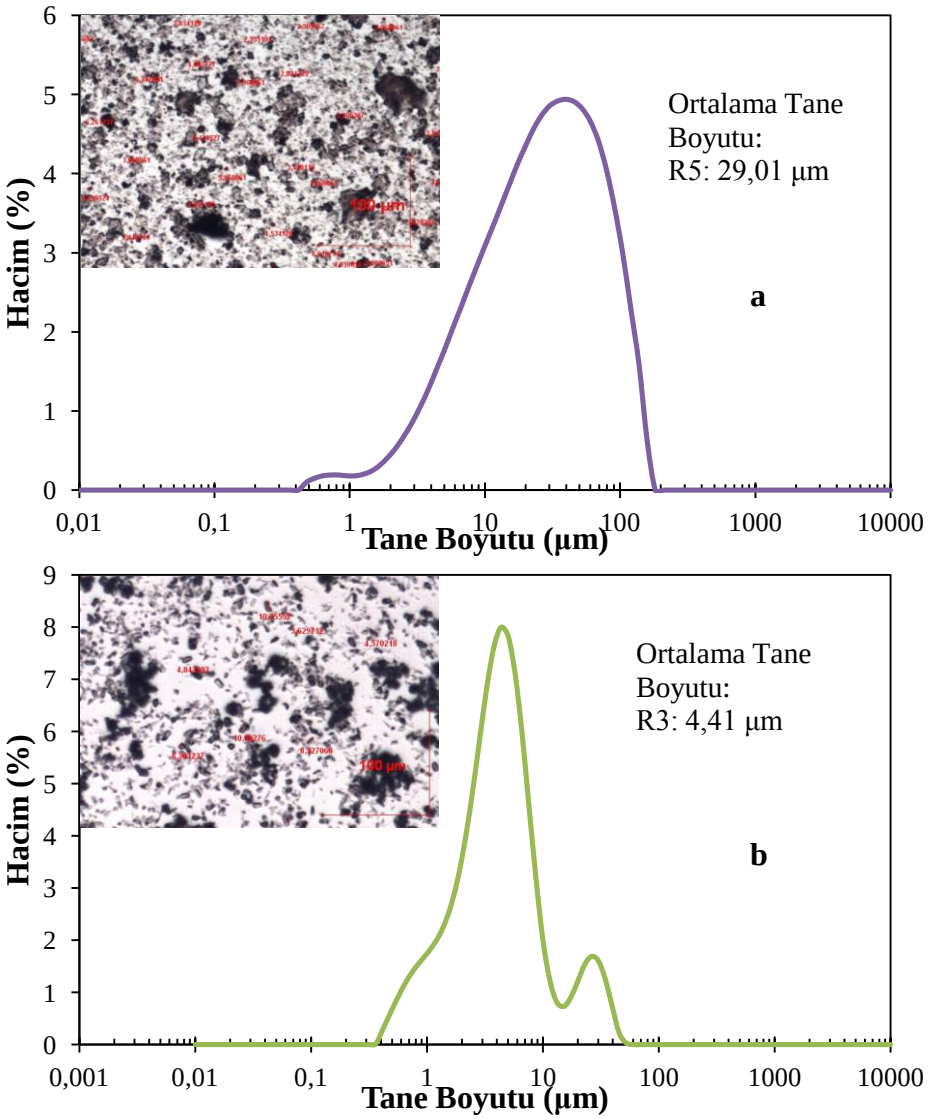
80 °C' de gerçekleştirilen deneylerde kütle ve bileşen denkliklerine göre katı fazlar ve dönüşüm verimler Çizelge 3.13' te verilmiştir. Çizelge 3.13' ten görüldüğü üzere 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısı elde edilemezken 6 saat

ve 24 saatlik süreler sonunda birbirine yakın dönüşüm verimleri elde edilmiştir. En yüksek dönüşüm verimi değeri 48 saatte gerçekleştirilen R4 numaralı deneyde elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, reaksiyon süresinin artmasıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşümün de arttığı görülmektedir.

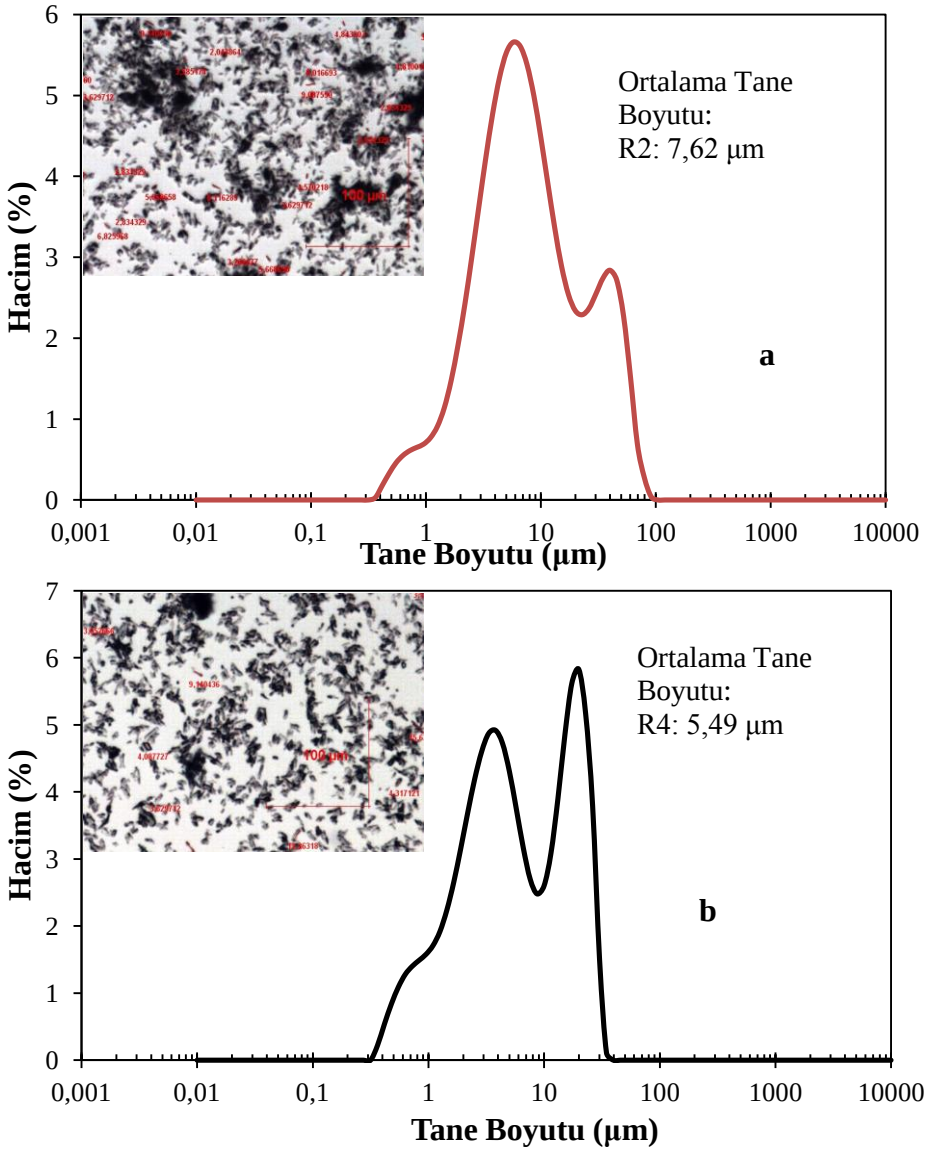
Çizelge 3.13 : 80 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denklikleriyle hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	ZnO (%ağ.)	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R5-1 saat	6,51	-	88,99	4,50	0
R3-6 saat	-	28,31	69,11	2,58	20,74
R2-24 saat	-	24,32	72,50	3,18	19,33
R4-48 saat	-	61,65	38,35	0	52,87

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.



Şekil 3.30 : 80 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat.

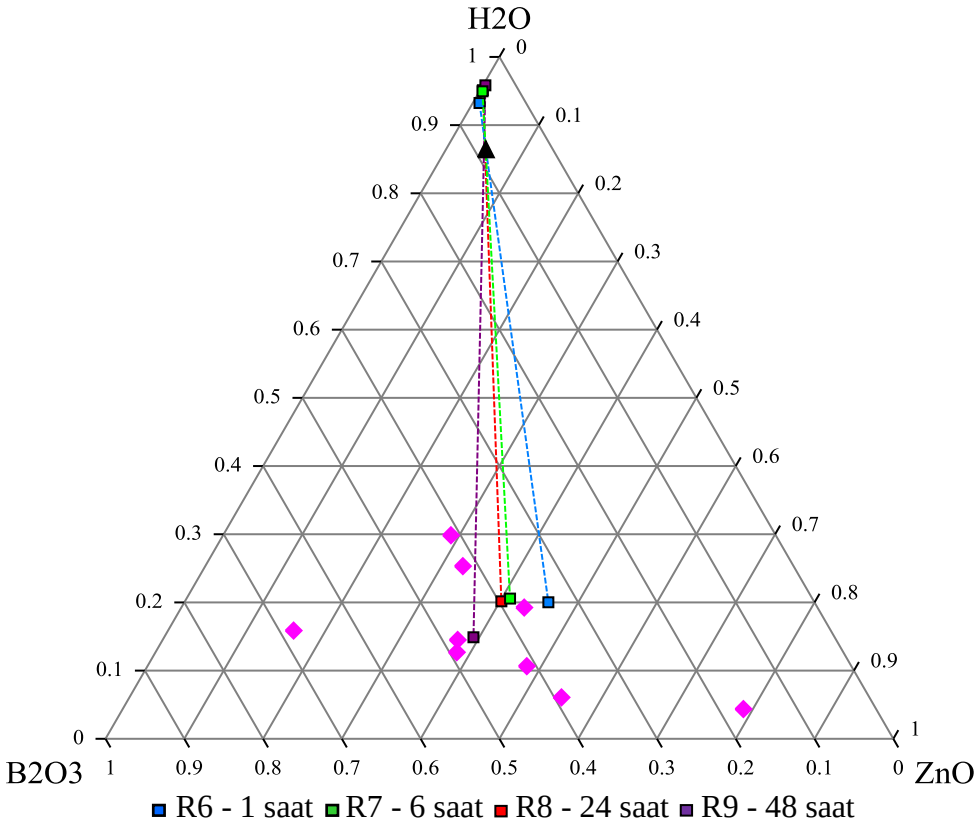


Şekil 3.31 : 80 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat.

87 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen katı faz bileşimleri $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ sistemi Şekil 3.32' de üçgen diyagramda gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre 87 °C' de katı faz bileşiminin istenen $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ 48 saat sonunda yaklaştığı görülmektedir.

Şekil 3.33' te 87 °C reaksiyon sıcaklığında 1 ve 6 saat sürelerde elde edilen katı fazların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları verilmektedir. Tane boyut dağılım aralığı 1 saatteki numunenin tane boyut dağılım için 0,5-100 µm gibi geniş bir aralıkta yaklaşık olarak aynı olmakla birlikte, 1 saatlik numunenin tane boyut dağılımı bu aralıkta tek popülasyonlu geniş bir dağılım, 6 saatlik numuneninki ise 0,5-20 ve 20-100 µm aralıklarında olan iki popülasyon şeklindedir. Mikroskop

görüntülerinde 1 saatlik numunede 3-4 µm aralığında, 6 saatlik numunede ise 6-10 µm aralığında tanecikler görülmektedir. 6 saatlik numunede da pikin verdiği ortalama tane boyutu 6 µm' dir ve tüm dağılımda elde edilen tane boyutu değeriyle aynıdır. 1 saatlik numunede belirsiz şekilli ve topaklanmış yapılar, 6 saatlik numunede ise çubuksu yapılar görülmektedir. 1 saatlik numunenin tane boyut analizi ölçüm sonucunda büyük boyut elde edilmesinin nedeni topaklanmış haldeki bu yapılardır.

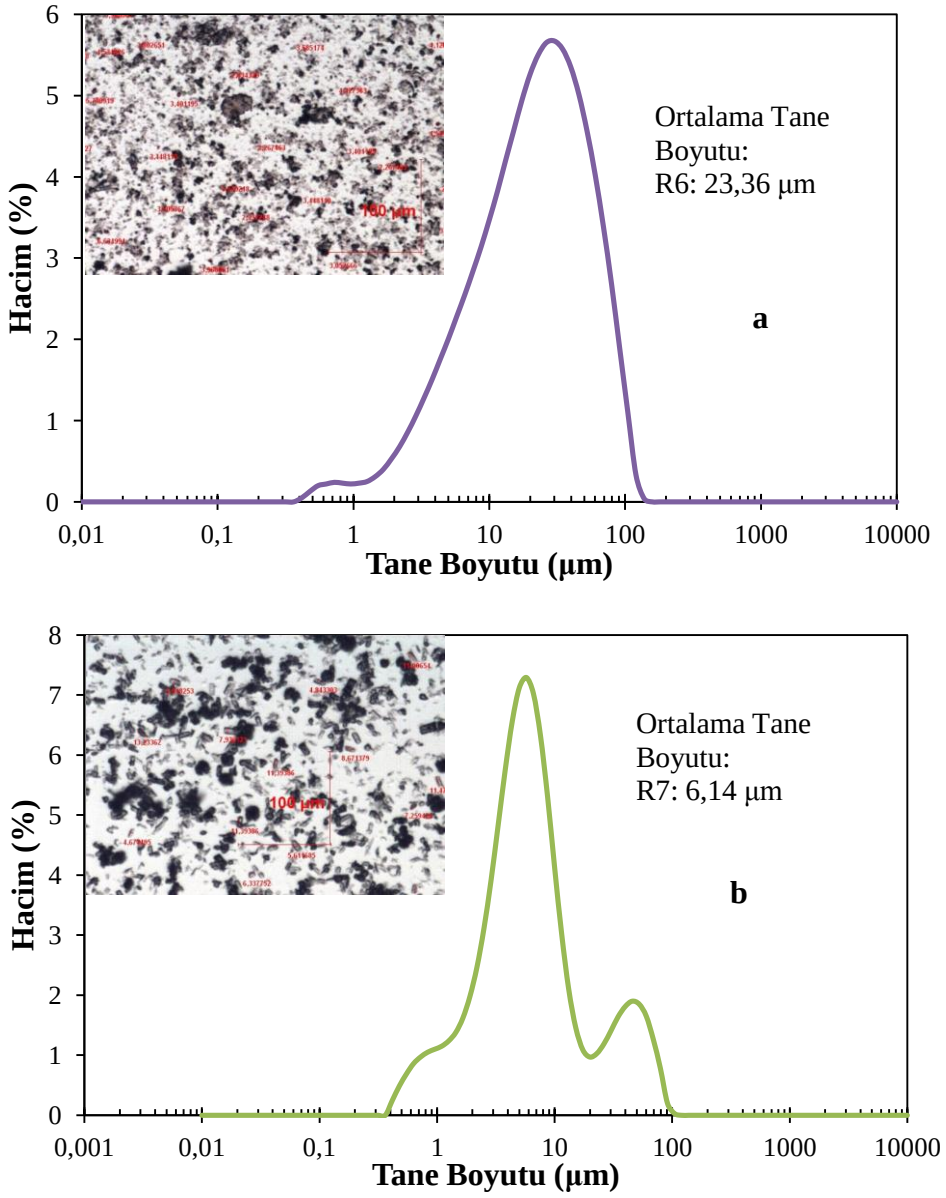


Şekil 3. 32 : 87 °C' de 1 saat (R6), 6 saat (R7), 24 saat (R8) ve 48 saatte (R9) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi.

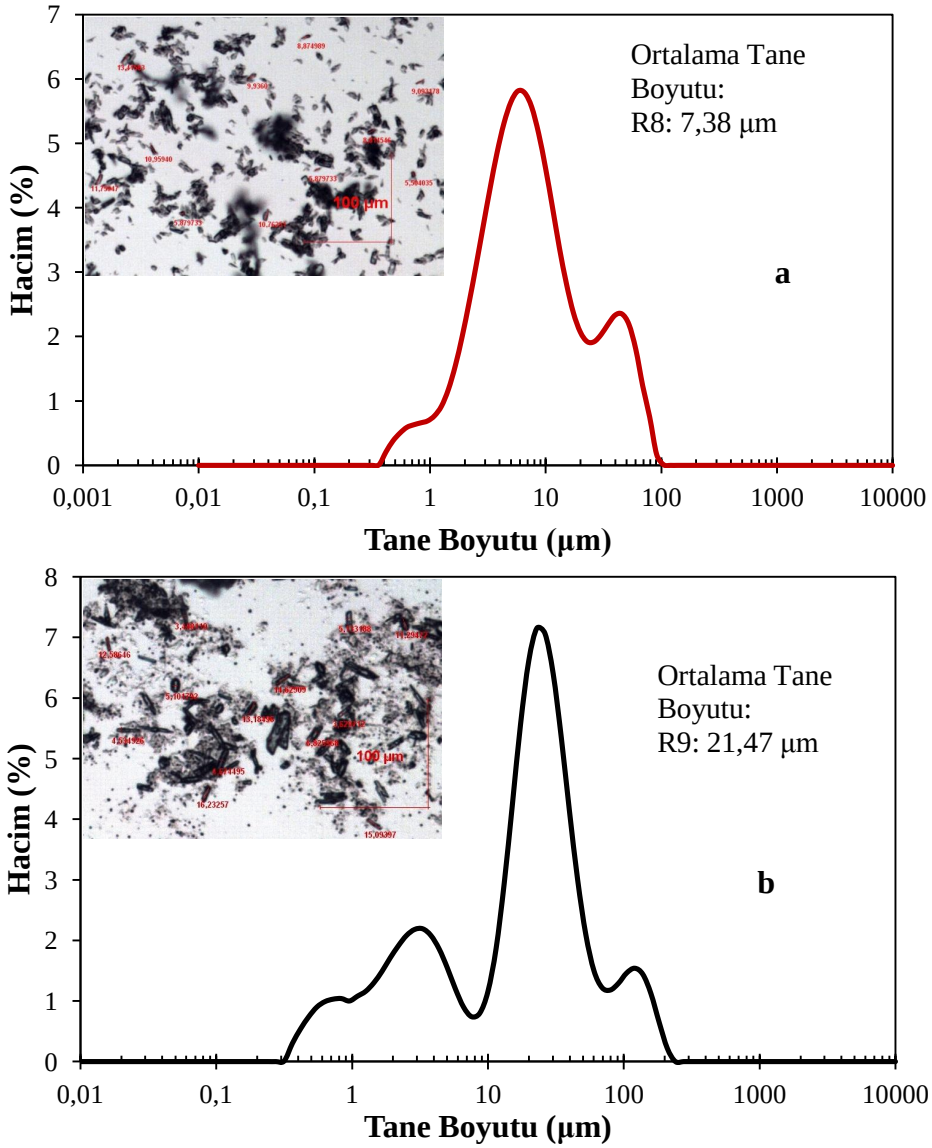
Şekil 3.34' te 87 °C' de 24 ve 48 saatte gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katıların tane boyut dağılımları ve mikroskop görüntüleri birP arada verilmiştir. Bu sonuçlara göre, 24 saatlik numunenin tane boyut dağılımında 0,3-10 ve 10-100 µm aralıklarında iki popülasyon, 48 saatlik numunenin tane boyut dağılımında ise 0,3-20, 10-50 ve 50-110 µm aralığında üç popülasyon görülmektedir. Mikoskop görüntülerinde ise 24 saatlik numune için 5-9 µm aralığında, 48 saatlik numunede ise tane boyutu dağılımına uyan şekilde küçük ve büyük taneler bir arada görülmektedir. Mikroskop görüntülerinde de görüldüğü üzere reaksiyon süresinin

artmasıyla tane boyutu da artmıştır. 1 saatlik deneyde görülen belirsiz şekiller reaksiyon süresinin artmasıyla çubuksu yapılara dönüşmüştür.

87 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen katıların Şekil 3.35' te TGA sonuçlarına bakıldığında, 1 saat ve 6 saatlik reaksiyonlar sonunda 290 °C' den sonra kütle kaybının çok az olduğu görülmektedir. 24 saatlik deneyin sonunda 290 °C' den sonra oluşan kütle kaybının artmaya başladığı ve 48 saat sonunda belirgin bir basamağın oluştuğu görülmektedir. 48 saatte oluşan ilk basamakta % 4,4 ve % 9,8' dir.



Şekil 3.33 : 87 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 1 saat b) 6 saat.



Şekil 3.34 : 87 °C' de farklı sürelerde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımları a) 24 saat b) 48 saat.

Çizelge 3.14' te 87 °C' de gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan bileşimler ve dönüşüm oranlarına bakıldığında 48 saatte elde edilen katı içerisindeki $ZnO.B_2O_3.2H_2O$' dan ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$' dan gelen H_2O yüzdesi önceden yapılan hesaplara göre sırasıyla 4,7 ve 9,5' tir. Bu değerler ve TGA sonucu 48 saat sonucunda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısının elde edildiğini göstermektedir. Ancak ilk basamak katıdaki $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ yapısını ve buna bağlı olarak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısının saf olarak elde edilmediğini göstermektedir.

Çizelge 3.14' te $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm verimleri incelendiğinde reaksiyon süresinin 48 saat olduğu R9 numaralı deneyde en yüksek dönüşüm verimi elde edilmiştir. Katı içerisinde yaklaşık olarak % 74,95 $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ve %

24,36 $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ çinko borat bulunmaktadır. Reaksiyon süresi arttıkça deneylerden elde edilen dönüşüm verimlerinde de artış görülmektedir. TGA sonuçlarına bakıldığında da reaksiyon süresinin artışıyla istenen yapı olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ oluşumu gözlenmektedir. Ancak bu elde edilen yapı sadece $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısından oluşmamaktadır. Katı içerisinde bir miktar yapısı $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ olan çinko borat da bulunmaktadır.

Çizelge 3.14 : 87 °C' de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

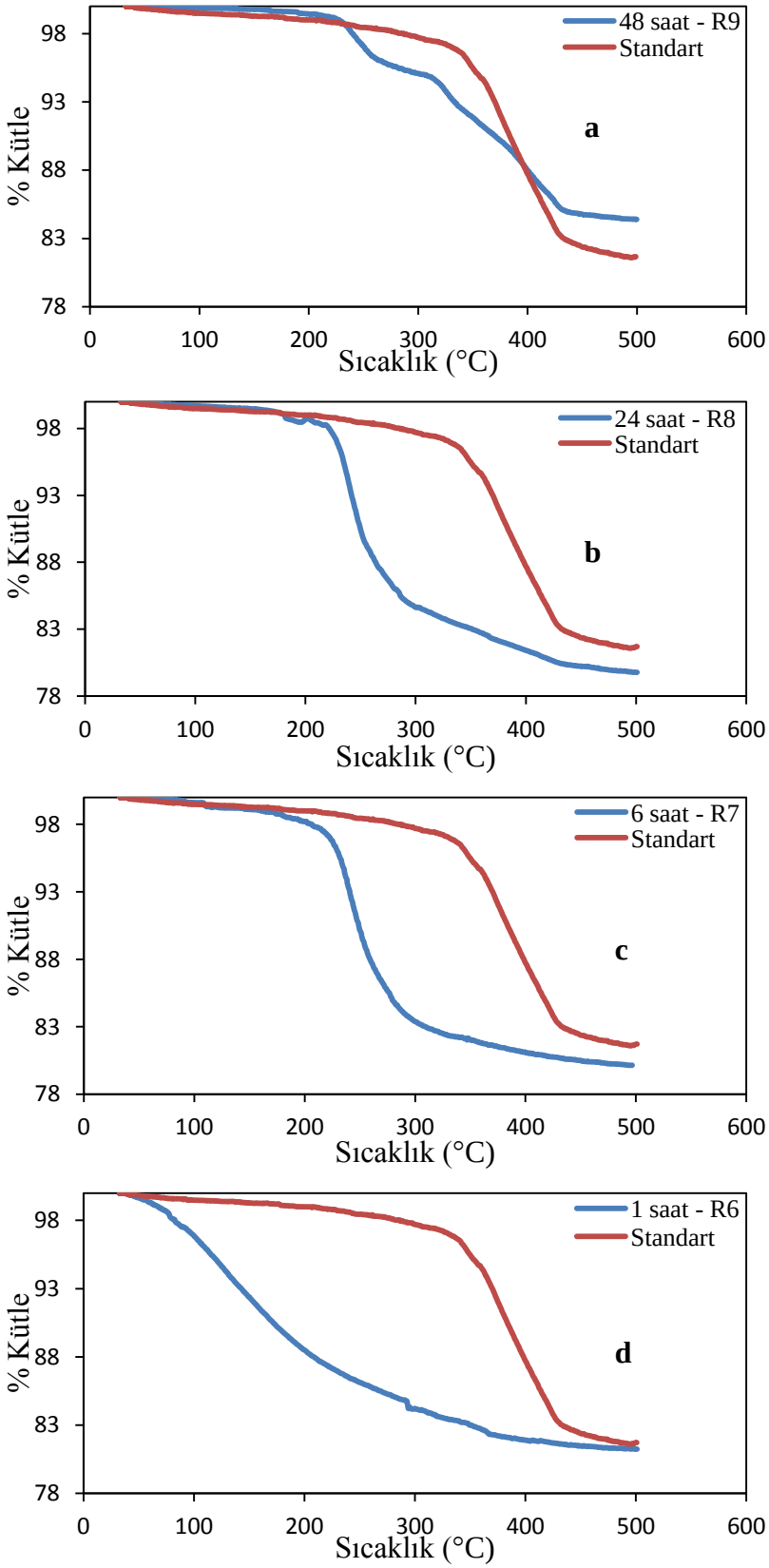
Deney No	ZnO (%ağ.)	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R6-1 saat	6,72		90,72	2,56	0
R7-6 saat	-	19,78	76,98	3,23	15,65
R8-24 saat	-	32,43	63,80	3,77	27,80
R9-48 saat	-	74,95	24,36	0,69	64,08

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

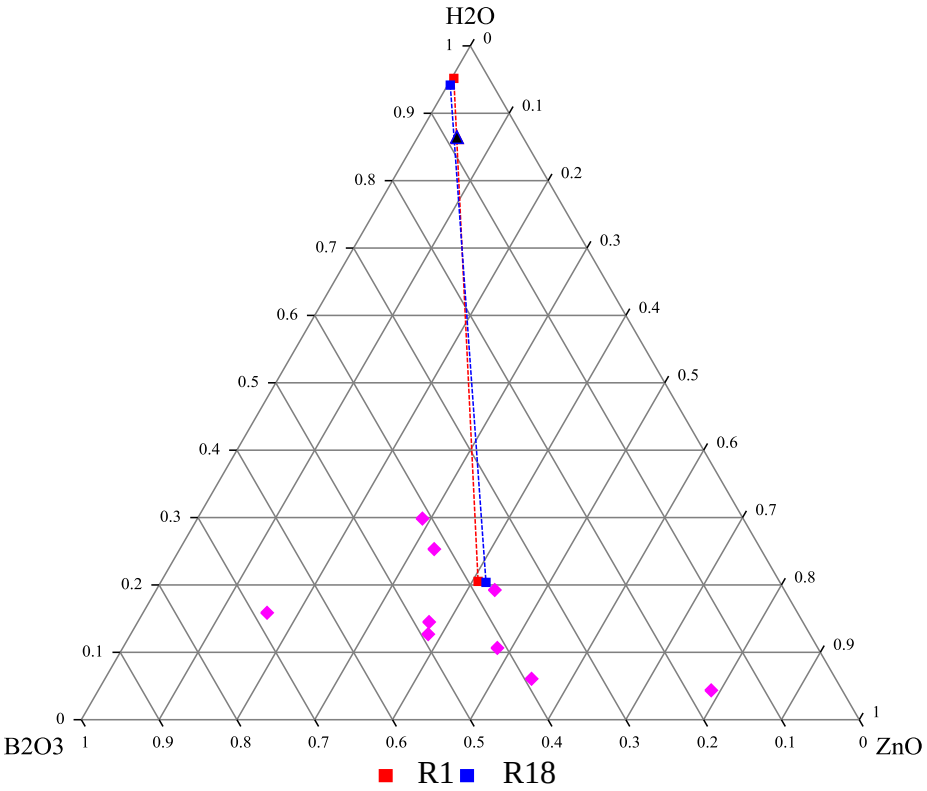
3.2.4 Reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme şeklinin elde edilen ürün üzerine etkisinin incelenmesi

80 °C' de 24 saatte reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme şeklinin etkisini incelemek amacıyla, ilk olarak kullanılacak suyun bir miktarıyla $ZnSO_4.7H_2O$ çözdürülmüş ve reaksiyon ortamına 1 saat boyunca damla damla ilave edilmiştir (R18). Gerçekleştirilen bu R18 numaralı deney ile aynı sıcaklık, süre ve bileşimde gerçekleştirilmiş olan R1 numaralı deneyin elde edilen sıvı ve katı fazlarının bileşimleri Şekil 3.36' da $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde karşılaştırılmıştır. Şekil 3.36 incelendiğinde R18 ve R1 deneylerinden elde edilen katıların birbirine çok yakın bileşimlerde oldukları görülmektedir.

R18 ve R1 numaralı deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri Şekil 3.37' de, tane boyut dağılımları Şekil 3.38' de verilmiştir. Tane boyut dağılımları, R1 numaralı deney sonucunda elde edilen katı faz için 0,3-50 ve 10-100 μm aralığında iki popülasyon, R18 numaralı deney sonucunda elde edilen katı fazda ise 0,3-50 μm aralığında olduğu görülmektedir. R1 numaralı deneyin tane boyut analizinde görülen ikinci popülasyon Şekil 3.37' de mikroskop resimlerinden de görülen topaklanmalardan kaynaklanmaktadır.



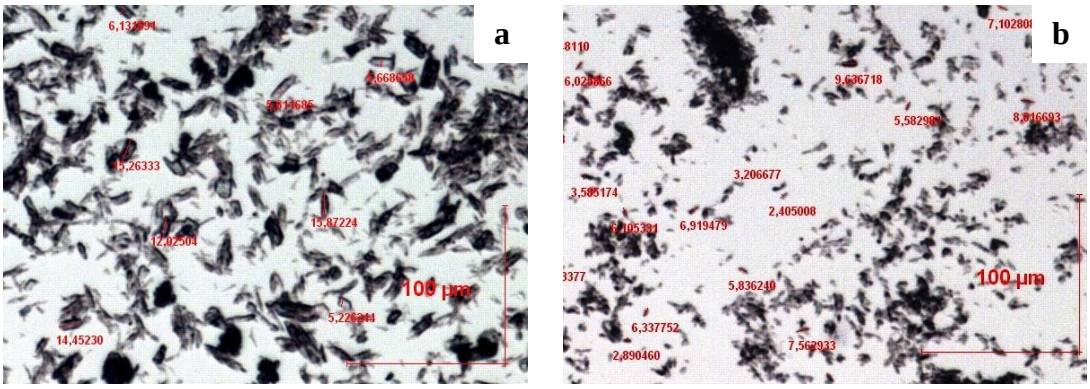
Şekil 3.35 : 87 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleşen deneylerden elde edilen katıların TGA sonuçları a) 48 saat b) 24 saat c) 6 saat d) 1 saat.



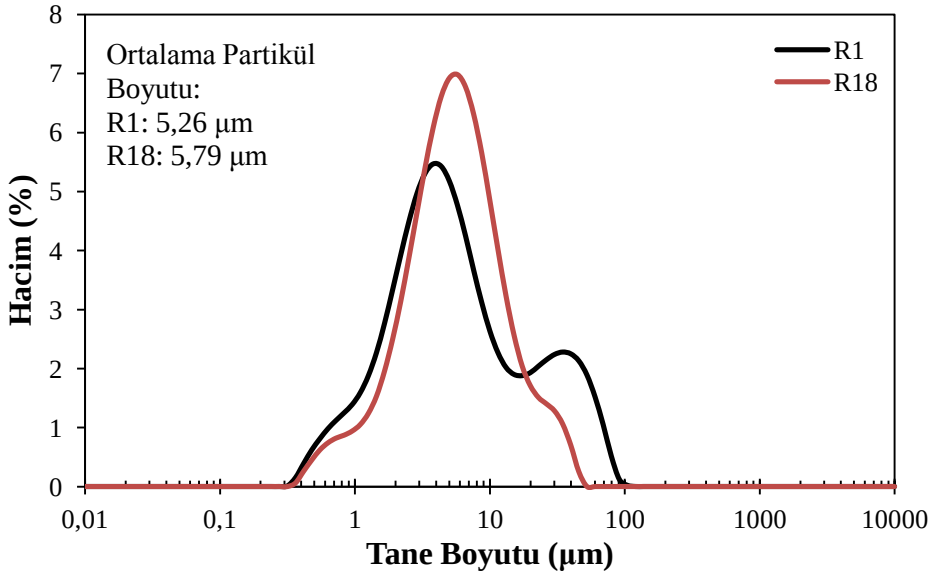
Şekil 3.36 : R18 ve R1 numaralı deneylerden elde edilen sıvı ve katı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde gösterilmesi.

Şekil 3.37' de katıların mikroskop görüntüleri incelendiğinde R18 numaralı deney sonucunda daha düzenli yapıda kristaller elde edildiği görülmektedir. R1 numaralı deneyde ise kristaller daha incedir.

Deneylerden elde edilen katıların hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri Çizelge 3.15' te verilmiştir. Çizelge 3.15' te R1 numaralı deneyin dönüşüm veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.37 : a) R18 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü
b) R1 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.38 : R1 ve R18 numaralı deneylerden elde edilen katıların tane boyut dağılımları.

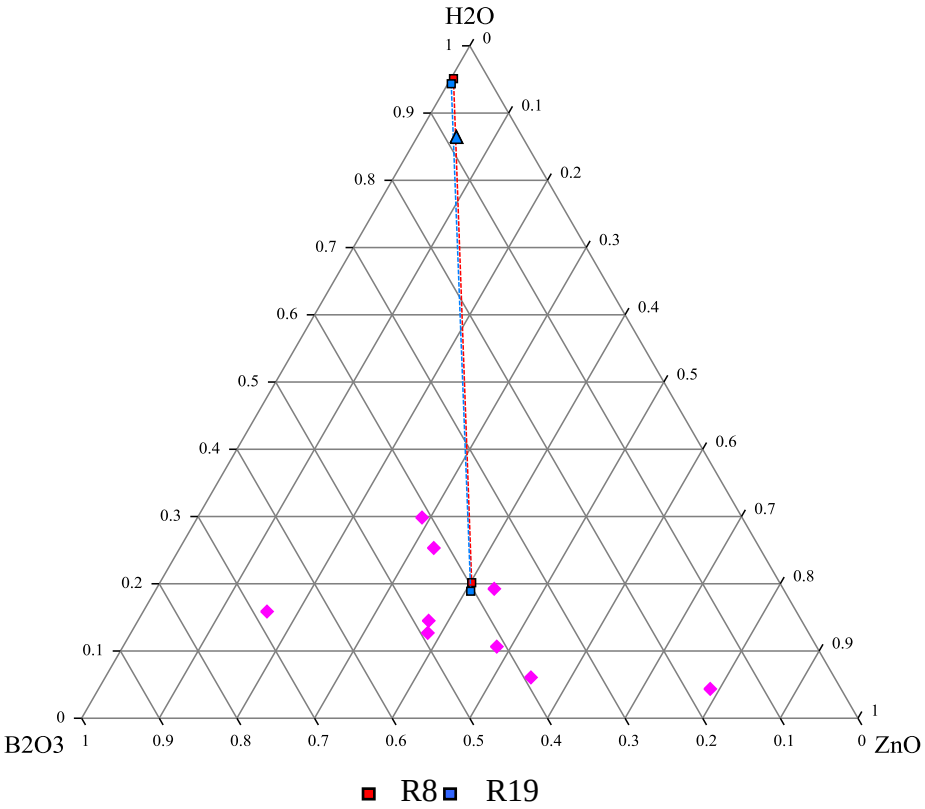
Çizelge 3.15 : R1 ve R18 numaralı deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R1	23,7132	72,7771	3,5097	20,24
R18	12,2578	85,3467	2,3955	10,50

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.

Gerçekleştirilen başka bir deneyde ise, tüm deneylerde yapılanın aksine reaksiyon ortamına önce $ZnSO_4.7H_2O$ alınıp çözünmesi sağlanmış, ardında $Na_2B_4O.10H_2O$ ilave edilmiştir. Bu şekilde yapılan R19 numaralı deneyle, aynı sıcaklık süre ve bileşimde yapılan R8 numaralı deneylerden elde edilen sıvı ve katı fazların bileşimleri Şekil 3.39' da ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde karşılaştırılmıştır. Şekil 3.39' te de görüldüğü üzere yapılan iki deneme sonucunda da aynı bileşimde katı fazlar elde edilmiştir.

R19 ve R8 numaralı deneylerden elde edilen katıların mikroskop görüntüleri Şekil 3.40' ta, tane boyut dağılımları Şekil 3.41' de verilmektedir. Şekil 3.40' ta elde edilen katıların mikroskop görüntülerine bakıldığında belirsiz şekilli ve yaklaşık olarak aynı boyutlarda kristal yapıların elde edildiği görülmektedir. Şekil 3.41' de görüldüğü üzere, tane boyut dağılımı ölçümlerine göre iki deneyde de birbirine yakın boyutlarda taneler elde edildiği görülmektedir.



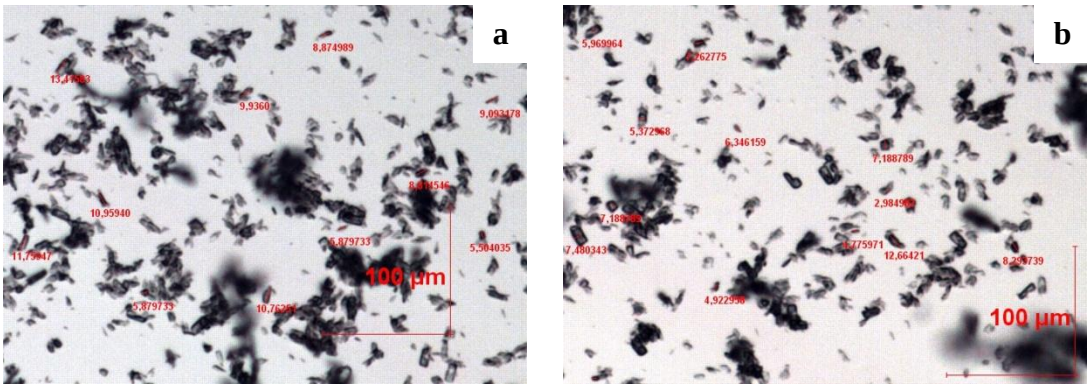
Şekil 3.39 : R8 ve R19 numuralı deneylerden elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin ZnO-B_2O_3-H_2O sisteminde karşılaştırılması.

R8 ve R19 numaralı deneylerden elde edilen katı fazın hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri Çizelge 3.16' da verilmektedir. Çizelge 3.16' da da görüldüğü üzere R8 ve R19 numaralı deneylerde birbirine yakın dönüşüm verimi değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre reaktanların reaksiyon ortamına ilave sırasının, elde edilen ürün üzerine belirgin bir etkisi yoktur.

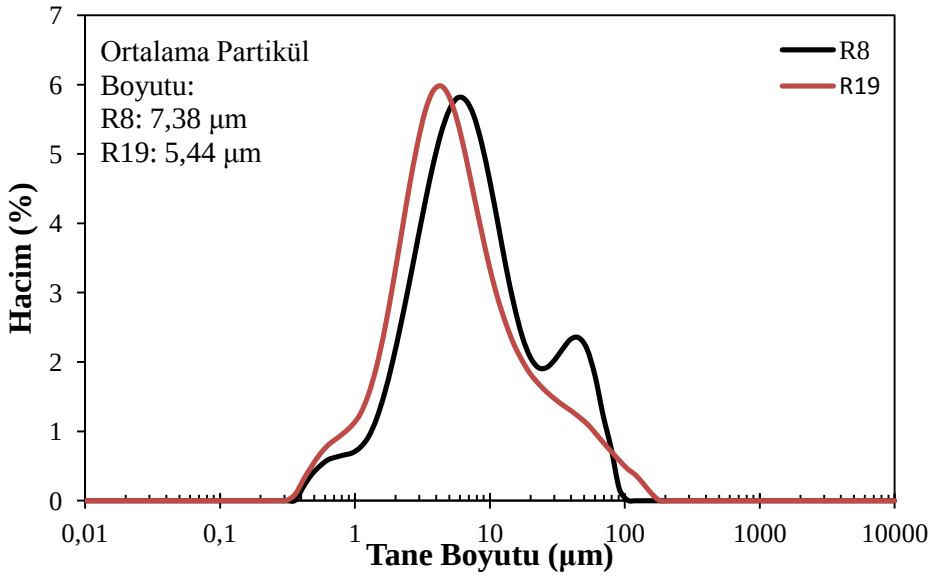
Çizelge 3.16 : R8 ve R19 numaralı deneylerden elde edilen katıların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve dönüşüm verimleri.

Deney No	$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (%ağ.)	$ZnO.B_2O_3.2H_2O$ (%ağ.)	H_2O (%ağ.)	Dönüşüm Verimi (%)*
R8	32,4353	63,7971	3,7677	27,80
R19	37,1220	60,3134	2,5646	30,91

*$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşüm.



Şekil 3.40 : a) R19 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü
b) R8 numaralı deneyden elde edilen katının mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.41 : R8 ve R19 numaralı deneylerden elde edilen katıların tane boyut analizleri.

4.VARGILAR

$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat bileşiğinin, boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve çinko sülfatın heptahidratın ($ZnSO_4.7H_2O$) sulu ortamdaki reaksiyonları ile üretiminde, değişen reaksiyon parametrelerinin ürün üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada,

1. Karıştırmalı su banyosunda 80 °C' de ve 80 devir/dakika karıştırma hızında, 2, 4 ve 8 günde, reaksiyon karışımındaki başlangıç ZnO/B_2O_3 mol oranlarının 0,04, 0,5, 0,88, 10,67, 5 olarak alındığı reaksiyon koşullarında elde edilen sonuçlara göre:
   - Farklı ZnO/B_2O_3 mol oranlarında hazırlanan karışımların sıvı fazlarının bileşimlerinde B_2O_3, ZnO, Na_2O ve SO_3 içerikleri açısından, 4. ve 8. günlerin sonunda bir değişim olmamaktadır. Buna göre, katı-sıvı faz dengesinin incelenen koşullarda 4 günde sağlandığı belirlenmiştir.
   - 8 gün sonunda elde edilen katı fazların kimyasal analizleri, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin ZnO/B_2O_3 mol oranı 0,5 olan reaksiyon karışımlarında elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, ZnO/B_2O_3 mol oranı 0,88 olan karışımda da elde edilen katı fazın $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına yaklaştığı görülmektedir.
2. $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğinin elde edilmesi için uygun olduğu belirlenen reaksiyon karışımı ZnO/B_2O_3 mol oranı 0,5 olarak sabit tutularak; reaksiyon sıcaklığı (87 °C, 80 °C, 70 °C ve 60 °C) ve süresinin (1 saat, 6 saat, 24 saat ve 48 saat) katı faz bileşimine ve fiziksel özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla kesikli çalıştırılan karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen denemelerin sonuçlarına göre:
   - 80 °C' de 24 saatte gerçekleştirilen deneyde reaksiyon ortamına aşı kristali eklenmesinin ürün bileşimi ve dönüşüm verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. Kristal dış görünüşleri ve tane boyut dağılımları da aşı kristali ilevesiyle değişmemektedir.

- 87, 80, 70 ve 60 °C' de 1 saat reaksiyon süresinde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısı elde edilememiştir. Tüm sıcaklıklarda katı faz $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ bileşimine sahip çinko borat ve ZnO in değişen oranlardaki karışımları halindedir. Ayrıca katı fazlar belirgin bir şekli olmayan düzensiz tanelerden oluşmaktadır. Mikroskopik incelemelerde görünmeyen büyük tanelerin tane dağılımı analizlerinde görülmesi katı fazı oluşturan küçük taneciklerin sulu ortamda aglomere olma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, tane boyut dağılımı sonucunda elde edilen ortalama tane boyutu 1 saatlik deneyler için karakterize edici bir özellik olarak değerlendirilememektedir. 1 saatlik reaksiyon süresinde sıcaklığın değiştirilmesinin ürünün bileşimi ve verim üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.
- 1 saatlik denemeler dışında incelenen tüm koşullarda elde edilen ürün $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ve üretilmesi amaçlanan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiklerinin bir karışımı halindedir.
- Reaksiyon süresinin 1 saatten 6 saate çıkarılması bileşimi biraz daha $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına doğru kaydırmış olmasına rağmen 6 saatte de düşük dönüşüm verimi değerleri elde edilmiştir. 60 °C' de elde edilen katılarda da aglomerasyon görülmektedir. 70-87 °C arasında sıcaklığın artışıyla ortalama tane boyutunda artış meydana gelmiştir. 60 °C ve 70 °C' de uzunlukları genişliklerine yakın, düzensiz yapıda kristaller; 80 °C' de ve 87 °C' de ise uzunluk/genişlik oranı artan çubuk yapılı (prizmatik) kristaller elde edilmektedir. En yüksek dönüşüm verimi 70 °C' de elde edilmiştir. 70 °C' de en yüksek dönüşüm elde edilmesine karşın kristal yapılarının daha düzensiz olması, 80 °C hem dönüşüm verimi hem de daha düzgün kristal yapısı karşılaştırıldığında; uygun çalışma sıcaklığı olarak 80 °C tercih edilebilir.
- Dönüşüm verimini arttırmak amacıyla reaksiyon süresi 24 saate çıkarıldığında, elde edilen katı ürünün bileşimi 24 saat gibi uzun bir reaksiyon süresinde bile tam olarak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine yaklaşmamıştır. Elde edilen katı fazlar, boy/en oranı düşük olan çubuksu taneciklerden oluşmaktadır. Reaksiyon süresinin artmasıyla aglomere yapılarda azalma olmuştur. 24 saatlik reaksiyon süresinde, sıcaklığın dönüşüm verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

- 48 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlarda, katı faz bileşimi sıcaklığın artmasıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına giderek yaklaşmış; 87 °C' de ve 80 °C' de istenen yapıya çok yakın bileşimde katı fazlar elde edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda elde edilen katılar çubuk yapıda kristallerden oluşmuştur. Sıcaklığın artışıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına bileşim olarak daha çok yaklaşılmıştır. Ayrıca, kristallerin genişliklerinde ve uzunluklarında da artış olmaktadır. Bu sonuçlara göre, reaksiyon sıcaklığı ancak yeterli reaksiyon süresinde ürün bileşimini ve özelliklerini etkileyen bir parametre olmaktadır.
- Sabit reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresinin elde edilen ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 60 °C' de 1 saat, 6 saat, 24 saat ve 48 saatlik reaksiyon sürelerinde elde edilen katı fazların bileşimlerinin karşılaştırılması, 60 °C' de 48 saate kadar olan sürelerde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiminde saf çinko borat bileşiğinin elde edilmesinin mümkün olmadığını göstermektedir. 1 saat ve 6 saatte düzensiz şekilli tanelerden oluşan katı fazlar elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 24 saat ve 48 saate çıkarıldığında elde edilen taneler düzensiz şekilli yapıdan çubuksu yapıya dönüşmeye başlamıştır. 1 saatte $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısı elde edilemezken, en yüksek dönüşüm verimi % 24,9 olarak 24 saat sonunda elde edilmiştir.
- 70 °C' de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen denemelerde 60 °C' de elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 1 saat, 6 saat, 24 saat ve 48 saatlik sürelerde $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiminde çinko borat elde edilmesi için yeterli değildir. Dönüşüm verimi değerleri, bu sıcaklıkta da düşük olmakla beraber en yüksek dönüşüm verimi değeri % 34,6 ile 6 saatte elde edilmiştir. Ancak, 6 saat sonunda elde edilen katı düzensiz şekilli tanelerden oluşmaktadır. Mikroskop görüntüleri ve dönüşüm verimleri bir arada incelendiğinde çalışma süresi olarak 48 saatin tercih edilebileceği görülmektedir.
- Reaksiyon sıcaklığı 80 °C' ye çıkarıldığında, katı faz bileşimi istenen $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine 48 saat reaksiyon süresi sonunda yaklaşmıştır. Denenen tüm reaksiyon sürelerinde elde edilen katıların tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması hem reaksiyonda hem de tane boyutu ölçümleri sırasında aglomerasyon olduğunu göstermektedir. Reaksiyon süresinin artışıyla kristal boyutları da artmıştır ve kristal şekli

çubuksu yapıya dönüşmüştür. En yüksek dönüşüm verimi, bileşimi ZnO-B_2O_3-H_2O sistemi üçgen diyagramında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına en çok yaklaşım gösteren ve 48 saat sonunda elde edilmiş katı faz için olup % 52,9' dur.

- 87 °C' de 1 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sunucunda elde edilen katı fazda belirsiz şekilli, 6 saat ve sonrasında ise çubuksu yapılı kristaller elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artışıyla tane boyutları da artmıştır. Ayrıca, 87 °C' de reaksiyon süresinin artışıyla dönüşüm verimlerinin de arttığı görülmektedir. 48 saat, en yüksek dönüşüm veriminin % 64,1 olarak elde edildiği ve bu süre sonunda ZnO-B_2O_3-H_2O sistemi üçgen diyagramında elde edilmek istenen bileşim olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine en çok yaklaşım gösteren süredir.
- Reaktanların reaksiyon ortamına besleme şekli çinko ve borat iyonlarının reaksiyon sırasındaki aşırı doygunluğunu etkilediğinden, bu etkinin belirlenmesi için 80 °C' de 24 saatte gerçekleştirilen iki denemede bu parametre incelenmiştir. $ZnSO_4.7H_2O$' nun reaksiyon ortamına çözelti halinde 1 saat boyunca damla damla ilave edildiği deneme ile aynı koşullarda ancak $ZnSO_4.7H_2O$' nun reaksiyon ortamına katı halde ilave edildiği deneme sonucunda elde edilen katıların bileşimlerinin birbirine çok yakın olduğu; ancak, $ZnSO_4.7H_2O$' nun çözelti halinde damla damla ilave edildiği durumda daha büyük çubuksu kristaller elde edildiği görülmüştür.
- Reaktanların reaksiyon ortamına besleme sırası da reaksiyon ortamında başlangıçta çinko ve borat iyonlarından birinin aşırısının bulunmasına (başlangıç ZnO/B_2O_3 oranının değişmesi) neden olarak katı faz bileşimi ve tane boyutu üzerinde ektili olabilir. 87 °C' de 24 saatte biri reaktördeki $ZnSO_4$.çözeltisine $Na_2B_4O_7.10H_2O$' nun katı halde ilave edildiği; diğeri reaktördeki $Na_2B_4O_7$ çözeltisine $ZnSO_4.7H_2O$' nun katı halde ilave edildiği iki denemenin sonuçları da birbirine çok yakın bileşimlerde katı faz elde edildiğini göstermiştir. Elde edilen katı fazların mikroskop görüntüleri ve tane boyut dağılımlarında da belirgin bir fark olmamıştır. Ayrıca, dönüşüm verimleri de çok yakın değerlerde çıkmıştır. Bu sonuçlara göre, reaktanların reaksiyon ortamına ilave edilme sırasının elde edilen ürün üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Shen, K. K., Kochesfahani, S. and Jouffret, F.,** (2008). Zinc Borates as Multifunctional Polymer Additives, *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 469-474.

[2] **Schubert, D. M.,** (1993). Zinc Borate, United States Borax and Chemical Corporation, *Patent Coorporation Treaty*, No: WO 93/10045, 27.05.1993.

[4] **Türkiye Petrol Kimya Lastik İşçileri Sendikası,** (2012). Türkiye'de Bor Mineralleri ve Eti Maden'in Konumu, Borlarda Son Özelleştirme Girişimi. *Petrol-İş Dergisi*.Yayın: 116.

[3] **Ting, C., Jian-Cheng, D., Long Shou, W., Fan, Y. and Gang, Y.,** (2007). Synthesis of a New Netlike Nano Zinc Borate, *Materials Latters*, 62, 2057-2059.

[4] **Schubert D. M., Alam, F., Visi, M. Z. and Knobler, C. B.,** (2003). Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$, *Chem. Mater.*, 15, 866-871.

[5] **Tektaş, E. ve Mergen, A.,** (2003). 'Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü'. Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı

[6] **Shi, X., Li, M., Yang, H., Chen, S., Yuan, L., Zhang, K. and Sun, J.,** (2007). Hydrothermal Synthesis and Characterizations of 2D and 3D $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ Nano/Microstructures with Different Morpjologies, *Powder Technology*, 189, 462-465.

[7] **Ting, C., Jian-Cheng, D., Long Shou, W., Fan, Y. and Gang, Y.,** (2009). Preparation and Characterization of Nano-Zinc Borate by a New Method, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 4076-4079.

[8] **Gönen M.,** (2009). Nanosized Zinc borate production, *Doktora Tezi*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği.

[9] **Addleson**,**L.,** (1976). *Materials for Buildings*, Vol. 4, Newnes/Butterworths, London, UK, 1976, p. 153.

[10] **Markezich, R.L. , Aschbacher**, **D.G. ,** (1994). Proc. ACS, Polym. Mater. Sci. Eng. 71 34.

[11] **Giudice C. A. and Benitez J.C.,** (2001). Zinc borates as flame retardantpigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, 42 (1-2) : 82-88.

[12] **Yıldız, B., Seydibeyoğlu, M. Ö. and Güner, F. S.,** (2009). Polyurethane–zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1072-1075.

[13] **Henrist, C., Rulmont, A., Cloots, R., Gilbert, B., Bernard, A., Beyer, G.,** (2000). Toward the understanding of the thermal degradation of commercially acailable fire-resistant cable, *Materials Letters*, 46 160-168.

[14] **Bourbigot, S., Bras, M.L., Leeuwendal, R., Shen, K.K., Schubert, D.,** (1999). Recent advantages in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA, *Polymer Degradation And Stability*, 419 - 425.

[15] **Schubert; David M., (**1994). Process of making zinc borate and fire retading composition thereof, U. S. Borax Inc., *United States Patent*, No: 5,342,553, dated 30.08.1994.

[16] **Schubert; David M.,** (1995). Zinc borate, U. S. Borax Inc, *United States Patent*, No: 5,472,644, dated 05.12.1995.

[17] **Nies N., P. Hulbert, Richard W.,** (1967). Zinc borae of low hydration and method of preparing same, United States Borax & Chemical Corporation, *United States Patent*, No: 3,549,316, dated 26.06.1967.

[18] **Tian, Y., He, Y., Yu, L., Deng, Y., Zheng, Y., Sun, F., Liu, Z., Wang, Z.** (2008). In situ and one-step synthesis of hydrophobic zinc borate nanoplates. *Colloids and Surfaces A:* Physicochem. Eng. Aspects, 312, 99 - 103.

[19] **Shi, X., Li, M., Yang, H., Chen, S., Yuan, L., Zhang, K. and Sun, J.,** (2007). Hydrothermal Synthesis and Characterizations of 2D and 3D $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ Nano/Microstructures with Different Morpjologies, *Powder Technology*, 189, 462-465.

[20] **Zhang, Y.,Xue, L., Liu, Z.,** (2010). Preparation of cluster-like nanostructure and nanoribbon for $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ and the evaluation of their flame retardant properties by athermal analysis method. *Thermochimica Acta*, 506, 52-56

[21] **Franson, M.A.H.** (1992). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2/36 - 2/38, Eds. Greenbers, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D., American Public Health Association Water Environment Federation

[22] **Franson, M.A.H.** (1992). APHA Method 4500 - SO_4^{2}: Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4/131 - 4/135, Eds. Greenbers, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D., American Public Health Association Water Environment Federation

[23] **Url-1** <*http://www.malvern.com/labeng/technology/laser_diffraction/laser_on. diffractin.htm*>, alındığı tarih: 27.11.2013



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Vildan NOKTACI

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul - 25.04.1989

Adres: İsmetpaşa Mahallesi Tophane Sokak No: 44 D: 4 Bayrampaşa / İstanbul

E-Posta: vildan_noktaci@hotmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi - Kimya Mühendisliği