T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

"BOR MİNERALLERİNİN ENERJİ KAYNAĞI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ"

Caner DEMİR
S.Ü.
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KONYA 2006

Danışman :Yrd.Doç. Dr. Nejdet ŞEN

Konya 2006©

İÇİNDEKİLER TABLOSU

Özet……..4
Abstract.……..5
Önsöz……..6

1. GİRİŞ 7

1.1. BOR'UN TARİHÇESİ 10

1.2. BOR ELEMENTİ 11

1.3. BOR ELEMENTİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ 11
1.3.1. Borun Atomik Özellikleri 11
1.3.2. Borun Fiziksel Özellikleri 12
1.3.3. Borun Kimyasal Özellikleri 13

1.4. BOR MİNERALLERİ 14
1.4.1. Kristal Suyu İçeren Boratlar 14
1.4.2. Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile) 15
1.4.3. Borik Asit 15
1.4.4. Susuz Boratlar 15
1.4.5. Borofluoritler 16
1.4.6. Borosilikat Mineralleri 16
1.4.7. Turmalin grubu mineraller 16

1.5. TİCARİ ÖNEMİ OLAN BOR MİNERALLERİ 17
1.5.1. Boraks (Tinkal) 18
1.5.2. Kernit (Razorit) 18
1.5.3. Kolemanit 19
1.5.4. Pandermit (Priseit) 19
1.5.5. Üleksit 20
1.5.6. Probertit 20
1.5.7. Hidroborasit 21

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 22

2.1. DÜNYADA BOR ÜRETİM YÖNTEMLERİ 22
2.1.1. Açık Ocak Yöntemi: 22
2.1.2. Kapalı Ocak Yöntemi: 22
2.1.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi: 22
2.1.4. Cevher Zenginleştirme 23

2.2.ÜLKEMİZDE BOR ÜRETİMİ 23

2.3. RAFİNE BOR BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ 25
2.3.1. Bor Üretimi 25
2.3.2. Boraks Üretimi 26
2.3.3. Borik Asit Üretimi 27
2.3.4. Bor Oksit Üretimi 28
2.3.5. Sodyum Perborat Üretimi 29
2.3.6. $NaBH_4$ Eldesi 29
2.3.7. Diboran Sentezi 30
2.3.8. Bor Hidrür Yakıt Hücresi 31

2.4. BOR MİNERALLERİNİN KULLANIM ALANLARI 34
2.4.1. Cam Sanayi 35
2.4.2. Seramik Sanayi 36
2.4.3. Temizleme ve Beyazlatma Sanayi 36
2.4.4. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler 36
2.4.5. Tarım 37
2.4.6. Metalurji 37
2.4.7. Nükleer Uygulamalar 37
2.4.8. Enerji Depolama 38
2.4.9. Otomobil Hava Yastıkları, Antifriz 38
2.4.10. Atık Temizleme 38
2.4.11. Sağlık 38
2.4.12. Yakıt 39
2.4.13. Diğer Kullanım Alanları 39

3. MATERYAL METOD 42
3.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler 42
3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 42

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI 43
4.1. Borik Asit Eldesi (HCl ile) 43
4.2. Borik Asit Eldesi (H_2SO_4 ile) 44
4.3. Bor Oksit Eldesi 45
4.4. Amorf Bor Eldesi 46
4.5. Talaşla Bor Eldesi 47
4.6. Odun Kömürüyle Bor Eldesi 48
4.7. Selüloz ile Bor Eldesi 49
4.8. Borik Asitten Bor Eldesi 50

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 51

6. KAYNAKLAR 53

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

“BOR MİNERALLERİNİN ENERJİ KAYNAĞI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ”

Caner DEMİR

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

54 sayfa

Bu çalışmada, borakstan elementel bor elde edilmeye çalışılmıştır. Başlangıç maddesi olan boraks dekahidrattan, HCl ve H_2SO_4 kullanılarak borik asit (H_3BO_3) elde edildi. Borik asit, dehidrasyon metoduyla bor okside (B_2O_3) dönüştürüldü. Bor oksit ve borik asidin, magnezyum elementi (Mg) ve bütil nitrit ($C_5H_9NO_2$) ve ayrıca odun talaşı, odun kömürü ve selüloz gibi maddelerle elementel bora indirgenmesi incelendi.

Sonuç olarak, bu yöntemlerle elde edilen elementel bor yakılarak saf olup olmadığı test edildi. Bu yöntemlerden, magnezyum ve bütil nitrit ile bor elde edilmesi yöntemlerinin diğerlerinden daha uygun olduğu kanaatine varıldı.

Anahtar Kelimeler: Elementel bor, borik asit, bor oksit, bor mineralleri, kimyasal indirgeme

ABSTRACT

MSc Thesis

“THE EVALUATION OF BORON MINERALS AS ENERGY SOURCES”

Caner DEMİR

Selcuk University

Graduate School of and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Adviser: Asst. Prof. Nejdet ŞEN

54 pages

In this study, it has been aimed to obtain the elemental boron from borax. For this purpose, first boric acid (H_3BO_3) was obtained from borax decahydrate by using HCl and H_2SO_4. The boric was converted to boron oxide by dehydration process. It has been studied to reduce the boric acid and the boron oxide into elemental boron by using the elemental magnesium (Mg) and butyl nitrite ($C_5H_9NO_2$), and also by using sawdust, charcoal and cellulose.

As a result, elemental boron obtained by these methods was tested by burning whether it is pure. Among these, the methods by using the elemental magnesium (Mg) and butyl nitrite ($C_5H_9NO_2$) obtaining for elemental boron is more reasonable than those of the others.

Keywords: Elemental boron, boric acid, bori oxide, boran minerals, chemical reduction

Önsöz

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden **Yrd.Doç.Dr. Nejdet ŞEN**'in danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma süresince bana her konuda destek olan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam **Yrd.Doç.Dr. Nejdet ŞEN'**e teşekkür eder saygılarımı sunarım. Ayrıca kaynak temininde ve deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan sayın hocam **Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ**'a şükranlarımı sunarım.

1. GİRİŞ

Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca kullanıldığını biliyoruz. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişimlerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir "tekno-ekonomik" unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Bor sadece bizim için değil, tüm dünya için önem arz eden ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek bir madendir.

Bor Mineralleri Türkiye'nin coğrafi konumu kadar büyük bir öneme sahip, stratejik bir madendir. Arap ülkelerinin petrolü, Rusya'nın doğalgazı onlar için ne ifade ediyorsa, Bor da Türkiye için aynı anlama gelmektedir.

Bilinen son değerlere göre dünyada, kullanılabilir 41 yıllık petrol, 62 yıllık doğal gaz ve 230 yıllık kömür rezervi kalmıştır (Pehlivan, 2003). Bu veriler de bize bor minerallerinin önemini bir kez daha hatırlatmaktadır

Türkiye'de bor rezervleri, Bursa M. Kemal Paşa, Kestelek köyü; Balıkesir Bigadiç; Kütahya Emet; Eskişehir Kırka'da bulunmaktadır. Toplam tahmini 800 milyon ton olan bu rezerv, dünyadaki toplam bor rezervinin %66'sını oluşturmaktadır. Ülkemiz bugün bu rezerv ile dünya ham bor ihtiyacının %95'ini karşılamaktadır. Tek başımıza dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayabilecek bor rezervimiz vardır (Pehlivan, 2003).

Borat cevheri yatakları yeryüzünde belirli bazı bölgelerde yoğunlaşmıştır. Buralar haritada da görüldüğü üzere: Kaliforniya, And Dağları, Türkiye ve Orta Asya'dır (Tübitak Bor Raporu, 2003).



Şekil 1 : Dünyada Önemli Bor Yatakları (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Türkiye deki toplam bor rezervinin %64,4'ü Kolemanit, %31,8'ini Tinkal ve %3,7'sini Üleksit minerali oluşturmaktadır.

Borat cevheri yataklarının dünya üzerindeki ülkelere göre dağılış oranları ise Tablo 1'de gösterilmektedir. Ülkemiz %66'lık pay ile birinci sıradadır. Ülkemizi %11'lik pay ile ABD ve onu da sırası ile Kazakistan, Rusya, Çin ve Şili takip etmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Ülke	Görünür milyon ton	%	Muhtemel milyon ton	Toplam milyon ton	Toplam %
Türkiye	375	66,3	483	858	58,2
ABD	60	10,6	149	209	14,2
Kazakistan	54	9,5	82	136	9,2
Rusya	28	5,0	112	140	9,5
Çin	27	4,8	9	36	2,4
İran	1	0,18	1	2	0,4
Sırbistan	3	0,53	0	3	0,20
Şili	8	1,41	33	41	2,8
Bolivya	4	0,71	15	19	1,3
Peru	4	0,71	18	22	1,5
Arjantin	2	0,35	7	9	0,61
Toplam	**566**	**100**	**909**	**1475**	**100**

Tablo 1: Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı (Roskill, 1999; Garrett, 1998; Kalafatoğlu ve Örs, 2001).

Ülkemizde bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlaması Eti Bor A.Ş'ye aittir. Dünyada ise bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlamasını yapan şirketler aşağıda Tablo 2'de verilmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2003).

Ülke	Türkiye	ABD	Rusya	Çin	Şili	Peru	Arjantin
Şirket	Eti Bor A.Ş	*Rio Tinto rp. *U.S. Borax *North American Chem. Co.	JSC Bor	Kamu kuruluşları	*Quiborax *SQM Solar	Inca Bor	*Boroquimica Sanicaf *Sucersal Argentina
Cevher	*Tinkal *Kolemanit *Üleksit	*Tinkal *Kernit *Göl suyu	*Datolit	*Göl suyu *Ludvigit	*Göl suyu * Tuzlu su	* Üleksit	*Tinkal, *Kolemanit, *Üleksit, *Hidroborasit *İnyonit

Tablo 2: Dünya ham borat üreticileri (Roskill, 1999).

1.1. BOR'UN TARİHÇESİ

Bor 'un en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisi ve ölülerin mumyalanmasında, M.Ö. 800 yıllarında Çinlilerin porselenlerinin cilalanmasında, Babillerin kıymetli metallerinin eritilmesinde boraks kullandıkları bilinmektedir. 2000 yıllık Arapça ve Farsça yazıtlarda ise bugünkü tinkale eş anlamda "tincale" kelimesinin kullanıldığı görülmektedir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir (DPT, 2001).

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13.yy'da boraksın Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye'de bilinen ilk borat yatakları Batı Anadolu'da bulunmuştur. 13. ve 14. yüzyıllarda Balıkesir-Sususlu-Sultançayırı Pandermit yataklarının Romalılar tarafından işletildiği bilinmektedir. Bu bölgenin Osmanlı imparatorluğu sınırları içerisine girmesinden dolayı uzun müddet bu yataklara dokunulmamıştır. 1861 yılında çıkarılan ilk "Maadin Nizamnamesi" hükümlerine uygun olarak bu madenin işletilme imtiyazı Osmanlı İmparatorluğu tarafından 1865 yılında Fransız "Desmazures" şirketine verilmiştir. Bu yatakları Fransız şirket 20 yıl sürekli olarak işletmiştir. 1887 yılında bor yatakları işletme hakkı 65 yıl süreli olarak İngilizlerin eline geçmiştir. 20.yy.'da yabancı işletmelerin birçoğu 1944 yılına dek ulusallaştırılmış olmasına karşın, İngilizler Boraks işletmesi ayrıcalıklarını koruyabilmiştir. 1904 yılında İngiliz William Vitaller, 1927 yılına değin John Owen Rid ve ardından da Lord Mewen Mervil ile 1938 yılında Desmond Abel Smith bu yatakların işletme hakkını almıştır. 1950 yılında bu ayrıcalık Boraks Consolidadet Ltd'ye geçmiş, 1955 yılında 6224 sayılı "Yabancı Sermayeyi Teşvik Kanunu" ile 1309 sayılı "maden kanunu" hükümlerinden yaralanmak için bu tekel %94 payı kendisinin, %2'si yerli, %4 'ü İngiliz ortaklarının olan Türk Boraks AŞ adlı paravan bir şirket kurmuştur.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet'te kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka'da boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962'de %15, 1977'de %39 düzeyine yükselmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

Soğuk savaşın en uç noktası olan 1950 yılında, yüksek enerji yakıtı ile çalışacak uzun menzilli savaş başlıkları taşıyan ABD füzelerinde bor yakıtı kullanılması düşünüldü. 1951 yılında bor madenleri ve bileşikleri "stratejik madde" olarak nitelendirilerek, ihracatta kontrole

tabi tutuldu. ABD'de 1953 yılında Rusya'nın roket yakıtı olarak bor bileşikleri kullandığı gerekçesiyle "Zip" projesini uygulamaya kondu. Yakıt üretimi için sekiz fabrika kuruldu.

1957 yılında Yakal Borasit A.Ş'den Doğu Almanya'ya kolemanit götüren gemi NATO tarafından Çanakkale'de durduruldu. O yıl Türkiye'yi ve Avrupa ülkelerini de içine alacak şekilde, ABD ile bir anlaşma yapılarak, demir perde ülkelerine bor satışlarına izin verilmedi. 1957 yılında ABD yönetimi, Amerika dışındaki bor madenleri için stratejik bir stok oluşturmaya karar verdi. Türkiye'den 1957–1959 yılları arasında, ABD Sümerbank'a gönderdiği yün karşılığında, toplam 68.000 ton bor madeni alarak ABD'de depolandı. Rusların roketlerinde yakıt olarak bor kullanmadığı öğrenilince 1959 yılında "Zip" projesi durduruldu. Bu proje sonuna kadar ABD, Türkiye'den aldığı stokların sadece 5 tonunu kullandı. Gerisi on yıl daha stokta kaldı ve sonunda US Borax'a devredildi. Bu proje sona erdirilene kadar, yalnız Malta (New York)' daki fabrika için 1 milyar dolar harcandı.

Bu sıralarda NATO, Türkiye'den Varşova Paktı ülkelerine yapılacak bor madeni ihracatlarını yıllık 7500 tonla sınırlamıştı. 1962 yılında kota 30.000 tona çıkarıldıysa da, bor madenleri 1963 yılında NATO'nun stratejik maddeler listesinden tamamen çıkarıldı. 1968 yılında sanayi bakanı olan Fethi Çelikbaş, o sıralardaki bir basın toplantısında, bor madenlerinin NATO'nun stratejik maddeler listesinden çıkması için 1963 yılında nasıl mücadele ettiğini anlatıyordu. Türkiye'nin bor madeni ihracatı 1967 de 200 bin tona çıktığı halde sadece Polonya 12 bin ton bor madeni satın aldı. 1966 Yılında Bandırma'daki ilk boraks fabrikası, Polonyalılara yaptırıldı. Fabrikanın bedeli Polonya'ya kolemanit olarak ödendi (DPT, 2001).

1970'li yılların sonuna gelindiğinde ülkemizde toplam 25 bor işletmesinin sadece 5'i devlet işletmesi olup diğerleri özel kuruluşlarca işletilmektedir. Bu özel işletmelerin 17'si çalıştırılmamaktadır ve ikisi Türk Boraks A.Ş'nin denetimindedir.

1980'lere gelindiğinde ara ve rafine ürün olarak borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum perborat üretilmekte iken günümüzde ağırlıklı üretim konsantre tinkal, kolemanit ve ülesit ile ara ve rafine ürün olarak çok daha düşük ölçülerde susuz boraks, boraks penta ve deka-hidrat, Na-perborat ve borik asitte yoğunlaşmaktadır (DPT, 2001).

1.2. BOR ELEMENTİ

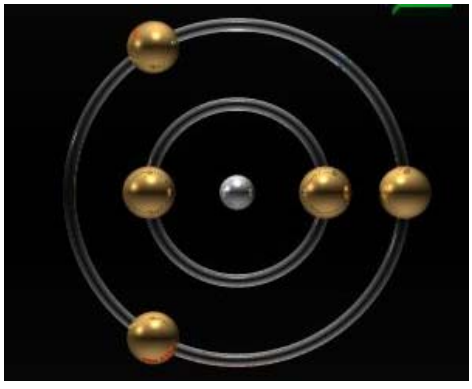
Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Genelde, toprakta ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01–1,5 ppm arasında bor bulunur. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak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

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom kütlesi 10,8 g, yoğunluğu 2,84 g/cm^3, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor kristal iken siyah renkli, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde ve siyah renklidir. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Pandermit, Hidroborasit ve Kernit'tir.

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyan boratlardır. Bunlardan boraksın doğada yaygın bulunuşu ve kullanım alanlarının fazla oluşu nedeni ile gerek endüstri, gerekse madencilikte "boraks" bor tuzları yerine kullanılmaktadır.

1.3. BOR ELEMENTİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

1.3.1. Borun Atomik Özellikleri



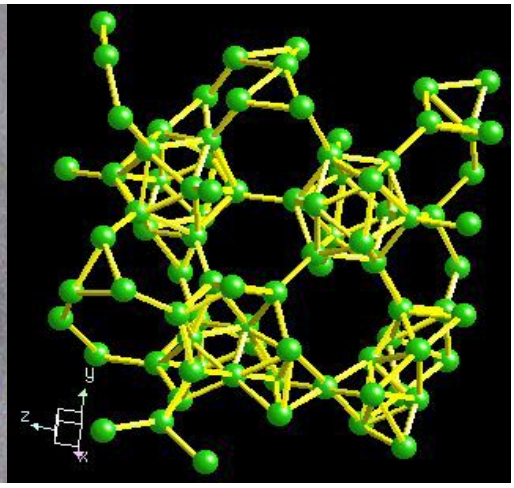
Bor 3A grubun tek ametal elementi olup, metaller ve ametaller arasında özelliklere sahiptir. Bor elementinin özel durumu, borun küçük bir atom olmasından kaynaklanır. Borda sadece değerlik elektronlarının altında buluna K orbitali varken grubun öteki üyelerinde ilave bir orbital bulunur. Şekilde bor atomunun kabuk yapısını temsilen gösterilmektedir. Bor atomunun asıl görünüşü bu şekilde değildir. Dolayısıyla bor atomu grubun diğer üyelerinden daha küçük olup elektronlarını uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekir. Bor elektronlarını çok sıkı tuttuğu için gruptaki diğer atomlar gibi bileşiklerinde +3 değerlikli iyon halinde bulunmaktan ziyade, kovalent bağlar oluşturur. Bununla beraber bileşiklerinde +3 değerlikli oldukları kabul edilir.

Bor atomu küçük olduğundan B^{3+} iyonu suya konduğunda, suyun elektronlarını kendisine doğru kuvvetle çekerek OH^- bağlarının kopmasına, dolayısıyla H^+ iyonunun serbest kalmasına sebep olur. Yani $B(OH)_3$ ve B_2O_3 bileşikleri asidiktirler.

1.3.2. Borun Fiziksel Özellikleri

Katı halde bor çok sert olup kırılgandır. Şekilde gösterildiği gibi, donuk bir metalik parlaklığa sahiptir, fakat elektriği iyi iletmez. Bor elementinin kristal yapısı Şekilde 3'de gösterilmektedir.





Şekil 2: Elementel borun görünüşü **Şekil 3:**Bor'un kristal yapısı

Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir: Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içersinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Bor elementinin fiziksel özellikleri kısaca Tablo 3'de verilmektedir.

Özellik	**Değeri**
Atom kütlesi	10.811+0.003
Erime noktası	2190+20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 ^{0}C arası için)	5x106-7x106
Mohs sertliği (elmas-15)	11

Tablo 3 : Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (Roskill, 1999).

1.3.3. Borun Kimyasal Özellikleri

Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok silisyum ve karbona yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir.

Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır.
Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarak ta oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda inert bir maddedir.

Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen, hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir.

Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl'ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir.

Bununla birlikte bazlı ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat vermek üzere kimyasal dönüşüme uğrar. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur.

Borun inorganik kimyasının periyodik tablodaki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu iddia edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır. Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, p_x, p_y ve p_z'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve oxo komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına imkan verir. Bu metal borürler değişik stokiyometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç boyutlu yapıda da olabilirler. İnorganik bor bileşikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

1. M_5B ile $M_{100}B$ arasında değişen metal borürler.
2. Bor hidrürler ve karboranlar ile plihedral boran-metal hidrürleri içeren türevleri.
3. Bor trihalojenürler ve türevleri.
4. Pliborat, borsilikat ve peroxobrat gibi bileşikleri içeren oxo bileşikleri.
5. Organoboran ve B-N bileşikleri.

1.4. BOR MİNERALLERİ

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor bileşiklerini başlıca yedi ana gurup altında toplamamız mümkündür.

1.4.1. Kristal Suyu İçeren Boratlar

Kernit (razorit)	:	$Na_2B_40_7.4H_2O$
Tinkalkonit	:	$Na_2B_40_7.5H_2O$
Boraks (Tinkal)	:	$Na_2B_40_7.10H_2O$
Sborgit	:	$NaB_50_8.5H_2O$
Eakwrit	:	$Na_4B_{10}0_{17}.7H_2O$
Probertit	:	$NaCaB_50_9.5H_2O$
Üleksit	:	$NaCaB_50_9.H_2O$
Nobleit	:	$CaB_6O_{10}.4H_2O$
Gowerit	:	$CaB_6O_{10}.5H_2O$
Florovit	:	$CaB_2O_4.4H_2O$
Kolemanit	:	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Meyerhofferit	:	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$
İnyoit	:	$Ca_2B_6O_{11}.\ 13H_2O$
Pandermit	:	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$
Tercit	:	$Ca_4B_{10}O_{19}.2H_2O$
Ginorit	:	$Ca_2B_{14}O_{23}.8H_2O$
Pinnoit	:	$MgB_2O_4.3H_2O$
Kaliborit	:	$HKMg_2B_{12}O_{21}.9H_2O$
Kurnakavit	:	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
İnderit	:	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
Predorazhenskit	:	$Mg3B_{10}O_{18}.\ 4\ ½\ H_2O$
Hidroborasit	:	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$
İnderborit	:	$CaMgB_6O_{11}.11H_2O$
Larderellit	:	$(NH4)_2B_{10}O_{16}.4H_2O$
Ammonioborit	:	$(NH4)_3B_{15}O_{20}.(OH)_8.4H_2O$
Veatçit	:	$SrB_6O_{10}.2H_2O$

1.4.2. Bileşik Boratlar (Hidroksit ve/veya Diğer Tuzlar ile)

Teepleit	:	$Na_2B.(OH)4Cl$
Bandilit	:	$CuB.(OH)4Cl$
Hilgardit	:	$Ca_2BO_8.(OH)4Cl$
Borasit	:	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
Fluoborit	:	$Mg_3(BO_3)$
Hambergit	:	$Be_2(OH, F)BO_3$
Suseksit	:	$MnBO_3H$
Szaybelit	:	$(Mg, Mn)BO_3H$
Roveit	:	$Ca_2Mn_{22}^{+}((OH)_4(B_4O_7(OH)_2)$
Seamanit	:	$Mn_{32}^{+}(OH)(B(OH)_4(PO_4)$
Viserit	:	$Mn_4B_2O_5(OH, Cl)_4$
Lüneburgit	:	$Mg_3(PO_4)_2B_2O_3.8H_2O$
Kahnit	:	Ca_2BAs
Sulfoborit	:	$Mg_3SO_4B_2O_4(OH)_2.4H_2O$

1.4.3. Borik Asit

Sassolit (doğal borik asit)	:	$B(OH)_3$

1.4.4. Susuz Boratlar

Jenemejevit	:	$Al_6BO_{15}.(OH)_3$
Kotoit	:	$Mg_3B_2O_8$
Nordenskiöldine	:	$CaSnB_2O_6$
Rodozoit	:	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit	:	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigit	:	$(Mg, Fe_2^{+})_2Fe_2^{+}BO_5$
Paygeit	:	$(Fe_2^{+}, Mg)_2 Fe_3^{+}BO_5$
Pinakiolit	:	$Mg_3Mn_2^{+}Mn_{23}^{+}B_2O_{10}$
Hulsit	:	$(Fe_2^{+}Mg_2^{+}, Fe_3^{+}, Sn_4^{+})_3 BO_3O_2$

1.4.5. Borofluoritler

Avagadrit	:	(K, Cs) BF_4
Ferruksit	:	$NaBF_4$

1.4.6. Borosilikat Mineralleri

Akzinit grubu	:	(Ca, Mn, Fe, Mg) $3Al_2BSi_4O_{15}$ (OH)
Bakerit	:	$Ca_4B_4(BO_4)$ $(SiO_4)_3$ (OH) $3H_2O$
Kapelenit	:	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3$ $(V, Ce, La)_6$ $(BO_3)_6$ Si_3O_9
Karyoserit	:	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	:	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	:	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	:	Al_7O_3 (BO_3) $(SiO_4)_3$
Grandidiyerit	:	(Mg, Fe) Al_3 $BSiO_9$
Homilit	:	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	:	$Ca_2B_5SiO_9$ $(OH)_5$
Hyalotekit	:	$(Pb, Ca, Ba)_4$ BSi_6O_{17} (OH, F)
Kornerupin	:	Mg_3Al_6 $(Sr, Al, B)_5O_{21}$ (OH)
Manondonit	:	$LiAl_4$ $(AlBSi_2O_{10})$ $(OH)_8$
Melanoserit	:	$Ce_4CaBSiO_{12}$ (OH)
Safirin	:	Mg_3, $5Al_9Si$, $5O_2$
Searlesit	:	$NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	:	$Ca_4(Mg, Fe,Al)_6$ $(Al, Fe)_9$ $(Si,Al)_6$ $3O_4$

1.4.7. Turmalin grubu mineraller

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

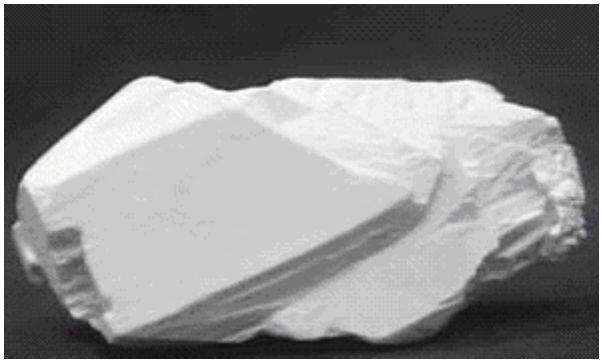
1.5. TİCARİ ÖNEMİ OLAN BOR MİNERALLERİ

Bor elementi, doğada 250'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Tablo 4'te verilmektedir. (Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir (DPT, 2001)).

Yapı	**Mineral adı**	**Kimyasal formül**	**% B_2O_3**	**Bulunduğu Yer**
Sodyum borat	Tinkal	$Na_2B_4O_7$. 10 H_2O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç,A.B.D
	Kernit	$Na_2B_4O_7$. 4 H_2O	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11}$. 5 H_2O	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}$. 7 H_2O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-Kalsiyum borat	Üleksit	$NaCaB_5O_9$. 8 H_2O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	$NaCaB_5O_9$. 5 H_2O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Magnezyum-Kalsiyum borat	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}$. 6 H_2O	50,5	Emet

Tablo 4: Ticari öneme sahip bor mineralleri (Garrett, D.E., 1998; Roskill, 1995).

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



Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2.5, özgül kütlesi 1,7 g/cm^3, B_2O_3 içeriği %36,5'dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille arakatkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir (DPT, 2001).

1.5.2. Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7.4H_2O$)



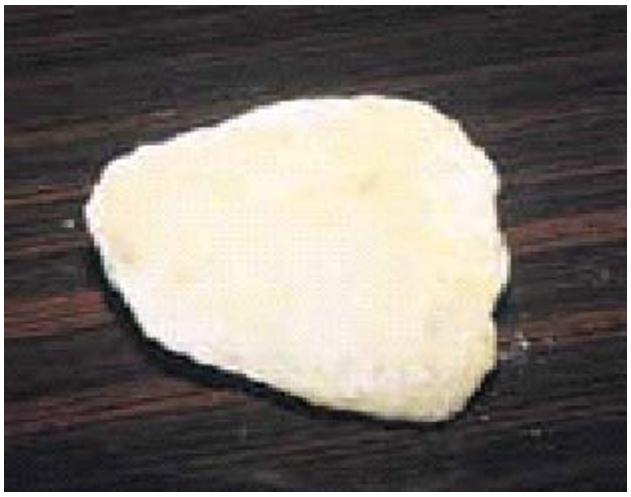
Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül kütlesi 1,95 g/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur (DPT, 2001).

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



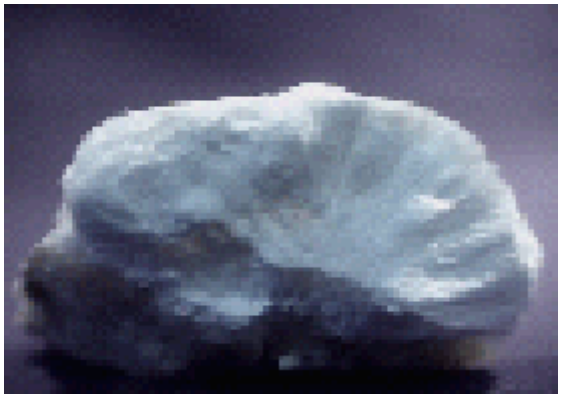
Mono klinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül kütlesi 2,42 g/cm^3 dür. B_2O_3 içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Isıtıldığında çatırdayarak dağılır. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur (DPT, 2001).

1.5.4. Pandermit (Priseit) ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$)



Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultan çayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49.8'dir (DPT, 2001).

1.5.5. Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$)



Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 ,çeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (DPT, 2001).

1.5.6. Probertit ($NaCaB_50_9.5H_2O$)



Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (DPT, 2001).

1.5.7. Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$)



Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki bileşenlere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğde köy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur (DPT, 2001).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. DÜNYADA BOR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Bor mineralleri, doğada masif olarak diğer mineral ve kayaçlarla birlikte veya çözelti olarak sularda bulunmaktadır. Dolayısıyla üretim yöntemleri de bulundukları yer ve derinliğe göre değişmektedir. Karada masif olarak bulunan bor bileşikleri; cevherin bulunduğu derinliğe ve fiziksel yapısına bağlı olarak üç şekilde üretilir (Roskill, 1999; Garrett, 1998).

- Açık ocak yöntemi
- Kapalı ocak yöntemi
- Çözelti madenciliği yöntemi

2.1.1. Açık Ocak Yöntemi: Açık ocak yöntemi dünyada en çok kullanılan yöntemdir. Cevherin üzerinde bulunan örtü tabakası tabakanın fiziksel özelliklerine göre delme-patlatma ile gevşetilir. Cevherin üzerindeki örtü tabakası alındıktan sonra cevher çıkarılır. Bu yöntem ile yerküreye yakın tabakalarda oluşan bor mineralleri çıkarılır. Bu işlemler sırasında ekskavatör ve loderler kullanılır. Amerika, Türkiye, Arjantin, Şili, Çin ve Rusya'da açık ocak yöntemi ile üretim yapılmakta olan ocaklar mevcuttur.

2.1.2. Kapalı Ocak Yöntemi: Yeraltı madenciliği diye de bilinen bu yöntem, açık ocak yöntemi ile çıkarılması zor ve maliyetli olan cevherlerin çıkarılması için kullanılır. Cevherin üzerindeki örtü tabakası kalın ve sert bir yapıya sahiptir. Üstten kırılarak alınması zor ve zahmetlidir. Bunun için cevher örtü tabakası delinerek (tüneller açılarak) alınır. Açık ocak yöntemine göre daha pahalıdır. Ülkemizdeki Bigadiç yatakları bu türdendir. Amerika(Billie Madeni, Death Valley) ve Çin (Lioning)'de bu yöntem kullanılmaktadır.

2.1.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi: Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ise sularda bulunan bor minerallerinin çıkarılmasında kullanılır. Su yatağına %'5 lik HCl ilave edilip 8-9 saat beklendikten sonra çözelti yüzeye pompalanmaktadır. Daha sonra kireç eklenerek %43 B_2O_3 içeren kolemanit üretilmektedir. Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Çin-Qinghai Basin'de ticari bor üretimi yapılmaktadır.

2.1.4. Cevher Zenginleştirme

Bor mineralleri endüstride ham, rafine ve bor kimyasalları şeklinde kullanılmaktadır. Ancak, safsızlıklardan ayrıştırılmış kaliteli cevherler daha fazla tercih edilmektedir. Zenginleştirme teknikleri, işlemin ölçeğine ve cevherin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Zenginleştirilmiş üleksit, kolemanit, boraks veya borik asit alışılmış madencilik işleminin nihai ürünleridir.

Kolemanit konsantreleri doğrudan cam endüstrisinde veya borik asit tesislerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. ABD kolemaniti ortalama %37B_2O_3 flotasyon ürünü veya %42 B_2O_3 içerikli kalsine edilmiş şekilde satılmaktadır. Türk kolemaniti ise ortalama %40-42 B_2O_3 içerikli olarak satılmaktadır.

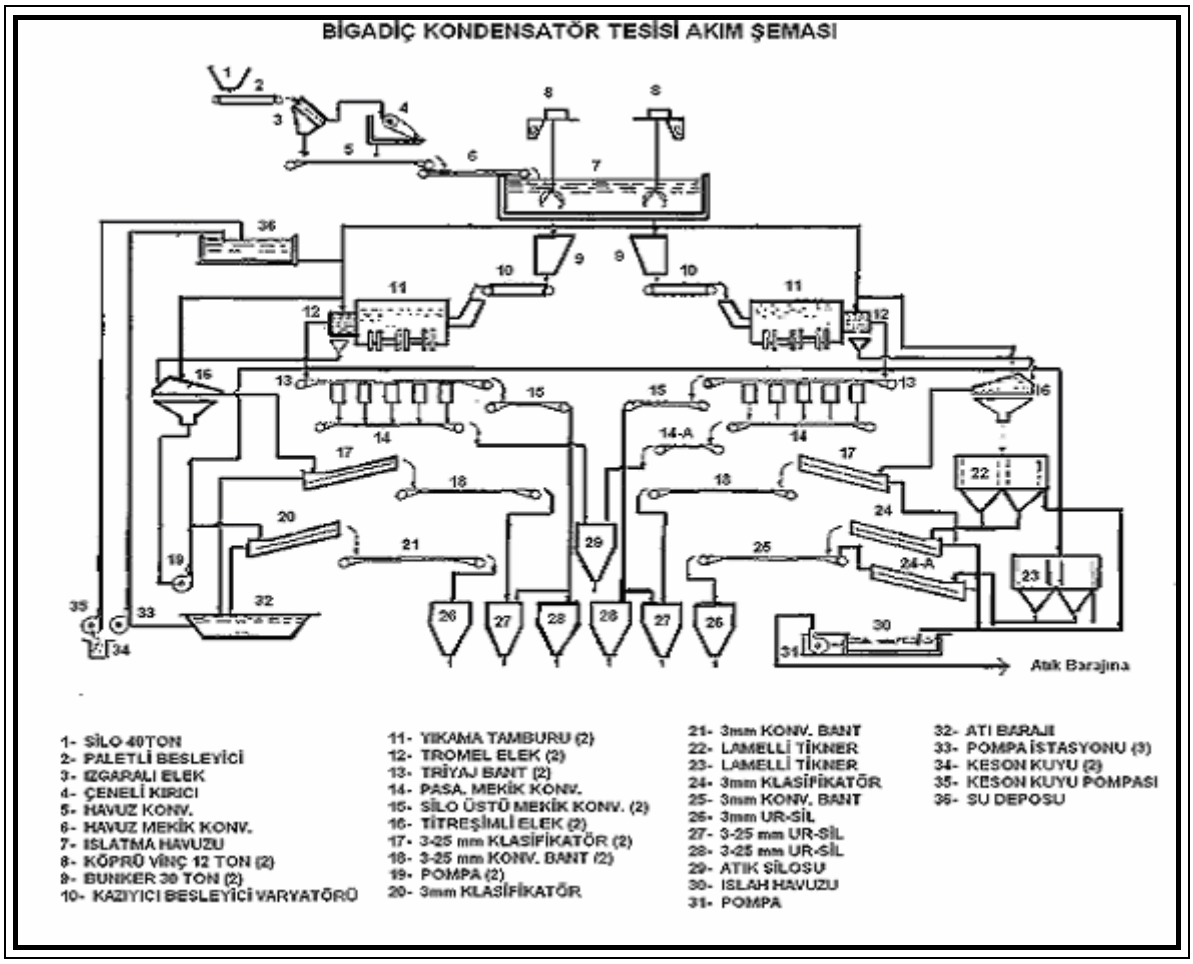
Searles Gölündeki tuzlu sulardaki borlardan ise buharlaştırma ve kristalleşme ile boraks ürünleri veya borik asit elde edilmektedir. Güney Amerika'da üretilmekte olan borlar kurutulup, elekten geçirilerek paketlenmektedir. Daha sonra hidroklorik asit ilave edilerek borik asit elde edilmektedir. Boraks-kernit cevherleri (ABD, Türkiye, Arjantin.. gibi) kırılıp yıkandıktan sonra, yeni işlemlerden geçirilerek kristalleştiriliyor, santrifujleniyor ve kurutularak boraks dekahidrat, pentahidrat ve susuz boraks gibi ürünler elde ediliyor veya borik asit elde etmek için hammadde olarak kullanılıyor. Türkiye'de kolemanit ve üleksit cevherleri ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantre olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya direk ürün olarak kullanılmaktadır (DPT , 2001).

2.2.ÜLKEMİZDE BOR ÜRETİMİ

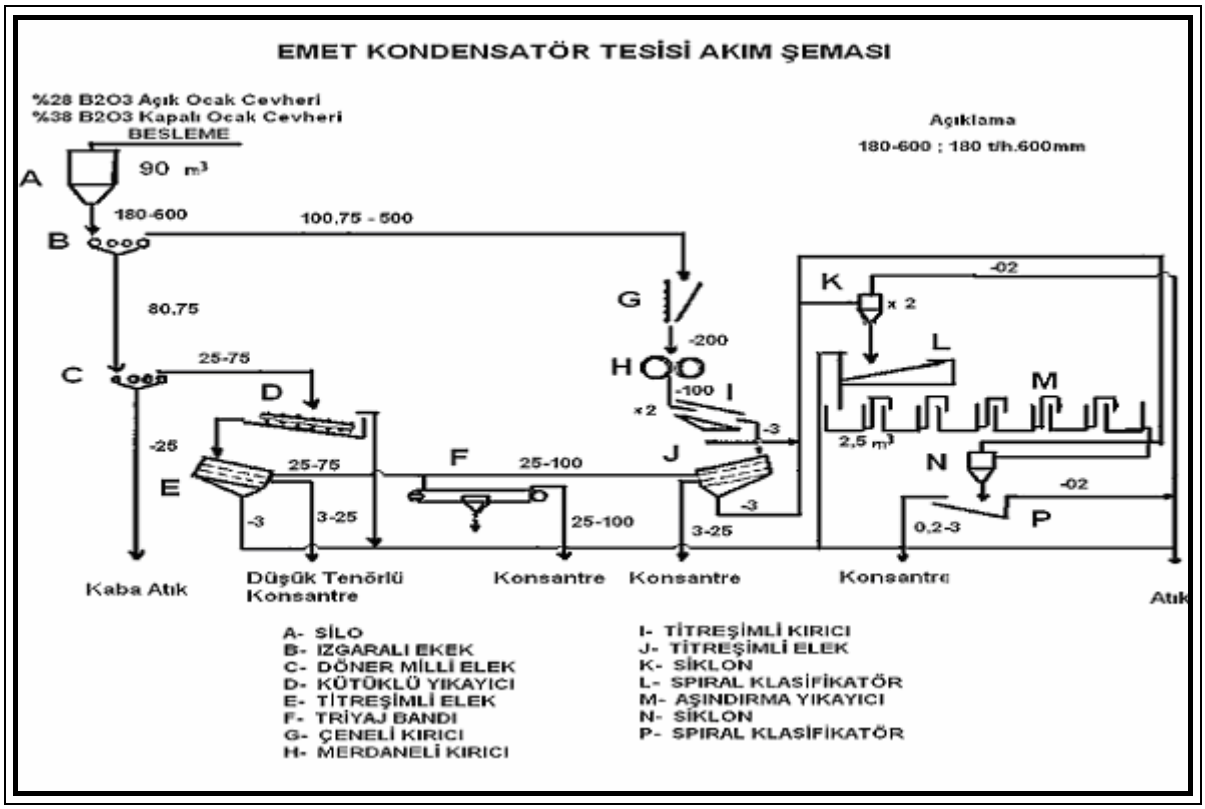
Ülkemizde ise ocaklardan çıkarılan boraks-kernit cevherleri kırılıp yıkandıktan sonra, parça büyüklüğüne göre ayrılıp kullanım yerine göre direkt paketlenip gönderilebilirken cevher zenginleştirme bölümüne alınarak kristallendirilip, santrifujlenip ve kurutulup boraks dekahidrat, pentahidrat ve susuz boraks gibi ürünler elde edilebildiği gibi borik asit elde etmek için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Kolemanit ve üleksit cevherleri ise ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantre olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya doğrudan ürün olarak kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Ülkemizde Emet ve Bigadiç'te bulunan, boraks üretimi yapmakta olan tesislerin akım şemaları Şekil 4 ve Şekil 5 'te gösterilmektedir.



Şekil 4: Bigadiç Kondansatör Akım Şeması



Şekil 5: Emet Kondensatör Tesisi Akım Şeması

2.3. RAFİNE BOR BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ

Bor mineralleri maden olarak çıkarıldıktan sonra kullanım amaçlarına ve yerlerine göre çeşitli işlemlere tabi tutularak rafine bor bileşikleri diye adlandırılan yeni bor bileşikleri elde edilir. Bor madeninden elde edilen bor bileşiklerinin nerelerde kullanıldığına daha sonra değineceğiz. Bor bileşiklerinden bazılarının üretimi ise aşağıdaki gibidir (DPT, 2001).

2.3.1. Bor Üretimi

Elementel bor ilk kez 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Bor oksit potasyumla indirgenerek bor elde edilir.

$$B_2O_3 + 6K \rightarrow 3K_2O + 2B \quad (1)$$

Diğer metotlar ise:
BCl_3 ün hidrojenle (H_2) indirgenmesiyle elde edilir.

$$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl \quad (2)$$

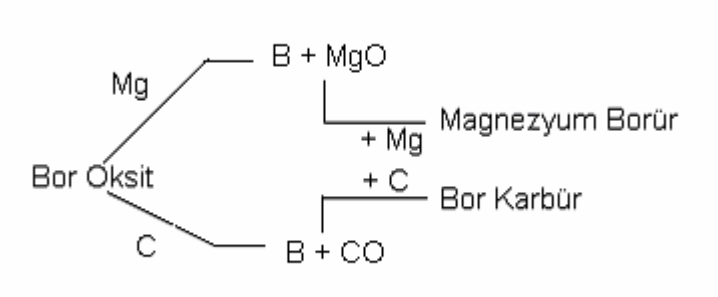
Potasyum tetrafloroborat (KBF_4) metalik sodyumla reaksiyona sokulursa bor elde edilir. Ayrıca KBF_4 ün elektrolizi ile de oldukça saf bor elde edilir.

$$KBF_4 + 3Na \rightarrow KF + 3NaF + B \quad (3)$$

Bor oksidin magnezyum ile havasız ortamda reaksiyonu sonucu amorf bor elde edilir.

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO \quad (4)$$

Bor oksidin üzerine Mg ve C etkileri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir (Saraçoğlu, 1975).



2.3.2. Boraks Üretimi

Bor cevherlerinden boraks genel olarak kristallendirme yöntemi ile elde edilmektedir. Boraks, genel olarak doğada Tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve Tinkalkonit ($Na_2O.\ 2B_2O_3.5H_2O$) şeklinde bulunmaktadır. Türkiye'de boraks üretimi tinkal'den yapılamaktadır. Yaklaşık 10 mm boyutundaki konsantre tinkal su ile birlikte reaktöre beslenir ve yaklaşık 100°C'da çözme sağlanır. Tinkalde bulunan kil kolloidal halde olduğundan, uygun bir çöktürücü ile çöktürülerek çözeltiden ayrılır. Bu çökelek şlam olarak adlandırılmaktadır. Boraks çözeltisi ise bir filtreperesten geçirilerek, kristalizatöre verilir. 40°C'da kristallendirilen boraks, bir santrifüje verilerek %5 nem ihtiva edecek şekilde alınır. Daha sonra 60°C'da kurutularak depolanır (Şekil 3, Şekil 4).

Boraksların en önemlileri:

- sodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)
- boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$)
- susuz boraks ($Na_2B_4O_7$)'tır.

Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat 50°C'da ısıtıldığında boraks pentahidrat'ı vermektedir. Boraks pentahidrat 160–170°C'da boraks dihidrata, 290–299°C'da boraks mono hidrata ve 400–450°C'da de susuz boraksa dönüşür.

$$Na_2B_4O_7.5H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7.2H_2O \quad (160\text{-}170^{\circ}C) \qquad (5)$$

$$Na_2B_4O_7.5H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7.H_2O \quad (290\text{-}299^{\circ}C) \qquad (6)$$

$$Na_2B_4O_7.5H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7 \quad (400\text{-}450^{\circ}C) \qquad (7)$$

Ayrıca boraks kolemanitten de elde edilebilmektedir. Bunun için iyice öğütülmüş cevher (20 g) stokiyometrik olarak %50 daha fazla sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon 368°K civarında yaklaşık 30 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirilir. Karışım sıcak olarak süzülüp oluşan kalsiyum borat çamuru ayrılır. Süzüntü ise buharlaştırılarak 100 mL hacme indirilir. Bir gece kendi halinde bırakılır. Oluşan boraks kristalleri süzülerek çözeltiden ayrılır (Alma, Acemioğlu, 2001).

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4NaHCO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 3\ Na_2B_4O_7.5H_2O + 2H_2O + 4CaCO_3 + CO_2 \qquad (8)$$

2.3.3. Borik Asit Üretimi

Bor minerallerinden borik asit sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak elde edilir. En çok kullanılan sülfürik asittir. Üretim reaksiyonlarından bazıları görüldüğü gibidir.

$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$ (9)
Tinkal Borik asit

$Na_2B_4O_7.5H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$ (10)
Sodyum pentaborat Borik asit

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2CaSO_4.2H_2O + 6H_3BO_3$ (11)
Kolemanit Borik asit

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2Ca(NO_3)_2$ (12)
Kolemanit Borik asit

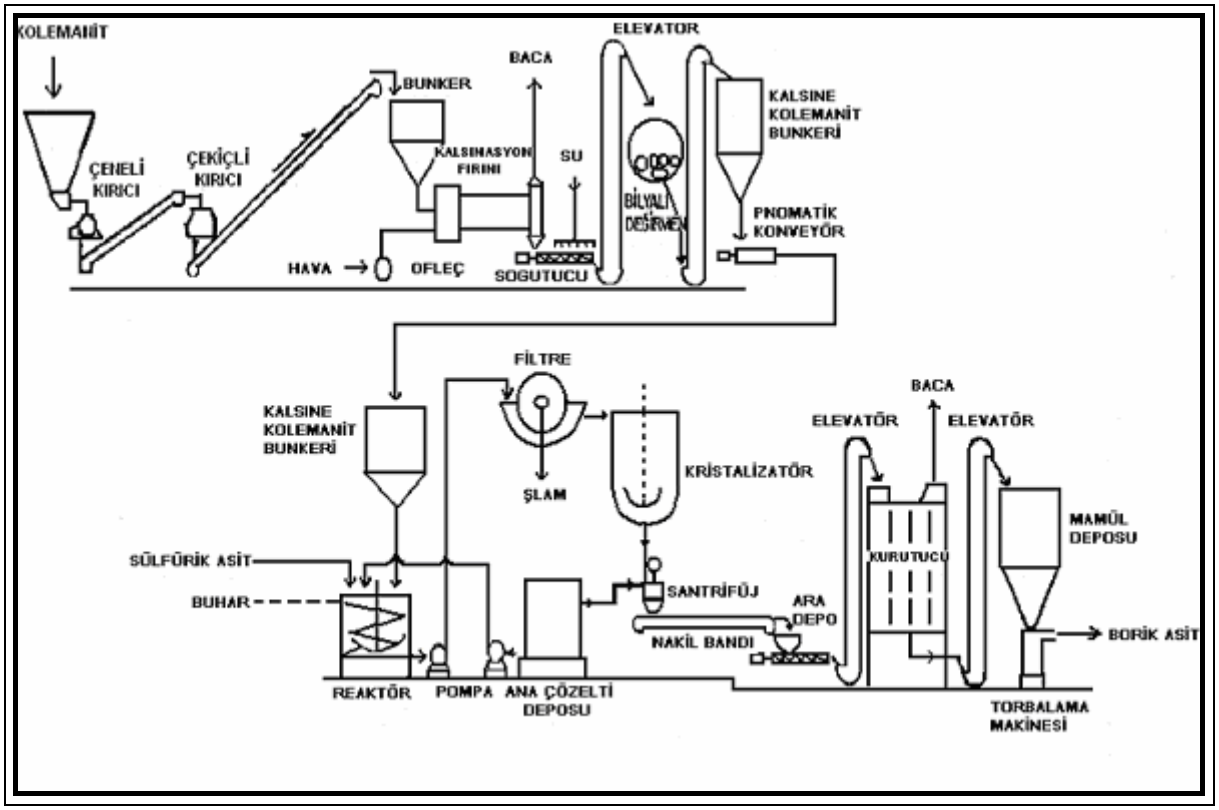
Ülkemizde borik asit kolemanitten üretilmektedir. Kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm'ye kadar kırılarak, bilyeli değirmende 1 mm'ye kadar öğütülür. Karıştırıcılı bir reaktörde %92,5'lik H_2SO_4'le 95°C'de reaksiyona girer. Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülerek, oluşan jips süzüntüden ayrılır. Derişik süzüntü, kristallendiricide 30°C'ye kadar soğutulup, kristallendirilir. Magma santrifüjlenerek, çözeltiden ayrılır. Çözelti reaktöre pompalanırken, santrifüjden alınan nemli kristaller kurutucuda kurutulur (Erdoğan, 1991).

Diğer bir üretim şekli ise boraksın HCl ile muamelesi sonucu üretilmesidir.

$Na_2B_4O_7.5H_2O + 2HCl \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$ (13)

Boraks pentahidrat sıcak suda çözüldükten sonra üzerine stokiyometrik olarak yeterli miktarda %25'lik HCl yavaş, yavaş karıştırılarak ilave edilir. Karışım bir gün kendi haline bırakıldıktan sonra süzülür. Su ile yıkandıktan sonra kristallendirilir.

Bandırmada bulunan borik asit üretim fabrikasının akım şeması Şekil 6'da gösterilmektedir (DPT, 2001).



Şekil 6: Borik Asit Üretimi Akım Şeması

2.3.4. Bor Oksit Üretimi

Bor oksit, borik asidin dehidrasyonundan elde edilir. Borik asit 100°C kadar yavaşça ısıtıldığında bir mol su kaybederek metaborasidine (HBO_2), ısıtmaya devam edildiğinde 140°C de bir mol su daha kaybederek pro veye tetrabor asidine ($H_2B_4O_7$) ve nihayet ısıtma şiddetlendirildiğinde kızıl derecede suyunu tamamen kaybederek bor triokside (B_2O_3) dönüşür.

$$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O \quad (100^{\circ}C) \quad (14)$$

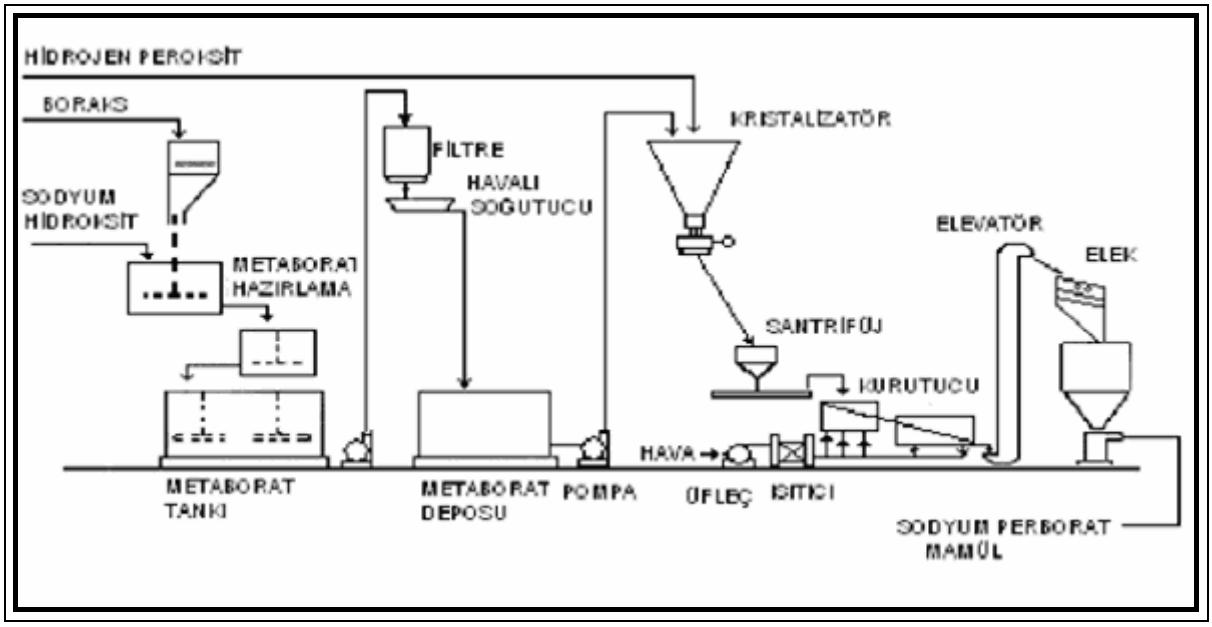
$$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O \quad (140^{\circ}C) \quad (15)$$

$$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O \quad (\text{Kızıl derece}) \quad (16)$$

2.3.5. Sodyum Perborat Üretimi

Boraks çözeltisi, NaOH çözeltisi ile bir reaktörde indirekt su buharı ile ısıtılarak karıştırılıp, sodyum metaborat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti filtrelerde süzüldükten sonra, ters hava akımı ile soğutulup tanklara depolanır. Buradan sürekli olarak %70'lik H_2O_2 beslenen kristalizatöre gönderilir. Reaksiyon gereği oluşan sodyum perborat ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$) kristalizatörün dibine çöker. Kristaller, bir santrifüjde ana çözeltiden ayrılır. Kazınmış olan nemli kristaller, bir akışkan yatak kurutucuya gönderilerek kurutulur. Ürünün aktif olarak %10,3 oksijen içerir (Köroğlu, Kocakuşak, Akçay, Tolun, 2003).

$$Na_2B_4O_7.xH_2O + H_2O_2 \rightarrow 2NaBO_2.H_2O_2 + yH_2O \qquad (17)$$



Şekil 7: Sodyum Perborat Üretimi Akım Şeması

2.3.6. $NaBH_4$ Eldesi

Yakıt hücresinde kullanılmak amacıyla saf hidrojen temininde kullanılan sodyum bor hidrür bileşiğinin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere göre değişik yollarla diboran sentezlenir ve elde edilen diboran bileşiği bir alkali oksitle (X_2O) tepkimeye sokularak bor hidrür elde edilir (Tavman, 2004).

$$2B_2H_6 + 2X_2O \rightarrow XBO_2 + 3XBH_4 \qquad (18)$$

veya diboran ile bir karbonat bileşiğinin reaksiyonundan da bor hidrür sentezlenebilir:

$$2B_2H_6 + 2X_2CO_3 \rightarrow XBO_2 + 3\,XBH_4 + 2CO_2 \quad (19)$$

(X: H, Na, K, Li, Rb, Cs, Fr, $NH4^{+,}$ $NR4^{+}$)

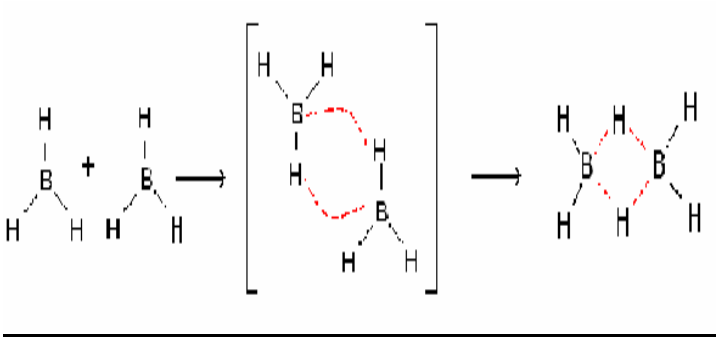
Veya borik asidin sülfürik asitli ortamda metanol ile tepkimesi sonucu sodyum bor hidrür sentezlenir (Tavman, 2004).

$$H_3BO_4 + CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow B(OCH_3)_3 + 3H_2O \quad (20)$$

$$B(OCH_3)_3 + 4\,NaH \rightarrow NaBH_4 + 3Na0CH_3 \quad (21)$$

2.3.7. Diboran Sentezi

Borun hidrürlerine boran denilmektedir. En basiti BH_3 olarak bilinmektedir. Diboran bileşiği ise bor hidrürün dimerleşmesi sonucu elde edilmektedir.
Bir dimerleşme ürünü olan diboran bileşiği iki mol bor hidrürün dimerleşmesi sonucu elde edilir (Tavman, 2004).



Diboran eldesinde bir başka yöntem $LiAlH_4$'ün BCl_3 ile reaksiyonu sonucu diboran açığa çıkmasıdır (Saraçoğlu, 1975).

$$3LiAlH_4 + 4BCl_3 \rightarrow 3LiCl + 3AlCl_3 + 2B_2H_6 \quad (22)$$

2.3.8. Bor Hidrür Yakıt Hücresi

Bilinen yakıt hücrelerine soyum bor hidrürden ($NaBH_4$) hidrojen elde edilmesi esasına dayanan bir yakıt hücresi daha eklemiştir. Amerikan Millenium Cell firmasınca Hydrogen on Demand adı verilen bu sisteme, sodyum bor hidrür yakıt piline temiz hidrojen sağlama işlevi görmektedir.

Bu yakıt hücresinde, sodyum bor hidrürün su ile etkileşmesinden hidrojen elde edilme reaksiyonu şöyledir (Tavman, 2004).

$NaBH_4 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,H_2 + NaBO_2$ (23)

Bor hidrür yakıt hücresi için elektrot reaksiyonları ise aşağıdadır:

Anot: $BH_4^- + 8\,OH^- \rightarrow BO_2^- + 6\,H_2O + 8e^-$ (24)

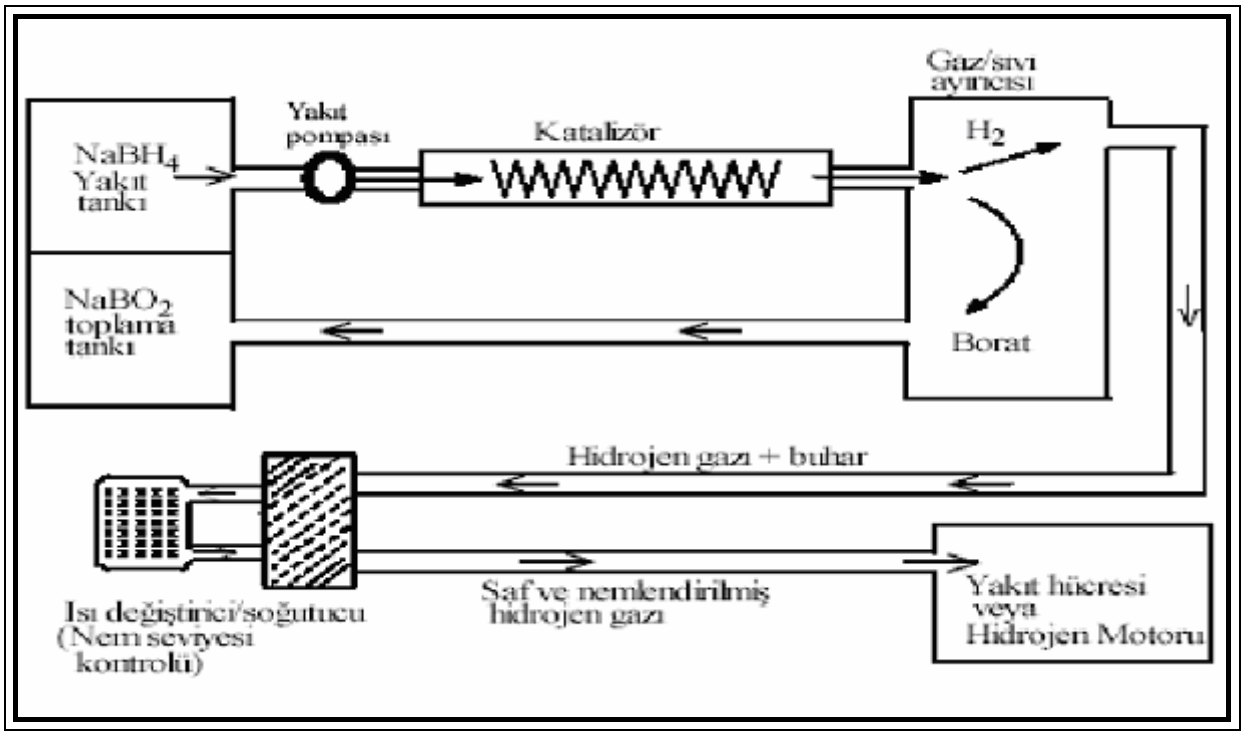
katoddaki (havadaki) reaksiyon:

Katod: $8e^- + 4\,H_2O + 2\,O_2 \rightarrow 8\,OH^-$ (25)

Bu reaksiyonda yakıt doğrudan hava oksijeninden sağlanır.

Bor hidrür yakıt hücresinin toplam reaksiyonu ise:

$NaBH_4 + 2\,O_2 \rightarrow NaBO_2 + 2\,H_2O\ \Delta G^o = -957$ kJ (T=298 K) (26)



Şekil 8: Sodyum Borhidrür Yakıt Pili

Bor hidrür yakıt hücresi yoğun enerji kullanan yüksek etkinlikte bir enerji dönüştürme aletidir ve kolay taşınabilen bir sıvı hücredir. Sodyum bor hidrürün ($NaBH_4$) sulu çözeltisi katalizörle temasa geldiğinde çözeltiden saf hidrojen gazı yayılır. Bu hidrojen, yakıt hücresine veya motora gider. Burada oksijenle temasa geçerek yanar ve bu yanma sonucunda elektrik enerjisi açığa çıkar. Oluşan enerji aracın hareket etmesini sağlar.

Bu arada, hidrojen ayrılması sonucunda oluşan sodyum metaborat ($NaBO_2$) atık tankında depolanarak tekrar sodyum bor hidrür üretiminde kullanılır. Sodyum bor hidrür çözeltisi (%35 $NaBH_4$, %60 su ve %5NaOH) ile katalizörün teması kesildiğinde hidrojen akışı da kesilir, dolayısıyla enerji üretimi durur.

Sodyum bor hidrür hidrojen içeriği bakımından zengin bir kaynaktır: Kütlece %10,5 hidrojen içerir. Ancak sudan hidrojen ayrılmasını da sağladığı için hidrojen verimi iki katına çıkmaktadır(Suyun hidrojen içeriği: %11,11). Bu sistemin çevre dostu olması, tutuşma ve patlama riskinin olmaması ve yan ürünler oluşmaması gibi avantajları vardır. Diğer yakıt hücrelerinde hidrojen gazının depolanması gerektiği, dolayısıyla yüksek basınç altında tutulması ve taşınması gereken hidrojen gazının risk oluşturduğu, Hydrogen on Demand sisteminde böyle bir riskin olmamasının bir avantaj teşkil ettiği ileri sürülmektedir(Tavman, 2004).

Başka bir çalışmada elementel bor ile oksijenin reaksiyonundan çıkan enerjinin kullanıldığı yakıt hücresi geliştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda yüksek sıcaklıktan dolayı önce gaz, sonra sıvı ve en sonunda katılaşan bor oksit bileşiği oluşur. Katı atık olarak bir depoda toplanır.

$$B\,(k) + \tfrac{3}{4}\,O_2\,(g) \rightarrow \tfrac{1}{2}\,B_2O_3\,(gsk) \quad \Delta G^o = -590{,}76\ kJ/mol \qquad (27)$$

TİCARİ BOR MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

BOR BİLEŞİĞİ	ÜRETİM YÖNTEMİ	KULLANIM ALANI ve ÖZELLİĞİ
Bor (amorf, kristal)		Askeri piro teknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür, hekzagonal	BA/BO + NH_3/NH_4Cl/ CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitrür, kübik	HBN + ısı +basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısıl iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metalürjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum borhidrür	Na + H_2 + borat esterleri/boratlar borosilikat + H_2 + indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor halojenürler	BO + C + ısı + halojenür BO + P_2O_5 BF_3 + $AlBr_3$	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli Sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluroborik asit	BF_3 + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH / EtOH / BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
^{10}B	BF_3 fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma tedavisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

Tablo 5 : Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri (DPT, 2001)

2.4. BOR MİNERALLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Roket yakıtından, diş macununa kadar her alanda kullanılan bor, sanayinin tuzu olarak adlandırılabilir. 450'den fazla üründe "olmazsa olmaz" denilen borun hayatımızdaki yerine kısaca bakacak olursak; Isıya dayanıklı camlarda kullanılan bor mineralleri aynı zamanda motor yağlarında ve çelik jantlarda da kullanılmaktadır. Ayrıca araba boyalarının içine katılan bor mineralleri, parlaklığı artırdığı gibi kolay çizilmeyi de engellemektedir. Araba lastiklerin içindeki çelik teller de bor mineralleri kullanılarak güçlendirilmektedir. Bilgisayarlar, cep telefonları, küçük kaset çalarlar bugün bu kadar küçükse, bunu bor minerallerine borçludur. Çünkü bilginin akışını sağlayan ince optik liflerin yapımında, bor mineralleri kullanılmazsa sağlam olmamaktadır. Tarım ilaçlarında da bor mineralleri kullanılmaktadır. Fakat bor minerallerinin kullanım miktarı çok önemlidir. Çok kullanılırsa bitkiye zarar verdiği gibi, dozunda kullanılırsa verimi artıran gübre haline dönüşmektedir. Bisküvi, pasta gibi gıda ürünlerinin yapıldığı kalıplarda yüksek ısıya dayanıklı olması için bor mineralleri kullanılmaktadır. Ahşap ürünlerin, uzun ömürlü ve bozulmadan kalabilmeleri için, bor mineralleri içeren bir madde ile işleme tabi tutulmaları gerekmektedir. Seramik sanayinde; fayansların parlaklığı ve sertliği bor mineralleri kullanılarak sağlanmaktadır. Çamaşırları beyaz yapan da aslında bir bor bileşiğidir. Ateşe dayanıklı olduğu için yanmaz kumaş üretiminde de bor mineralleri kullanılmaktadır. Tıpta ve ilaç sanayinde; diş macunlarında, yanık ve yara kremlerinde de bor mineralleri kullanılmaktadır. Yakıt sanayi; bor minerallerinin en değerli olduğu sektördür. Çünkü borlu yakıtlar itme güçlerinin fazlalığından dolayı, roket, füze ve savaş uçaklarında kullanılmaktadır. Çok yakın bir gelecekte borlu yakıtların, diğer motorlarda da kullanılacağı bilinmektedir. Bu durum bor minerallerinin önemi bir kez daha gözler önüne sürmektedir.

Dünyada bor minerali ve bileşiklerini tüketen sanayi dallarını toplam bor oksit (B_20_3) tonajı bazında aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici maddeler
- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Yakıt
- Diğer kullanım alanları

2.4.1. Cam Sanayi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, erimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı yalıtımın gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.

Cam Elyafı: Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40'ı, B.Avrupa'da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. R–1, R–7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınaî elyaf gibi ürünlerde, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E tipi camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. E tipi cam elyafı, en çok kullanılan tür olup %90 uygulamada tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir.

Optik Cam Elyafı: Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

Borosilikat Camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin %0,5 ile %23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de %13,5 B_2O_3 vardır. Genellikle cama boraks,

kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir.

2.4.2. Seramik Sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doygunlaşma ısısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılabilmektedir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b'de kaplanır.
Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

2.4.3. Temizleme ve Beyazlatma Sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($NaBO_2H_2O_2.3H_2O$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C'ın üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetraacetylethylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır.

Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır.Özellikle balıklarda mankafa hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir.

2.4.4. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımının artması borik asit kullanımının artmasına yol açmıştır.

A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluroborat gelir.

2.4.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok çözünebilen sodyum pentaborat ($NaB_5O_8.5H_2O$) veya disodyum oktaboratın ($Na_2B_8O_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

2.4.6. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluroboratlar ve fluroborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobor oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

2.4.7. Nükleer Uygulamalar

Tüketim miktarı yönünden önemli olmamasına rağmen teknolojik ilerleme açısından büyük önemi olan bir kullanım alanıdır.

Bor mineral ve bileşikleri ^{10}B ve ^{11}B izotoplarını içerirler. Borun nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına olanak verdiği gibi, dimetil eter, elementel bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya borik asit veya ferroboron haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar %2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. ^{10}B nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır.

Bor karpitler Phenix reaktörlerinde koruyucu kabuk olarakta kullanılmaktadır. Bor 304 adı verilen yeni bir paslanmaz çelik atık nükleer yakıtı taşırken, içine konulduğu kapların yapımında kullanılır. Nükleer sanayinde borun en yakın rakibi gadolinyum ve samaryumdur.

Kaliforniya üniversitesi'ndeki ^{11}B araştırmalarda ^{11}B'in proton fizyonlanması sırasında radyoaktivitesiz enerji açığa çıkmıştır. Böylece temiz nükleer enerji elde edilmektedir.

2.4.8. Enerji Depolama

Termal storage pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık kütlece %3 boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilmektedir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri bileşimi (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

2.4.9. Otomobil Hava Yastıkları, Antifriz

Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır.

2.4.10. Atık Temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

2.4.11. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

2.4.12. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran ve pentaboran (B_2H_6 ve B_5H_9) gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boraneler Hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir.

Yeni bir çalışma konusu da sodyum bor hidrür yakıt hücresidir. Bu konu daha geniş bir şekilde ileride anlatılacaktır.

2.4.13. Diğer Kullanım Alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum okta borat kullanılır. %30'luk sodyum okta borat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş, yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleşme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayi ve (-)233 ve (-)234 derecedeki MAGNEZYUM-BOR bileşiminin süper iletkenlik özelliği sayesinde iletişim araçlarıdır.

BOR MİNERALLERİNİN KULLANIM ALANLARI

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf Bor ve Kristal Bor	Askeri Piro teknik, Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri	İlaç Sanayi, Katalizörler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, "Finishing" Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre ve Zirai Araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalizör, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Curuf Yapıcı, Nükleer atık muhafazası
Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam
Borik Asit	Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Gübre, Katalizör, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalurjik Curuf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, Deterjan, Zirai İlaçlama, Fotoğrafçılık, Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktirici, Gübre

Tablo 6: Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

TİCARİ ÖNEMİ OLAN BOR MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİNİN ÖNEMLİ KULLANIM ALANLARI

KULLANIM ALANI		MİNERAL/ BİLEŞİK*
Cam	İzolasyon cam elyafı	Tinkal, Üleksit, Probertit, BDH, BPH, SB, BA
	Tekstil cam elyafı	Kolemanit
	Borosilikat camları	Tinkal, Üleksit, Probertit, Kolemanit, BPH, SB, BA
	Özel camlar	BDH, BPH, SB, BA
Cam Seramikleri		Tinkal, Üleksit, BDH, BPH, SB, BA
Emaye, Sır		Tinkal, Üleksit, Kolemanit, BDH, BPH, SB, BA, BO
Temizleme ve Ağartma	Sabun, Deterjan	Sodyum perboratlar
	Kağıt hamuru	Sodyum bor hidrür
	Gübre	BDH, BPH, SB, BA, Kolemanit
Zirai Uygulamalar	Yabani ot öldürücüler	BDH, BPH, BA, Bakır meta borat, Sodyum meta borat
	Böcek öldürücüler	BDH, BPH, BA, Disodyum okta borat, Glikol boratlar
Ahşap Emprenyesi		BDH, BPH, BA
Alev Geciktiriciler	Selülozik izolasyon malzemeleri	BDH, BPH, SB, BA
	Plastik malzemeler	Çinko boratlar, Amonyum fluoborat, Baryum meta borat, Sodyum penta borat
Metalürjik Uygulamalar	Borürleme	Bor halojenürler
	Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar	Susuz boraks, Bor oksit, Boratlar
	Flakslar	Susuz boraks, Bor oksit, Boratlar

BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit.

Tablo 7: Ticari Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

3. MATERYAL METOD

3.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Tartım işlemleri için elektronik hassas terazi
Krom-Nikel kapaklı kroze
Cam malzemeler ve deney düzenekleri, S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Konya

3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Toz magnezyum, bütil nitrit, HCl, H_2SO_4 Merck firmasından, boraks dekahidrat, odun kömürü, selüloz, talaş sanayiden temin edildi.
Borik asit (9,13) ve bor oksit denklem (14,15,16)'e göre elde edildi.

$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$ (9)
Tinkal Borik asit

$Na_2B_4O_7.5H_2O + 2HCl \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$ (13)
Boraks pentahidrat Borik asit

Elde edilen borik asitten denklem (14,15,16)'e göre dehidrasyon metoduyla bor oksit elde edildi.

Borik asidin 100°C kadar hafifçe ısıtılması sonucu bir mol su kaybederek metaborasidine (HBO_2), ısıtmaya devam edildiğinde 140°C de bir mol daha su kaybederek pro veye tetrabor asidine ($H_2B_4O_7$) ve nihayet ısıtma şiddetlendirildiğinde kızıl derecede suyunu tamamen kaybederek bor triokside (B_2O_3) dönüşür.

$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$ (100°C) (14)
$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$ (140°C) (15)
$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$ (Kızıl derece) (16)

Borik asit ve bor oksitten elementel bor elde edildi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Deney 4.1. Borik Asit Eldesi (HCl ile)

Boraks dekahidrattan denklem 13'e göre borik asit elde edilir.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4B(OH)_3 + 2NaCl + 10H_2O \qquad (13)$$

10,00 g Boraks dekahidrat yeterli miktarda (200 mL) suda 60-65°C'da çözüldü ve bu çözeltiye 15 mL %25'lik HCl yavaş, yavaş ilave edildi. Bu karışım bir gün bekletildikten sonra cam pamuğundan süzüldü. Çözelti su banyosunda ısıtılarak borik asit kristallendirildi. Eşitlik (13) 'deki denkleme göre, elde edilen borik asit kristalleri süzüldü ve bir saat camı üzerinde kurutuldu. Kurutulan borik asit kristalleri 4,85 g olarak tartıldı.

Hesaplamalar: $Na_2B_4O_7.10H_2O$ = 382 g/mol

$B(OH)_3$ = 62 g/mol

$$\text{Verim} = \frac{4{,}85 \text{ gr } H_3BO_3}{6{,}49 \text{ gr } H_3BO_3} \times 100 = 74{,}73$$

Deneyden %74,73 verimle, beyaz renkli, yarı saydam görünümlü borik asit kristalleri elde edildi.

Deney 4.2. Borik Asit Eldesi (H_2SO_4 ile)

Boraks dekahidrattan denklem 9'a göre borik asit elde edilir.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4 + 5H_2O \qquad (9)$$

Öğütülmüş 10 g cevher yaklaşık 250 mL suda ısıtılarak çözüldükten sonra üzerine stokiyometrik olarak gerekli olan sülfürik asit yavaş, yavaş ilave edildi. Kaynama sıcaklığında 1 saat kadar karıştırıldı. Karışım sıcak olarak süzüldü. Çözelti buharlaştırılarak borik asit kristallendirildi. Borik asit kristalleri bir saat camı içinde oda sıcaklığında kurutuldu ve tartıldı. 4,22 g borik asit elde edildi.

Hesaplamalar: $Na_2B_4O_7.10H_2O$ = 382 g/mol

H_3BO_3 = 62 g/mol

$$\text{Verim} = \frac{4{,}22 \text{ g } H_3BO_3}{6{,}49 \text{ g } H_3BO_3} \times 100 = 65{,}02$$

Eşitlik (9)'daki denkleme göre boraks dekahidrattan %65 verimle borik asit elde edildi. Deney sonunda eşitlik (9)'daki denkleme göre (H_2SO_4 ile) elde edilen borik asit kristallerinin eşitlik (13)'deki denkleme göre (HCl ile) elde edilen borik asit kristallerinden daha iri taneli olduğu gözlendi. İki deneyin verimleri kıyaslandığında ise deney 4.1'in deney 4.2'den daha yüksek verimle oluştuğu gözlendi.

Deney 4.3. Bor Oksit Eldesi

Borik asitten dehidrasyon metodu ile denklem (14,15,16)'ya göre bor oksit elde edilir.

3 g borik asit kristali metal bir krozeye koyularak 500-550°C'a ayarlı fırında 2 saat bekletildi. Bu esnada krozede muhtemelen;

$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$ (100^0C) (14)

$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$ (140^0C) (15)

$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$ (Kızıl derece) (16)

reaksiyonlarının gerçekleşmesi beklenir. Deney sonunda kroze fırından çıkarılarak soğumaya alındı ve tartıldı. Tartım sonunda 1,32 g madde elde edildi.

Hesaplamalar: H_3BO_3 = 62 g/mol

B_2O_3 = 70 g/mol

$$\text{Verim} = \frac{1{,}32 \text{ g } B_2O_3}{1{,}69 \text{ g } B_2O_3} \times 100 = 78{,}10$$

Deney sonunda eşitlik (14,15,16)'daki denklemlere göre borik asitten %78 verimle bor oksit elde edildi. Elde edilen bor oksitin krozenin içine yapışmış bir halde olduğu gözlendi. Griye yakın kirli beyaz bir renk alan numune kazınarak krozeden çıkarıldı. Kazınarak alınan numunenin saflığı erime noktası tayini ile ölçülmek istendi. Bor oksidin erime noktası yüksek olduğu için (450°C) elimizdeki imkanlarla ölçülemedi. Bunun üzerine direk bek alevi üzerinde ısıtılan numunenin bek alevinde tahmini 400-500°C arasında bir sıcaklıkta erimeye başlaması ile bor oksit olduğu anlaşıldı.

Deney 4.4. Amorf Bor Eldesi

$2H_3BO_3 + 3Mg \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2B$ (28)

$Mg(OH)_2 + B + Mg + x\ HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O + B$ (29)

Kapaklı metal bir krozeye 1,5 g H_3BO_3 tartılarak koyuldu. Krozenin kapağı kapatılarak 850°C'a ayarlanmış fırına yerleştirildi. 850°C'a de yaklaşık 2,5-3 saat ısıtıldı. Fırından çıkarılarak soğutuldu ve sonra tartıldı. Deney sonunda eşitlik (28)'daki denkleme göre elde edilen karışıma ($Mg(OH)_2$ + B + Mg) 10 mL su ilave edilerek karıştırıldı. Karışıma yeterli miktarda %10'luk HCl yavaş, yavaş ilave edilerek eşitlik (28)'deki denkleme göre oluşan magnezyum hidroksit ve reaksiyona girmeyen toz magnezyum, eşitlik (29)'daki denkleme göre magnezyum klorüre çevrilerek ortamdan uzaklaştırıldı ve geriye ortamda çözünmeyen amorf bor elementi kaldı. Elde edilen siyah renkli toz halindeki bor elementi süzülerek kurutuldu ve tartıldı. Tartım 0,19 g geldi.

Hesaplamalar: H_3BO_3 = 62g/mol

B = 11g/mol

$$\text{Verim} = \frac{0{,}19\text{g B}}{0{,}27\text{g B}} \times 100 = 70{,}00$$

Deneyden, eşitlik (31)'deki denkleme göre %70 verimle siyah renkli toz halde amorf bor elde edildi. Elde edilen maddenin kuvvetli yeşil renk vererek yanması bor elementi olduğunu ıspatlamaktadır.

Deney 4.5. Talaşla Bor Eldesi (Odun talaşı)

B_2O_3 + Talaş $\rightarrow$ B + CO_2 + Kül (30)

İki adet kapaklı metal krozeden birinin içine bor oksit (1,02 g) ve talaş (3,04 g) karışımı diğerinin içine sadece talaş (3,04 g) (şahit deneme için) koyuldu. Kapakları kapatılarak 1000°C'a ayarlı fırında 1,5–2 saat ısıtıldı. Fırından çıkarılan krozeler soğutuldu ve içlerindeki maddeler tartıldı.

Hesaplamalar:

1.Kroze: İlk tartım = 1,02+3,04 = 4,06 g
Son tartım = 1,28 g
Sonuç = 4,06 g – 1,28 g = 2,78 g madde kaybı

2. Kroze: İlk Tartım = 3,04 g
Son Tartım = 0,52 g
Sonuç = 3,04 g – 0,52 g = 2,52 g madde kaybı

2. krozedeki madde kaybı yalnızca talaştan kaynaklandığı için 1. krozedeki madde kaybından 2. krozedeki madde kaybını çıkardığımız zaman reaksiyon sonucu bor oksitteki dönüşüm miktarını hesaplamış oluruz.

1. krozedeki madde kaybı(2,78 g) – 2. krozedeki madde kaybı(2,52 g) = 0,26 g

1,02 g B_2O_3 te 0,26 g lık bir dönüşüm gözleniyorsa
100'de **X** dönüşüm sağlanır

X= %25,49'luk dönüşüm

Bor oksit, havasız ortamda talaşla bora indirgenmek istendi. Deney sonunda krozelerin ikisinin içindeki numunelerin de topaklanarak siyahlaştığı gözlendi. Bor oksitte denklem 30'a göre %25,49'luk bir dönüşüm gözlendi. Elde edilen (B + kül) karışımı yaş yakma metoduyla birbirinden ayrılmaya çalışıldı. Ayırma işleminden istediğimiz sonuç alınamadı. Reaksiyona girmeyen ve havasız ortamda koklaşan odun talaşı yaş yakma metoduyla ortamdan uzaklaştırılamadı. Maddenin alev denemesinde yeşil renk vererek zorda olsa tutuşması elementel bor elde edildiğinin bir göstergesidir. Ayırma işlemi tam yapılamadığı için deney verimi konusunda bir bilgi elde edilemedi.

Deney 4.6. Odun Kömürüyle Bor Eldesi

$2H_3BO_3 + 3C + 3Br_2 \rightarrow 2B + 3CO_2 + 6HBr + Kül$ (31)

İki adet kapaklı metal krozeden birincisinin içine borik asit (1,00 g), odun kömürü (0,50 g) ve 1,5 mL Br_2 (4,18g), ikincisinin içine ise odun kömürü (0,50 g) ve 1,5 mL Br_2 (4,18 gr) koyularak 850-900°C'a ayarlı fırında 1,5-2 saat bekletildi. Fırından çıkarıldıktan sonra soğumaya bırakıldı ve tartıldı.

Hesaplamalar :
1.kroze : ilk tartım: 5,68 g
son tartım: 1,54 g
2. kroze: ilk tartım: 4,68 g
son tartım: 0,87 g

Borik asit halojenli ortamda odun kömürüyle elementel bora indirgenmeye çalışıldı. Deney sonunda; 1. krozede (1,00+0,50+4,18) g–1,54 g = 4,14g, 2. krozede (4,18+0,50) g – 0,87g = 3,81g madde kaybı gözlendi. 2. krozedeki madde kaybı yalnızca (C+Br_2) 'den kaynaklandığına göre borik asitteki dönüşüm iki sonuç arasındaki fark kadardır.

4,14 g – 3,81 g =0,33 g kadar borik asitte bir dönüşüm görülmektedir.

1,00 g H_3BO_3 te 0,33 g lık bir dönüşüm gözleniyorsa
100'de **X** dönüşüm sağlanır

X= %33'lük dönüşüm

Deney sonucu eşitlik (31)'deki denkleme göre elde edilen (2B + 6HBr + Kül) karışımı yaş yakma metoduyla ayrılamadı. Elde edilen madde, alev denemesinde yeşil renk verdiği için karışımın içinde elementel bor vardır diyebiliriz. Fakat ayırma işlemi tam yapılamadığı için deney verimi ve dönüşüm oranları konusunda bir bilgi elde edilemedi.

Deney 4.7. Selüloz ile Bor Eldesi

Bor oksidi süzgeç kağıdı yapımında kullanılan selüloz ile indirgeyerek bor elde etmek amaçlanmaktadır.

Toz haline getirilmiş bor oksitten 1 gr alınarak selüloz ile havasız ortamda (proliz krozesinde) bek alevi ile ısıtıldı. Isıtılmaya başlanmasından hemen sonra bir dakika süreyle yanıcı ve hoş kokulu bir gaz açığa çıktı. Bu gaz çıkışı selülozun proliz olmaya başladığının göstergesidir. Gaz çıkışı kesilene kadar ısıtma işlemine devam edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra kroze soğumaya bırakıldı.

Deney sonunda, kullanılan bor oksitte gözle görülür bir değişme olmadığı gözlendi. Sadece bor oksidin topaklaştığı, içine selüloz alarak sertleştiği, bunun dışında herhangi bir renk değişimi veya başka bir değişim olmadığı gözlendi. Numune tekrar toz haline getirildikten sonra proliz olmadan kalan selülozun ortamdan yaş yakma metodu ile uzaklaştırıldı. Deney sonucu elimizde kalan maddenin tartımı sonucu reaksiyonun istediğimiz gibi olmadığı, proliz gazlarının bor oksidi indirgeyemediği gözlendi. Bunun sebebi olarak, selülozun prolizi 100-250^{o}C sıcaklıklar arasında gerçekleşirken, bor oksidin 600-650°C'da ancak erimeye ve aktif hale geçmeye başlaması gösterilebilir.

Deney 4.8. Borik Asitten Bor Eldesi

$a.C_5H_9NO_2 + b.B(OH)_3 \rightarrow b.B + a.\text{-}NO_3 + c.C_xH_y$ (32)

Alınan iki adet kapaklı krozeden birincinin içerisine 1,02 g borik asit ($B(OH)_3$) ve 3 ml bütil nitrit ($C_5H_9NO_2$), ikincinin içine şahit deneme için sadece 3 ml bütil nitrit koyuldu. Krozelerin kapakları kapatıldı ve krozeler elektirikli ısıtıcı ile içinde bütil nitrit kalmayıncaya kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi bittikten sonra krozeler soğumaya bırakıldı. Krozeden çıkarılan siyah renkli madde önce alkolle, sonra su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen organik yapılardan ve safsızlıklardan ayrıldı.

1. Kroze…… İlk tartım: 3,76 g
   Son tartım: 0,20 g
2. Kroze……İlk tartım :2,76 g
   Son tartım: 0,06 g

Deney sonucundan şahit denemeyi çıkarırsak elde edilen bor elementinin kütlesini hesaplamış oluruz. Elde edilen bor elementinin ağırlığı (0,20 g – 0,06 g = 0,14 g) 0,14 g olarak hesaplanır.

$$\text{Verim} = \frac{0{,}14 \text{ g B}}{0{,}18 \text{ g B}} \times 100 = 77{,}78$$

Geriye kalan siyah renkli toz haldeki bor elementi iki saat camı arasında oda sıcaklığında kurutuldu ve yanma testine tabi tutuldu. Bek alevinde yakılan madde kuvvetli yeşil alev rengi vererek yandı.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma, tabiatta mineral halde bulunan borakstan çeşitli yöntemler kullanılarak elementel bor elde etmek ve elde edilen elementel boru yakmak amacıyla yapılmıştır.

Bu amaçla, öncelikle boraks dekahidrattan ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$) HCl ve H_2SO_4 kullanılarak ortalama %70 verimle borik asit kristalleri elde edildi. Bunlardan deney 4.1'de kullanılan HCl ile elde edilen borik asit kristallerinin deney 4.2'de H_2SO_4 ile elde edilen borik asit kristallerinden daha küçük olduğu gözlendi. Deneylerin verim hesapları incelendiğinde H_2SO_4 kullanılan deneyin veriminin HCl 'den daha düşük olduğu görüldü.

Elde edilen borik asitten, dehidrasyon metodu ile aşağıdaki denklemlere göre bor oksit elde edildi. Denklemlerde de görüldüğü gibi borik asitten her aşamada su molekülleri ayrılır ve sırasıyla metaborasit, piro veya tetraborasit ve en sonunda bor oksit elde edilir.

$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$ ($100^{\circ}C$) (14)

$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$ ($140^{\circ}C$) (15)

$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$ (Kızıl derece) (16)

Borik asit ve bor oksit, çeşitli yöntemler kullanılarak elementel bora indirgenmeye çalışıldı. Araştırma sonuçları bölümünde görüldüğü gibi bu işlem için magnezyum (Mg), odun talaşı, odun kömürü, selüloz ve nitritler kullanıldı. Çalışmalar sonunda magnezyum (Mg) ve bütil nitritle yapılan deneylerden istenilen sonuçlar alındı. Araştırmaların sonunda, bor eldesi için magnezyum (Mg) ve bütil nitritin kullanılan diğer indirgenlere göre daha elverişli olduğu gözlendi.

Deney 4.4 ve deney 4.8'de anlatıldığı gibi magnezyum ve bütil nitrit kullanılarak siyah renkli toz halde amorf bor elde edildi. Toz magnezyum ve bütil nitrit ile yapılan deneyler sonucu elde edilen maddelerin bek alevinde yanması ve alev renginin yeşil olması maddelerin bor olduğunu göstermektedir.

Daha önce literatürde rastlayamadığımız bir çalışma olan, odun talaşıyla bor eldesinde (deney 4.5) aşağıdaki denkleme uygun bir dönüşüm gözlendi.

$B_2O_3 + \text{Talaş} \rightarrow B + CO_2 + \text{Kül}$ (33)

Deney sonuçları, şahit deneme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında bor oksitte %25 gibi bir dönüşüm gerçekleştiği görüldü. Yaş yakma metoduyla elde edilen karışımdan elementel bor ayrılamadı. Çalışmaların sonucunda elde edilen katı-katı karışım aleve tutulduğunda yeşil rengi vererek yanması elementel bor elde edildiğinin bir göstergesidir.

Bor eldesi için bilinen bir yöntemde bor oksidin karbonla indirgenmesidir. Bu çalışmada ise, bor oksit yerine borik asit ve halojen kullanarak elementel bor elde etmeye çalışıldı. Borik asidin odun kömürüyle havasız ortamda indirgenmesi (deney 4.6) deneyinde de deney 4.5'dekine

benzer sonuçlarla karşılaşıldı. Deney sonunda elde edilen madde miktarı, şahit deneme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında aşağıdaki denkleme uygun bir dönüşüm olduğu görüldü.

$$2H_3BO_3 + 3C + 3\,Br_2 \rightarrow 2B + 3CO_2 + 6HBr + Kül \qquad (29)$$

Elde edilen karışım (2B + 6HBr + Kül) yaş yakma metoduyla bileşenlerine ayrılmak istendi. Yani reaksiyona girmeyen odun kömürü (C) ile tam yanmamış odun kömürü (CO), asidik ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) ile CO_2'ye yükseltgenerek ortamdan uzaklaştırılmak istendi. Fakat deney istediğimiz gibi sonuçlanmadı ve verimli bir ayırma işlemi yapılamadı. Çalışmaların sonunda elimizde kalan karışımın yanma testinde yanması ve yeşil renk açığa çıkarması karışımın içinde elementel bor olduğunu kuvvetlendirmektedir.

Başka bir çalışma olan bor oksidin selülozla indirgenmesi deneyinde (Deney 4.7) ise amaç selülozun havasız ortamda prolizi sırasında açığa çıkan gazlar (CO, CO_2 vb. gazlar) yardımıyla bor oksidi elementel bora indirgemekti. Deney 4.7'nin sonuçlarında bahsettiğimiz gibi selülozun prolizinin bor oksidin bozunma sıcaklığından erken başlaması sonucunda deneyden istenilen sonuç alınamadı. Proliz gazları erken oluştuğu için bor oksidi elementel bora indirgeyemedi. Deney sonucu elde edilen maddenin alev denemesinde yanmaması ve yeşil rengin gözlenmemesi deneyin beklenilen sonucu vermediğini kanıtladı. Eğer bu çalışma tamamen kapalı bir ortamda, basınç altında yapılabilseydi proliz gazları ortamda daha yüksek sıcaklıklara kadar kalabilir ve dolayısıyla bor oksidin bora indirgenmesi sağlanmış olabilirdi.

Sonuç olarak; yapılan deneylerden magnezyum ve bütil nitrit ile elementel bor elde edilebileceğini söylememiz mümkündür. Ayrıca odun talaşıyla ve karbonla indirgeme işlemleri sonucunda ise bir dönüşüm olduğu gözlendi. Denemeler sonucu elde edilen bu karışımdan elementel boru ayırmak için farklı ayırma teknikleri geliştirilebilirse bu metotlarda bor eldesinde kullanılabilir.

Elde edilen amorf borun tutuşma sıcaklığının kömürünkine göre daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Kömüre göre daha yüksek sıcaklıkta tutuşan bor enerji bakımından kömürden daha yüksek enerjili olduğu için katı yakıt olarak kullanılabilir. Zor elde edildiği bir gerçek olan bor, geri dönüşümü olan bir yakıt türü olduğu için alternatif yakıt olarak düşünülebilir.

6. KAYNAKLAR

Aydın Tavman ,(2004), “Bor Esaslı Yakıt Hücresi ve Bataryalar”, Journal of Engineering and Natural Sciences, 2004.

Aydoğdu N. Sevinç, (2003),” Carbothermic formation of boron nitride”, Journal of the European Ceramic Society 23, 2003.

Cowan G. R. L., (2003), “Boron: A Better Energy Carrier than Hydrogen?” Ontario, Canada, 2003.

Çınkı M., (2001), “Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği”, ATO yayını 2001.

Demirbas A., (2005), “Hyrogen and boron as recent alternative motor fuels” Energy Sources. 2005.

DPT Çalışma Grubu Raporu, Cilt 2, Ankara 2001.

Ediz N., Özdağ H., (2001), “Bor Mineralleri ve Ekonomisi” D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı 2, 2001.

Elif Demir Baykal, (2003), “Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” BAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.

ETİBOR A.Ş. web sitesi (http://www.etiholding.gov.tr).

Garrett, D., (1998), "Borates:Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use", San Diego Academic Press, 1998.

H. Jülide Köroğlu, Sıdıka Kocakuşak, Kani Akçay, Raşit Tolun, (2003), ”Akışkan Yatakta Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi” , BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.,2003.

Kalafatoğlu İ.E., S.N. Örs, (2000), “21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları”, Kritek 2000, TÜBİTAKMarmara Araştırma Merkezi, 2000.

M. Hakkı Alma, Bilal Acemioglu, (2001), “Türkiye’nin Bor Kaynakları Kullanım Yerleri ve Orman Ürünleri Endüstrisi”, KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi 2001.

Murat Ay, Adnan Midilli, İbrahim Dincer, (2005), ” Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells” , Journal of Power Sources ,2005.

Örs, N., Behmenyar, G., Özdemir S.S., Boyacı San, F.G., Bahar T., Kalafatoğlu E., (2002), “Hidrojen Üretimi ve Depolama”, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, 2002.

Prof. Dr. A. Saim Saraçoğlu, “Temel Kimya Kitabı“, 1975.

Roskill, “The Economics of Boron”, 8th edition, 1995.

Roskill, “The Economics of Boron”, 9th edition, 1999.

TMMOB 36.Dönem Çalışma Raporu , “Bor Madenleri” , 2000-2002.

Tübitak Bor Raporu, 2003.

MTA web sitesi (www.mta.gov.tr/neptunyum.asp).

Yıldırım Pehlivan, (2003) “Bor,Toryum, Neptunyum Gerçeği ve Türkiyedeki Enerji Sorununa Kısa Bir Bakış” Aydınlanma 1923, 2003.

Y.Erdoğan, (2001), “Borik Asit Fabrikasının Atıklarının Değerlendirilmesi ” K.T.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi, 2001.

Yılmaz, A., (2002), "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Mayıs 2002.