

Magnezyum İndirgemesiyle
Susuz Borik Asitten Elementel Bor Üretimi

Cihan Cantaş

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2007

Elemental Boron Production from Dehydrated Boron Oxide
with Magnesium Reduction

Cihan Cantas

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical Engineering Department

November 2007

MAGNEZYUM İNDİRGEMESİYLE
SUSUZ BORİK ASİTTEN ELEMENTEL BOR ÜRETİMİ

Cihan CANTAŞ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Kasım 2007

Cihan Cantaş'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Magnezyum İndirgemeyle Susuz Borik Asitten Elementel Bor Üretimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof.Dr.Remzi GÜRLER (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Orhan Şerif KOMAÇ

Üye : Doç. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nemci GÖNEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

MAGNEZYUM İNDİRGEMESİYLE SUSUZ BORİK ASİTTEN ELEMENTEL BOR ÜRETİMİ

CİHAN CANTAŞ

ÖZET

Bu tez çalışmasında önce, Bandırma Borik Asit Fabrikası'ndan alınan sulu borik asit 180 °C'de susuzlaştırılarak susuz borik asit elde edilmiştir. Elde edilen susuz borik asit (bor oksit) ile %99,99 saflıktaki magnezyum tozları karıştırılıp, metal bir kalıpta sıkıştırılmış, 800 °C'de indirgeme gerçekleştirilmiştir. İndirgeme sonucu oluşan elementel bor, asidik bir liç prosesi ile açığa çıkarılmıştır. Elde edilen elementel bor X-ray diffraction (XRD) ve Scanning Electron Microscope (SEM) – Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS) cihazlarında analiz edilmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elementel bor, bor, bor oksit, magnezyumla indirgeme

ELEMENTAL BORON PRODUCTION FROM DEHYDRATED BORON OXIDE WITH MAGNESIUM REDUCTION

CIHAN CANTAŞ

SUMMARY

In this study firstly, boron oxide was produced at 180 °C by dehydrating orthoboric acid which supplied from Bandırma Boron Oxide Factory. The obtained boron oxide and %99,99 purity magnesium were mixed and compressed in a metal dye and then reduction process was carried to produce elemental boron at 800 °C. The elemental boron was obtained by an acidic leaching process. Afterwards elemental boron was analysed using X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS) and results were discussed.

Keywords: Elemental boron, boron, boron oxide, magnesium reduction

TEŞEKKÜR

Tez alıőmalarım boyunca gstermiő olduğu yardımlardan ve sonsuz anlayıőından dolayı uzunca bir sre sabırla bana eőlik eden danışman hocam Prof. Dr. Remzi GÜRLER'e teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca bana manevi anlamda ve bilgi birikimleriyle destek olan Prof.Dr. Tefvik GEDİKBEY'e, Doç. Dr. Mustafa ANIK'a, Yrd. Doç. Dr. Bedri BAKSAN'a, Yrd. Doç. Dr. Necmi GÖNEN'e, Arő.Grv. Erhan Körpe'ye ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Doğada Bulunuşu.....	2
2.2. Borun Temel Özellikleri.....	4
2.2.1. Fiziksel özellikleri.....	4
2.2.2. Borun kimyasal özellikleri.....	6
2.2.3. Borun nükleer özellikleri	8
2.3. Borun Kullanım Alanları	9
2.3.1. Borun seramik ,cam ve tekstilde kullanımı.....	10
2.3.2. Borun temizlik sektöründe kullanımı.....	11
2.3.3. Borun tarımda kullanımı.....	11
2.3.4. Borun metalurjide kullanımı.....	11
2.3.5. Borun çimento sanayisinde kullanımı.....	12
3. ELEMENTEL BORUN BİLEŞİKLERİNDEN ELDE EDİLMESİ	17
3.1. Elementel Borun Tarihçesi.....	17
3.2. Elementel Bor Üretim Yöntemleri.....	17
3.2.1. Metaller ve diğer reaktiflerle bor bileşiklerinin indirgenmesi.....	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2. Elektrolitik İndirgeme.....	19
3.2.3. Uçucu bor bileşiklerinin hidrojenle indirgenmesi.....	20
3.2.4. Bor bileşiklerinin termal bozunması.....	21
4. SUSUZ BORİK ASİT ELDESİ VE MAGNEZYUM YARDIMIYLA İNDİRGENMESİ.....	23
4.1. Sulu Borik Asit ve Özellikleri	23
4.2. Sulu Borik Asidin Dehidratasyonu (susuzlaştırılması).....	26
4.3. Susuz Borik Asitin Magnezyum Yardımıyla İndirgenmesi.....	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
5.1. Susuzlaştırma.....	29
5.2. Bor Trioksitin (B ₂ O ₃) Magnezyum Yardımıyla İndirgenmesi.....	31
5.3. Oluşan Üründen Elementel Borun Ayrılması.....	35
5.4. Elementel Borun XRD’de görüntülenmesi.....	36
5.5. Elementel Borun Saflığının Belirlenmesi.....	39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Elementel borun donuk parlaklıklı bir görünüşü5
2.2	Sodyum, kalsiyum borat mineralleri ile tuzlu sulardan (göller ve denizler) üretilen önemli bor bileşikleri ve başlıca kullanımları.....13
4.1	H ₃ BO ₃ 'ün yapısının bir görünümü.....25
4.2	HBO ₂ - III (Ortorombik Metaborik Asit)'nin yapısının bir görünüm.....25
4.3	B ₂ O ₃ . H ₂ O sistemi.....27
5.1	Susuzlaştırma deneylerinde kullanılan vakumlu fırın.....29
5.2	Magnezyum tozunun üretildiği siklon.....31
5.3	Toz B ₂ O ₃ ve Magnezyumun sıkıştırılıp pellet haline getirildiği kalıp.....32
5.4	Bruker AXS D8 marka XRD analiz cihazı.....33
5.5	Reaksiyon sonrası XRD çıktısı.....34
5.6	Elementel borun süzme işlemi ile liç çözeltisinden ayrılması.....35
5.7	Üretilmiş koyu siyah renkteki elementel borun resmi.....36
5.8	29 Saat liç sonrası XRD görüntüsü.....37
5.9	96 Saat liç sonrası XRD görüntüsü.....38
5.10	Elementel borun SEM görüntüsü.....39
5.11	29 ve 96 saatlik liç süreleri sonrası elde edilen ürünü WDS ile görüntülenmesi..40

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Ticari önemi olan bor mineralleri.....	3
2.2 Borun fiziksel özellikleri.....	5
2.3 Borun kimyasal özellikleri	7
2.4 Bor uç ürünlerinin detaylı kullanım alanları.....	14
4.1 Bor oksidin su ile oluşturduğu bileşikler.....	23
4.2 Metaborik asidin modifikasyonları.....	24
5.1 H ₃ BO ₃ 'ün dehidratasyonunun izlenmesi.....	29
5.2 Elementel borun SEM-WDS sonuçları.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
kPA	kilo pascal
nm	nanometre
SEM	scanning electron microscopy (taramalı elektron mikroskobu)
WDS	wavelength dispersive spectrometer (dalga boyu dağılım spektroskopisi)
XRD	x ray diffraction (x- ışını difraksiyonu)
⁰ C	derece santigrat cinsinden sıcaklık
ΔG^0	gibbs serbest enerjisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çeşitlilik açısından birçok maden zenginliğine sahip olan ülkemiz, bor cevherleri açısından da hem rezerv hem de tenör açısından dünya sıralamasında iyi bir konumdadır. Bugünün ve geleceğin endüstrisine yön verecek çok önemli bir element olan bor ve bileşikleri, ülkemizin kalkınmasında da eşsiz bir yer altı kaynağı olarak, önemini sürekli arttıran bir yapıya sahiptir. Nitel ve Nicel özelliklerinin mükemmelleşmesiyle yaygın kullanım olanakları sunan yeni yüzyılın ticari öneme sahip en önemli ve vazgeçilemeyen elementi olma özelliğini sürdürmektedir.

Bor endüstride saf olarak kullanılabilirdiği gibi daha çok bileşikler oluşturularak kullanılmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda bir başka bor ürününün yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor bileşiklerinin görevini aynı kalitede ve ucuzlukta görebilecek diğer bir ikame malı daha yoktur. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli hususlardan biridir ve bu artış sürekli olarak devam edecektir (Gedikbey, 1986).

Bu çalışmada ilk olarak bor'un tarihçesi ve genel özellikleri üzerinde durulacak, daha sonra ise sulu borik asitten elementel borun nasıl üretilebileceğinden deneysel çalışmalar yardımıyla bahsedilecek ve sonuçlar irdelenecektir.

BÖLÜM 2

BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Bu bölümde borun öncelikle doğada bulunuşuna değinilecek, fiziksel, kimyasal ve nükleer özellikleri üzerinde durulacak, daha sonra ise kullanım alanları hakkında bilgi verilecektir.

2.1. Doğada Bulunuşu

Bor, doğada serbest element olarak bulunmaz. Daha çok tuz bileşikleri şeklinde bulunur. Bu bileşiklere bor madenleri denir ve bu madenler fiziksel, kimyasal ve metalurjik olarak işlenerek çeşitli bor ürünleri haline getirilirler.

Bor yer kabuğunda yaygın olarak bulunmayan elementler arasında yer alır. Yer kabuğunun %0,001 - % 0,003'ünü oluşturmaktadır. Deniz sularında 3 ppm ile 6 ppm arasında bora rastlanır. Bilhassa az tuzlu kuzey denizlerinde düşük konsantrasyonlarda (3 ppm), güney denizlerinde ise daha yüksek konsantrasyonlarda (5-6 ppm) bora rastlanır. Bor mineralleri doğanın her yerinde yaygın olarak dağılmamıştır. Ekonomik değerdeki bor mineralleri yatakları dünyanın belli başlı birkaç ülkesinde toplanmıştır.

Bor madeni doğal koşullarda serbest olarak değil oksitli bileşikler olarak bulunur. Böyle bir bileşiğe borat adı verilir. Suda hemen eriyen boratlar kokusuz beyaz kristal granüller veya toz halinde halindedirler. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır. Bu mineraller eski çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Sodyum kökenli olanları (tinkal), kalsiyum kökenli olanları (kolemanit), ve sodyum kalsiyum kökenli olanları (üleksit) olarak isimlendirilir. Ayrıca kemit ve hidroborasit gibi türleri de mevcut ise de ticari alanda en çok bu, üç

bor türü kullanılmaktadır. Ticari önemi olan bor bileşikleri çizelge 2.1’de özetlenmiştir. (Absalom, 1980; Ekerim, 2003)

Çizelge 2.1. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D., Arjantin
Kermit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .H ₂ O	50.8	Emet, Bigadiç, A.B.D., Meksika
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .2H ₂ O	26,7	Kazakistan, Rusya
Pandermit(Priseit)	Ca ₂ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Emet
Göl Suları	Erimiş Tuzlar		A.B.D., Şili, Bolivya

2.2. Borun Temel Özellikleri

2.2.1. Fiziksel özellikleri

Elementel borun fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, bir taraftan kompleks polimorfizm güçlüğü, diğer taraftan giderilemeyen safsızlarla kirlenme problemleri yüzünden pek kolay değildir. Nitekim bu konudaki ilk bilgiler pek güvenilir değildir. Bu konudaki en güvenilir bilgiler çok az değişiklikle günümüze kadar ulaşan ve J.G.BOWER tarafından verilmiş olan bilgilerdir. Katı halde kristal yapıya sahip bor çok serttir. Mohs sertlik cetvelinde elmasın sertliği 10, kübik bor nitrid'ün 9 ve bor karbür'ün (B_4C) 8 sertlik derecesine karşılık, kristal borun sertliği 7'dir.

Borun ergime noktasının yüksek olması ve az uçucu olması (~ 2150 °C'de yaklaşık 10^{-2} atm'lik buhar basıncı), bor fiberlerinin polimerik bileşimlerde (terkiplerde) kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Karbon ve bazı ağır geçiş elementlerinden daha yüksek süblimasyon ısısına sahip olması metal borürler, polihedral boranlar ve karboboranlar gibi küme (cluster) bileşiklerinin oluşumunu sağlamıştır. Yine bor fiberlerinin bir hayli yüksek olan gerilme ve eğilme mukavemetleri sayesinde, bu özelliğe uygun pek çok endüstriyel kullanımı vardır.

Borun donuk bir metalik parlaklığı vardır ve elektriği iyi iletmez. Sıcaklık yükseldiğinde iletkenlik artar. Bor ve buna benzer davranış özelliği gösteren (silisyum, germanyum) maddelere yarı iletken adı verilmektedir. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir. Oda sıcaklığında elektronlar merkezi atoma çok sıkı bağlanmışlardır. Sıcaklık yükseldikçe bunlar serbest hale geçerler ve kristal içinde hareket edebilirler. Sıcaklık yükseldikçe serbest hale geçen elektronların sayısı da gittikçe artar, bu nedenle, sıcaklık yükseldikçe kristal örgünün titreşimleri daha büyük bir direnç gösterse de iletkenlik artar. Şekil 2.1'de elementel bora ait bir resim görülmektedir. (Wiley, 1978; Absalom, 1980; Ekerim, 2003)



Şekil 2.1. Elementel borun donuk parlaklıklı bir görünüşü

Borun ürünleri üzerindeki etkilerinin açıklanabilmesi ve kullanım olanaklarının geliştirilebilmesi açısından temel fiziksel özellikleri çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Borun fiziksel özellikleri

Atom numarası	5
Relatif atom ağırlığı	10,811
Erime sıcaklığı, (°C)	2076 – 2300
Süblimleşme sıcaklığı, (°C)	2550
Yoğunluk, (20 °C) (g/cm ³)	2,3 amorf
	2,35 β –rombohedral
	2,46 α -rombohedral
	2,99 sıvı fazda
	2.,3 katı fazda

Kristal yapısı	Amorf, β -rombohedral, α -rombohedral, tetragonal, hegzagonal
Sertlik, (Knoop) (kp/mm ³)	2390 eriyikten katılařmalarda
	2690 buhardan katılařmalarda
Elektriksel direnç, (27 °C) (cm) (Ω cm)	$7,5 \cdot 10^2$ amorf
	$7 \cdot 10^5$ β -rombohedral, tek kristal
	10^6 - 10^7 β -rombohedral, çok kristal
Isı kapasitesi, C_p ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	12,054 amorf yapıda ve 27 °C sıcaklıkta
	11,166 β -rombohedral 27 °C sıcaklıkta
	33,955 katı fazda
	39,063 sıvı fazda
Entropi, S (298 K) ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	6,548 amorf yapıda
	5,875 β -rombohedral yapıda
Dönüřüm entalpisi, ΔH_m (kJ/mol)	50,2
Süblimasyon entalpisi, ΔH_s (kJ/mol)	572,7

2.2.2. Borun kimyasal özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri kristal yapısına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazı durumlarda da şiddetli olarak tepkimelere girerken kristalin bor kolay tepkimeye girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile tepkimeye girerek borik asit ve diğer yan ürünleri oluşturur. Bor mineralinin asitlerle reaksiyonu, derişime ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak da borik asit oluşur. (Taşcıoğlu, 1992)

Borun en önemli kimyasal etki gösteren ürünlerden birisi borik asittir. (Borik asidin özelliklerine ayrıntılı olarak Bölüm 4'te değinilecektir.) Kuvvetli alkali metaller ile kimyasal tepkimeler yaparak (metaborat iyonu) alkollerle tepkimeye girerek borat esterlerini, florid iyonu ile birlikte de tetraflorik asiti meydana getirir. Ayrıca hidroflorik asit ile 58,5 – 60 °C'de 0,16 kPA basınç altında damıtık kalabilen H(F₃BOH) bileşimini oluşturur. Çizelge 2.3'de Bor elementine ait kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Borun kimyasal özellikleri

İyonlaşma Enerjisi (kJ / mol)	$B \rightarrow B^+$	798 (8,27 eV)
	$B^+ \rightarrow B^{+2}$	2426 (25,15 eV)
	$B^{+2} \rightarrow B^{+3}$	3658 (37,92 eV)
Standart elektrod potansiyeli	-0,73 V	
Elektron ilgisi (kJ / mol)	32 (0,332 eV)	
Elektronegatiflik	2,04 (Pauling)	
	2,01 (Mulliken)	
İyon çapı (nm)	0,25	
Atom çapı	0,80 – 0,95	
Oluşum Entalpisi (kJ / mol)	BF ₃	-1136
	BCl ₃	-402
	BBr ₃	-239
	B ₂ O ₃	-1269
	BN	-256

Bu tabloda verilen tüm bilgiler; redüklenme enerjisinin büyük olması, düşük elektrot potansiyeli ve atom çapı, kararlı bileşikleri ile borun üstün kimyasal özellikleridir. (Wiley, 1978; Absalom, 1980; Ekerim, 2003)

2.2.3. Borun nükleer özellikleri

Bor elementinin iki kararlı izotopu ^{10}B ve ^{11}B 'dir. Ayrıca üç tane kısa ömürlü yapay radyoaktif izotopu ^8B , ^{12}B ve ^{13}B vardır. Yapay radyoaktif izotopların yarı ömürleri bir saniyeden daha azdır. Bu durum söz konusu izotopların radyoaktif izotop denemelerinde kullanılmalarına engel olmuştur. Bor kimyasının gelişmesinde ise, diğer iki kararlı izotopun rolleri çok fazladır. Bir özel bor numunesinde ^{10}B ve ^{11}B izotoplarının bulunma yüzdeleri, borun mineral kaynağına, saflaştırma ve ayırma proseslerine bağlıdır. ^{11}B 'nin bulunma yüzdesi, yukarıdaki faktörlere bağlı olarak %79,7'den %81,2'ye kadar değişme gösterir. Normal bor elementinde %18,83 oranında ^{10}B ve % 81,17 oranında ^{11}B izotopları karışım halinde bulunur. Bu sonuçlara bağlı olarak 1969 yılında Uluslar arası Atomik Ağırlıklar Komisyonu, borun atom ağırlığını 10,81 olarak belirlemiştir. ($\pm 0,01$ belirsizlik ile)

Her iki izotopun manyetik özellik göstermeleri, nükleer manyetik rezonans (nmr) spektroskopisinde kullanılmalarını sağlamıştır. Ancak ^{11}B izotopunun magnetik özellikleri, ^{10}B izotopundan 3 defa daha kuvvetlidir. Normal bor içinde bu iki izotopun bulunma oranları da dikkate alındığında, ^{11}B izotopu ^{10}B izotopuna göre yedi defa daha etkili olmaktadır. Bu nedenle, özellikle ^{11}B izotopu NMR spektroskopisinde kullanılır. Yine bu farklılık iki izotopun elektromanyetik ayırma ile ayrılmasını mümkün kılar.

^{10}B izotopu nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak kullanılır. Bu yüzden nötronlara karşı korunmada (nötron bombasına karşı ve nükleer reaktörlerde) hidrojen zengin polimer maddelerin ^{10}B ile meydana getirdikleri malzemeler tavsiye edilmektedir. Çünkü nötron enerjisini ancak, atom numarası küçük olan elementlerle yapmış olduğu çarpışma sayesinde kaybetmektedir.

İçerisinde B_4C (bor karbür) içeren ve ticari saflıktaki alüminyum ile kaplanmış olan ve BORAL adı verilen bir malzeme, termal nötronların absorblanmasında kullanılmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış 6,4 mm'lik bir boral levhası, 640 mm kalınlığındaki bir beton levhanın nötronlar için göstermiş olduğu

absorblama gücüne sahip olabilmektedir. Bilhassa hafifliği nedeniyle geniş ve diğer hareketli yerlerdeki reaktörlerde, tercihen boral kullanılmaktadır. Nükleer reaktörlerde ^{10}B 'lu çelik çubuklar, kontrol çubuğu olarak nükleer reaksiyonu kontrol etmede kullanılabilir.

2.3. Borun kullanım alanları

Bor bileşiklerinden sayıları 450'yi aşan bor türevleri üretilmiştir. Ancak bunlardan altı tanesi büyük miktarlarda, çeşitli sahalarda kullanılmakta ve dünya pazarlarında söz sahibi olmaktadır. İleri teknolojiye sahip olan ülkeler, çok daha az miktarlarda kullanılan diğer bor türevlerini, bu ana bor bileşiklerinden üretmektedir. Dünya pazarlarında önemli yeri olan, bu ana bor bileşikleri şunlardır; Borik asit (H_3BO_3), susuz borik asit (B_2O_3), boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), ve sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tır.(Polat, 1987)

Günümüzde bor bileşikleri, günlük yaşantının ve sanayinin çeşitli sahalarına girmiş olup, tüketim alanları ve kapasitesi gün geçtikçe artmaktadır. Bor cevherlerinin ve bor türevlerinin günümüzde yaygın bir kullanımı vardır. Kimya sektöründe en çok kullanılan ara kimyasal maddelerden sayılmaktadır. Önemli bor bileşiklerinin çeşitli sahalardaki kullanımını şu şekilde özetleyebiliriz.

- Cam ve seramik sanayi
 - Cam elyafı (izolasyon=yalıtım ve tekstil)
 - Cam sanayi
 - Porselen
- Temizleme ve beyazlatma amaçlı sanayi
 - Sodyum perborat,
 - Boraks
- Tarım

- Gübre
- Bitki ve haşere savaşımı
- Yanma önleyici olarak
- Diğer (Metalurji, Nükleer sahalar, Tıbbi uygulamalar)

Borun bu denli önemli kullanım alanlarını açarak açıklamada yarar vardır.

2.3.1. Borun seramik ,cam ve tekstilde kullanımı

Bor bileşiklerinin önemli bir kısmı ısıya karşı dayanıklı borosilikat camlarının ve cam elyafının (cam yünü) üretiminde kullanılır. Cam bileşimine %12-15 oranında B_2O_3 ilavesiyle üretilen borosilikat camlarının termal (ısısal) genleşme katsayıları bir hayli düşüktür. Bu da camın, ısısal şoklar karşısında çatlayıp kırılmasını önler. Bor ayrıca, camın renk ve parlaklığını geliştirmekte, çizilme ve çeşitli reaktiflere karşı direnci artırmaktadır. B_2O_3 oranı yüksek camlar, ısıya karşı dayanıklı çeşitli mutfak-cam malzemelerinin (çaydanlık, bardak, tepsi, tabak v.s.) yapımında kullanılır. Bor camı olarak ta adlandırılan bu tür camlar, laboratuvar cam malzemelerinin ve çeşitli endüstriyel cam aparatlarının imalinde kullanılırlar.

Cam endüstrisinde kullanılan B_2O_3 'in yaklaşık yarısı cam elyaf sanayinde kullanılır. Bu sanayi dalında izolasyon, cam yünü ve tekstil amaçlı cam yünü üretimi yapılır. İzolasyon amaçlı olarak kullanılan cam yününde % 5-7 B_2O_3 vardır. Bu miktar bor, elyafın dayanıklılığını artırır ve uzun ömürlü olmasını sağlar. Tekstil amaçlı cam yününde B_2O_3 oranı % 8-9 'dur. Bu da tekstilin mevsim şartlarına bağlı olarak direncini artırır. Yalıtım cam yünü özellikle binaların ve sıcak su borularının (kalorifer vs.) izolasyonunda kullanılmaktadır. Tekstil amaçlı cam yünü ise; plastiklerin, sanayi tekstillerinin, oto lastiklerinin ve özel kağıtların üretiminde kullanılır. Boraks seramik sırları ve emaye yapımında da kullanılır. Özellikle bu üretim dalında eritici özelliğinden yararlanır. Yine bazı ülkelerde (İtalya, İspanya) kurşun borosilikatlı sırlar kullanılmaktadır.

2.3.2. Borun temizlik sektöründe kullanımı

Boraks ve sodyum perborat halinde olmak üzere, sabun ve deterjan üretiminde önemli miktarda bor bileşikleri tüketilir. Pamuk, polyester ve yün polyester ürünlerinin yıkama sıcaklıkları düşünüldüğü için, yeterli temizliği sağlayabilmek için yüksek oranda sodyum perborat tüketim oranının her geçen yıl artmasına neden olmaktadır. Boraks ise gerek sabunlarda ve gerekse deterjanda yumuşatıcı özelliğe sahiptir. (Wiley, 1978; Absalom, 1980; Ekerim, 2003)

2.3.3. Borun tarımda kullanımı

Tüketilen boraksın bir kısmı tarım alanında kullanılmaktadır. Dünya boraks tüketiminin %4-7'si bu amaçla kullanılmaktadır. Bor bitkiler için temel elementlerden birisidir. Bu nedenle ya küçük miktarlarda boratların gübrelere karıştırılarak veya püskürtme boratlı gübreler olarak (bilhassa fideliklerde bor eksikliği durumunda) gübre içinde kullanılırlar.

Yine tarımda, zararlı otlara karşı mücadelede ve böceklerle savaşmada boratlar kullanılabilir. Kerestelerin mantar ve böceklerle karşı korunmasında yine boratlar tercih edilmektedir.

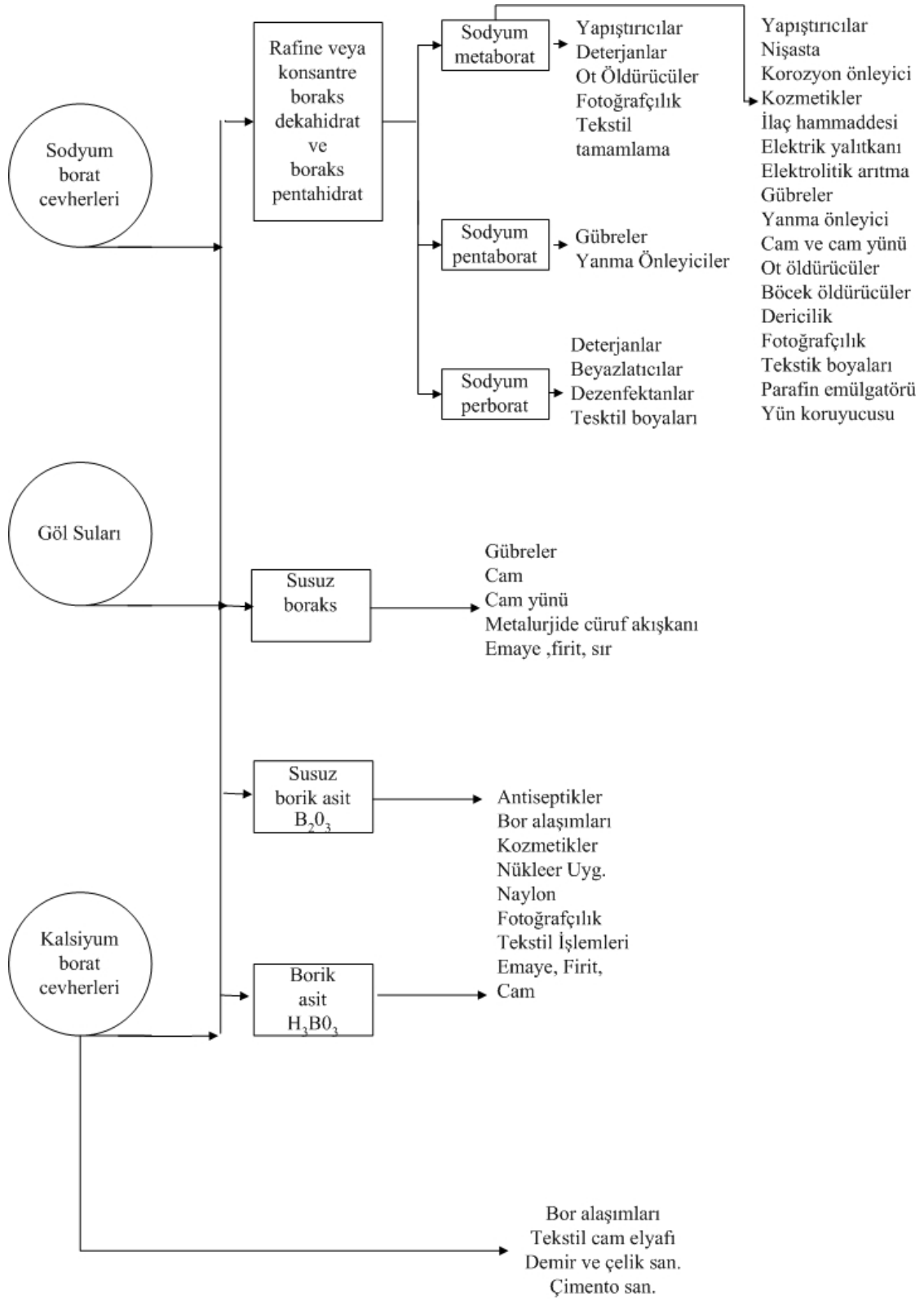
2.3.4. Borun metalurjide kullanımı

Bor bileşikleri metalurjide de yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle; alaşım ve refrakterlerin üretiminde ve ergimeyi kolaylaştırıcı olarak kullanılır. Ayrıca çelik üretiminde ergimenin çabuklaştırılması, cürufun kontrolünü sağlamak amacıyla florit yerine (CaF_2) kolemanit kullanılmaktadır. Ayrıca H_2SiF_4 ve HBF_4 çözeltileri kalay ve kurşun için elektrolit olarak, H_3BO_3 (sulu borik asit), bakır ve nikel gibi demir dışı metallerin kaplama banyolarında pH ayarlayıcı tampon (buffer) çözeltisi, araçların soğutma sistemlerinde korozyon önlemek için antifiriz

katkısı, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ boru ve tel çekmede yağlayıcı, olarak da kullanılabilir.

2.3.5. Borun çimento sanayisinde kullanımı

Çimento üretiminde, düşük miktarlarda olmak üzere, çimento hammaddelerine karıştırılan boratların; klinkerlerin pişirilme sıcaklığının düşürülmesinde, klinkerlerin öğütme enerjisinin azaltılmasında, çimentonun basınç direncinin artırılmasında olumlu etkiler olduğu gibi elde edilen çimentonun bilhassa nötron tutma özelliği artmaktadır.(Wiley, 1978; Absalom, 1980; Gedikbey, 1986; Ekerim, 2003)



Şekil 2.2. Sodyum, kalsiyum borat mineralleri ile tuzlu sulardan (göller ve denizler) üretilen önemli bor bileşikleri ve başlıca kullanımları

Bor bileşiklerinin genel kullanım alanlarının yanında temel bileşiklerden elde edilen uç ürünleri spesifik kullanım alanları bulmaktadır. Bu kullanım alanları uç ürünler bazında çizelge 2.4’te çok geniş bir biçimde özetlenmiştir. (Anonim, 1987)

Çizelge 2.4. Bor uç ürünlerinin detaylı kullanım alanları

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf ve kristal bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde, metallerde alaşım elemanı ve deoksidan, bakır ve alaşımlarında gaz giderici, alüminyum dökümlerinde tane rafinasyonu, yarı iletkenlerde
Boranlar	Roketlerde ve atmosfer üstü uçaklarda yakıt olarak
Bor fiberleri (cam elyaf)	Tekstil tipi cam elyaf; dokuma, kompozit oluşturma, otomobillerin dış ve aksamalarında, motor ve hava giriş manifoldlarında, elektronik baskı devrelerinde, elektrik yalıtım uygulamalarında, inşaat duvarlarında, muhafaza panellerinde, sıhhi tesisatlarda, banyo malzemelerinde, duvar kaplamalarında, alev geciktirici örtülerde, yüzme havuzlarında, yaya köprülerinde, kapı imalinde, boru yapımında, yakıt tanklarında, kimyasal depolarda, tarımsal aletlerde, endüstriyel makinelerde, koruyucu kasklarda, deniz ulaşım araçlarında, polyester üretiminde, izolasyon tipi cam elyaf: ısı yalıtıcı olarak binalarda, akustik izolasyon amacıyla, boru, kazan ve tank kaplamalarında, optik tipi cam elyaf telekomünikasyon alanında
Disodyum Oktaborat tetrahidrat	Borlu gübre olarak, toprakta bor eksikliğini gidermede, kumlu veya gevşek yapılı toprakta verimi artırmada, yabancı otların kontrol altında tutulmasında, kereste korunmasında böcek ve mantar öldürücü olarak, alev önleyici
Bor Flamanları	Havacılık ve spor malzemeleri için kompozitler
Bor karbür	Askeri araçlarda zırh plakaları, uzay mekiklerinde kimyasal korozif ortamlarda dış yüzey koruyucu, regülasyon, kontrol ve zırhlama amacıyla nükleer reaktörlerde, nükleer sanayinde nötron absorblayıcı, serbest partiküllü aşındırıcılar, kumlama nozülleri, tel hadde lokmaları, ekstrüder memeleri, otomatik havanlar, tekstilde iplik yönlendiriciler, filtreler, bujiler, tesviye aksamaları, yüzey polisaj pastaları, transformatörlerde silisli saç yerine, kesme ekipman bileyicileri, endüstriyel yataklar, çok yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksitlenme direnci gerektiren ekipmanlar, refrakter malzeme olarak
	Sıcak ve ergimiş metallerle temas eden yüzeylerin kaplamalarında,

Bor nitrür	aşınmaya maruz ve kimyasal korozyona karşı yüzeylerde, özel aşındırıcılarda, nükleer uygulamalarda nötron yakalamada, vakum ergitme potaları, cvd potaları, mikrodevre paketleme, yüksek hassasiyet contaları, mikrodalga tüpleri, dökümde stoper halkaları, plazma ark yalıtkanları, metalurjik fırınlarda destekleyici iskeletler, yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı olarak, yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği uyg., dielektrik malzeme olarak, nozül pota, termokupul kılıfı ve cam kalıplarla ilgili refrakter malzeme olarak, pota ve refrakterde astar uygulamaları, diğer seramik malzemelerle birlikte kompozit yapımında,kozmetik endüstrisinde, seramik ve cam endüstrisinde, yüksek sıcaklıklarda kesme aletlerinde, aşındırıcı olarak, dökümle üretilen parça işlenmesi
Metal borürler	Sıvı metallere ve metal buharlarına karşı, yüksek emisyon gerektiren elektriksel uygulamalar, alüminyum ergitilmiş tuz elektrolizinde inert elektrotu olarak(TiB_2),termoelement kılıflar(ZrB_2), alüminyum ve alaşımlarında nükleant olarak(TiB_2), refrakter metallere katıldıklarında tane inceltici, magneto hidrodinamik jeneratörlerin elektrot malzemesi, borlu çeliklerin üretiminde, helikopterler için hafif zırh malzemesi, yüksek sıcaklığa ve kimyasal atağa maruz kalan kısımlarda kaplama veya parça olarak, silisyum karbür(SiC) kompozitlerinin mukavemetlerini arttırmak için(TiB_2), yüksek sıcaklık elektrik kontak malzemesi olarak
Ferrobör	Çeliklerde tane inceltici ve su alma kabiliyetini arttırıcı, yüksek oranda Mn, Ni, Cr ve Mo'in sağlayabileceği sertleşebilirlik özelliğini sağlamada, paslanmaz çeliklerde kaynak kabiliyetini yükseltmede, nükleer reaktörlerde regülatör çubuğu, hadde merdaneleri üretiminde, çeliklerde yüzey sertleştirmede nötron absorpsiyonunu arttırıcı olarak, yassı ve derin çekme işlemine tabi tutulacak çeliklerde, otomobillerin silecek ve marş motorlarında, manyetik ayırımında, cep telefonlarında, sensörlerde, neodyum-demir-bor($Nd-Fe-B$) mıknatıslarında, metalik cam üretiminde
Borazon	Yüksek hızlı kesiciler
Susuz borik asit (bor oksit)	Özel bor kimyasallarının ve organik bor bileşiğinin üretiminde, organik sentezde katalizör veya katalizör taşıyıcısı olarak, metalurji sanayiinde flaks, metallerin borürlendirilmesinde ve boronizasyonunda, borlu alaşımlarının hazırlanmasında, cam ve seramik sanayiinde, elektrik-elektronik sanayiinde.
Borik asit	Antiseptikler, göz damlaları, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, dericilik, gübre, nikel kaplama, kimyasal katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır, vb
Çinko borat	PVC, halojenli polyester ve naylonlarda alev geciktirici, duman bastırıcı ve korozyon geciktirici olarak, yüksek sıcaklıklara yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında, elektrik/elektronik parçalarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksesuarlarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde,

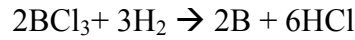
Çinko borat	mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayiinde ergime noktasını düşürücü(flaks) olarak
Kolemanit	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, “finishing” bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübreler ve zirai araçlar
Sodyum bor hidrürler	Özel bor kimyasallarının saflaştırılması, kağıt hamurunu beyazlaştırması, geri kazanılan kağıtların parlaklığını artırılması, metal yüzeylerin temizlenmesinde, ilaç sanayinde indirgeme kimyasalı olarak, endüstri atık sularından çözünmeyen ağır metallerin ve organik kimyasallardan metal iyonlarının, karbonil ve peroksit empüritelerinin arındırılması, pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde verimliliğin ve performansın artırılması, olefinlerin stabilizasyonunda, ilaç hammaddesi, vitamin ve kozmetiklerin üretiminde, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak, bileşiklerdeki oh-gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki oh-gruplarının hızlı gazometrik tayininde, inorganik, füze katı yakıtlarında, yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübre
Potasyum bor hidrür	Tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin ve diğer kimyasalların ve farmasötiklerin üretiminde indirgeyici olarak, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak, organik bileşiklerdeki OH-gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki oh-gruplarının hızlı gazometrik tayininde, inorganik, tuz ve şeker hidratlarının dehidrasyonunda
Bor triklorür	Bor hidrürlerin sentezinde, bor nitrür ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde, ekstra-saf elemental borun üretiminde, bor fiberlerinin üretiminde, katyon polimerizasyonunda katalizör olarak, alüminyum, magnezyum, çinko ve bakır eritilmesi esnasında istenmeyen nitrür, karbür ve oksitlerin uzaklaştırılmasında, daha düşük bor içeriğine sahip bor klorürlerin üretilmesinde,
Susuz Boraks	gübre, cam, cam elyafı, metalurjik cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Trimetil Borat	kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler

BÖLÜM 3

ELEMENTEL BORUN BİLEŞİKLERİNDEN ELDE EDİLMESİ

3.1. Elementel Borun Tarihçesi

Elementel borun ilk defa 1808'de Davy, Gay Lussac ve Thenard tarafından üretilmesinden ancak bir asır geçtikten sonra 1909 yılında Weintraub yeteri kadar saf boru iki bakır elektrod arasında oluşturulan bir elektrik arkından BCl_3 'ü geçirip H_2 ile indirgeyerek %99,8 saflıkta elde etmiştir. Weintraub'un ürettiği bor şu tepkime ile özetlenebilir.



Davy, saf boru elektrolizle, Gay-Lussac ve Thenard ise B_2O_3 'ü potasyum ile indirgeyerek elde etmişlerdir.

Elementel borun yüksek saflıkta edilebilmesi, bir taraftan amorf ve üç ayrı kristal şeklinde bulunabilmesi, diğer taraftan analitik güçlükler nedeniyle biraz zordur. İndirgenme için uygulanan yüksek sıcaklıkta, elementel bor çok reaktiftir. Bu arada istenilmeyen inert ve kararlı bileşikler de kolaylıkla meydana gelebilir. Bu inert bileşikler bor elementinden ayırmak aslında son derece zordur.(Greenwood, 1975)

3.2. Elementel Bor Üretim Yöntemleri

Bor elementi bileşiklerinden başlıca dört yolla elde edilebilir. Bunlar;

- Metaller ve diğer reaktiflerle bor bileşiklerinin indirgenmesi
- Elektrolitik indirgeme
- Uçucu bor bileşiklerinin hidrojen ile indirgenmesi

- Bor bileşiklerinin termal bozunması

Bu dört metodun her birisi özel maksatlar için önemli ise de; yüksek saflıkta elementel bor hazırlamak için en etkilisi, bortribromürün (BBr_3) sıcak bir telde hidrojen ile indirgenmesidir. Aşağıda bu metotlara değinilmiştir.

3.2.1. Metaller ve diğer reaktiflerle bor bileşiklerinin indirgenmesi

Boru bileşiklerinden elde etmek için çok sayıda reaksiyonlar kullanılmış, fakat ürün nadiren %95'den daha saf olmuştur. Bor elde etmek için kullanılan kaynaklar; boraks, borik asit, bor halojenürleri ve metal fluoboratlardır.

İndirgenme için kullanılan metaller ise; Li, Na, K; Be, Mg, Ca; Al; Fe; Zn ve Hg'dır. Bu amaçla karbon, silisyum ve fosfor bile kullanılmıştır. Alkali metallerin yukarıdaki bor bileşikleri ile yaklaşık olarak 350 °C'de kuvvetli ekzotermik, fakat ürün genellikle çok kirlidir (%30-90). Bunun yanı sıra bir bor halojenür ve fluoborat ile sodyumun reaksiyonundan, %98'e ulaşan saflıkta ürün elde edilebilmiştir. Geçmişte kullanılan en yaygın metot ise; magnezyum ile B_2O_3 'ün kuvvetli ekzotermik reaksiyonu ve ürünün sulu asidik ekstraksiyonudur (Asidik liç). Belirlenen şartlara titizlikle uyulduğunda, ürünün saflığı %95-98'e ulaşır. Bu yöntem dördüncü bölümde ele alınarak deneysel olarak incelenmiştir.

Boraks veya bor oksidin (B_2O_3) alüminyum ile indirgenmesiyle, önceleri bor olduğu sanılan, fakat sonradan alüminyum borür (AlB_{12}) olduğu anlaşılan bor kristal ürün elde edilmiştir. Bunun aksine, alüminyum borürün (AlB_{12}) monoklinik kristal şekli olan türün de β -rombohedral bor olduğu gösterilmiştir.

Kütle halinde %96'lık kristal bor; BCl_3 ve Zn'nun bir akışkan sistemde 850-900 °C' deki reaksiyonu ile hazırlanmıştır. (Gedikbey, 1986; Taşçıoğlu, 1992)

Bunların dışında pek çok sayıda, değişik reaksiyonlarla bor elde edilebilir. Bunlardan bazıları; B_2O_3 'ün CaC_2 veya WC ile indirgenmesi, sodyum format ile BN'ün reaksiyonudur. Bor hidrürlerin, sulu inorganik tuzlarla reaksiyonundan bor ve (veya) borürler oluşur. (Örneğin: $LiBH_4 + FeCl_3$ karışımının reaksiyonu). Bor triflorür (BF_3)'ün kalsiyum hidrür ile (CaH_2) $300^\circ C$ gibi düşük bir sıcaklıkta bor elementi meydana getirmeleri, gerçekten ilgi çekicidir.

3.2.2. Elektrolitik indirgeme

Eritilmiş borat veya fluoboratlardan, metal veya karbon elektrotlar arasındaki elektrolizi ile amorf, toz halinde ve çeşitli saflıkta elementel bor elde etmek mümkün olabilmektedir. Proseste bor doğrudan meydana gelmez. Birincil elektro kimyasal proseste meydana gelen aktif metal ve borat arasındaki kimyasal reaksiyonla oluşur. Oksijen içermeyen $KCl + KBF_4$ eriyiğini kullanan Cooper % 99,5 saflıkta ticari elektrolitik bor ürününü elde etmeyi başarmıştır. Cooper, kullanılan karışım içerisine B_2O_3 ilave edilebileceğini, fakat sodyum tuzlarının zararlı olabileceğini belirtmiştir.

Elektrolitik proses ince tel prosesinden, özellikle büyük miktarlarda bor elde etmek söz konusu olduğunda, hissedilir derecede daha ucuz bir prosestir. Ancak, elde edilen ürünün çeşitli gayeler için yeteri kadar saf olmaması ve keza toz halinde bulunması, prosesin incelenmesi gereken iki sonucudur.

Endüstriyel ölçülerde saf borun üretimi için Hugh S.Cooper tarafından (A.B.D.) iki yöntem geliştirilmiş ve bunların patentleri 1951'de alınmıştır. Bu yöntemlerden ilkinde KBF_4 (potasyum fluoborat) ergimiş KCl banyosu içinde elektroliz edilir.

Elektrolizde anodu, grafit astarlı ısıya dayanıklı alaşımdan yapılmış bir pota ve katodu ise düşük karbonlu çelik plaka veya silindirler oluşturur. Grafit anot, ayrışmayı önlemek için su ile soğutulur. Klor anottan açığa çıkar. Potasyum klorürden ayrılan potasyum, potasyum fluoboratu indirgeyerek serbest bora çevirir. Potasyum fluorür potada devamlı artar. Bor katotta elde edilir. Yıkayıp kurutulduktan sonra, koku

andıran kaba kristal yapılu bir görünümde olur. % 99,41 B, %0,05 C, %0,20 Fe içerir. Diğerinde ise Erimiş haldeki KBF_4 (potasyum fluoborat) ve B_2O_3 karışımı elektroliz edilir. Anotta oksijen çıkar ve karbonla birleşir. ele geçen ürün ince kristallidir. 325 mesh (44 mikron) eleğin altına geçebilir. %99,7 B, % 0,05 C, % 0,15 Fe içerir.

Elektrolitik yöntemlerle elde edilen bor sıcak ve soğuk yöntemlerle preslenerek şekillendirilir. Bor $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de plastikleşme gösterdiğinden, presleme sıcaklığı $2000\text{ }^\circ\text{C}$ dolaylarından olmalıdır. Kalıplar, bor nitrür kaplı grafit kalıplardır.

Daha saf, kristalin boru endüstriyel ölçülerde elde etmek için açıklanan diğer iki metottan birisine başvurmak gerekir.

3.2.3. Uçucu bor bileşiklerinin hidrojenle indirgenmesi

Borik asit, boratlar veya borürler gibi uçucu olmayan bileşiklerin, hidrojenle indirgenmesiyle bor elde edilemeyeceği, serbest enerji hesaplamalarında görülebilir. Bu konudaki başarılı denemeler tamamıyla bor trihlojenürlerle sınırlıdır. Bor tribromürün (BBr_3) daha basit elde edilmesi ve bor triklorüre (BCl_3) göre daha kolayca indirgenmesi nedeniyle daha uygundur. Serbest enerji hesaplamaları, BF_3 'ün indirgenmesi için ihtiyaç duyulan sıcaklığın, pratik sınır değerlerinin çok üzerinde olduğundan ve BI_3 ise, yeteri kadar saf olarak elde edilmesindeki güçlükler ve pahalı olması nedeniyle tercih edilmez.

Bu amaçla üç tür reaktör kullanılır.

- Elektrik arkı veya kıvılcım boşalması,
- Sıcak tüp,
- Sıcak ince tel

Bu üç methodun hepsi de başarıyla kullanılmasına rağmen, bilhassa yüksek saflıkta boru büyük miktarlarda elde etmek için bunlardan sonuncusu tercih edilir.

Sıcak tel methodu genel bir yöntem olarak, ilk defa 1922 yılında açıklanmıştır ve yüksek kalitede boru (%99,9) kilogram mertebesinde vermek için yaygın olarak geliştirilmiştir. İlk denemelerin tipik olanı; BCl_3 'ün 250-300 mm. uzunluktaki, 0,75 mm. çapında 1300 – 1850 °C 'deki Tungsten telde hidrojen ile indirgenmesidir. Daha sonraları tantal, karbon ve hatta ince bor telleri, özellikleri bor tribromürün (BBr_3) indirgenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen ürünün saflığı, kullanılan hidrojen gazının ve telin saflığına yakından bağlıdır.

Borun parça halinde kristal şekli, sıcak tel methoduyla, en önemlisi sıcaklık olan çeşitli faktörlere bağlı olarak hazırlanmıştır. Kristallenme özelliği; sıcaklıktaki artışla trihalojenürlerin konsantrasyonundaki azalmayla ve bor triklorür (BCl_3) yerine bor tribromür (BBr_3) geçmesiyle artar. Sıcaklık derecelerine bağlı olarak; 600-700 °C 'de amorf toz ürün, 700-1000 °C'de kütle halinde tetragonal, 1000 °C'de α -rombohedral kristal sınıflar, 1100-1200 °C'de β -rombohedral, 1150-1300 °C'de hegzagonal kristalleri elde edilir.

Bu yöntemde, ele geçen ürünün özelliklerini kullanılan gazın bileşimi, akım hızı, kullanılan telin özellikleri, sıcaklık derecesi gibi çeşitli faktörlerin etkileyeceği de bir gerçektir.

3.2.4. Bor bileşiklerinin termal bozunması

Yüksek derecede saf bor hazırlamak için, bor hidrürlerin (boranların) ve bor halojenürlerin termal bozunmasına başvurulur. Diğer bor bileşiklerinin bozunması daha zor ve ele geçen ürün de nadiren saf olabilmektedir. Boranların termal bozunmasıyla bor üretimini ilk defa Stock gerçekleştirmiştir. Ancak, boranların hazırlanmasının güç ve pahalı olması, toksik ve hava ile şiddetli reaksiyon vermeleri, yüksek saflıkta borun bu hazırlama yönteminin gelişmesini engellemiştir.

Trihalojenürlerden BF_3 , termal bozunma için çok kararlıdır. Fakat diğerleri bu amaçla kullanılabilirler. BI_3 'ün hazırlanmasındaki güçlükler ve pahalı olması dolayısıyla da, bunlar içinde en uygun olanı BBr_3 'dür.

Bu method bilhassa, büyük miktarlarda üretim için, henüz sıcak tel-hidrojen indirgeme yönteminin yerini alamamıştır. Azot ve karbondioksit, uçucu olmayan bor nitrür ve bor karbür meydana gelmesine neden olduklarından, trihalojenürler içine karışımları istenmez.

Sadece % 0,0003 C ve % 0,04 I içeren %99,95'den daha saf kristaller veren, BI_3 'ün 1000 °C 'de tantal telde bozunmasıyla hazırlanan α -rombohedral bor örnekleriyle karşılaşılmasından beri süreç ilginçliğini sürdürmüştür. Bu method halen, bir kirlenme meydana getirmeden, saf kırmızı α tür boru hazırlamanın en mükemmel yoludur. Bu teknikte, BBr_3 'ün tungsten veya molibden telde 1100-1300 °C'de bozundurulmasıyla, diğer türleriyle karışmış olan, borun yeni bir modifikasyonunu hazırlamak mümkündür. (Greenwood, 1975; Gedikbey, 1986; Taşçıoğlu, 1992)

BÖLÜM 4

SUSUZ BORİK ASİT ELDESİ VE MAGNEZYUM YARDIMIYLA İNDİRGENMESİ

Elementel bor üretiminde kullanılabilecek susuz borik asit (B_2O_3), sulu borik asitten (H_3BO_3) elde edilebilmektedir. Susuz borik asitin eldesi ve magnezyumla indirgenmesine ait bilgiler bu bölümde incelenmiştir.

4.1. Sulu Borik Asit ve Özellikleri

Bor oksit ile suyun birleşmesinden oluşan borik asit, doğada ılıçalarda bulunur. Beyaz ve parlak yaprakçıklar şeklinde kristallenir. Ortoborik asit te denilmekte ve H_3BO_3 kimyasal formülü ile gösterilmektedir. Borik asit ilk defa 1702 yılında Homberg tarafından, mineral asitlerinin boratlara etkisiyle elde edilmiştir. Borik asit Toskana'da sasolit minerali olarak tabii halde bulunmaktadır. Bor trioksid ve sudan çeşitli Borik asit oluşum reaksiyonları çizelge 4.1'de verilmiştir.(Wiley, 1978)

Çizelge 4.1. Bor oksidin su ile oluşturduğu bileşikler

Reaksiyon	Tanımlama ismi
$H_2O + B_2O_3 \rightarrow 2HBO_2$	Metaborik asit
$3H_2O + B_2O_3 \rightarrow 2H_3BO_3$	Ortoborik asit
$H_2O + 2B_2O_3 \rightarrow H_2B_4O_7$	Tetraborik asit
$3H_2O + 5B_2O_3 \rightarrow 2H_3B_5O_9$	Pentaborik asit
$2H_2O + 3B_2O_3 \rightarrow H_4B_6O_{11}$	Hekzaborik asit

Normal olarak, sulu çözeltilerinden beyaz, parlak ve kaygan tabakalı ortoborik asit (H_3BO_3) oluşurken farklı şartlarda metaborik asit, HBO_2 'nin farklı modifikasyonları ele geçer. Ortoborik asit $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine ısıtılırsa, su kaybederek metaborik aside dönüşür. Sıcaklık artışına devam edilirse metaborik asit bor okside(B_2O_3) dönüşür. Bu olay şu reaksiyonla gösterilebilir.

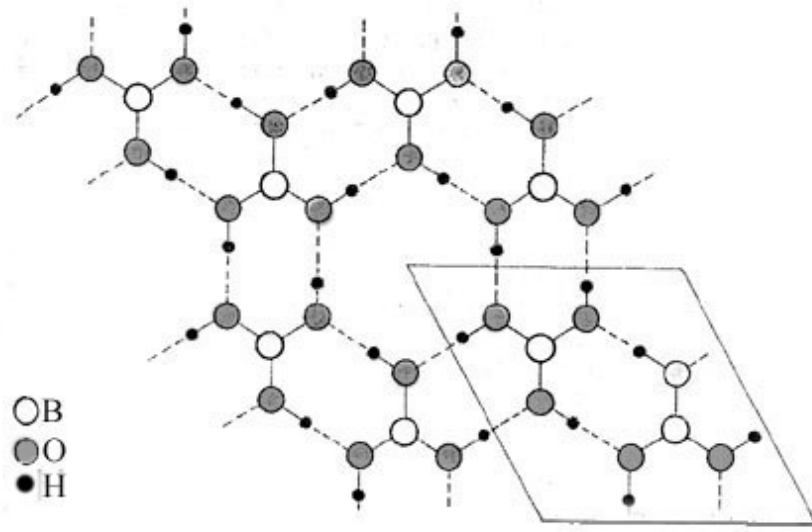


Normal olarak borik asit $170,9\text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir. Ancak ortoborik asit yavaşça ısıtılırsa, su kaybıyla, sıcaklığa bağlı olarak metaborik asidin üç modifikasyonu oluşur. Bunlar çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

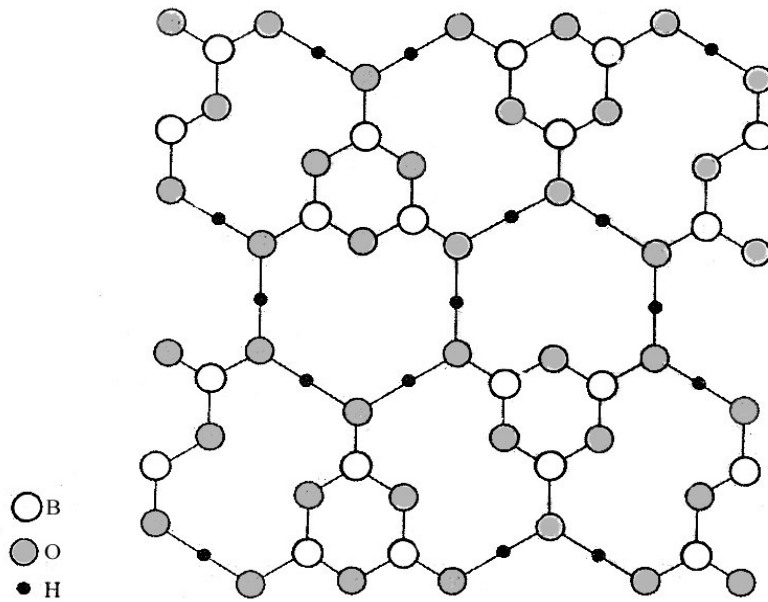
Çizelge 4.2. Metaborik asidin modifikasyonları

Modifikasyon	Asit İsmi	Yoğunluk
HBO_2 - I	Rombik Metaborik Asit	$2,486\text{ g/cm}^3$
HBO_2 - II	Monoklinik Metaborik Asit	$2,045\text{ g/cm}^3$
HBO_2 - III	Ortorombik Metaborik Asit	$1,784\text{ g/cm}^3$

Ortoborik asit açık bir kaptaki, yavaşça ısıtılırsa, $130\text{ }^\circ\text{C}$ civarından HBO_2 -III (Ortorombik Metaborik Asit) oluşur. Isıtma sürdürülürse önce HBO_2 -III kaybolur ve HBO_2 -II (Monoklinik Metaborik Asit) oluşur. Isıtma $180\text{ }^\circ\text{C}$ civarında uzunca bir süre sürdürülürse, dehidrasyon yavaşça devam eder ve hayli viskos bir sıvı oluşur ki, bu sıvının bileşimi HBO_2 ile B_2O_3 arasındadır. İşte bu sıvı içinde, belirli miktarda kararlı HBO_2 - I (Rombik Metaborik Asit) vardır. $169\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ortoborik asit HBO_2 - I'e bozunur. Kristalin bor oksit (B_2O_3) $450\text{ }^\circ\text{C}$ civarında erir. Aşağıdaki şekillerde H_3BO_3 ve Metaborik asidin (HBO_2) kristal yapıları gösterilmiştir. (Wiley, 1978)



Şekil 4.1. H_3BO_3 'ün yapısının bir görünümü



Şekil 4.2. HBO_2 - III (Ortorombik Metaborik Asit)'nin yapısının bir görünümü

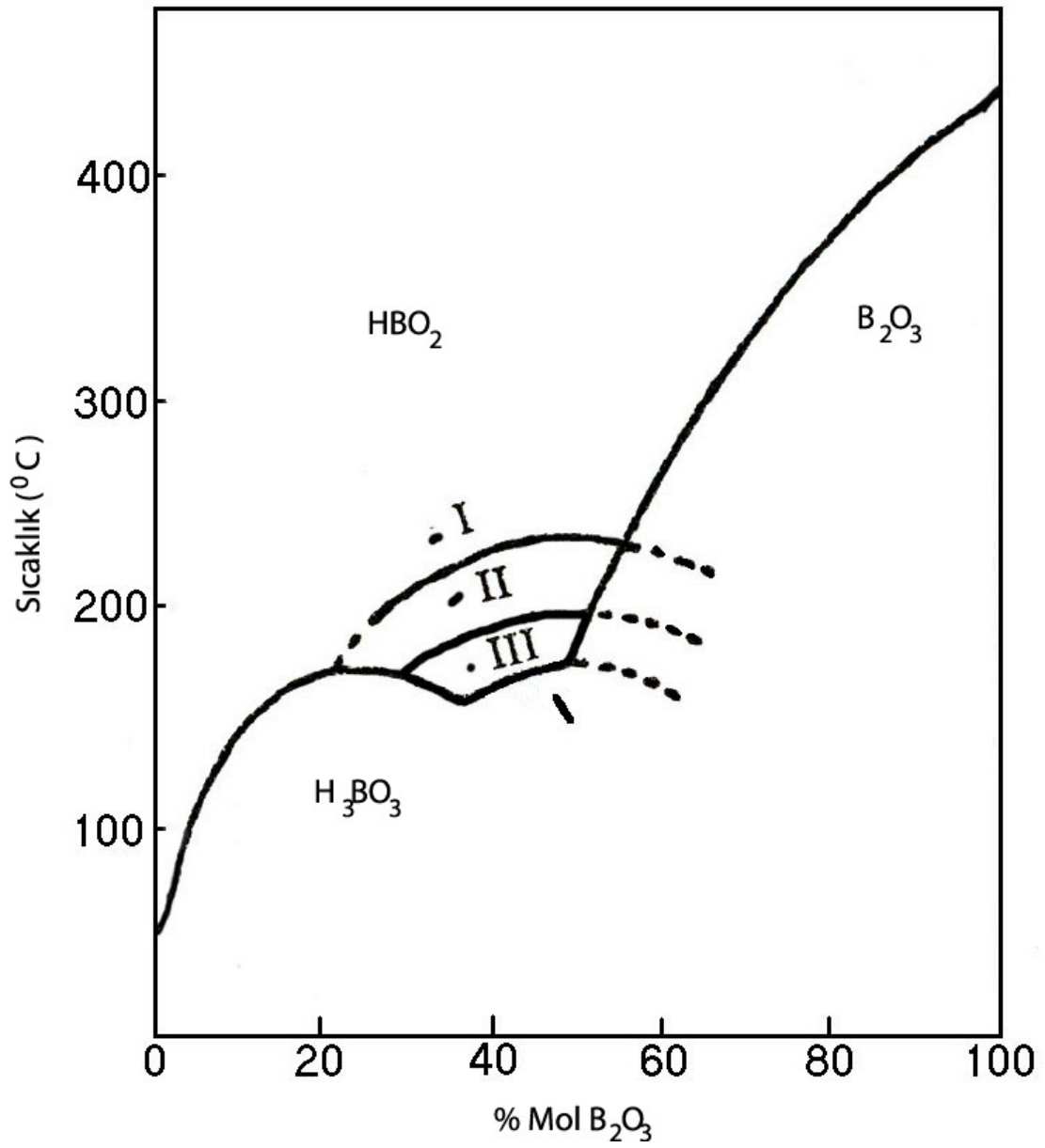
4.2. Sulu Borik Asidin Dehidratasyonu (Susuzlaştırılması)

Sulu borik asidin dehidratasyonuna (susuzlaştırılması) geçmeden $B_2O_3 - H_2O$ sistemini incelemek doğru olacaktır. $B_2O_3 - H_2O$ sisteminin $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında buhar fazında bir miktar H_3BO_3 'te bulunur. Bu nedenle, borik asit çözeltileri, kaynatılarak konsantre edilirlerken bir miktar H_3BO_3 kaybı olur. Şekil 4.3'te $B_2O_3 - H_2O$ faz diyagramı verilmiştir.

Borik asit çok zayıf bir asittir ve su buharı ile sürüklenir. Borik asitin susuzlaştırılması bor trioksitin (B_2O_3) hidroskopik yüzeyi sebebiyle oldukça zor bir işlemdir. Dolayısıyla kristal suyu giderilerek elde edilen B_2O_3 , fırsatını bulup hemen H_3BO_3 kristal yapısına dönmek isteyecektir. Aksi takdirde oda sıcaklığında bile bor trioksit (B_2O_3) bir süre sonra yüzeyinde H_3BO_3 filmi ihtiva edecektir.

Borik asit, % 56,3 oranında B_2O_3 içermektedir. Kalanı ise sudur. Bu yüzden borik asitten yola çıkıp üretilen B_2O_3 'te bu göz önüne alınmalıdır. Açık bir kapta bir fırın ortamında veya bir etüvde ısıtılmaya başlayan borik asit, önce iki mol suyunu kaybederek HBO_2 'ye, sonra ise ısıtılmaya devam ederse B_2O_3 'e dönüşür. Reaksiyon aşağıda özetlendiği gibidir. (Greenwood, 1975; Gedikbey, 1986)

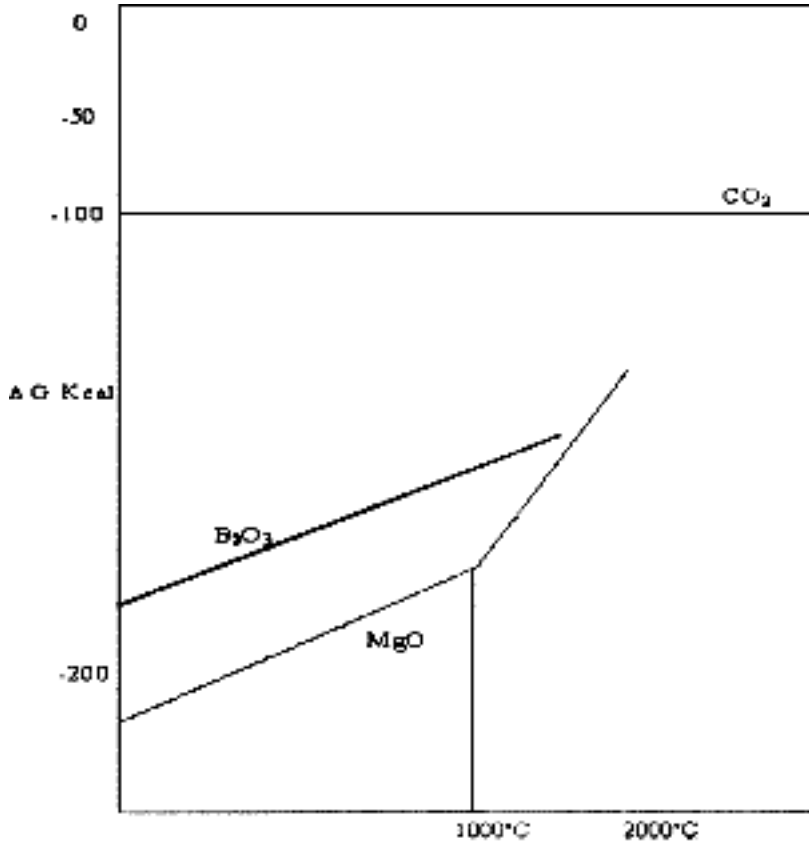




Şekil 4.3. B_2O_3 - H_2O sistemi

4.3. Susuz Borik Asitin Magnezyum Yardımıyla İndirgenmesi

Susuz borik asit (B_2O_3), tezin 3.bölümünde de belirtildiği gibi, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Al, Fe, Zn metalleriyle elementel bora indirgenebilmektedir. Susuz borik asitin magnezyum ile olan reaksiyonu incelendiğinde reaksiyonun ekzotermik olduğu ve magnezyum ile indirgemenin termodinamiksel olarak mümkünlüğü Ellingham diyagramından da görülebilir. Şekil 4.4.'te B_2O_3 ve MgO 'e ait Ellingham diyagramı verilmiştir. (Ekerim, 2003)



Şekil 4.4. B_2O_3 ve MgO 'e ait Ellingham diyagramı

BÖLÜM 5

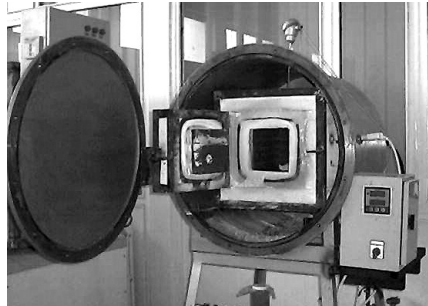
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylere Bandırma Borik Asit fabrikasından elde edilen sulu borik asitin susuzlaştırılması ile başlanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan ekipman ve malzemelerin listesi aşağıda verilmiştir.

- **Kullanılan ekipmanlar:** 1 adet elektrik rezistanslı vakumlu fırın, alümina pota, analitik terazi, toz sıkıştırma kalıbı, argon tüpü, siklon, granit havan ve granit tokmak, manyetik karıştırıcı, beher, baget, piset, süzme hunisi, süzgeç kağıdı, etüv, XRD cihazı, SEM – WDS analiz cihazı,
- **Kullanılan malzemeler:** Sulu borik asit (H_3BO_3), magnezyum tozu, saf su, hidroklorik asit (HCl)

5.1. Susuzlaştırma (Dehidratasyon)

Suyu giderilecek borik asit elektrikli bir fırında alümina potaya koyularak vakum atmosferinde işleme sokulmuştur. Şekil 5.1’de kullanılan fırının resmi verilmiştir.

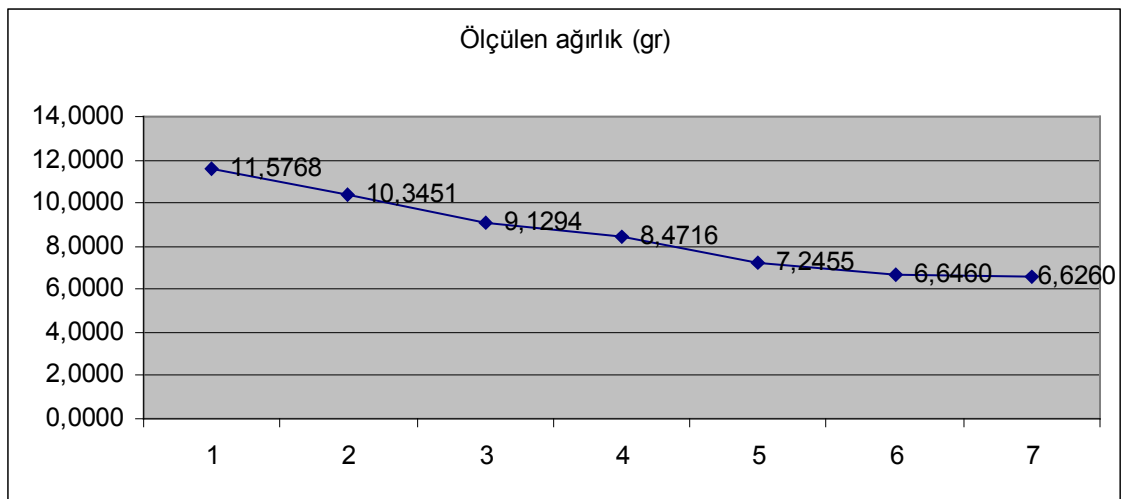


Şekil 5.1. Susuzlaştırma deneylerinde kullanılan vakumlu fırın

Deneylere başlangıç için 90 °C sıcaklık seçilmiş ve 260 °C 'ye kadar çeşitli sıcaklıklarda deney tekrarlanmıştır. Deney sonucu tartılan kütle yaklaşık olarak %43,7 'lük su kaybına tekabül etmektedir. H₃BO₃ 'ün ergime noktası 185 °C olup, bu sıcaklık aşıldığında yapının oda sıcaklığında oldukça sert, camsı bir yapı olduğu görülmüştür. Çizelge 5.1'de çeşitli sıcaklıklarda yapılmış dehidratasyonlardaki kütle kayıpları yer almaktadır. Deneye 12,0414 gr. H₃BO₃ ile başlanmıştır.

Çizelge 5.1. H₃BO₃ 'ün dehidratasyonunun izlenmesi

Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Ölçülen ağırlık (gr)	Kütle kaybı (gr)	Malzeme durumu
90	2	11,5768	0,4646	Malzeme toz halde
100	2	10,3451	1,2317	Malzeme toz halde
110	2	9,1294	1,2157	Malzeme toz halde
120	2	8,4716	0,6578	Malzeme toz halde
130	2	7,2455	1,2261	Malzeme toz halde
160	2	6,6560	0,1264	Kabarma görüldü
200	2	6,6260	0,2531	Kabarma görüldü
230	2	6,5945	0,0315	Camlaşma görüldü
240	2	6,5820	0,1225	Camlaşma görüldü
260	2	6,5206	0,0097	Camlaşma görüldü



5.2. Bor Triksidin (B_2O_3) Magnezyum ile İndirgenmesi

Suyu giderilen borik asit magnezyum ile bekletilmeden işleme tabii tutulmalıdır. Yapılan deneylerde kristal suyu giderilmiş olan borik asit eğer hemen işleme tabii tutulmayacak ise argon gazı doldurulmuş özel şişelerde saklanarak nem kapması önlenmiştir. Susuzlaştırma(dehidratasyon) sırasında topaklaşan B_2O_3 granit havanda öğütülerek toz haline getirilmiş, magnezyum tozu ile reaksiyona sokulmak için hazırlanmıştır.

Deney için gerekli olan toz magnezyum, 2 farklı metotla üretilmiştir. Bunlardan birincisi külçe halinde alınan metalin tornada işlenerek küçük talaşlar haline getirilmesi ile elde edilmiştir. İkincisi ise grafit bir potada ergitilen magnezyumun bir siklondan geçirilip, nozülünden üflenen argon gazı ile tozunun eldesidir. (gaz atomizasyonu) İşlemlerde kullanılan magnezyumun saflığı %99,9'luktur. Şekil 5.2'de magnezyum tozu üretmekte kullanılan siklon gösterilmiştir.



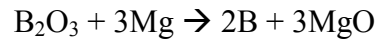
Şekil 5.2. Magnezyum tozunun üretildiği siklon

Reaksiyon için gerekli olan malzeme miktarları mol ağırlıklarından yola çıkılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon incelenecek olursa 1 mol B₂O₃ ile 3 mol magnezyum reaksiyona girmektedir. (M_{A B₂O₃} : 69,619 gr. , M_{A Mg}: 24,305 gr.) Tozlar önce karıştırılmış ve sonra bir metal kalıpta pellet haline getirilmiştir. Pelletleme için maksimum sıkıştırma kuvveti 40 tondur. Malzemeyi pellet haline getirmede kullanılan kalıbın resmi şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Toz B₂O₃ ve magnezyumun sıkıştırılıp pellet haline getirildiği kalıp

Elde edilen pelletler 800°C'de, argon atmosferinde alümina bir kapta işleme sokulmuştur. Reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

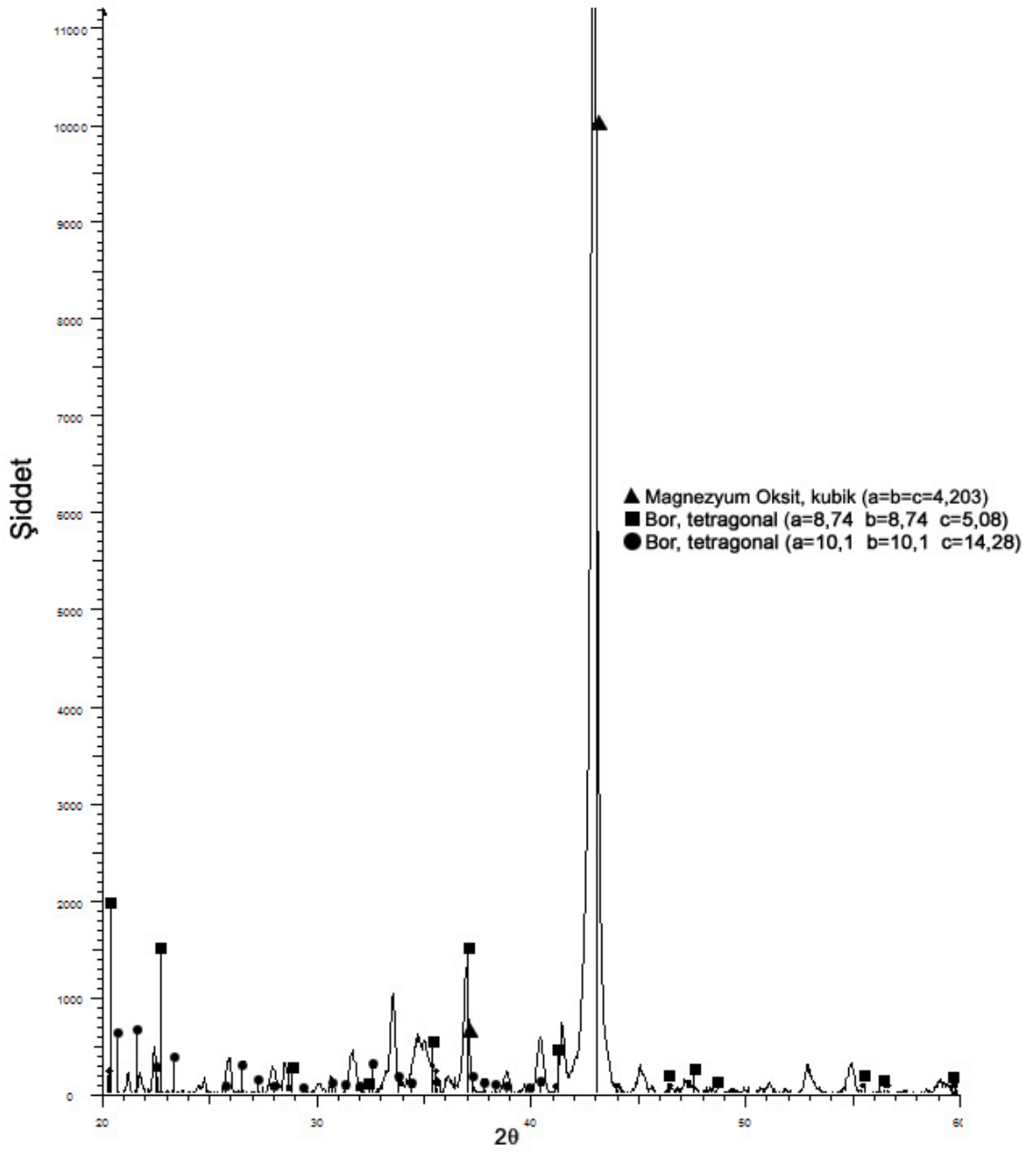


Reaksiyondan da görüleceği üzere elde edilen ürün, B + MgO karışımıdır. Fırından çıkan karışımın gri-siyah bir renge bürünmüş halde olduğu görülmüştür. Bu karışım Bruker AXS D8 marka XRD cihazında analiz edilmiştir.(şekil 5.4)



Şekil 5.4. Bruker AXS D8 marka XRD analiz cihazı

Oluşan ürünün XRD analizinde MgO ve B peakleri görülmektedir. XRD çıktısı şiddet – 2θ olarak şekil 5.5. 'te verilmiştir.



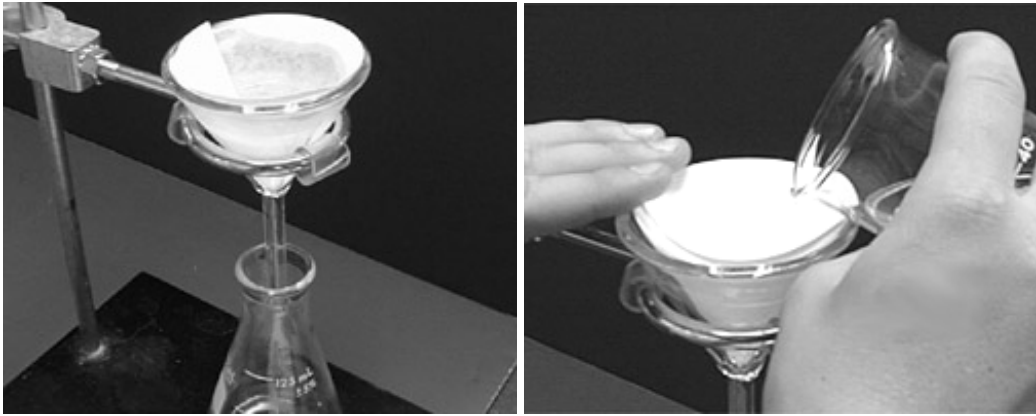
Şekil 5.5. Reaksiyon sonrası XRD çıktısı

5.3. Oluşan Üründen Elementel Borun Ayrılması

XRD görüntüsü alınan karışım, liç işlemi için 0,5 M, 500 ml.'lik çözeltiliye konulmuştur. Buradaki amaç liç işlemini gerçekleştirerek magnezyum oksiti ve safsızlıkları çözeltiliye geçirmek ve elementel boru açığa çıkarmaktır. (Yavas, vd, 2005)

Elementel borun HCl ve saf suda çözünmediği bilinmektedir.(Jonathon, 2006) Ayrıca oda sıcaklığında hiçbir malzeme ile reaksiyona girmediği borun bilinen diğer bir özelliğidir. Liç işlemleri, 80°C sabit sıcaklıkta ve sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Liç süresi olarak sırasıyla 2, 29 ve 96 saatlik süreler denenmiştir. Deneylelerdeki katı / sıvı oranı 1 g./ 500 ml.'dir.

Liç işlemi sona eren çözelti, mavi bant süzgeç kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Süzme tertibatı şekil 5.6'da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.6. Elementel borun süzme işlemi ile liç çözeltilisinden ayrılması

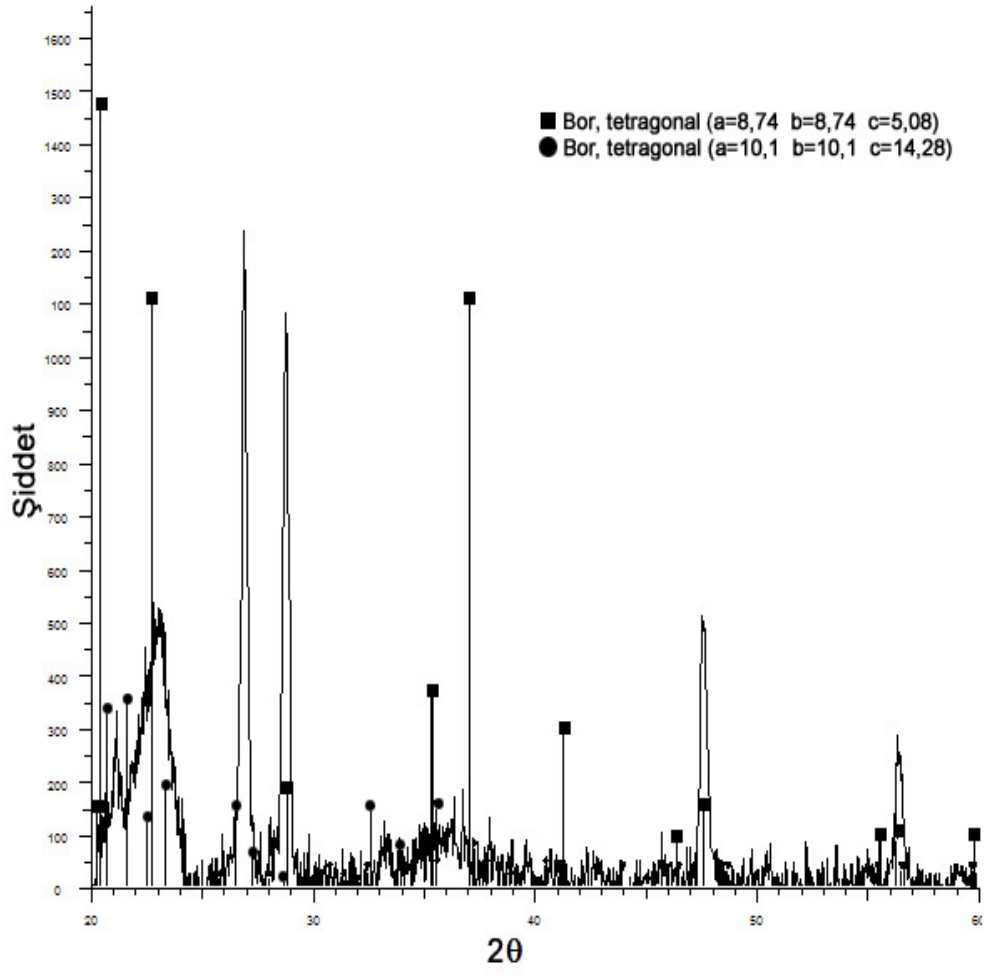
Süzme işleminin ardından süzgeç kağıdı üstünde kalan çökelek(elementel bor), etüvde kurutulmuştur. Şekil 5.7'de üretilen koyu siyah renkteki elementel borun resmi görülmektedir.



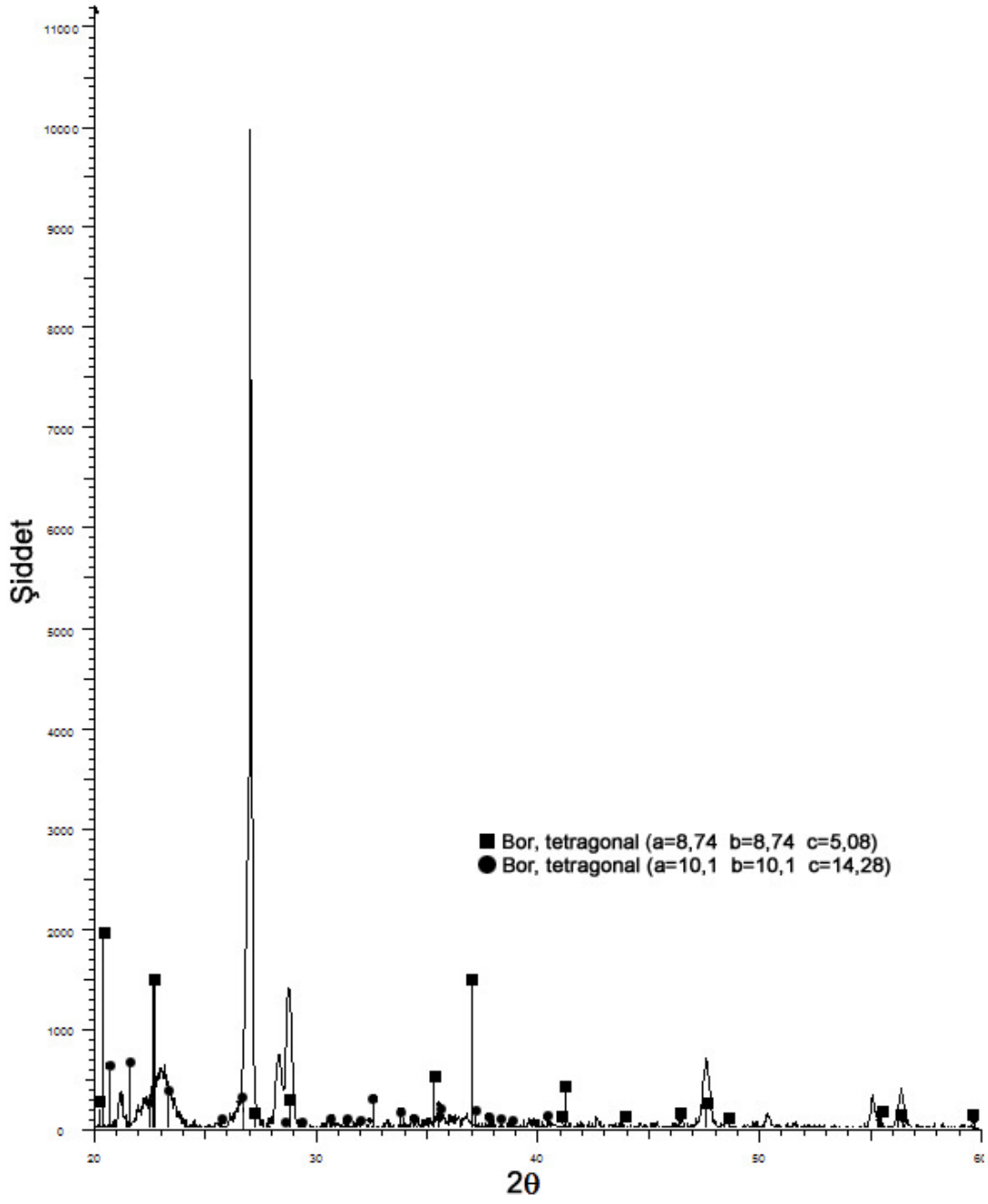
Şekil 5.7. Üretilmiş koyu siyah renkteki elementel borun resmi

5.4. Elementel Borun XRD’de görüntülenmesi:

Üretilmiş elementel borun 29 ve 96 saatlik liç süreleri sonrası iki farklı XRD çıktıları şekil 5.8 ve 5.9’da verildiği gibidir. Her iki XRD görüntüsünde de bor peakleri görülmektedir.



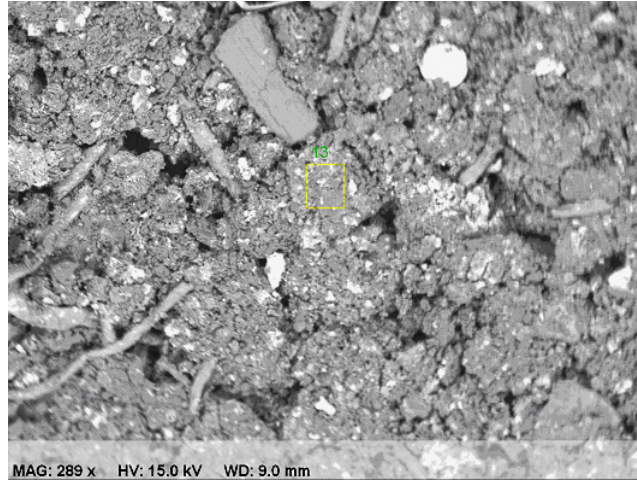
Şekil 5.8. 29 Saat liç sonrası XRD görüntüsü



Şekil 5.9. 96 Saat liç sonrası XRD görüntüsü

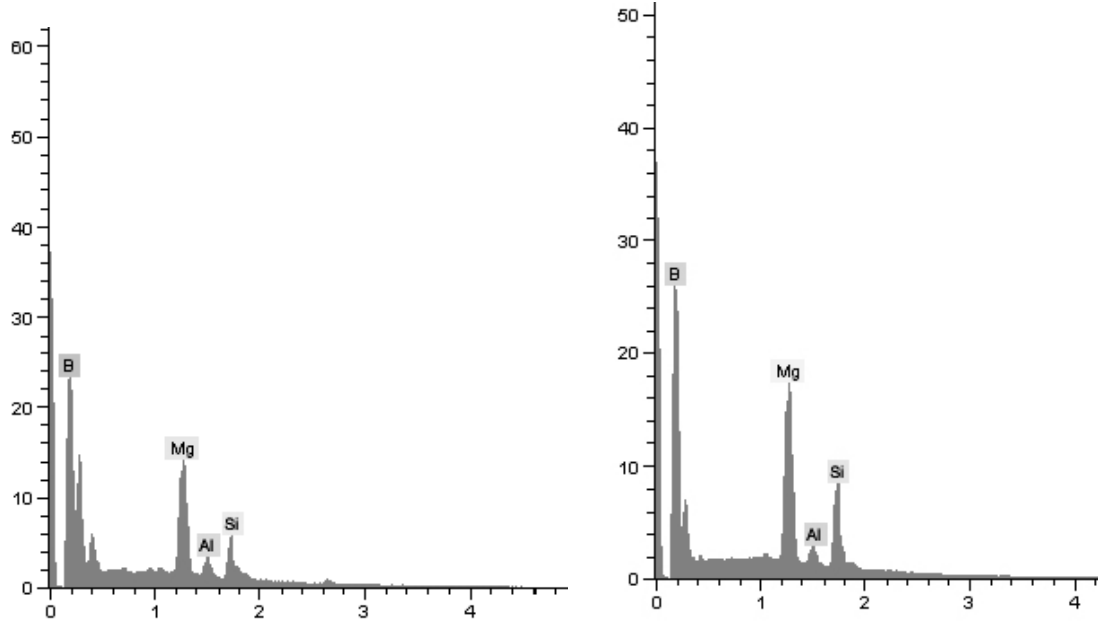
5.5. Elementel Borun Saflığının Belirlenmesi

Elementel borun saflığını belirlemek üzere SEM-WDS cihazından faydalanılmıştır. Şekil 5.10’da tozlardan alınan SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.10. Elementel borun SEM görüntüsü

SEM görüntüsü alınan tozlar, WDS analizine tabi tutulmuş olup WDS’de görülen peaklerin görüntüsü sırasıyla (29 ve 96 saatlik) şekil 5.11’de verilmiştir. WDS analizinde en fazla görülen element peakleri ağırlıkça yüzde olarak sırasıyla bor, magnezyum, silisyum ve alüminyumdur. Tozların içindeki magnezyumun indirgeme sırasında oluşabilecek bileşiklerden geldiği, alüminyumun WDS analizinde kullanılan tozların yerleştirildiği plakadan gelmiş olabileceği ve silisyumun ise cam beherde yapılan asit liçi sırasında toza karışabileceği düşünülmüştür. WDS analizi ile tozlardan alınan ağırlıkça yüzde oranları çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.11. 29 ve 96 saatlik liç süreleri sonrası elde edilen ürünün WDS ile görüntülenmesi

Çizelge 5.2. Elementel borun SEM-WDS sonuçları

29 Saat liç sonrası süzülüp kurutulmuş tozların analizi		96 Saat liç sonrası süzülüp kurutulmuş tozların analizi	
Element	Ağırlıkça %	Element	Ağırlıkça %
Bor (B)	91,59	Bor (B)	92,03
Magnezyum (Mg)	3,75	Magnezyum (Mg)	2,93
Alüminyum (Al)	0,54	Alüminyum (Al)	0,28
Silisyum (Si)	4,12	Silisyum (Si)	4,76

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalar elementel borun bu yöntemle ülkemizde de üretilebileceğini göstermiştir. Yapılan deneylerde reaksiyon için uygun sıcaklığın 800-850⁰C olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyonun kinetiği için ise minimum 1 saatin yeterli olduğu düşünülmektedir. Ancak bu konu üzerinde çalışılmaya açıktır. Elementel borun saflığı daha da artırılabilir. Oluşan safsızlıkların birçok sebebinin olduğu düşünülmektedir. Bunlar özetlenecek olursa; susuzlaştırılan borik asidin magnezyum ile işleme sokuluncaya kadar tekrar nem kapması, deney sırasında reaksiyona girmesi gereken magnezyumun bir kısmının oksitlenmesi, borun yüksek sıcaklıklarda magnezyum ile oluşturduğu çeşitli kompleks bileşikler, pelletleme ve liç işlemlerinden kaynaklanan kütle kayıpları ve analizler sırasında aparatlardan gelen safsızlıklar olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Absalom, S., 1980, Mineral Facts and Problems of Boron , 94 p.
- Anonim, 2003, Bor raporu, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara, 50 s.
- Anonim, 1987, Bor Bileşikleri Alt Komisyon Raporu, DPT, 67 s.
- Y.Jonathon, 2006, Acid leaching process of SHS Produced MgO / TiB₂, 102 p.
- Ekerim, A., 2003, Metal dünyası, Boron the Excellent Material, 67 s.
- Yavas M., Okur S., Eğilmez M., Kalkancı M., Özyüzer L., 2005, Fabrication of superconducting MgB₂ from boron oxide (B₂O₃), and its microstructural and electrical characterization, 4 p.
- Gedikbey, T., 1986, Kantitatif analitik kimya ders notları, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Eskişehir, No:75, 69 s.
- Greenwood N., 1975, The Chemistry of Boron, Pergamon, 230 p.
- Polat M., 1987, Türkiye’de ve Dünya’da Bor ve Bor Teknolojisinin Uygulamalarının Araştırılması, İzmir, doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, 33 s.
- Taşçıoğlu, S., 1992, Bor ve silisyum kimyası, 181 s.
- Wiley, J., 1978, Encyclopedia of Chemical Technology Vol 4., New York, 135 p.