

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR BORAT ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Nazlı ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EKİM 2019

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Bakır Borat Üretiminin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Nazlı ESEN

Sınav Tarihi: 11.10.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri:

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Konya Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Kazım TÜRK

Enstitüsü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Bakır Borat Üretiminin İncelenmesi’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Nazlı ESEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
Bakır Borat Üretiminin İncelenmesi

Nazlı ESEN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Sayfa 56+xii

2019

Danışman: Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Bu çalışmada, bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) ve boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), bakır kaynağı olarak da bakır nitrat trihidratın ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) sulu çözeltileri kullanılarak çöktürme yöntemi ile bakır borat üretimi incelenmiştir. Çöktürme deneyleri iki farklı grupta yapılmıştır. Birinci grup deneylerde H_3BO_3 ile $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri, ikinci grup deneylerde ise $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ile $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler esnasında farklı reaksiyon sürelerinde çözeltiden alınan örneklerde Cu^{2+} ve B_2O_3 analizleri yapılmış ve çöken B_2O_3 ve Cu^{2+} miktarları hesaplanmıştır. Deneylerde bakır borat oluşumu üzerine çözelti pH'ı, B_2O_3/Cu mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkileri araştırılmıştır.

H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak yapılan deneylerde çözelti pH'ının elde edilen ürün üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. pH 7'nin

altında olduğu zaman oluşan katıda $\text{Cu}(\text{OH})_2$ safsızlık olarak bulunurken, 9'dan büyük olduğu zaman ise CuO 'ın bulunduğu XRD analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı $75\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu zaman da çöktürülen katı üründe CuO varlığı belirlenmiştir. $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranı 1.5/1 iken yapılan deney sonucunda elde edilen ürünün XRD analizi bakır borat oluşumunu göstermiştir. 2/1 mol oranında yapılan deney sonucunda oluşan ürünün amorf yapıda bakır borat olduğu XRD analizi neticesinde belirlenmiştir.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yürütölen ikinci grup deneylerde, pH 7'de yapılan deney sonucunda çözeltideki bütün Cu^{2+} iyonlarının çökmediği gözlenmiştir. Ancak pH 8 ve 9'da yapılan deneylerde ise çözeltideki Cu^{2+} 'nın tamamının katı ürüne geçtiği belirlenmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan bütün deneylerden elde edilen katıların XRD analizleri amorf yapıda katıların oluştuğunu göstermiştir.

Her iki gruptaki deneylerde ilk 10 dk içerisinde çökme işleminin hemen hemen tamamlandığı belirlenmiştir. Elde edilen deneysel bulgulara göre deneysel çalışmanın her iki grubunda da bakır borat üretmek için pH'ın, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranının ve reaksiyon sıcaklığının sırasıyla 8, 1.5/1 ve $65\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu koşullar en uygun koşullar olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Borik asit, boraks dekahidrat, bakır nitrat, bakır borat.

ABSTRACT

MSc. Thesis

Investigation of Production of Cupper Borate

Nazlı ESEN

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Pages 56+xii

2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

In this work, the production of copper borate was investigated by precipitation method using boric acid (H_3BO_3) and borax decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) as boron source, and copper nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as copper source. The precipitation experiments were performed in two different groups. In the first group of experiments, aqueous solutions of H_3BO_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were used, while in the second group of experiments, aqueous solutions of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were used. During the experiments, the contents of Cu^{2+} and B_2O_3 in the samples drawn from solution at different reaction times were determined, and the amounts of the precipitated Cu^{2+} and B_2O_3 were calculated. In the experiments, the effects of the solution pH, molar ratio of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$, reaction temperature and reaction time on the formation of copper borate were examined.

In the experiments performed using H_3BO_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, it was determined that pH of solution had an important effect on the product obtained. As a result of XRD analyses, it was determined that $\text{Cu}(\text{OH})_2$ was found as impurity in the solid obtained when pH was below 7, while CuO was found as impurity when pH was above 9. It was observed that CuO was found in the precipitated solid product when the reaction temperature was $75\text{ }^\circ\text{C}$. The XRD analysis of the product obtained from the experiment performed at molar ratio of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ of 1.5/1 showed the formation of copper borate. The XRD analysis of the product obtained from the experiment performed at molar ratio of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ of 2/1 displayed the formation of amorphous copper borate.

In the second group of experiments performed using $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, it was observed that all Cu^{2+} ions in the solution did not precipitate in the experiment carried out at pH 7. However, it was determined that all Cu^{2+} ions in the solution transferred to solid product in the experiments practiced at pH 8 and 9. The XRD analyses of the solids obtained from all experiments carried out using $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ showed that amorphous products was formed.

In the experiments in both groups, it was determined that the precipitation process was nearly finished within the first 10 min. According to the experimental findings, the experimental conditions where the pH, molar ratio of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ and reaction temperature were 8, 1.5/1 and $65\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, were determined to be the most suitable conditions to produce copper borate in the experimental studies in both groups.

Keywords: Boric acid, borax decahydrate, copper nitrate, copper borate.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın baőlatılması ve yürütülmesinde hiçbir zaman yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN'a;

Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkânı sağlayan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına;

Çalıőmalarım sırasında yardımını gördüğüm Arő. Grv. Gülistan Deniz TURHAN ÖZDEMİR'e

Bütün hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her daim yanımda olan, yüksek lisans yapmam için beni her daim motive eden; annem Nurten BAYRAKÇI, babam Naci BAYRAKÇI ve eőim Kadircan ESEN başta olmak üzere bütün AİLEM'e

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Bor ve Bor Mineralleri.....	3
2.2. Bor Ürünlerinin Belli Başlı Kullanım Alanları	6
2.3. Bazı Bor Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri.....	7
2.4. Bakır ve Bakır Cevherleri.....	10
2.5. Bakır Borat.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Materyal.....	17
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	17
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	19
3.2. Yöntem.....	20
3.2.1. Çöktürme işleminin yapılışı.....	20
3.2.2. Çözeltide bakır iyonları ve B ₂ O ₃ analizlerinin yapılışı.....	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Borik Asit ve Bakır Nitrat Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	27
4.1.1. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'nın etkisi.....	27
4.1.2. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B ₂ O ₃ /Cu mol oranının etkisi.....	31
4.1.3. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	34
4.1.4. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine sabit B ₂ O ₃ /Cu mol oranında borik asit ve bakır nitrat derişiminin etkisi....	36
4.2. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneyler.....	40

4.2.1.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'ının etkisi.....	40
4.2.2.	Boraks ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B ₂ O ₃ /Cu mol oranının etkisi.....	43
4.2.3.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	46
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
6.	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ.....	56



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Türkiye bor haritası.....	5
Şekil 2.2.	Bor ürünlerinin yoğun olarak kullanıldığı alanlar.....	7
Şekil 2.3.	Bazı bor minerallerinden elde edilen önemli bor bileşikleri ve bu bileşiklerden üretilen bor kimyasalları.....	8
Şekil 2.4.	Türkiye’de bakır yataklarının bulunduğu bölgeler.....	12
Şekil 3.1.	Bakır borat üretiminin gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	20
Şekil 3.2.	Çalışmada uygulanan akış diyagramı.....	22
Şekil 4.1.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen katıların gösteren fotoğraf görüntüleri.....	28
Şekil 4.2.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH> 9’da yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	29
Şekil 4.3.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 5’te yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	30
Şekil 4.4.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 8’de yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	30
Şekil 4.5.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı B ₂ O ₃ /Cu mol oranlarında yapılan deneylerden elde edilen katıların gösteren fotoğraf görüntüsü.....	32
Şekil 4.6.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 1.5/1 B ₂ O ₃ /Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	33
Şekil 4.7.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 2/1 B ₂ O ₃ /Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	33
Şekil 4.8.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilen katıların gösteren fotoğraf görüntüleri.....	35
Şekil 4.9.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 75 °C sıcaklıkta yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	35

Şekil 4.10.	Sabit B ₂ O ₃ /Cu mol oranında farklı borik asit ve bakır nitrat derişimlerinde yapılan deneylerden elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri.....	37
Şekil 4.11.	1.5/1 B ₂ O ₃ /Cu mol oranında 0.3 M borik asit ve 0.2 M bakır nitrat çözeltileri kullanılarak yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	38
Şekil 4.12.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak yapılan deney sonundaki süzütünün buharlaştırılmasıyla elde edilen katının XRD görüntüsü.....	39
Şekil 4.13.	Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.14.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri.....	41
Şekil 4.15.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 7’de yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	42
Şekil 4.16.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 8’de yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	42
Şekil 4.17	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 9’da yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	43
Şekil 4.18.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı B ₂ O ₃ /Cu mol oranlarında yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri.....	44
Şekil 4.19.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 0.5/1 B ₂ O ₃ /Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	45
Şekil 4.20.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 1.5/1 B ₂ O ₃ /Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.....	45
Şekil 4.21.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri.....	47

Şekil 4.22.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 45 °C sıcaklıkta yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.	47
Şekil 4.23.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 75 °C sıcaklıkta yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü.	48
Şekil 4.24.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak yapılan deney sonundaki süzütünün buharlaştırılmasıyla elde edilen katının XRD görüntüsü.....	49
Şekil 4.25.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü.....	49



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Ekonomik değere sahip bazı bor mineralleri.....	4
Çizelge 2.2.	Dünya bor rezervinin dağılımı.....	5
Çizelge 2.3.	Türkiye'deki bor minerallerinin rezerv durumu.....	6
Çizelge 2.4.	Bazı konsantre bor mineralleri, rafine bor bileşikleri ve bor kimyasallarının kullanım alanları.....	6
Çizelge 2.5.	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından üretilen bazı bor bileşiklerinin fiziksel özellikleri.....	9
Çizelge 2.6.	Bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
Çizelge 2.7.	Yaygın olan başlıca bakır mineralleri.....	11
Çizelge 3.1.	Borik asit ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri.....	21
Çizelge 3.2.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri.....	22
Çizelge 3.3.	Deneylerde kullanılan çıkış maddelerinin farklı derişime sahip çözeltilerine ait ölçülen pH değerleri.....	23
Çizelge 3.4.	Borik asit ve boraks dekahidrat için çözünürlük değerleri.....	24
Çizelge 4.1.	Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'ının etkisi.....	28
Çizelge 4.2.	Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B ₂ O ₃ /Cu mol oranının etkisi.....	31
Çizelge 4.3.	Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	34
Çizelge 4.4.	Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine sabit B ₂ O ₃ /Cu mol oranında borik asit ve bakır nitrat derişiminin etkisi.....	37
Çizelge 4.5.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'ının etkisi.....	40
Çizelge 4.6.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B ₂ O ₃ /Cu mol oranının etkisi.....	44
Çizelge 4.7.	Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	46

1. GİRİŞ

Bor doğada genellikle alkali ve toprak alkali metal borat mineralleri (sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi) halinde bulunur. Borun çok sayıda mineralinin var olduğunun bilinmesine karşın az sayıda olanı ticari önem taşımaktadır. Türkiye dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 70' ine sahiptir. Bu rezervler içerisinde kolemanit, uleksit ve tinkal büyük paya sahip olan bor minerallerini oluşturmaktadır.

Teknolojik gelişme ile beraber kullanım alanı da genişleyen bor, günümüzde stratejik ve endüstriyel bakımdan en önemli elementlerden biri haline gelmiştir. Bor element olarak doğrudan kullanılmamasına karşın bileşikleri geniş bir kullanım yerine sahiptir. Bor minerallerinin % 10' a yakın bir kısmı ham ve konsantre mineral olarak doğrudan kullanılırken, bu minerallerden elde edilen rafine bor bileşikleri ve özel bazı bor kimyasallarının kullanım alanları ise daha geniştir.

Ticari açıdan en çok kullanılan bor bileşiği borik asittir. Borik asit nükleer teknolojide, katalizör ve ısıya dayanıklı malzeme üretimi ile elektronik sektörü gibi birçok alanda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bor fosfatlar, sentetik organik borat tuzları, bor esterler, flouoroborlar ve ferrobora gibi alaşımların üretiminde de borik asitten faydalanılmaktadır.

Doğada bulunmayan ve özel kullanım alanlarına sahip bazı organik ve inorganik bor bileşikleri sentezlenebilmektedir. Sentezlenen bazı bor bileşikleri lazer uygulamalarında, ince film yapımında, ateşe dayanıklı malzemelerde ve katalizör olarak kullanılabilir. Bakır borat bileşikleri başlıca ahşap koruyucu ve böcek öldürücü olarak kullanım alanına sahiptir. Bandilit ($\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$) ve henmilit ($\text{Ca}_2\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]_2(\text{OH})_4$) doğal olarak bulunan bakır boratlar olarak bilinmelerine karşın yaygın olarak bulunmazlar.

Bakır borat bileşiklerinin sentezlenmesine ilişkin literatürde neredeyse yok denecek kadar az sayıda çalışma bulunmaktadır. Mevcut birkaç çalışmada ise bakır borat bileşiklerinin elde edildiği reaksiyon şartlarına ilişkin detaylı bilgi bulunmamaktadır.

Tez çalışmasında, bakır borat bileşiminin laboratuvar koşullarında üretilmesi hedeflenmiştir. Bunun için önemli bir bor bileşiği olan ve birçok bor kimyasalının elde edilmesinde çıkış maddesi olarak kullanılan borik asit ile bakır nitrat bileşiklerinden faydalanarak çözelti ortamından çöktürme metoduyla bakır borat bileşiği hazırlanmıştır. Aynı zamanda boraks ve bakır nitratın sulu çözeltileri kullanılarak da bakır borat üretimine ilişkin deneyler gerçekleştirilmiştir. Çökmeyi etkileyebilecek bazı parametrelerin etkisi incelenmiş ve elde edilen ürün çeşitli metotlarla karakterize edilmiştir. Böylece, mevcut çalışma ile ülkemizin sahip olduğu yer altı kaynaklarından biri olan ve önemli bir ekonomik değere sahip bulunan bor minerallerinden elde edilebilecek ürünlerin sayısının artırılması ve ekonomik değere sahip yeni ve farklı bor bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bor ve bakır günümüzde endüstrinin birçok alanında çeşitli formlarda kullanılan değerli maddelerdir. Her ne kadar bor doğrudan element olarak kullanılsa da bileşikleri halinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bakır ise gerek metalik halde gerekse bileşikleri halinde kullanılan oldukça önemli demir dışı metallerden birisi konumundadır. Bor bileşikleri için temel ham madde kaynağı ülkemizde çokça bulunan kolemanit, uleksit ve tinkal gibi bor mineralleri iken bakır ve bileşiklerinin üretimi için ise kalkopirit gibi sülfürlü ve malahit gibi oksitli cevherler önemli ham madde kaynaklarıdır. Gerek bor için gerekse bakır için doğada bulunan ham madde kaynaklarının metalürjik yöntemlerle işlenmesiyle yüksek saflıkta çeşitli bor ve bakır ürünlerine dönüştürülmesi endüstriyel olarak yapılmaktadır. Ancak doğal olarak bulunmayan ve günümüz teknolojisinin ihtiyaç duyduğu çeşitli bor ve bakır bileşikleri laboratuvar ölçeğinde veya endüstriyel ölçekte üretilebilmektedir.

2.1. Bor ve Bor Mineralleri

Periyodik tabloda beşinci element olarak 3A grubunda yer alan bor (B), bu grubun metal özelliği sergilemeyen tek elementidir. Kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşan borun atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10.81 g/mol'dür. Özgül ağırlık, yoğunluk, erime noktası ve kaynama noktası gibi bazı fiziksel özellikleri sırasıyla 2.84, 2.34 g/mL, 2300 °C ve 3660 °C olan bor, elmadan sonra en sert ikinci element olarak bilinmektedir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği oldukça düşük olup, ısıtıldığı zaman bu özelliği hızla artmaktadır. Borun kimyasal özellikleri yoğunlukla küçük atom yarıçapı ve yüksek iyonlaşma potansiyeli ile belirlenir. Elementel borun kimyasal davranışı ise morfolojisine ve tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Genellikle kristalin bor kolaylıkla reaksiyon vermezken, mikrometre boyutunda olan ve amorf yapıdaki bor oldukça reaktiftir ve kolay bir şekilde reaksiyona girebilmektedir. Bor oda sıcaklığında kimyasal etkilere karşı dirençli olmakla birlikte yüksek sıcaklıklarda su ile reaksiyona girebilmekte ve borik asit oluşturabilmektedir. Mineral asitleri ile reaksiyonu ise derişime ve sıcaklığa bağlı olup esas ürün olarak yine borik asit oluşturur [1-6].

Yer kabuğunda 10 ppm düzeyinde mevcut olduğu ifade edilen bor, doğada serbest halde bulunmayıp çoğunlukla sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi alkali ve toprak alkali metallere birlikte olduğu ve bünyelerinde değişik oranlarda B₂O₃ bulunduran borat mineralleri halinde veya sassolit olarak bilinen doğal borik asit halinde bulunmaktadır. Bu bor mineralleri yapılarında bulunan sodyum, kalsiyum ve magnezyum elementleri ile kristal suyunun miktarlarına bağlı olarak adlandırılırlar. Çok sayıda bor minerali biliniyor olmasına rağmen ticari öneme sahip olanların sayısı sınırlıdır. Kolemanit, uleksit, tinkal, tinkalkonit, pandermit, probertit, hidroborasit ve szaybelit ticari öneme sahip olan belli başlı bor mineralleri arasında yer almaktadır [1,2,6]. Çizelge 2.1’de ekonomik değere sahip olduğu bilinen bazı bor minerallerine yer verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Ekonomik değere sahip bazı bor mineralleri [1,2]

Mineral	Formül	B ₂ O ₃ , %	Bulunduğu Yer
Tinkal (Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36.6	Kırka, Bigadiç, Emet, A.B.D
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51.0	Kırka, Arjantin, A.B.D
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Emet, Kırka, Arjantin
Propertit	NaCaB ₃ O ₉ ·5H ₂ O	49.6	Emet, Kestelek, A.B.D.
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50.8	Emet, Küçükler Bigadiç
Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49.8	Sultan çayır, Bigadiç
Szaybelit	MgBO ₂ OH	41.4	Çin, Kazakistan
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50.5	Emet

Bor mineralleri dünya üzerinde çeşitli alanlara yayılmış olmakla birlikte genellikle Türkiye, Amerika Birleşik Devletleri, Güney Amerika Ülkeleri (Arjantin, Peru, Şili), Rusya ve Çin Halk Cumhuriyeti’nde önemli bor yatakları bulunduğu bilinmektedir. Dünya bor rezervleri için kesin bir miktar vermek zor olmakla birlikte Çizelge 2.2’de bazı ülkelerin sahip olduğu rezervler 2016 yılı verilerine göre gösterilmiştir. Bu çizelgedeki verilere göre dünya genelinde en büyük rezerv % 73’lük kısımla Türkiye’de bulunmaktadır. Türkiye’deki bor yatakları Şekil 2.1’de görüleceği gibi yoğun olarak Kütahya, Eskişehir, Bursa ve Balıkesir civarında yer almaktadır.

Kolemanit ve tinkal, Türkiye’deki bor mineralleri arasında rezerv açısından en çok bulunanlardır. Kolemanit yatakları Kütahya, Balıkesir ve Bursa civarlarında daha yoğun bulunurken, tinkal yatakları ise daha çok Eskişehir

civarında yer almaktadır. Bunların yanı sıra önemli bor minerallerinden biri olan uleksit Balıkesir-Bigadiç'te bulunmakta olup, Bursa-Kestelek civarında bulunan bor yataklarından da yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye'de yer alan bor minerallerinin rezerv durumu Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya bor rezervinin dağılımı [7]

Ülke	Toplam Rezerv (Bin Ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (%B ₂ O ₃)
Türkiye	953.300	72.8
Rusya	100.000	7.6
A.B.D.	80.000	6.1
Çin	47.000	3.6
Şili	41.000	3.1
Sırbistan	24.000	1.8
Peru	22.000	1.7
Bolivya	19.000	1.5
Kazakistan	15.000	1.1
Arjantin	9.000	0.7
Toplam	1.310.300	100.0



Şekil 2.1. Türkiye bor haritası [7]

Çizelge 2.3. Türkiye’deki bor minerallerinin rezerv durumu [7]

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon Ton)
Kolemanit ve Uleksit (Emet)	1.815
Tinkal (Kırka)	832.7
Kolemanit ve Uleksit (Bigadiç)	631.8
Kolemanit (Kestelek)	5.3
Toplam	3.285

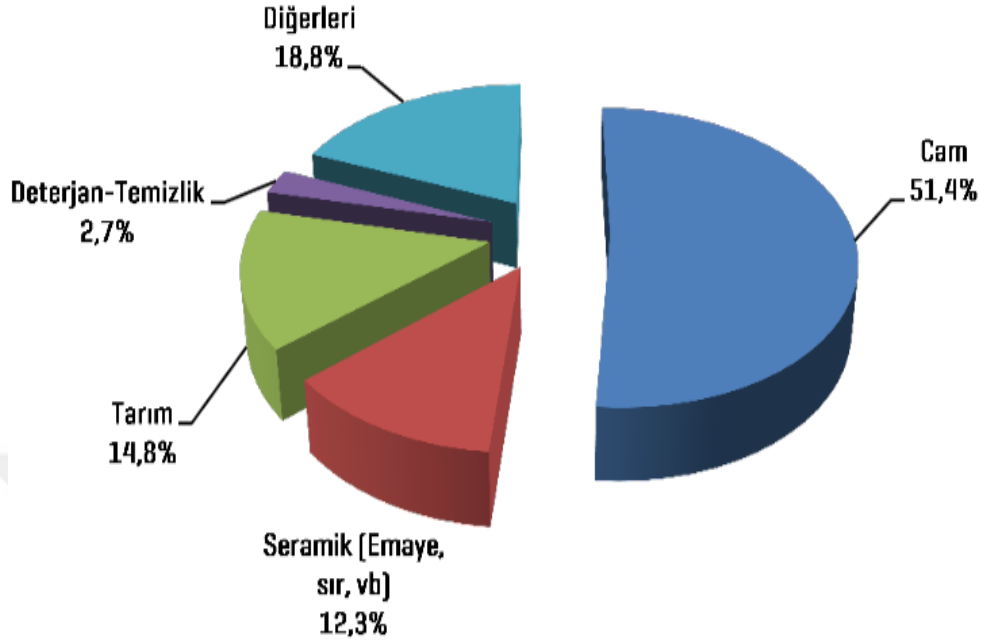
2.2. Bor Ürünlerinin Belli Başlı Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen bor bileşikleri birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Deterjan, cam sanayi, seramik, tarım, yangın geciktirici maddeler, uzay ve havacılık araçları, elektronik ve iletişim, yakıt pilleri, askeri araçlar, enerji, inşaat, metalürji ve otomotiv sektörleri gibi birçok farklı alanda bor ürünlerinden yararlanılmaktadır. Bazı konsantre bor mineralleri, rafine bor bileşikleri ve bor kimyasallarının önemli kullanım alanları Çizelge 2.4’de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı konsantre bor mineralleri, rafine bor bileşikleri ve bor kimyasallarının kullanım alanları [5]

Ürün	Kullanım alanları
Amorf bor	Askeri piroteknik alanında
Kristalin bor	Nükleer silahlarda ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor filamentleri	Spor malzemelerinde, havacılık sektöründe ve kompozit malzemelerde
Bor halidler	İlaç sanayi, bor filamentleri, katalizör, fiber optik, elektronik parçalarda
Özel sodyum boratlar	Yangın geciktiriciler, fotoğrafçılık kimyasalları, gübreler ve zirai araçlar, yapıştırıcılar, deterjan ve temizlik malzemelerinde
Fluoborik asit	Kaplama solüsyonları, sodyum bor hidrürler
Trimetil borat	Sodyum bor hidrür
Sodyum bor hidrür	Kağıt hamuru beyazlaştırmada, metal yüzeylerin temizlenmesinde
Bor esterleri	Polimer stabilizatörleri, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, yangın geciktiriciler
Kolemanit	Nükleer atık depolama, cam elyafı, cüruf yapıcı olarak, bor alaşımlarında
Uleksit ve Probertit	Gübrelerde, borosilikat camlarda
Tinkal	Sodyum perborat, susuz boraks, boraks dekahidrat ve pentahidrat üretimi
Borik asit	Bor alaşımları, ısıya dayanıklı cam, cam elyafı, nükleer uygulamalar, gübre, yangın geciktiriciler, antiseptikler, fotoğrafçılık, katalizörler, emaye, sır ve kozmetik sektörü
Susuz boraks	Yangın geciktirici, gübre, emaye-sır, cam elyafı, cam üretimi, metalurjik cüruf yapıcı
Sodyum perborat	Dezenfektan olarak ve bazı diş macunlarında, deterjan ve beyazlatıcılarda
Disodyum metaborat	Fotoğrafçılık, yapıştırıcı, zirai ilaçlarda, tekstil ve deterjan sektöründe
Sodyum pentaborat	Gübre, yangın geciktiricilerde
Rafine boraks pentahidrat	İlaç ve kozmetik, gübre, korozyon önleyici, elektrolitik rafinasyon, cam, cam elyafı, yangın geciktiriciler, böcek ve mantar öldürücü, deri, tekstil ve çimento

Ancak Şekil 2.2'den de görüleceği gibi bor ürünlerinin yaklaşık % 80'i seramik, deterjan, cam, tarım sektörlerinde daha yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.



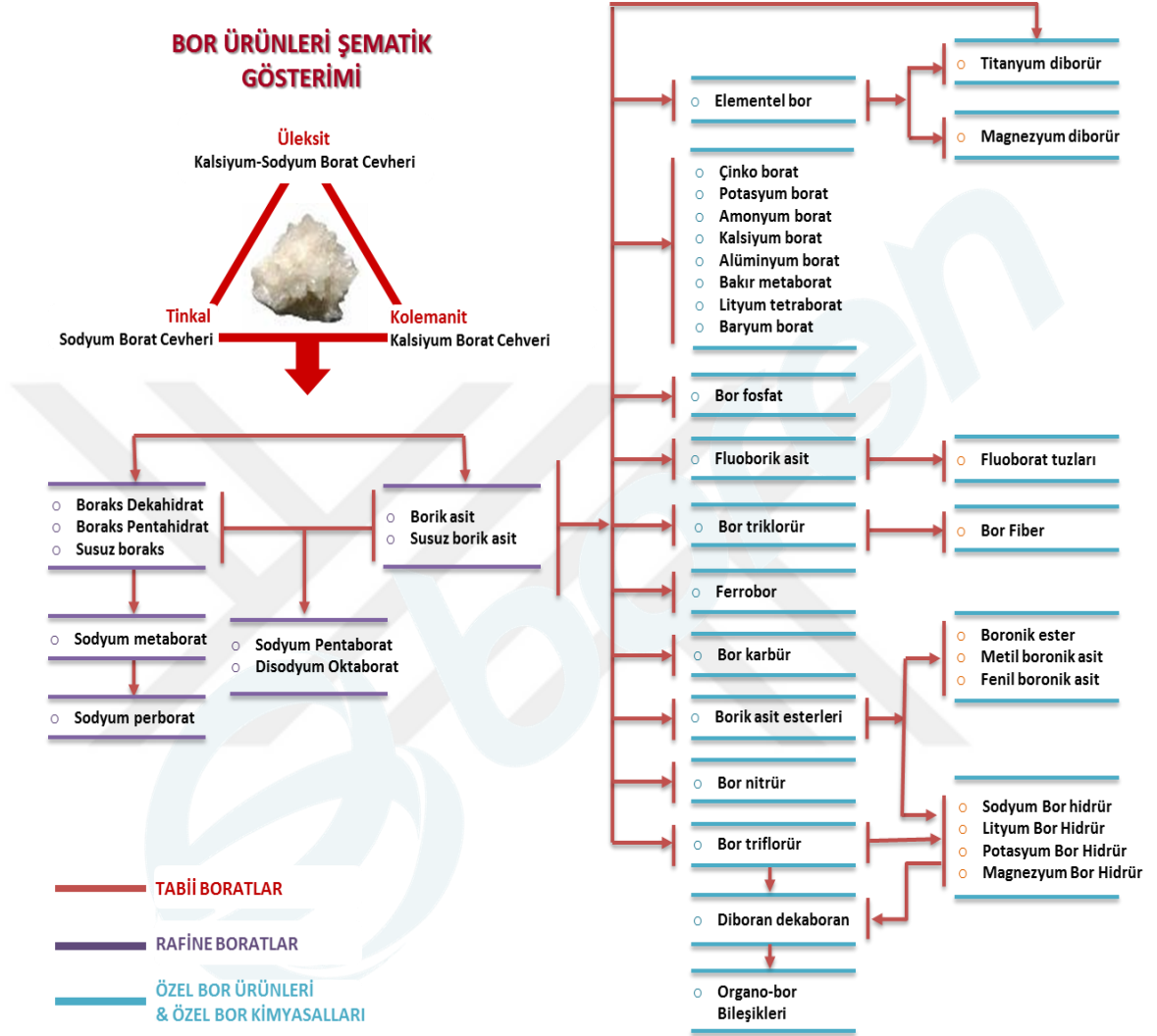
Şekil 2.2. Bor ürünlerinin yoğun olarak kullanıldığı alanlar [7]

2.3. Bazı Bor Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri

Bor minerallerinin % 10 civarındaki bir kısmı doğrudan ham mineral olarak kullanılırken, geri kalan kısım ise bu minerallerden rafine bor bileşikleri ve özel bor kimyasallarını üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Rafine ürünlerin ana maddesini ham ya da konsantre mineraller oluşturmaktadır. Şekil 2.3'te bazı bor minerallerinden üretilen rafine bor bileşikleri ile bu bor bileşiklerinden elde edilen bazı önemli bor kimyasalları gösterilmiştir.

Borun birçok bileşiği bilinmekle beraber endüstriyel olarak üretilen ve uluslararası alanda pazar sahibi olan dört temel bileşiminden söz etmek mümkündür. Borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraks bu dört önemli bor bileşimini oluşturmaktadır. Sanayide kullanmak ve laboratuvar araştırmaları amacıyla üretilen diğer bor bileşikleri için bu dört ana bileşik temel girdi maddeleri konumundadır. Bunlara ilave olarak endüstriyel ölçekte üretilen sodyum perborat da önemli bor bileşikleri arasında yer almaktadır [9,10]. Bunlar

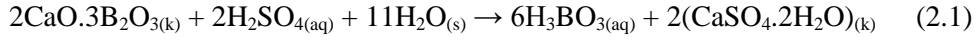
arasında özellikle borik asit ve boraks dekahidrat birçok bor bileşiğinin üretimi için ham madde olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Bazı bor minerallerinden elde edilen önemli bor bileşikleri ve bu bileşiklerden üretilen bor kimyasalları [8]

Borik asit (H_3BO_3), renksiz kristalin bir madde olup sulu çözeltileri zayıf asidik özellik sergiler. Sassolit adıyla bilinen minerali halinde doğada bulunsa da genellikle diğer bor minerallerinin işlenmesiyle yüksek saflıkta üretilmektedir. Türkiye’de borik asit kalsine edilmiş kolemanitin % 96’lık sülfürik asitte liç işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen çözeltiden üretilmektedir. Eşitlik (2.1)’de gösterilen reaksiyona göre oluşan jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) filtre edilerek reaksiyon

karişımından ayrılır ve süzüntü kristalizatöre gönderilerek borik asit kristalleri elde edilir [9,11,12].



Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) önemli bor minerallerinden birisi olan tinkal kullanılarak üretilmektedir. Konsantre tinkalin 95-100 °C sıcak suda çözünmesinden sonra çözünmeyen kısımlar çözeltiye flokülant ilavesi ile çöktürülerek ayrılır. Daha sonra doygun çözelti 66 °C'deki kristalizatöre gönderilerek burada boraks pentahidrat kristalleri elde edilir. Kristaller ayrıldıktan sonra çözelti 46 °C'deki kristalizatöre verilerek burada boraks dekahidrat kristalleri elde edilir [9-11].

Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sulu sodyum tetraboratların (boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat) kalsinasyonu ve eritilmesi suretiyle borat camı şeklinde üretilmektedir. Kalsinasyon sonucu oluşan susuz boraks 741 °C'de erir ve oluşan eriyik hızlı bir şekilde soğutulduğu zaman amorf camsı yapı oluşur [9-11,13].

Önemli bor bileşiklerinden birisi de susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit (B_2O_3), borik asidin dehidrasyonu sonucunda üretilmektedir [13].

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından üretilen borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks ve bor oksidin teknik bilgi formlarında ifade edilen bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından üretilen bazı bor bileşiklerinin fiziksel özellikleri [13]

Fiziksel Özellik	Bor Bileşigi				
	Borik Asit	Boraks Dekahidrat	Boraks Pentahidrat	Susuz Boraks	Bor Oksit
Molekül ağırlığı, g/mol	61.83	381.37	291.35	201.27	69.62
Özgül ağırlık (20 °C)	1.51	1.73	1.815	2.367	1.84
Yığın yoğunluk, g/cm ³	0.892	0.835	0.966	1.270	0.629
Erime noktası, °C	450	741	741	741	450
Kaynama noktası, °C	1860	1575	1575	1575	1860
Isı kapasitesi, J/(g.°C)	24.7	4.0	7.6	6.3	18.6
Isı iletkenliği, W/(m.K)	0.407	0.740	0.647	0.495	0.138
Difüzyon katsayısı, cm ² /s	1.1x10 ⁻⁵	0.6x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻⁵
Özgül yüzey alanı, m ² /g	<1	13.55	<1	<1	<1

Doğal olarak bulunmayan veya bulunsa bile yüksek saflıkta olması istenen ve özel kullanım alanlarına sahip bazı bor bileşikleri laboratuvar ölçeğinde veya endüstriyel ölçekte sentezlenebilmektedir. Bu tip bor bileşikleri başlıca kristalizasyon, katı hal reaksiyonu, hidrotermal yöntem ve çöktürme gibi yöntemler vasıtasıyla üretilmektedir.

2.4. Bakır ve Bakır Cevherleri

Bakır, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği kabiliyetine sahip olması, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli oluşu, bazı kimyasal maddelerin üretiminde katalizör olarak kullanılabilmesi ve çeşitli metallerle oluşturduğu alaşımlarının üstün özellikler sergilemesi sebebiyle, gerek metalik halde gerekse bileşikleri halinde çok geniş bir kullanım alanı bulan önemli bir metaldir [2,14-17]. Başta elektrik-elektronik sanayisi olmak üzere inşaat sektöründen tarım sektörüne kadar değişen alanlarda kullanılan bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Bakır yer kabuğunda az bulunan değerli bir geçiş elementidir. Doğada metalik halde (nabit bakır) az miktarda bulunmakla birlikte genellikle oksitli, karbonatlı ve sülfürlü cevherleri halinde yer almaktadır. 250 civarında bakır mineralinin var olduğu bilinmesine karşın bunların ancak 10-15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Yaygın olarak bilinen başlıca bakır cevherleri ve yaklaşık bakır içerikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir. Bu cevherlerden bakır ve bileşiklerinin üretimi, hammadde olarak kullanılan cevhere bağlı olarak pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2.6. Bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [2,17]

Simgesi	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63.54 g/mol
Değerliği	+1, +2
Erime Noktası	1357.6 K
Kaynama Noktası	2840 K
Yoğunluğu	8.96 g/cm ³
Buharlaşma Isısı	300.3 kJ/mol
Erime Isısı	13.05 kJ/mol
Sertlik Derecesi	2.5-3 mohs
Isıl İletkenliği	401 W/m.K
Elektrik İletkenliği	0.596.10 ⁶ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹
Özgül Isısı	0.381 J/(g.K)

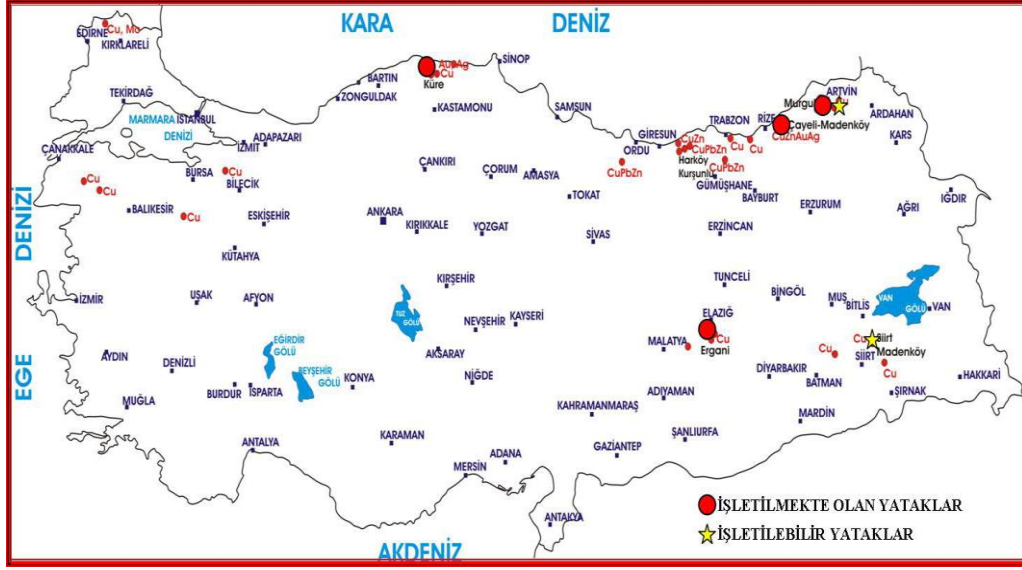
Çizelge 2.7. Yaygın olan başlıca bakır mineralleri [2,16,17]

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Bakır İçeriği, %
Doğal (saf)bakır	Cu	100
Kalkopirit	CuFeS ₂	34
Kalkozin	Cu ₂ S	80
Kovelin	CuS	66
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63
Brokantit	CuSO ₄ .3Cu(OH) ₂	56
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48
Kuprit	Cu ₂ O	89
Malahit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	58
Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	55
Atakamit	CuCl ₂ .3Cu(OH) ₂	60
Krizokol	CuSiO ₃ .2H ₂ O	36

Pirometalurjik metot genellikle yüksek tenörlü sülfürlü cevherlere uygulanmakta olup, esas olarak kırma, öğütme, flotasyon, eritme ve saflaştırma kademelerinden oluşmaktadır. Bu tip cevherlerin yanı sıra günümüzde metalik bakır, bakır bileşikleri ve alaşımlarının kullanımının artmasıyla birlikte, düşük tenörlü oksitli/karbonatlı bakır cevherlerinden de bakır ve bileşiklerinin üretimi yapılmaktadır. Bakır tenörü nispeten düşük olan bu tip cevherlerin işlenmesinde hidrometalurjik yöntem tercih edilmektedir [16,18,19]. Başlıca liç, çözelti saflaştırma ve metal kazanma basamaklarından oluşan bu yöntem birçok farklı metalin oksitli cevherlerine başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Yeryüzündeki bakır yatakları farklı bölgelere dağılmış halde yer almaktadır. ABD, Kanada, Peru, Şili, Zaire, Kongo, Afganistan, Rusya, Hindistan, Kazakistan, Portekiz, Finlandiya, Polonya, Avustralya gibi ülkelerde önemli bakır yatakları bulunduğu bilinmektedir [17]. Türkiye’de ise Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü’nün verilerine göre mevcut bakır yatakları Şekil 2.4’te verilmiş olan haritada gösterilmiştir. Artvin, Rize, Trabzon, Giresun, Elazığ, Diyarbakır, Siirt, Kastamonu ve Kırklareli bilinen önemli bakır yataklarının bulunduğu yörelerdir [17,20].

Dünya bakır rezervlerinin değerlendirilmesiyle elde edilen bakır ürünleri yarı bitmiş ürünler (blister bakır, konsantre, katot bakır ve rafine anot bakır) ve ürünler olmak üzere iki ana grupta toplanabilir.



Şekil 2.4. Türkiye’de bakır yataklarının bulunduğu bölgeler [20]

Ürünler grubu ise elektrolitik olmayan ürünler (levha, boru, profil, çubuk ve şerit gibi), alaşımlar (pirinç, ve bronz gibi) ve elektrolitik ürünler olmak üzere gruplandırılmaktadır [17]. Bakır cevherlerinin işlenmesiyle esas olarak yukarıda ifade edilen metalik haldeki ürünler elde edilmekle birlikte, bakır sülfat, bakır nitrat, bakır oksit, bakır klorür gibi çok yaygın olarak kullanılan bakır bileşiklerinin üretimi de bakır metalinden hareketle yapılabilmektedir. Bakır bileşikleri çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmalarının yanı sıra tekstil, boya, seramik, cam, porselen, elektrokaplama ve petrol endüstrilerinde de kullanım alanı bulmaktadır. Bu kullanım alanlarına ilave olarak bakır bileşikleri, tarım sektöründe de önemli miktarda kullanılmaktadır [2].

2.5. Bakır Borat

Eski zamanlardan beri odun ve ahşap malzemelerin bakteri, mantar ve böceklerden korunması için organik ve inorganik maddeler kullanılmaktadır. Ahşap koruma amacıyla fungisidal özelliğe sahip olması sebebiyle bakır bileşikleri sıklıkla kullanılan kimyasal maddelerdir. Başta bakır sülfat ve bakır oksiklorür olmak üzere birçok bakır bileşiği ahşap korumada, tarım ürünlerinin zararlı böceklerden korunmasında ve gübre amaçlı olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır [21-24]. Bununla birlikte bor bileşiklerinin de yine ahşap

korumada, tarım zararlıları ile mücadelede ve gübre amaçlı olarak kullanıldığı bilinmektedir [25,26].

Bitkilerin büyümesi ve gelişmeleri için gerekli olan temel besin maddelerinden birisi de bordur. Bor, bitkiler için gerekli diğer besleyici maddelerin emilimini kolaylaştırdığı, bitkinin hastalıklara ve zararlılara karşı direncini arttırdığı, ürün kalitesinin ve veriminin yükselmesine katkıda bulunduğu için tarımsal alanda bor içeren kimyasalların kullanımı gittikçe artmaktadır. Soya, kanola, yonca, hindistan cevizi, palmye, şeker pancarı, zeytin, yer fıstığı, badem, sarımsak, elma, pirinç, buğday, nohut ve mısır gibi bitkilerde bor içeren gübre kullanımının oldukça olumlu neticeler verdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte bakteri, mantar ve zararlı böceklerle mücadelede ve odun koruma amacıyla da bor bileşiklerinden yararlanılmaktadır [25-30].

Bakır boratlar yapılarında bakır, bor ve oksijen barındıran bor bileşikleri olarak ifade edilebilir. Bakır boratlar genel olarak CuB_2O_4 ve $CuBO_2$ yapılarında olsa da $Cu_3B_2O_6$, $Cu_2[BO(OH)_2](OH)_3$ ve $Cu_3B_6O_{12}.H_2O$ formunda da bulunabilirler. Farklı yapılarıdaki bakır borat bileşikleri manyetik özelliklerinden dolayı optik cihazların geliştirilmesinde, kristalografik ve elektriksel özelliklerinden dolayı elektrot malzemelerinde kullanım alanı bulmaktadır. Bu kullanım alanlarının yanı sıra bakır borat bileşikleri tarım zararlıları ile mücadelede ve ahşap/odun korumada daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [22,25,31-33].

Literatürde bakır borat elde edilmesine dair çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Katı hal reaksiyonu, hidrotermal yöntem ve sulu çözeltiden çöktürme gibi çeşitli yöntemler vasıtasıyla bazı bakır borat bileşiklerinin sentezlenmesi farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

Elektrokimyasal bir proseste karbonla birlikte katot malzemesi olarak kullanmak üzere katı hal reaksiyonuyla bakır borat sentezlenmiştir [34]. Stokiyometrik oranlarda CuO ve H_3BO_3 'ün karıştırılarak pellet haline getirilmesinden sonra bu katı madde 24 saat süresince $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir fırında reaksiyona sokulmuştur. Bu süre sonunda oluşan ürün tekrar pellet haline getirilerek ilave bir 24 saat daha fırında bekletilmiştir. İşlem sonunda elde edilen

yeşil renkli toz ürününü XRD analizi sonucunda katının $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapısında olduğu belirlenmiştir.

Yine katı hal reaksiyonu ile bakır borat tek kristali üretmek amacıyla yapılan bir çalışmada [35] çıkış maddeleri olarak $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve CuO kullanılmıştır. 2 g $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.052 g CuO 'in karıştırılarak pellet haline getirilmesinden sonra bu katı karışım platin krozeeye konulmuş ve bir fırında 1000 °C'de 20 saat süreyle reaksiyona girmeleri sağlanmıştır. Yüksek sıcaklıkta meydana gelen bu reaksiyon sonunda 0.20 mm x 0.05 mm x 0.05 mm boyutlarında levha şeklinde mavi renkli $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ tek kristali elde edilmiştir.

Hidrotermal yöntemle bakır borat sentezinin incelendiği başka bir çalışmada [32] ise farklı çıkış maddeleri kullanılarak üç farklı grupta deneyler yapılmıştır. Birinci grup deneylerde $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ikinci grup deneylerde $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve üçüncü grup deneylerde ise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH ve H_3BO_3 başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. Birinci ve ikinci grup deneyler 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda üçüncü grup deneyler ise 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Bütün deney gruplarında reaksiyonlar 15-240 dk aralığında farklı zamanlar için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bakır boratlar XRD, FT-IR ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD analizleri sonucunda sentezlenen bütün bakır boratların $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ formunda olduğu tespit edilmiştir.

Nano boyutta bakır borat üretmek amacıyla yapılan bir çalışmada iki farklı yöntem uygulanarak bakır borat sentezi gerçekleştirilmiştir [36]. Çöktürme metodunun uygulandığı deneylerde bakır nitrat ve boraksın sulu çözeltileri karıştırılarak 80 °C'de reaksiyon yürütülmüştür. Ancak reaksiyon için diğer parametrelerin değerlerinden söz edilmemiştir. İkinci yöntem olarak çöktürme yoluyla elde edilen çökelekteki su ile n-propanol ve benzenle yer değiştirmek suretiyle yapılmıştır. Bunun için elde edilen bakır borat çökeleği üzerine benzen ve n-propanol ilave edilmiş ve kaynatma işlemi yapılmıştır. Böylece çökelekteki suyun önemli bir kısmı organik fazın buharı vasıtasıyla uzaklaştırılmıştır. İşlemden sonra elde edilen ve n-propanol ile benzen içeren katı madde süperkritik kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu kurutma işlemi 16 MPa basınçta karbondioksitin kurutma tüpüne gönderilmesiyle 40 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Her iki yöntemle elde edilen katı ürünleri XRD analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonucunda oluşan katı üründe bakır boratın $Cu_3B_2O_6$ formunda olduğu belirlenmiş ve farklı bileşimlere sahip sodyum boratların varlığı belirlenmiştir.

Farklı morfolojilerde nano ve mikro yapıda bakır borat elde etmek üzere yürütülen bir çalışmada [37], boraks ve fosfat esterden oluşan karışım üzerine bakır sülfat çözeltisi eklenerek 10-70 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda 7 saat süreyle reaksiyon yürütülmüştür. Filtrasyon işleminden sonra katı 60 °C'de 8 saat boyunca kurutulurken bakır borat toz elde edilmiş ve XRD, SEM ve TEM ile karakterizasyonu yapılmıştır. XRD analizlerinde $CuBO_2$ ve $Cu(BO_2)_2$ gibi bakır boratların yanı sıra diğer boratlar ve reaksiyona girmemiş olan çıkış maddeleri de tespit edilmiştir.

Shvarts ve Belousova'nın [38] yapmış olduğu bir çalışmada farklı mol oranlarında bakır sülfat, borik asit ve sodyum hidroksit'in sulu çözeltileri karıştırılarak çöktürme yöntemi ile bakır borat sentezlenmesi araştırılmıştır. Deneysel farklı çözeltiler pH'larında 80 °C'de 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen katı ürünlerin kimyasal bileşiminin farklı olduğu tespit edilmiştir. Bakır borat üretmek için en uygun pH değerinin 7.5-8 arasında olduğu belirlenmiş ve pH aralığında elde edilen ürünün $3CuO.2B_2O_3.6H_2O$ bileşiminde olduğu ifade edilmiştir. Bu bileşimdeki bakır borat ürününün kolay süzülebilir ince dağılmış yeşilimsi bir katı olduğu gözlenmiş ve amorf bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu ürünün sıcak ve soğuk suda çözünmediği ancak mineral asitler, organik asitler ile amonyakta çözüldüğü belirtilmiştir. 7.5'den daha düşük pH değerlerine sahip çözeltiler kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen katı ürüne Na_2SO_4 'ın, 9'dan daha yüksek pH'larda yapılan deneylerden elde edilen katı ürüne ise $Cu(OH)_2$ 'in safsızlık olarak karıştığı tespit edilmiştir. Reaksiyon karışımının hacminin iki kat artması durumunda ürüne karışan safsızlık oranının daha fazla olduğu, hacmin beş kat artması durumunda ise üründeki bakır içeriğinin oldukça azaldığı deneysel olarak belirlenmiş ve bu ürünün çeşitli boratların bir karışımı olabileceği ifade edilmiştir. $3CuO.2B_2O_3.6H_2O$ bileşimindeki bakır borat ürününün termal analizi yapılmış ve bu katının 40 °C sıcaklığa kadar bozunmadığı bu sıcaklıktan sonra 180 °C'ye kadar ısıtıldığında yapıdaki 4 mol suyun uzaklaştığı ve kütle kaybının yaklaşık %14 olduğu belirlenmiştir. Kalan 2 mol suyun 465 °C'ye kadar yavaş yavaş

kaybedildiği belirlenmiş ve 465-878 °C aralığında ise önemli bir kütle kaybının söz konusu olmadığı belirtilmiştir. Toplam kütle kaybının ise % 22 civarında olduğu bulunmuştur.

Yine Shvarts ve Belousova [39] tarafından yapılan başka bir çalışmada çinko ve bakır borat üretimi araştırılmıştır. Boraks ve borik asit içeren çözeltiye çinko sülfat çözeltisinin ilave edilmesiyle kristal halde çinko borat üretilmiştir. Oluşan katı ürün çözeltilerden filtre edilerek ayrıldıktan sonra ortaya çıkan ve bir miktar çinko iyonları ile borat anyonu içeren süzüntü bakır borat üretiminde değerlendirilmiştir. Bu çözelti üzerine bakır sülfat çözeltisi eklenmiş ve sodyum hidroksit kullanılarak çözelti pH'ı artırılmak suretiyle 80 °C'de 4 saat süresince reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda ince dağılmış mavi renkli bakır borat ürünü çözeltilerden ayrılarak kurutulmuştur. Elde edilen katı ürünün amorf yapıda olduğu belirlenmiş ve safsızlık olarak sodyum sülfat içerdiği tespit edilmiştir.

Literatürde mevcut çalışmalar incelendiği zaman başlangıç maddelerinin sulu çözeltilerinden hareketle çöktürme yöntemi yardımıyla bakır borat üretimine ilişkin sentez koşullarının detaylı bir şekilde araştırıldığı herhangi bir çalışma yer almamaktadır. Böylece bu tez çalışmasında bakır borat bileşiğinin laboratuvar ortamında çöktürme yöntemi ile üretilmesi ve reaksiyon koşullarının katı ürün oluşumu üzerine olan etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada, bor kaynağı olarak borik asit ve boraks dekahidrat bakır kaynağı olarak ise bakır nitrat trihidrat kullanılmıştır. Deneyler borik asit ve bakır nitrat trihidrat çözeltilerinden bakır borat üretimi ile boraks dekahidrat ve bakır nitrat trihidrat çözeltilerinden bakır borat üretimi olmak üzere iki grupta gerçekleştirilmiştir. Çökme reaksiyonu üzerinde etkili olabileceği düşünülen reaksiyon sıcaklığı, B_2O_3/Cu mol oranı, çözelti başlangıç pH değeri ve reaksiyon süresi gibi bazı parametrelerin etkileri incelenmiş ve elde edilen ürün çeşitli metotlarla karakterize edilmiştir.

Mevcut çalışma ile ülkemizin sahip olduğu yer altı kaynaklarından biri olan ve önemli bir ekonomik değere sahip bulunan bor minerallerinden elde edilebilecek ürünlerin sayısının artırılması ve ekonomik değeri olan yeni ve farklı bor bileşiklerinin üretilmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bakır borat üretimi ile ilgili olarak deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar ile deneysel yöntem hakkındaki bilgiler aşağıda verilmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmada bakır borat üretmek için esas olarak borik asit, boraks dekahidrat ve bakır nitrat çıkış maddeleri olarak kullanılmıştır. Bunlarla birlikte deneylerde kullanılan diğer kimyasal maddeler de aşağıda belirtilmiştir.

Borik Asit

Borik asit (H_3BO_3 , %99.5, Carlo Erba) birçok bor ürününün elde edilmesinde hammadde olarak kullanılabilen oldukça önemli bir bor bileşiğidir. Bu çalışmada bakır borat üretimi amacıyla bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Çalışılacak olan derişimde borik asit çözeltisi hesaplanan miktarda katı borik asidin saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Boraks Dekahidrat

Boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, %99.5, Merck) bakır borat üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Çalışılacak olan derişime sahip boraks çözeltisi belirlenen miktarda katı boraksın saf suda çözülmesi suretiyle hazırlanmıştır.

Bakır Nitrat

Bakır nitrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, %99.5, Merck) önemli bakır bileşiklerinden birisi olup çeşitli bakır bileşiklerinin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Çalışmada üretilmesi hedeflenen bor bileşiği için bakır kaynağı olarak bakır nitrattan yararlanılmıştır. Çalışılacak olan derişime sahip bakır nitrat çözeltisi hesaplanan miktarda katı kristalin saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Mannitol

Mannitol ($C_6H_{14}O_6$, Merck) bir polialkol olup çözelti ortamındaki borik asit ile kompleks oluşturarak B_2O_3 tayini için kullanılmıştır. Deney çözeltisinden alınan örnek üzerine yeterli miktarda toz halinde ilave edilerek çözünmesi sağlanmıştır.

Sodyum Hidroksit

Sodyum hidroksit (NaOH, %99, Merck) esas olarak B₂O₃ tayininde titrant olarak kullanılmıştır. Yaklaşık 0.05 M derişimde sodyum hidroksit çözeltisi hazırlamak için 5 g NaOH tartılarak 50 mL suda çözülmüş ve 250 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözelti içine 1 g BaCl₂ eklenerek karbonatın çökmesi sağlanmıştır. Ba²⁺ iyonlarının aşırısı 1 M Na₂SO₄ çözeltisinden 5 mL eklenerek çöktürülmüştür. Çözelti bir süre bekletildikten sonra berrak sıvıdan 100 mL alınıp litreye tamamlanmak suretiyle NaOH çözeltisi hazırlanmıştır [40]. Bu şekilde hazırlanmış olan NaOH çözeltisinin derişimi ayarlı HCl çözeltisi kullanılarak belirlenmiş ve 0.045 M olduğu tespit edilmiştir. Sodyum hidroksit ayrıca çöktürme işleminde çözelti pH'nın ayarlamasında katı halde veya derişik çözeltisi halinde kullanılmıştır.

Nitrik Asit

Nitrik asidin (HNO₃, Merck, % 65, d=1.39 g/mL) seyreltik sulu çözeltileri gerektiğinde çözeltilerin pH'nın ayarlanmasında kullanılmıştır.

Müreksid İndikatörü

Müreksid (Amonyum Purpurat, C₈H₈N₆O₆, %100, Merck) kompleksometrik titrasyon metoduyla bakır tayininde dönüm noktasının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir indikatördür. Katı halde veya sulu çözeltileri halinde kullanılabilir. Deneyleerde, katı halde 1 g müreksidin 99 g katı sodyum klorür (NaCl, Merck, %100) ile karıştırılmasıyla elde edilen katı karışımı indikatör olarak kullanılmıştır [41]. Her bir titrasyonda bu karışımdan 30-40 mg kadar indikatör bakır tayini yapılacak olan örnek çözeltisine ilave edilmiştir.

Fenolftalein

Fenolftalein (C₆H₄COOC(C₆H₄-4-OH)₂, Carlo Erba) reaktörden alınan örnek çözeltisinde B₂O₃ tayininde indikatör olarak kullanılmıştır. 0.1 g fenolftalein 50 mL alkolde çözüldükten sonra bunun üzerine 50 mL saf su ilave edilmesiyle indikatör çözeltisi hazırlanmıştır.

Etilen Diamin Tetraasetik Asit Sodyum Tuzu

Etilen diamin tetraasetik asidin sodyum tuzu (EDTA-Titriplex III, Na₂H₂Y.2H₂O, % 100, Merck) deney çözeltilerindeki bakır iyonlarının (Cu²⁺) miktarını kompleksometrik yöntemle belirlemek amacıyla titrant olarak

kullanılmıştır. Yaklaşık 0.01 M EDTA çözeltisi hazırlamak için bir miktar Titriplex III etüvde 90 °C'de 1 saat süreyle kurutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve bundan 7.445 g tartılarak saf suda çözmek suretiyle 2 L'lik bir çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan EDTA çözeltisini ayarlamak için primer standart bir madde olan kalsiyum karbonatın (CaCO_3 , Merck, % 99) sulu hidroklorik asitte çözülmesiyle elde edilen çözelti kullanılmıştır. Kalsiyum iyonlarını (Ca^{2+}) içeren çözeltiden belirli miktarlarda örnekler alınarak puffer tablet indikatörü çözeltiye eklenmiş ve çözelti pH'ı amonyak/amonyum klorür tampon çözeltisi ile 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra Ca^{2+} iyonları içeren çözelti yaklaşık 0.01 M olarak hazırlanmış olan EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edilmiş ve EDTA çözeltisinin gerçek derişimi hesaplanmıştır. Bu analizde titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 0.40 mg Ca^{2+} 'a karşılık gelmektedir [41].

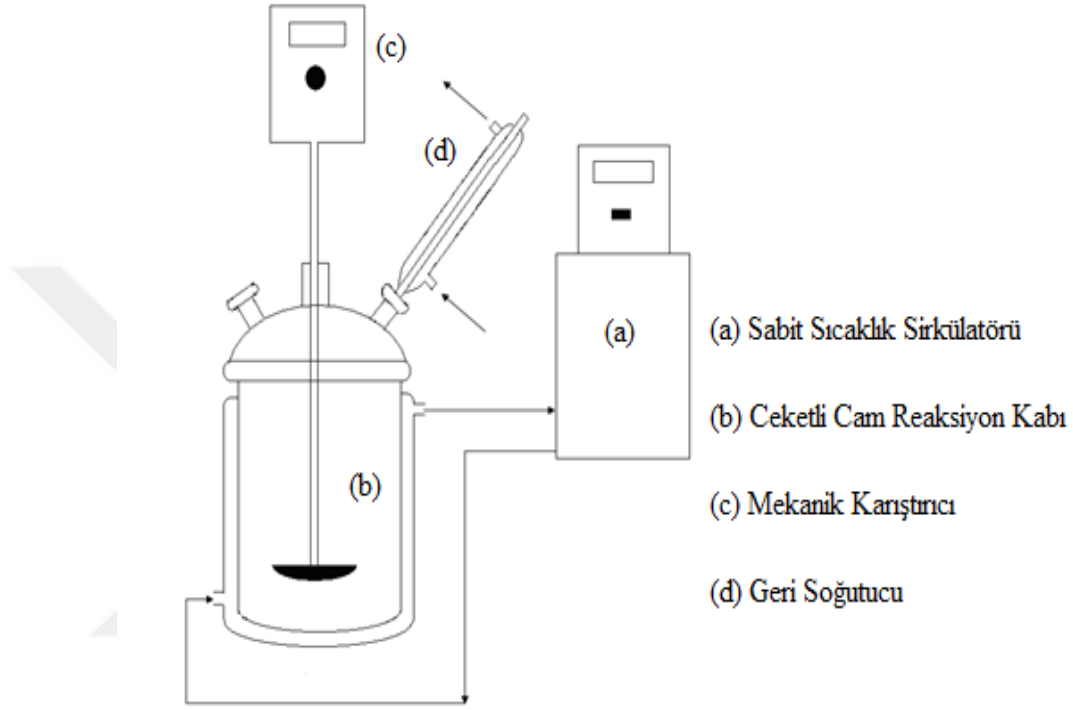
3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bakır borat hazırlanması amacıyla yapılan çöktürme işlemi Şekil 3.1'de temsili olarak gösterilmiş olan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Bu deney düzeneğinde reaksiyonlar 1 L hacme sahip ceketli bir cam reaktörde yapılmış olup reaksiyon boyunca sıcaklığı sabit tutmak için sirkülatörlü bir su banyosundan (PolyScience) yararlanılmıştır. Reaktör içeriğini karıştırmak için mekanik karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) kullanılmış ve yüksek sıcaklıklarda çözeltinin buharlaşarak hacminin azalmasını önlemek için bir geri soğutucu reaktöre monte edilmiştir.

Cam malzemelerin ve çöktürülen ürünün kurutulmasında Nüve marka EN 400 model etüv, çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesinde WTW pMX 2000 pH-Ion metre, tartımlar için Mettler Toledo AB204-S terazi kullanılmıştır. Elde edilen ürünün toplam kütle kaybını belirlemek için Heraeus marka bir kül fırınından faydalanılmıştır. Deneylerde kullanılan saf su Milli Pore Milli-Q Water Purification System saf su cihazından elde edilmiştir. Deneyler sırasında çözeltiden alınan örneklerdeki Cu^{2+} ve B_2O_3 miktarlarının titrasyonla belirlenmesinde dijital büret ve çözeltileri karıştırmak için Ikamag RH manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Çöktürme sonucunda üretilen katı çökeleğin yapısal analizi için Rigaku RadB-DMAX II model X-Işınları Difraktometresi'nden yararlanılmıştır. Katı ürünlerin görüntülenmesi için Dijital LEO-EVO 40 XVP taramalı elektron mikroskopundan (SEM) faydalanılmıştır.



Şekil 3.1. Bakır borat üretiminin gerçekleştirildiği deney düzeneği

3.2. Yöntem

3.2.1. Çöktürme işleminin yapılışı

Bakır boratın sentezlenmesi Şekil 3.1'de verilmiş olan deney düzeneğinde yapılmıştır. Deneyle, H_3BO_3 ile $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltilerinin kullanılması ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ile $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltilerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ceketli cam reaktöre derişimi bilinen H_3BO_3 çözeltilisinden 250 mL konulduktan sonra sıcaklığın çalışılacak olan sıcaklık değerine ulaşması için bir süre beklenmiştir. Daha sonra belirlenmiş olan derişime sahip ve reaktördeki çözeltili ile aynı sıcaklıkta olan Cu^{2+} içeren çözeltili reaktördeki H_3BO_3 çözeltilisinin üzerine azar azar eklenmiştir. İki çözeltili karıştırıldıktan sonra çözeltilinin pH değeri katı halde veya derişik çözeltilisi halinde NaOH ilavesi ile

istenen değere ayarlanmıştır. İki çözeltinin karıştırılması ve pH değerinin ayarlanması yaklaşık 10 dakika sürede yapılmıştır. Bu işlemler yapıldıktan sonra reaksiyonun başladığı kabul edilerek çözeltilerden alınan örneklerde Cu^{2+} ve B_2O_3 analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bütün deneylerde işlem süresince reaktör içeriği mekanik karıştırıcı yardımıyla 400 rpm değerinde karıştırılmıştır. Çöktürme işlemi boyunca reaksiyon sıcaklığı sirkülatörlü su banyosu yardımıyla çalışılan değerde sabit tutulmuştur. Farklı reaksiyon sürelerinde çözeltilerden 5 mL örnekler alınarak süzölmüş ve 2 mL'lik iki kısma ayrılarak örneklerden birinde Cu^{2+} değerinde ise B_2O_3 analizi yapılmıştır. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda reaktördeki katı-sıvı karışımı bir behere boşaltılarak 30-90 dakika süre dinlendirilmiş ve daha sonra filtrasyon işlemi uygulanarak katı ile sıvı birbirinden ayrılmıştır. Katı kısım ılık saf su ile birkaç kez yıkadıktan sonra 2 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ve 50 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan deneyler de yukarıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyona girecek olan maddelerin derişimleri, çözeltinin pH değeri ve reaksiyon süresi gibi değişkenler parametre olarak seçilmiştir. H_3BO_3 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

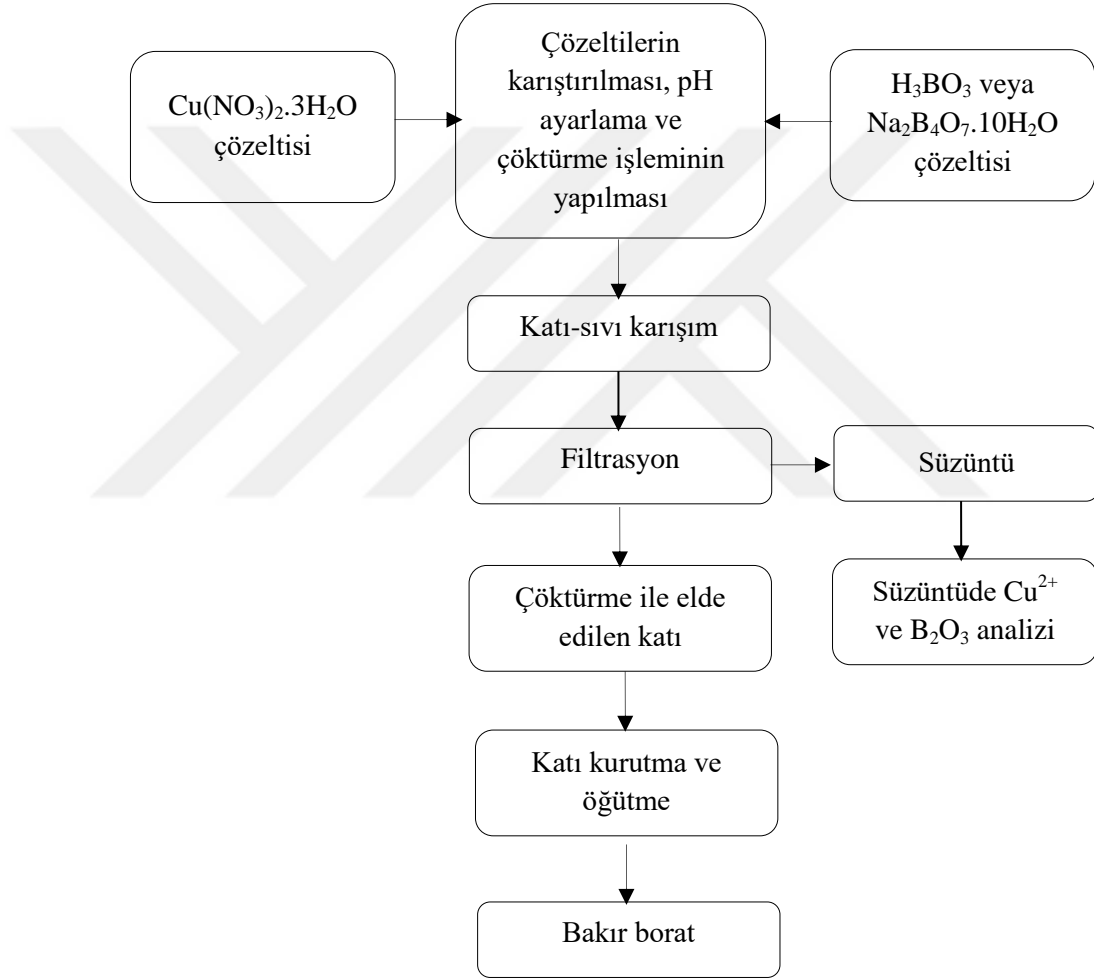
Çizelge 3.1. Borik asit ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Sıcaklık, (°C)	35, 45, 55, 65, 75
$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranı	0.25/1, 0.5/1, 1/1, 1.5/1, 2/1
Sabit $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranında farklı H_3BO_3 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ derişimleri	0.075 M H_3BO_3 /0.05 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.15 M H_3BO_3 /0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.3 M H_3BO_3 /0.2 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
pH	5, 6, 7, 8, 9, >9
Reaksiyon süresi, (dk)	10, 20, 30, 60, 90, 120

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri ise Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Bakır borat üretimi için gerçekleştirilen bu çalışmada uygulanan deneysel yöntem Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Sıcaklık, (°C)	45, 55, 65, 75
B ₂ O ₃ /Cu mol oranı	0.25/1, 0.5/1, 1/1, 1.5/1, 2/1
pH	7, 8, 9, >9
Reaksiyon süresi, (dk)	10, 20, 30, 60, 90, 120



Şekil 3.2. Çalışmada uygulanan akış diyagramı

Deneyisel çalışmada bakır borat üretimi için çöktürme yöntemi uygulandığından ve bu yöntemde çözelti pH'ı çökme verimi ve oluşan ürün üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan farklı derişimlere sahip H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın oda sıcaklığında hazırlanan çözeltilerine ait pH değerleri Çizelge 3.3'te gösterilmiştir. H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri hafif asidik bir karaktere sahipken $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 'ın sulu çözeltileri bazik özellik göstermektedir.

Çizelge 3.3. Deneylede kullanılan çıkış maddelerinin farklı derişime sahip çözeltilerine ait ölçülen pH değerleri

Kimyasal madde	Derişim, M	pH
H_3BO_3	0.010	6.71
	0.025	6.50
	0.050	6.32
	0.075	6.17
	0.100	6.05
	0.150	5.73
	0.200	5.48
	0.300	5.06
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0.500	4.47
	0.010	9.39
	0.025	9.48
	0.050	9.54
	0.075	9.59
	0.100	9.62
	0.150	9.67
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	0.200	9.76
	0.010	5.30
	0.025	4.87
	0.050	4.60
	0.100	4.24
	0.200	3.93
	0.300	3.73

Bununla birlikte deneylede kullanılan çıkış maddelerinin çözünürlük değerleri hazırlanacak çözeltilerin derişimini etkileyecektir. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu ortamda çözünürlüğü oldukça yüksek iken H_3BO_3 ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 'ın çözünürlük değeri sınırlı olmaktadır. H_3BO_3 ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ için çözünürlük değerleri Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Borik asit ve boraks dekahidrat için çözünürlük değerleri [13]

Sıcaklık, °C	Çözünürlük, g/100 g su	
	H ₃ BO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
0	2.59	2.02
10	3.64	3.18
20	4.94	4.94
25	5.74	6.15
30	6.78	7.78
40	8.73	12.70
50	11.41	22.34
60	14.90	45.80
70	18.97	60.44
80	23.70	83.66
90	30.26	119.95
100	37.90	201.30

3.2.2. Çözeltide Cu²⁺ ve B₂O₃ analizlerinin yapılışı

Çöktürme işlemi sırasında farklı reaksiyon sürelerinde çözülden alınan ve süzülen 5 mL örneğin 2 mL'sinde B₂O₃ tayini diğer 2 mL'sinde ise Cu²⁺ tayini aşağıda anlatıldığı gibi yapılmıştır.

B₂O₃ Tayini

Sulu ortamda H₃BO₃ olarak bulunan B₂O₃'ün tayini için genellikle NaOH çözeltisi kullanılır. Ancak H₃BO₃ çok zayıf bir asit olduğundan kuvvetli bir baz olan NaOH ile doğrudan titre edilerek B₂O₃ miktarı belirlenmemektedir. Çok iyi bilinen bir yöntem, mannitol gibi polihidroksi organik bir maddenin borik asit içeren çözültiye ilave edilmesiyle bu madde ile borik asit arasında bir kompleks oluşması ve açığa çıkan protonun NaOH ile fenolftalein varlığında titre edilmesine dayanır [42].

2 mL örnek çözeltisi üzerine bir miktar saf su ilave edildikten sonra oluşan bu çözeltinin pH değerine bağlı olarak seyreltik nitrik asit veya seyreltik sodyum hidroksit çözeltileri yardımıyla pH 7.6'ya ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanmış olan çözültiye mannitol ilave edildikten sonra birkaç damla fenolftalein damlatılmış ve ayarlı NaOH çözeltisi ile pH tekrar 7.6'ya gelinceye kadar titrasyon yapılmıştır. Derişimi tam olarak 0.05 M olan NaOH çözeltisinin 1 mL'si 1.741 mg B₂O₃'e karşılık gelmektedir. Deneysel çalışmada kullanılan ayarlanmış NaOH çözeltisinin derişimi 0.045 M olarak belirlenmiştir. Bu derişime sahip NaOH çözeltisinin 1 mL'si 1.567 mg B₂O₃'e karşılık gelmektedir. Bu değerler dikkate

alınarak çözeltildeki B_2O_3 miktarı ($m_{B_2O_3}$) mg biriminde Eşitlik (3.1)'den hesaplanmıştır.

$$(m_{B_2O_3}) = \left(\frac{V_{\text{çözelti}}}{V_{\text{örnek}}} \right) * F_{NaOH} * V_{NaOH} \quad (3.1)$$

$V_{\text{örnek}}$: B_2O_3 analizinin yapıldığı örnek hacmi, mL (2 mL)

$V_{\text{çözelti}}$: Örneğin alındığı çözeltinin toplam hacmi, mL

F_{NaOH} : Ayarlanmış NaOH çözeltisi için faktör (1 mL NaOH=1.567 mg B_2O_3)

V_{NaOH} : Titrasyonda harcanan NaOH hacmi, mL

Cu^{2+} Tayini

2 mL örnek çözeltisi üzerine bir miktar saf su ilave edildikten sonra elde edilen bu çözeltinin pH değerine bağlı olarak seyreltik nitrik asit veya seyreltik amonyak çözeltileri yardımıyla pH 6.5'a ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözeltiyeye müreksid indikatörü ilave edildikten sonra çözeltinin rengi portakal renginden menekşe rengine dönünceye kadar ayarlanmış Titriplex III çözeltisiyle titre edilmiştir [41]. Derişimi tam olarak 0.01 M olan Titriplex III çözeltisinin 1 mL'si 0.6354 mg bakır iyonuna karşılık gelmektedir. Deneysel çalışmada kullanılan ayarlanmış titrasyon çözeltisinin derişimi 0.009468 M olarak belirlenmiştir. Bu derişime sahip Titriplex III çözeltisinin 1 mL'si 0.6016 mg Cu^{2+} iyonuna karşılık gelmektedir. Bu değerler dikkate alınarak çözeltildeki bakır miktarı (m_{Cu}) mg biriminde Eşitlik (3.2)'den belirlenmiştir.

$$(m_{Cu}) = \left(\frac{V_{\text{çözelti}}}{V_{\text{örnek}}} \right) * F_{EDTA} * V_{EDTA} \quad (3.2)$$

$V_{\text{örnek}}$: Bakır analizinin yapıldığı örnek hacmi, mL (2 mL)

$V_{\text{çözelti}}$: Örneğin alındığı çözeltinin toplam hacmi, mL

F_{EDTA} : Ayarlanmış Titriplex III çözeltisi için faktör (1 mL EDTA=0.6016 mg Cu^{2+})

V_{EDTA} : Titrasyonda harcanan Titriplex III hacmi, mL

Farklı reaksiyon sürelerinde çözeltilden alınan örneklerde B_2O_3 ve Cu^{2+} tayini yapıldıktan sonra çökerek katı faza geçmiş olan borik asit ve bakır miktarları Eşitlik (3.3) ve (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitliklere göre hesaplanmış olan değerler araştırma bulguları ve tartışma kısmındaki çizelgelerde verilmiştir.

$$\% \text{ Çöken } B_2O_3 = \frac{(m_{B_2O_3})_0 - (m_{B_2O_3})}{(m_{B_2O_3})_0} \times 100 \quad (3.3)$$

$(m_{B_2O_3})_0$: Başlangıçta çözeltideki B_2O_3 miktarı, mg

$m_{B_2O_3}$: t zamanında çözeltideki B_2O_3 miktarı, mg

$(m_{B_2O_3})_0 - (m_{B_2O_3})$: t zamanında çökmüş olan B_2O_3 miktarı, mg

$$\% \text{ Çöken } Cu = \frac{(m_{Cu})_0 - (m_{Cu})}{(m_{Cu})_0} \times 100 \quad (3.4)$$

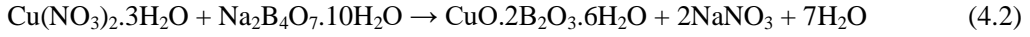
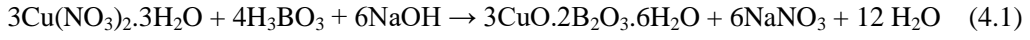
$(m_{Cu})_0$: Başlangıçta çözeltideki Cu^{2+} miktarı, mg

(m_{Cu}) : t zamanında çözeltideki Cu^{2+} miktarı, mg

$(m_{Cu})_0 - (m_{Cu})$: t zamanında çökmüş olan Cu^{2+} miktarı, mg

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri ile bakır borat üretiminde meydana gelen reaksiyon Eşitlik (4.1)'deki gibi, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri ile bakır borat üretiminde meydana gelen reaksiyon ise Eşitlik (4.2)'deki gibi yazılabilir [32,38].



Bakır borat üretimi üzerine parametre etkilerinin incelendiği deneylerden elde edilen bulgular aşağıdaki kısımlarda anlatılmıştır.

4.1. Borik Asit ve Bakır Nitrat Kullanılarak Yapılan Deneyler

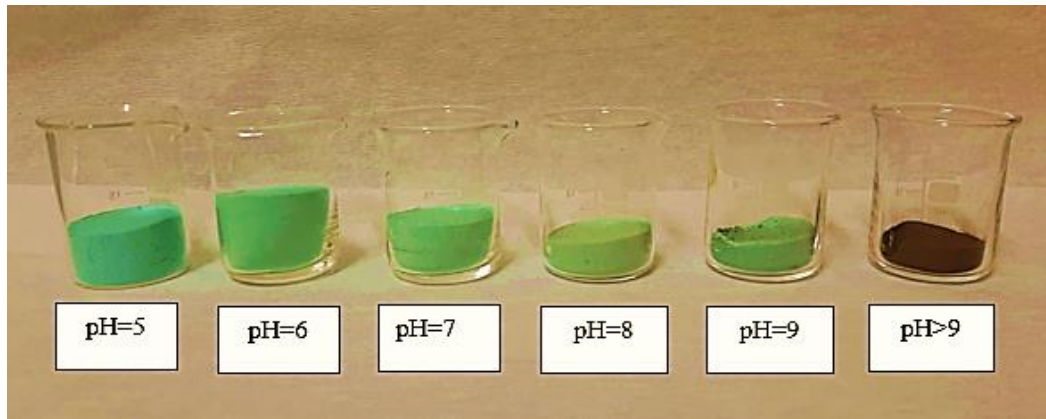
4.1.1. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözeltilerin pH'sinin etkisi

Borik asit ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneylerde bakır borat oluşumuna diğer parametrelerin etkisi incelenmeden önce uygun çökme pH'ını belirlemek için deneyler yapılmıştır. Farklı pH'larda deneyler yapılmadan önce ilk olarak reaksiyon sıcaklığının $65 \text{ }^\circ\text{C}$, B_2O_3/Cu mol oranının 1/1 ve karıştırma hızının 400 rpm olduğu deney koşullarında 250 mL borik asit ve 250 mL bakır nitrat çözeltisi karıştırılarak bir çökme olup olmadığı gözlenmiştir. Bu iki çözelti karıştırıldığı zaman çözelti pH değeri yaklaşık 4 olarak okunmuş ve 60 dk süresince işlem devam ettirilmiştir. Belirtilen süre sonunda herhangi bir çökelek oluşumu gözlenmemiştir. Böylece 4'den daha yüksek pH değerlerine sahip çözeltiler kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde başlangıç pH değeri 5, 6, 7, 8, 9 ve >9 olarak alınmışken reaksiyon sıcaklığı, B_2O_3/Cu mol oranı ve karıştırma hızı ise sırasıyla $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 1/1 ve 400 rpm değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar çökmüş olan B_2O_3 ve Cu yüzdeleri olarak Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. 4'den daha büyük pH'larda yapılan bütün deneylerde çözeltinin pH ayarlaması yapılırken çökme olayının yaklaşık olarak 4.5 pH değerinden itibaren başladığı gözlenmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde çözeltilerden alınan örneklerde yapılan Cu^{2+} analizi sonucunda pH 5 ve 6 değerine sahip çözeltilerle gerçekleştirilen deneylerde bakırın tamamının çökmediği Çizelge 4.1'de verilmiş olan sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.1. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'ının etkisi

Reaksiyon süresi, dk.	pH							
	5		6		7	8	9	>9
	B ₂ O ₃ , %	Cu, %	B ₂ O ₃ , %	Cu, %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %
10	43.78	90.60	44.53	98.62	51.72	54.72	52.32	50.52
20	42.47	90.50	43.35	98.25	52.79	54.27	54.27	52.27
30	41.95	89.91	45.58	98.08	55.01	55.30	54.35	54.90
60	40.34	89.72	45.05	98.12	55.61	55.61	54.61	54.90
90	41.06	89.19	45.27	98.70	55.92	55.03	55.44	54.71
120	42.76	88.50	45.07	98.54	55.86	56.21	54.69	54.10

pH 7'den itibaren yapılan deneylerde ise çözülden alınan örneklerde Cu²⁺ iyonlarının bulunmadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla pH değerinin 7'den büyük olduğu deneylerde ilk 10 dk reaksiyon süresi sonunda başlangıçta çözüde bulunan bakırın tamamının çöktüğü sonucuna varılabilir. Bu sebeple 7 ve daha yüksek pH değerlerine sahip çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde bakır miktarına Çizelge 4.1'de yer verilmemiştir. Yine B₂O₃ için yapılan analizlerde ilk 10 dk'dan sonra çöken borik asit miktarının ise çok az değiştiği söz konusu çizelgeden gözlenmektedir. pH 5-9 arasında yapılan deneylerde elde edilen katı ürünün açık yeşil renkte olduğu gözlenmiştir. pH değerinin 9'dan büyük olduğu çözelti ile yapılan deneyde ise deney esnasında oluşan çökeleğin kahverengi-siyah bir renge dönüştüğü görülmüştür. Farklı pH değerlerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

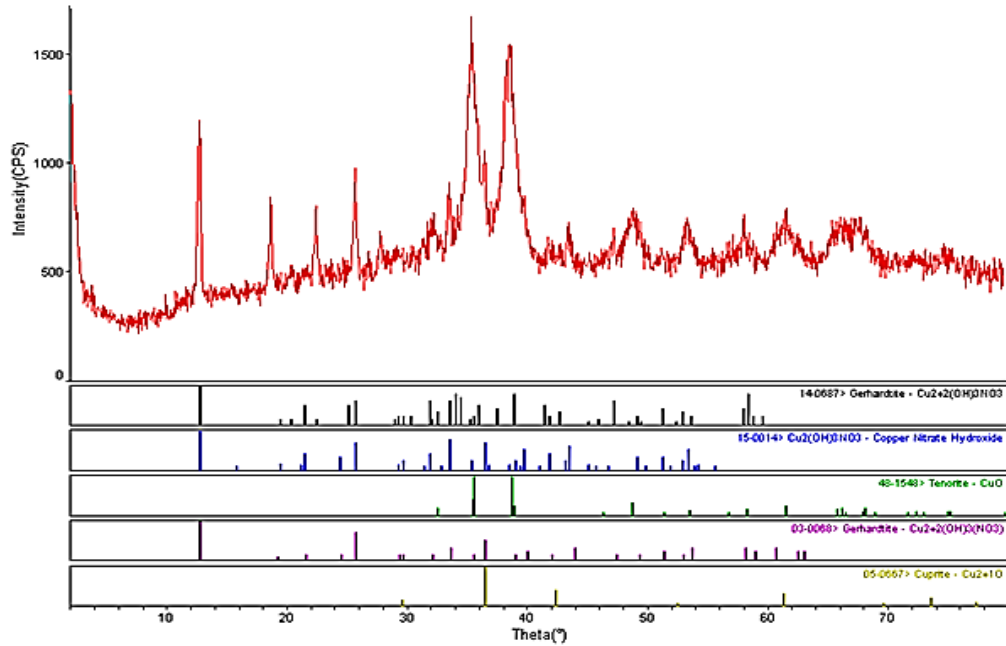


Şekil. 4.1. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen katı ürünleri gösteren fotoğraf görüntüleri

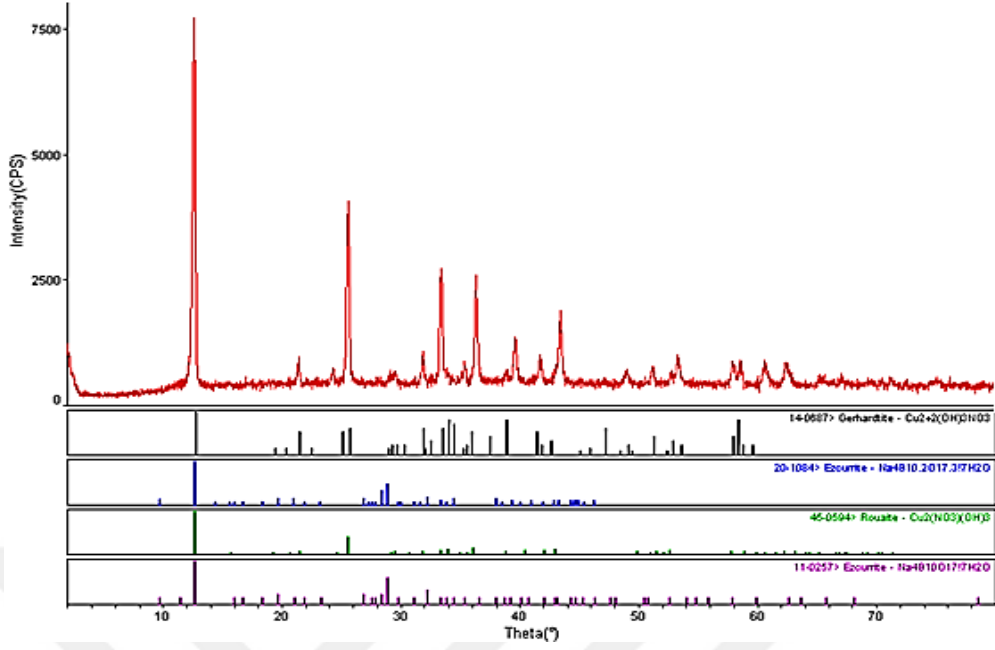
Yüksek pH değerinde yapılan deneyde bakırın CuO'ye dönüşümü söz konusu olabilir. Bununla birlikte gerek pH'ın 5-7 arasında olduğu ve gerekse 9 ve daha yüksek olduğu durumlarda elde edilen katı üründe safsızlıklar daha fazla bulunabilir [32,38]. pH değerinin 9'dan büyük olduğu deney için elde edilen katı ürüne ait XRD görüntüsü Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu şekilden oluşan katı üründe safsızlık olarak Cu(OH)₂ ve CuO'in varlığı gözlenmektedir. pH 5 ve pH 8 için yapılan deneylerden elde edilen katılara ait XRD görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

Ayrıca 5 ve 6 pH değerlerinde yapılan deneyler sonunda oluşan katının dinlendirme esnasında nispeten uzun bir sürede (yaklaşık 90 dakika) beherin dibinde toplandığı, pH 7'den itibaren yapılan deneylerde ise katı ürünün daha kısa bir sürede (yaklaşık 30 dakika) beherin altında toplandığı tespit edilmiştir.

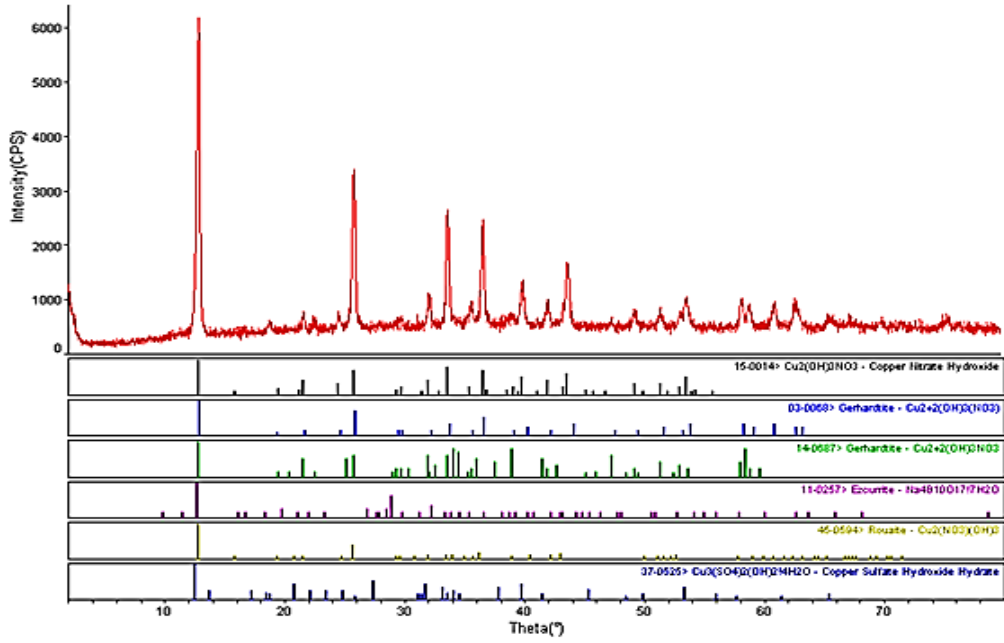
Elde edilen bulgulardan bakır borat üretmek için en uygun pH değeri 8 olarak belirlenmiştir ve diğer deneyler bu pH'a sahip çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Literatürde de bakır borat üretimi için en uygun pH değerinin 7.5-8 aralığında olduğu ifade edilmektedir [38,39]. Böylece mevcut çalışmadan elde edilen bulguların literatürle uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH > 9'da yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.3. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 5'te yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.4. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 8'de yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

4.1.2. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B_2O_3/Cu mol oranının etkisi

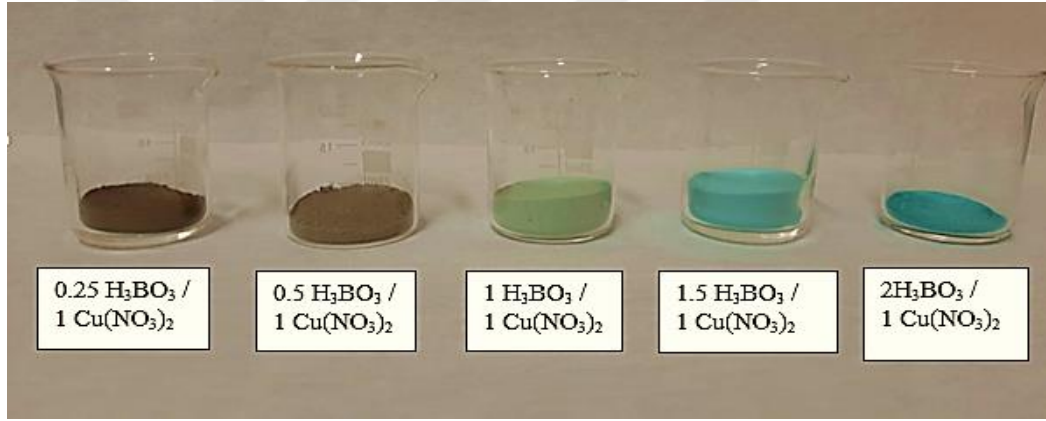
Bakır borat oluşumu üzerine B_2O_3/Cu mol oranının etkisi, bakır mol miktarının sabit tutulduğu ancak B_2O_3 mol miktarının değiştirildiği deneyler yapılmak suretiyle incelenmiştir. Deneyler 0.25/1, 0.5/1, 1/1, 1.5/1 ve 2/1 gibi farklı B_2O_3/Cu mol oranlarında yapılırken reaksiyon sıcaklığı, çözelti başlangıç pH'sı ve karıştırma hızı değerleri sırasıyla 65 °C, 8 ve 400 rpm değerlerinde alınmıştır. Bu deneyler gerçekleştirilirken farklı zamanlarda çözülden alınan örneklerde yapılan Cu^{2+} analizi sonucunda bakır varlığına rastlanmamıştır. Böylece başlangıçtaki bakırın tamamının çöktüğü sonucuna varılmıştır. Yine aynı reaksiyon süreleri için yapılan B_2O_3 analizlerinin sonuçları ise çökmüş olan B_2O_3 değerleri yüzde olarak Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Verilmiş olan B_2O_3 değerlerinin ilk 10 dk'dan sonra hemen hemen değişmediği bu çizelgeden anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B_2O_3/Cu mol oranının etkisi

Reaksiyon süresi, dk.	B_2O_3/Cu mol oranı				
	0.25/1	0.5/1	1/1	1.5/1	2/1
	B_2O_3 , %	B_2O_3 , %	B_2O_3 , %	B_2O_3 , %	B_2O_3 , %
10	45.32	51.37	54.72	55.89	70.74
20	45.60	53.92	54.27	56.47	70.62
30	45.90	52.93	55.30	57.12	71.13
60	46.00	52.85	55.61	57.04	71.72
90	46.50	50.86	55.03	57.13	72.14
120	46.30	51.67	56.21	58.39	72.50

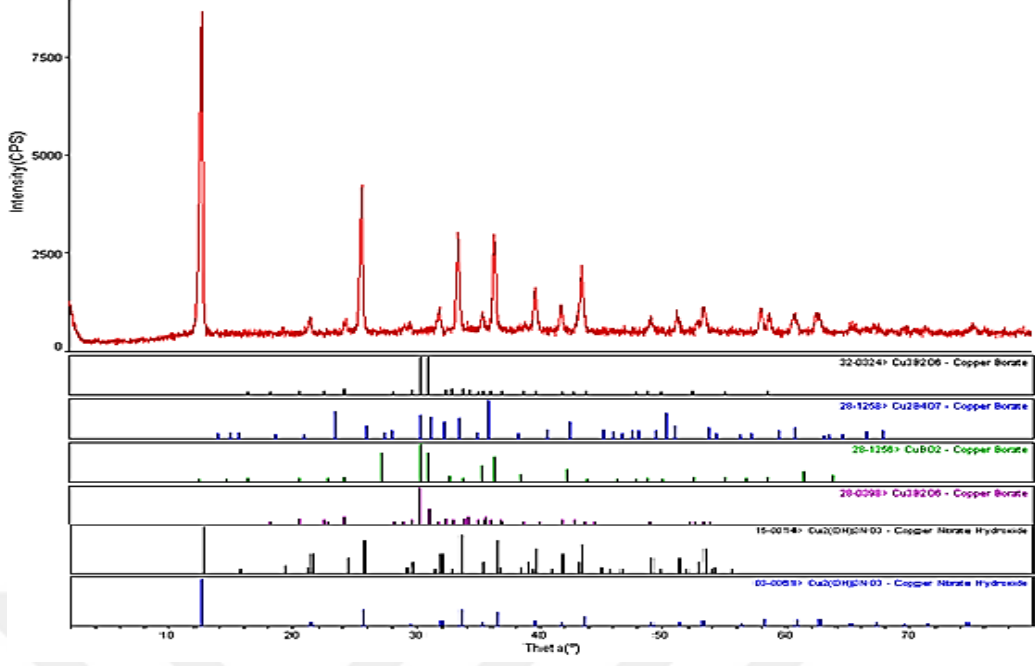
Borik asit ve bakır nitrattan hareketle bakır borat üretim sürecinde sınırlayıcı bileşen bakırdır. Her ne kadar bütün mol oranlarında bakırın tamamının çökmüş olduğu tespit edilmiş olsa da elde edilecek son ürünün kimyasal bileşimi kullanılan mol oranından etkilenecektir. Bununla birlikte deneylerin yürütülmesi esnasında B_2O_3/Cu mol oranının 0.25/1 olduğu durumda 10 dk sonra, 0.5/1 olduğu durumda ise 15 dk sonra oluşan katının renginin kahverengine dönüştüğü ve 30 dk'dan sonra ise tamamen kahverengi-siyah bir görünüm aldığı gözlemlenmiştir. Bu durum başlangıçta bakır miktarının fazla olmasına bağlanabilir. Bakır ile borik asidin bir kısmının bakır borat oluşumunda harcandığı, bakırın bir kısmının ise

ortamın pH'sının ve sıcaklığın yüksek olmasından dolayı CuO'e dönüşmüş olabileceği söylenebilir. 1/1 B₂O₃/Cu mol oranından itibaren yapılan deneylerde ise oluşan katının renginde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu mol oranından itibaren yapılan deneylerde katının açık yeşil-turkuaz bir renkte olduğu gözlenmiştir. Farklı B₂O₃/Cu mol oranlarında yapılan deneylerden elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. 1.5/1 B₂O₃/Cu mol oranında yapılan deneyde oluşan katının yaklaşık 30 dk içinde beherin altında toplandığı ve süzme işleminin de daha kolay bir şekilde yapıldığı görülmüştür. Şekil 4.6'da 1.5/1 B₂O₃/Cu mol oranında yapılan deney sonucunda elde edilmiş olan katı ürüne ait XRD görüntüsü gösterilmiştir. Şekil 4.6'dan farklı yapılarda bakır borat oluşumu gözlenmektedir. Bununla birlikte elde edilen katı üründe bakır hidroksitin de safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır.

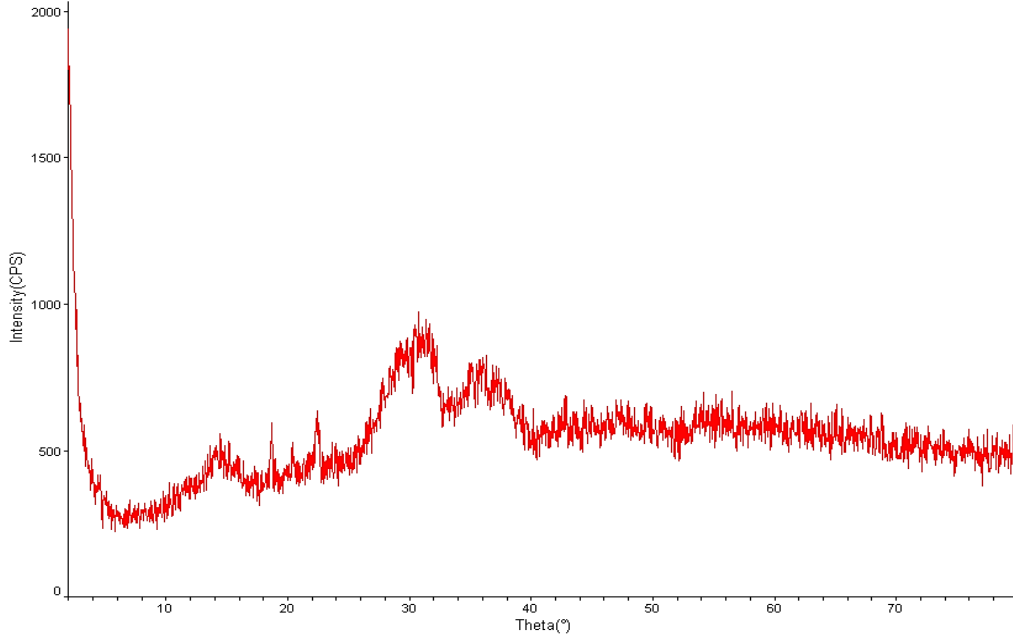


Şekil. 4.5. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı B₂O₃/Cu mol oranlarında yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri

2/1 B₂O₃/Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katı ürüne ait XRD görüntüsü ise Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu şekilde amorf bir yapının oluştuğu gözlenmektedir. Literatürde bakır boratların amorf bir yapıda olduğu ifade edilmektedir [36,38]. B₂O₃/Cu mol oranının 1.5/1 olduğu deneyden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak bakır borat oluşumu üzerine sıcaklık etkisinin ve sabit B₂O₃/Cu mol oranında borik asit ve bakır nitrat derişimi etkisinin incelendiği deneyler bu mol oranı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.6. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 1.5/1 B_2O_3/Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.7. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 2/1 B_2O_3/Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

4.1.3. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

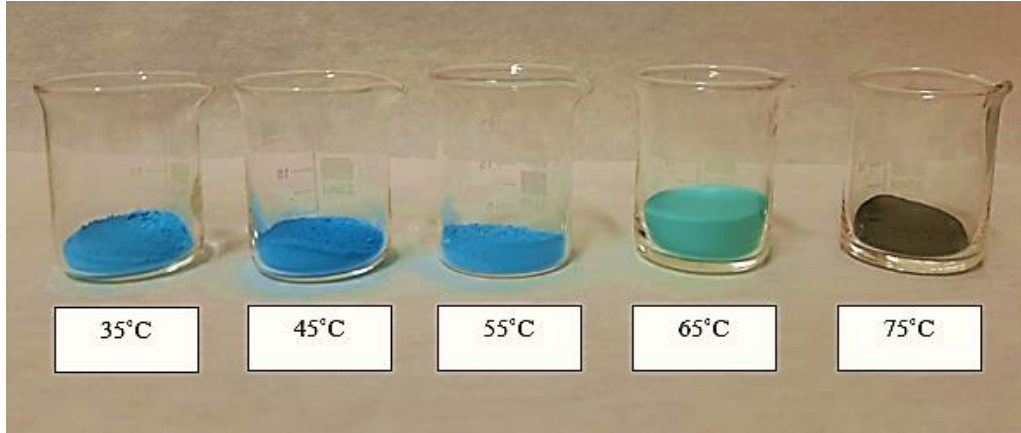
Reaksiyon sıcaklığının bakır borat oluşumu üzerine etkisini incelemek için 35, 45, 55, 65 ve 75 °C gibi farklı sıcaklık değerleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının etkisinin incelendiği deneylerde B₂O₃/Cu mol oranı, pH ve karıştırma hızı değerleri ise sırasıyla 1.5/1, 8 ve 400 rpm değerlerinde alınmıştır. Bu deneyler sürdürülürken farklı reaksiyon sürelerinde çözültiden alınan örneklerde yapılan Cu²⁺ analizi sonucunda bakır varlığına rastlanmamıştır. Böylece başlangıçtaki bakırın tamamının çöktüğü sonucuna varılmıştır. Ancak 75 °C’de gerçekleştirilen deneyde 60 dk’dan itibaren örnek çözültelerde bir miktar Cu²⁺ belirlenmiştir. Dolayısıyla oluşan katı ürünün tekrar çözünmesi söz konusu olabileceğinden daha yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmamıştır. Cu²⁺ analizinde kullanılan aynı reaksiyon süreleri için yapılan B₂O₃ analizlerinin sonuçları ise çökmüş olan B₂O₃ yüzdesi olarak Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon süresi, dk.	Reaksiyon sıcaklığı, °C				
	35	45	55	65	75
	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %
10	48.01	49.01	50.11	55.89	52.03
20	51.01	51.21	52.81	56.47	57.63
30	50.01	51.61	53.30	57.12	60.83
60	52.41	53.21	55.61	57.04	60.61
90	52.01	54.81	55.03	58.13	60.03
120	51.21	55.21	55.81	58.39	59.84

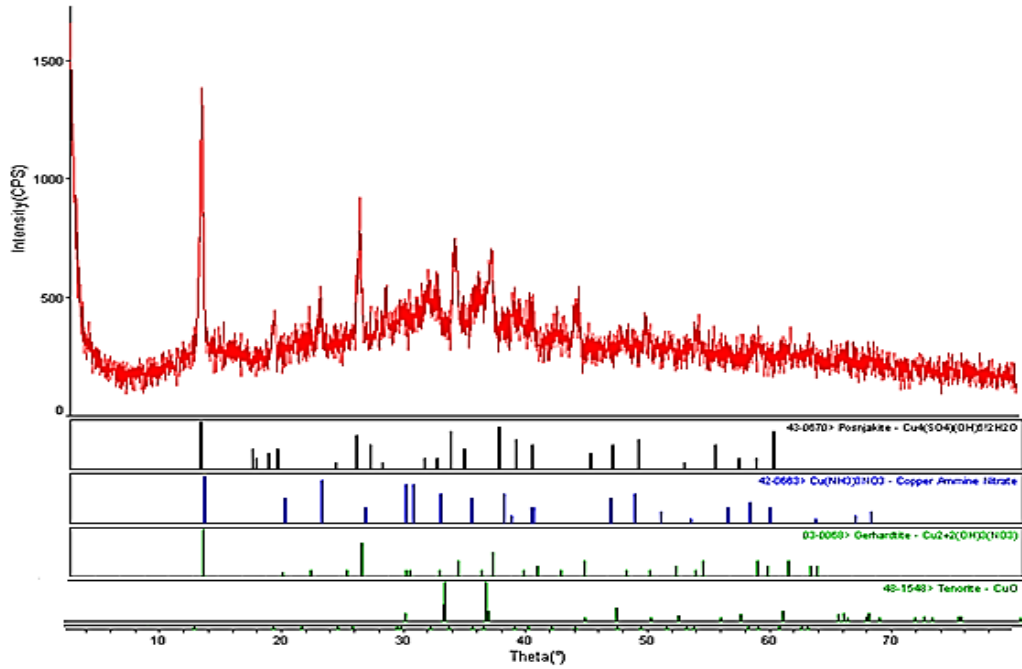
Çizelge 4.3’den gözlemlendiği gibi reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çöken B₂O₃ miktarında da bir miktar artış olmaktadır. Her bir sıcaklık kendi içinde değerlendirildiği zaman yine ilk 10 dk’dan sonra çöken B₂O₃ miktarında az bir artış gözlenmekle birlikte bu artışın önemli derecede olmadığı görülmektedir. Oluşan katı ürünün renginin sıcaklık artışıyla (35-65 °C arasında) birlikte koyu maviden turkuza doğru değiştiği görülmüştür. Ancak 75 °C’de gerçekleştirilen deneyde 90 dk’dan sonra katı renginin kahverengi-siyaha dönüştüğü gözlenmiştir.

Farklı reaksiyon sıcaklıkları için yapılan deneylerden elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilen katıların gösteren fotoğraf görüntüleri

Şekil 4.6’da verilmiş olan XRD görüntüsü deney koşulları aynı olduğundan 65 °C sıcaklıkta yapılan deney için de geçerlidir. 75 °C’de gerçekleştirilen deney için XRD görüntüsü Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 75 °C sıcaklıkta yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

Bu şekilde CuO piki gözlenmektedir. 35 ve 45 °C’de yapılan deneylerde ise katıda Cu(OH)₂ varlığı XRD analizi sonucunda belirlenmiştir. Farklı reaksiyon sıcakları için yapılan deneylerden elde edilen bulgular dikkate alınarak çalışılan sıcaklıklar arasında 65 °C’nin bakır borat elde etmek için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

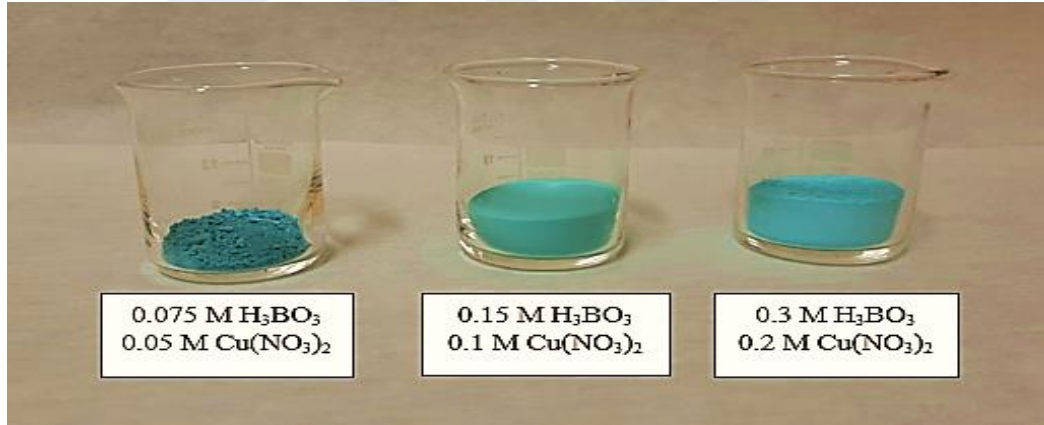
4.1.4. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine sabit B₂O₃/Cu mol oranında borik asit ve bakır nitrat derişiminin etkisi

B₂O₃/Cu mol oranını sabit tutacak şekilde farklı derişimlerde borik asit ve bakır nitratın katı ürün oluşumu üzerine etkisinin olup olmadığını incelemek amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. 1.5/1 mol oranında hazırlanan 250 mL çözeltilerde borik asit derişimi 0.15 M ve bakır nitrat derişimi ise 0.1 M’dir. Bu mol oranını sağlayacak şekilde borik asit derişiminin 0.075 M olduğu 250 mL çözelti (0.01875 mol H₃BO₃) ile bakır nitrat derişiminin 0.05M olduğu 250 mL çözelti (0.0125 mol Cu) karıştırılarak ve borik asit derişiminin 0.3 M olduğu 250 mL çözelti (0.075 mol H₃BO₃) ile bakır nitrat derişiminin 0.2 M olduğu 250 mL çözelti (0.05 mol Cu) karıştırılarak iki farklı deney daha yapılmıştır. Bu deneylerde reaksiyon sıcaklığı 65 °C, karıştırma hızı 400 rpm ve çözelti pH değeri 8 olarak alınmıştır. Söz konusu deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği gibi 0.075 M H₃BO₃ içeren çözeltisi ile 0.05 M Cu²⁺ içeren çözeltinin karıştırılması ile yapılan deneyde ilk 30 dk içerisinde çözeltide Cu²⁺ tayin edilememişken 30 dk’dan itibaren farklı zamanlarda alınan numunelerde Cu²⁺ belirlenmiştir. Bu durumda çökmüş olan katıdan bakırın tekrar çözüldüğü söylenebilir. Benzer olarak 0.3 M H₃BO₃ içeren çözeltisi ile 0.2 M Cu²⁺ içeren çözeltinin karıştırılması ile yapılan deneyde ise ilk 60 dk içerisinde çözeltide Cu²⁺ tespit edilememiş ancak 60 dk’dan itibaren farklı zamanlarda alınan numunelerde bir miktar Cu²⁺ tayin edilmiştir. Yine bu deneyde de çöktürülmüş olan katı ürünün bir miktar çözünmesi sebebiyle bakır tespit edildiği ifade edilebilir. Belirtilen bu iki deneyde 120 dk reaksiyon süresi sonunda çözeltinin pH değerleri yaklaşık olarak 5.7 olarak belirlenmiştir. pH’daki bu azalma çöken katıdaki bakırın tekrar çözünmesine sebep olabilir.

Çizelge 4.4. Borik asit ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine sabit B₂O₃/Cu mol oranında borik asit ve bakır nitrat derişiminin etkisi

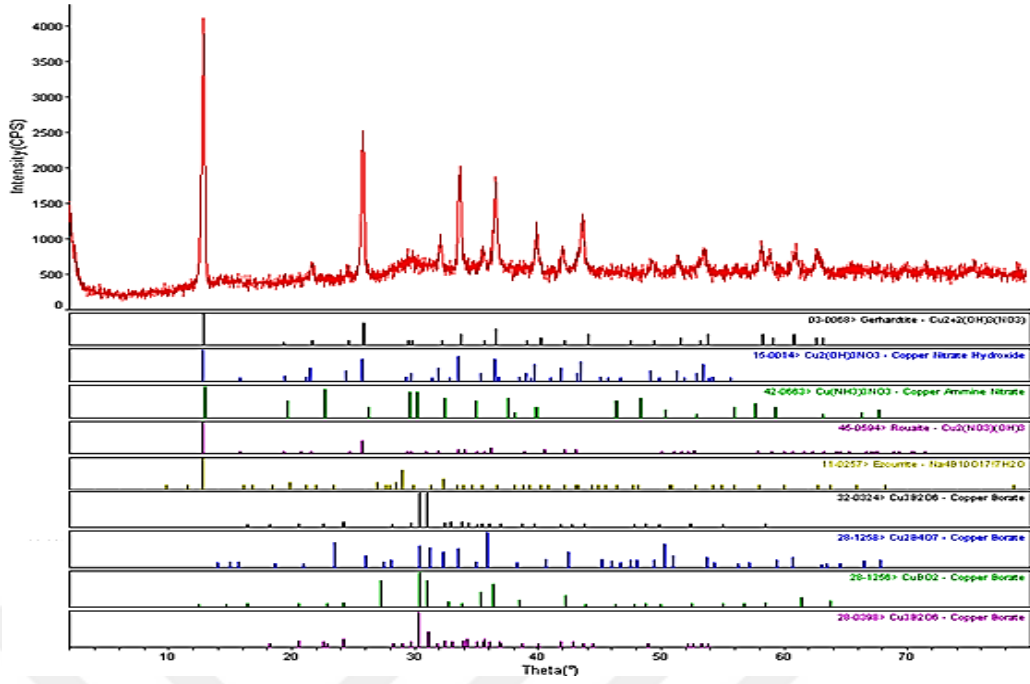
Reaksiyon süresi, dk.	1.5/1 sabit B ₂ O ₃ /Cu mol oranında farklı borik asit ve bakır nitrat derişimleri					
	0.075 M H ₃ BO ₃ 0.05 M Cu(NO ₃) ₃ .3H ₂ O		0.15 M H ₃ BO ₃ 0.1 M Cu(NO ₃) ₃ .3H ₂ O		0.3 M H ₃ BO ₃ 0.2 M Cu(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	
	B ₂ O ₃ , %	Cu, %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	Cu, %	
10	61.72	---	55.89	60.73	---	
20	63.70	---	56.47	61.75	---	
30	68.16	96.58	57.12	62.60	---	
60	70.48	96.28	57.04	63.28	98.82	
90	70.62	96.00	58.13	63.40	98.62	
120	70.52	96.05	58.39	64.48	98.48	

B₂O₃/Cu mol oranını sabit tutacak şekilde farklı derişimlerde borik asit ve bakır nitrat kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.10'da görülmektedir. Bu deneylerden elde edilen katıların da açık yeşil renkte olduğu Şekil 4.10'dan gözlenmektedir.



Şekil 4.10. Sabit B₂O₃/Cu mol oranında farklı borik asit ve bakır nitrat derişimlerinde yapılan deneylerden elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri

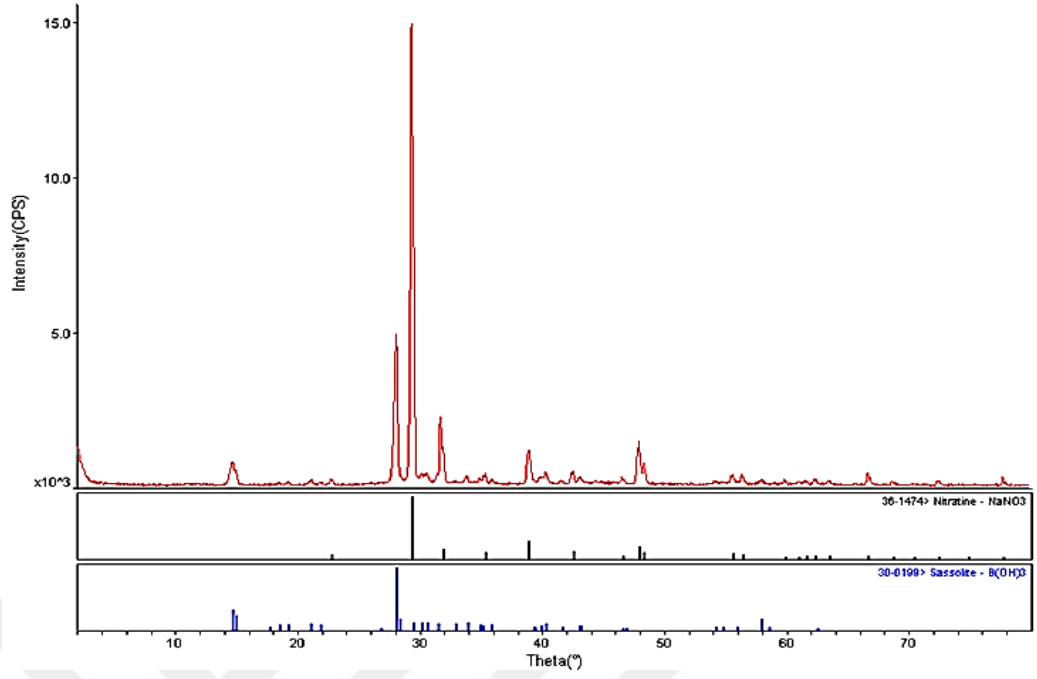
1.5/1 B₂O₃/Cu mol oranında, 0.3 M borik asit ve 0.2 M bakır nitrat çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen katı ürün için XRD görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu şekilde bakır borat oluşumu gözlenmekte ve elde edilen üründe bakır hidroksitin safsızlık olarak yer aldığı görülmektedir. Aynı mol oranında 0.15 M borik asit ve 0.1 M bakır nitrat kullanılarak yapılan deneyden elde edilen katı ürün için Şekil 4.6'da verilmiş olan XRD görüntüsü geçerlidir.



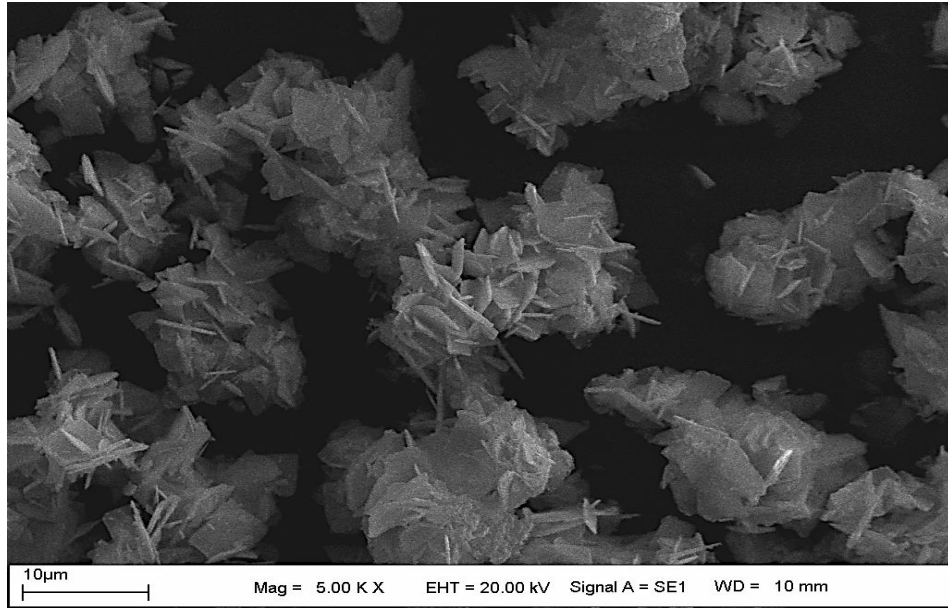
Şekil 4.11. 1.5/1 B₂O₃/Cu mol oranında 0.3 M borik asit ve 0.2 M bakır nitrat çözeltileri kullanılarak yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak bakır borat üretimi için gerçekleştirilen bütün deneylerde, kullanılan borik asidin tamamının çökmediği yukarıda verilmiş olan Çizelge 4.1-4.4'deki verilerden anlaşılmaktadır. Böylece 120 dk reaksiyon süresi sonunda oluşan katı-sıvı karışımı filtre edilerek iki fazın ayrılmasından sonra elde edilen süzüntünün içeriği XRD analizi ile belirlenmiştir. Bu amaç için B₂O₃/Cu mol oranının 1.5/1, reaksiyon sıcaklığının 65 °C, karıştırma hızının 400 rpm ve başlangıç pH değerinin 8 olduğu deney koşullarında 120 dk deney süresi sonunda elde edilen süzöntü kullanılmıştır. Süzöntünün buharlaştırılmasından sonra oluşan katının XRD görüntüsü Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Süzöntünün buharlaştırılmasıyla elde edilen katının borik asit ve sodyum nitrattan ibaret olduğu Şekil 4.12'den anlaşılmaktadır. Buradaki sodyum, pH ayarlamasında kullanılan sodyum hidroksitten kaynaklanmaktadır.

Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak B₂O₃/Cu mol oranının 1.5/1, reaksiyon sıcaklığının 65 °C, karıştırma hızının 400 rpm ve başlangıç pH'ının 8 olduğu koşullarda 120 dk reaksiyon süresi sonunda çöktürülerek elde edilen katı ürüne ait SEM görüntüsü Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil. 4.12. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak yapılan deney sonundaki süzütünün buharlaştırılmasıyla elde edilen katının XRD görüntüsü



Şekil 4.13. Borik asit ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü

4.2. Boraks Dekahidrat ve Bakır Nitrat Kullanılarak Yapılan Deneyler

4.2.1. Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'ının etkisi

Boraks dekahidrat ve bakır nitrat kullanılarak bakır borat üretimi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde ilk olarak uygun pH değerinin belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Farklı pH'larda deneyler yapılmadan önce ilk olarak reaksiyon sıcaklığının 65 °C, B₂O₃/Cu mol oranının 1/1 ve karıştırma hızının 400 rpm olduğu deney koşullarında 250 mL boraks dekahidrat ve 250 mL bakır nitrat çözeltisi karıştırılarak bir çökme olup olmadığı gözlenmiştir. Bu iki çözelti karıştırıldığı zaman çözeltinin pH değeri yaklaşık 8 olarak okunmuş ve çökme olayının meydana geldiği gözlenmiştir. Böylece reaksiyon 120 dk süresince devam ettirilmiş ve farklı zamanlarda çözeltiden örnekler alınarak Cu²⁺ ve B₂O₃ analizleri yapılmıştır. Benzer olarak reaksiyon sıcaklığının 65 °C, B₂O₃/Cu mol oranının 1/1 ve karıştırma hızının 400 rpm olduğu deney koşullarında pH değerinin 7, 9 ve >9 olduğu deneyler de yapılmış ve yine farklı reaksiyon sürelerinde çözeltiden alınan örnekler kullanılarak Cu²⁺ ve B₂O₃ analizleri gerçekleştirilmiştir. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak bakır borat oluşumu üzerine çözelti pH'sının etkinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar farklı reaksiyon sürelerine karşı çökmüş olan B₂O₃ ve Cu yüzdeleri olarak Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

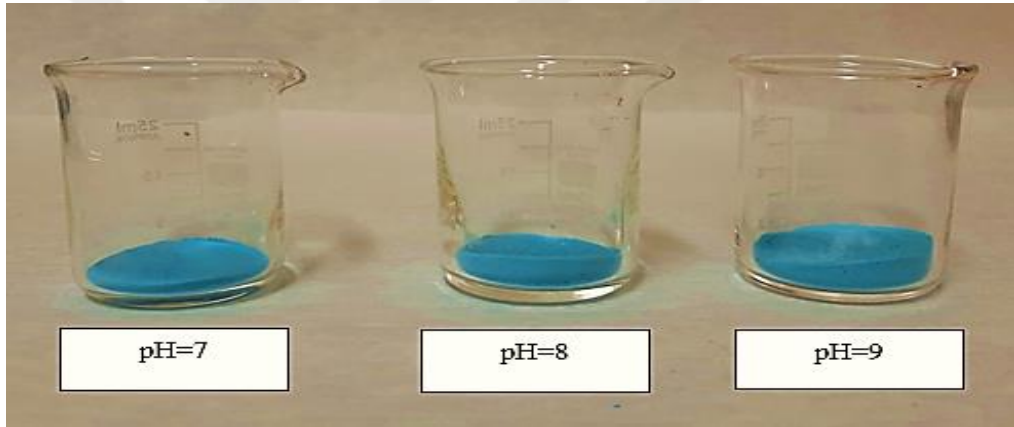
Çizelge 4.5. Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine çözelti pH'ının etkisi

Reaksiyon süresi, dk.	pH			
	7		8	9
	B ₂ O ₃ , %	Cu, %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %
10	23.60	98.62	20.45	21.30
20	24.26	98.32	22.46	22.35
30	24.62	98.18	23.29	24.25
60	25.05	98.08	28.55	29.41
90	30.39	98.05	30.32	30.00
120	29.23	97.17	31.80	31.10

pH>9 olan deneyde çözeltiler karıştırıldıktan 10 dk sonra oluşan katının siyah renge dönüştüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla bu deneyde B₂O₃ ve Cu analizleri yapılmadığı için deney sonuçları Çizelge 4.5'te verilmemiştir. Bu çizelgeden

görülebileceği gibi pH 7 için yapılan deneyde bütün reaksiyon sürelerinde bakırın tamamının çökmediği tespit edilmiştir. Ancak pH değerinin 8 ve 9 olduğu deneylerde ise Cu^{2+} tespit edilmediği için bu pH değerlerine ait sütunlarda bakıra yer verilmemiştir. B_2O_3 analizleri sonucunda pH 8’de yapılan deneyde toplam reaksiyon süresi sonunda daha fazla B_2O_3 ’ün çöktüğü belirlenmiştir.

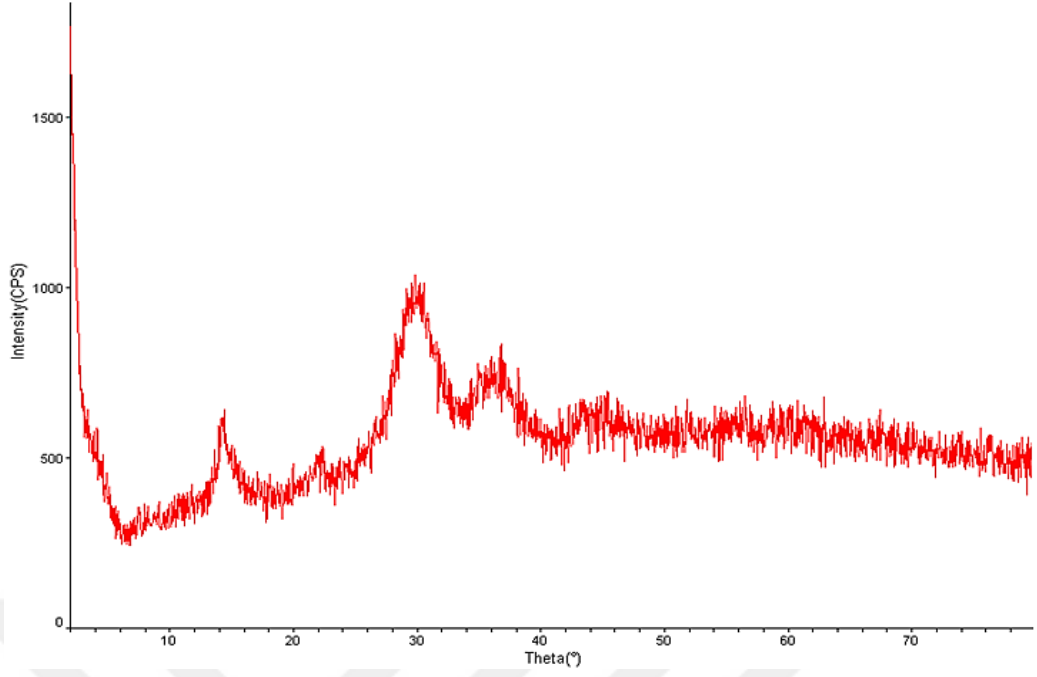
Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak bakır borat oluşumu üzerine pH etkisinin incelendiği deneylerde oluşan çökeleğin jel kıvamında olduğu ve katı-sıvı karışımın ayrılmasında süzme işleminin zorlaştığı gözlenmiştir. $\text{pH}>9$ haricindeki diğer deneylerde oluşan çökelekler kurutulduktan sonra elde edilen katının mavi renkli olduğu görülmüştür. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı pH değerlerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.14’de gösterilmiştir.



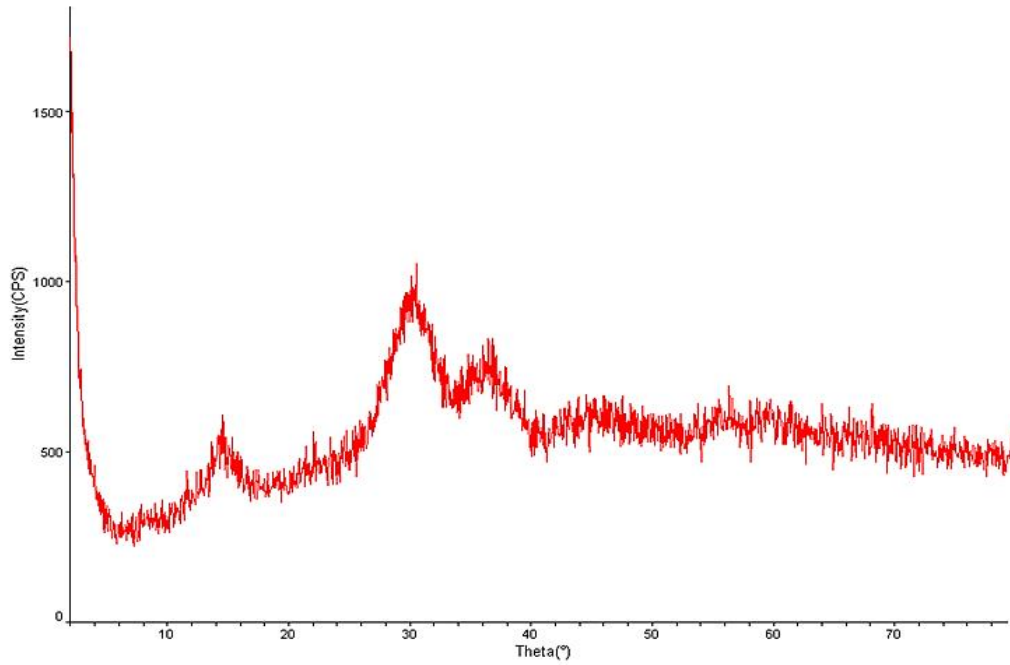
Şekil 4.14. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri

Başlangıç pH değerinin 7, 8 ve 9 olduğu deneylerden elde edilen katılara ait XRD görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu şekillerden amorf bir katı yapının oluştuğu gözlenmektedir.

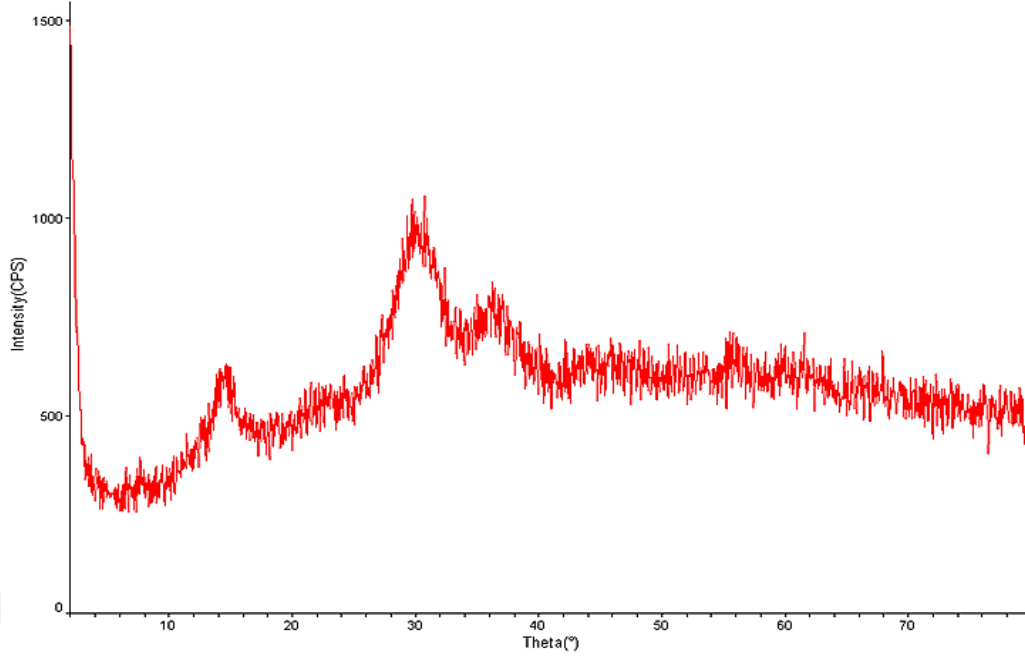
Uygun pH değerinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgulardan faydalanarak sonraki deneyler başlangıç pH değeri 8 olan çözeltiler kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.15. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 7’de yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.16. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 8’de yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.17. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak pH 9’da yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

4.2.2. Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine B_2O_3/Cu mol oranının etkisi

Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltilerinden bakır borat elde edilmesine B_2O_3/Cu mol oranının etkisi 0.25/1, 0.5/1, 1/1, 1.5/1 ve 2/1 mol oranlarında deneyler yapılarak incelenmiştir. Bu deneylerde reaksiyon sıcaklığı, çözelti başlangıç pH’sı ve karıştırma hızı değerleri ise sırasıyla 65 °C, 8 ve 400 rpm değerlerinde alınmıştır. Deneyler yapılırken farklı reaksiyon sürelerinde çözeltilerden alınan örneklerde B_2O_3 ve Cu^{2+} analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6’da gösterilmiştir. Örneklerde bakır varlığına rastlanmadığı için söz konusu çizelgede sadece çökmüş olan B_2O_3 miktarları yüzde cinsinden verilmiştir. Böylece başlangıçta çözeltide bulunan bakırın tamamının çökerek katı ürüne geçtiği değerlendirilmiştir.

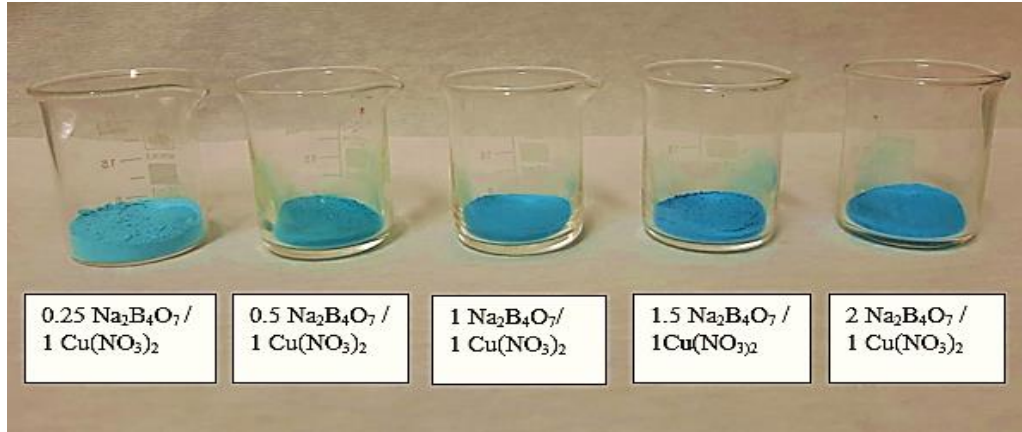
Çizelge 4.6’da görüleceği gibi B_2O_3/Cu mol oranının artmasıyla toplam reaksiyon süresi sonunda çöken B_2O_3 miktarında bir miktar azalma olduğu gözlenmektedir. Bu durum reaksiyon esansında oluşan karışım dikkate alınarak izah edilebilir. Çökme meydana geldikçe yukarıda da ifade edildiği gibi jel kıvamında bir çökelek oluşmakta ortamın viskozitesi buna bağlı olarak

artmaktadır. Dolayısıyla bakır ve borat iyonlarının bir araya gelerek birleşmesi ve bir çökelek oluşturması bu viskozite artışından dolayı zorlaşabilir. Bununla birlikte çözeltilerde Cu^{2+} tespit edilmemiş olması sınırlayıcı bileşen olan bakırın tamamının ilk 10 dk içerisinde reaksiyona girerek oluşan katıya geçtiği söylenebilir. Çöken B_2O_3 miktarlarının da ilk 10 dk'dan sonra fazla değişmediği yine bu çizelgeden anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.6. Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranının etkisi

Reaksiyon süresi, dk.	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranı				
	0.25/1	0.5/1	1/1	1.5/1	2/1
		B_2O_3 , %	B_2O_3 , %	B_2O_3 , %	
10	19.64	28.85	20.45	26.85	24.73
20	18.43	32.83	22.46	26.54	26.71
30	19.90	32.26	23.29	27.32	37.62
60	20.98	32.84	28.55	26.22	26.00
90	20.21	33.42	30.32	26.56	24.62
120	19.69	34.37	31.10	26.24	24.21

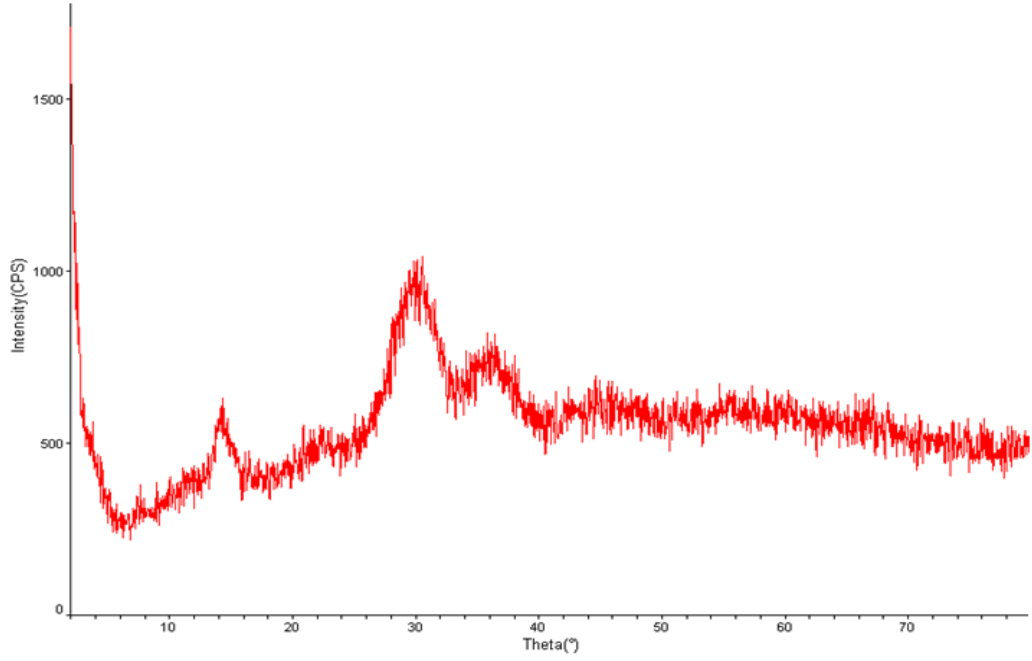
Deneyler sonucunda üretilen katıların mavi renge sahip oldukları Şekil 4.18'de verilmiş olan fotoğraf görüntülerinden gözlenmektedir.



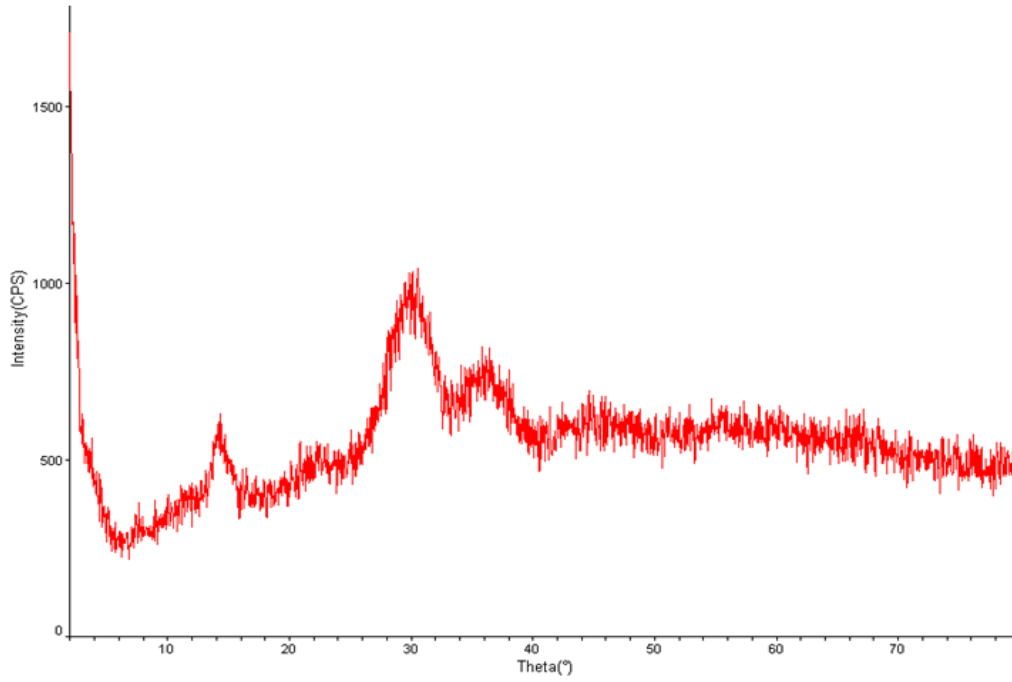
Şekil 4.18. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranlarında yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri

$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranı 0.5/1 ve 1.5/1 olan deneylerden elde edilen katılara ait XRD görüntüleri sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak bakır borat üretimi üzerine

B_2O_3/Cu mol oranının etkisini incelemek için yapılan deneylerden de amorf yapıda katı ürünlerin oluştuğu söz konusu şekillerden gözlenmektedir.



Şekil 4.19. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 0.5/1 B_2O_3/Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.20. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 1.5/1 B_2O_3/Cu mol oranında yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

4.2.3. Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan hareketle bakır borat üretimine reaksiyon sıcaklığının etkisini görmek için 45, 55, 65 ve 75 °C sıcaklıklarında çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu parametrenin etkisinin incelendiği deneylerde B₂O₃/Cu mol oranı, pH ve karıştırma hızı değerleri sırasıyla 1.5/1, 8 ve 400 rpm değerlerinde alınmıştır. Deneyler esnasında farklı zamanlarda çözüldüğü örnekler alınarak B₂O₃ ve Cu²⁺ analizleri yapılmış ve örnek çözeltilerde bakır varlığı tespit edilmemiştir. Böylece başlangıçtaki bakırın tamamının çöktüğü neticesine varılmıştır. Bunu yanı sıra reaksiyona girmemiş ve çözelti ortamında bulunabilecek az miktardaki bakırın, örneklerin süzülmesi sırasında jel yapı tarafından adsorplanma ihtimali de dikkate alınmalıdır. Bu durum özellikle 45 °C’de yapılan deney için daha muhtemeldir. Örnek çözeltilerinde belirlenen B₂O₃ miktarları ise çökmüş olan değerler olarak yüzde cinsinden Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon ortamının viskozitesinde meydana gelecek bir azalma çöken B₂O₃ miktarının fazla olmasını sağlayabilir.

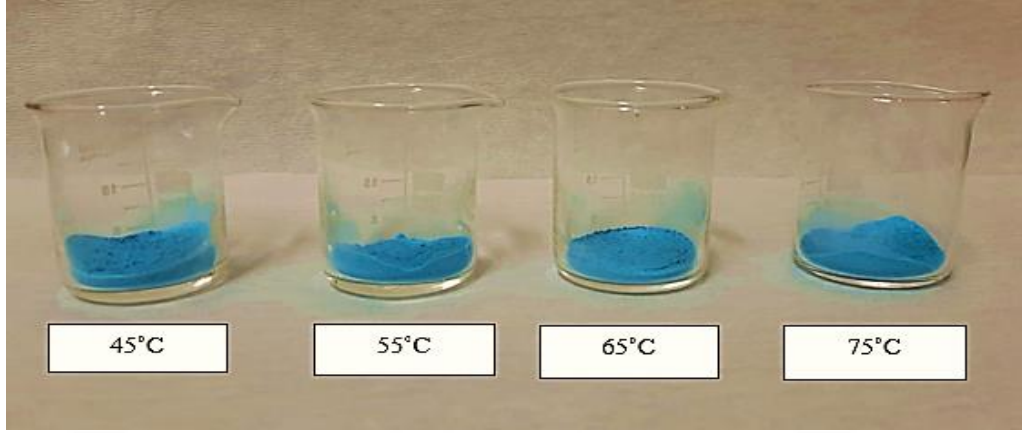
Çizelge 4.7. Boraks dekahidrat ve bakır nitrattan bakır borat elde edilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon süresi, dk.	Reaksiyon sıcaklığı, (°C)			
	45	55	65	75
	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %	B ₂ O ₃ , %
10	15.75	19.40	26.85	24.40
20	17.27	20.17	26.54	26.17
30	17.96	21.78	27.32	26.78
60	18.41	23.94	26.22	28.94
90	18.83	24.67	26.56	30.67
120	19.46	25.11	26.24	30.91

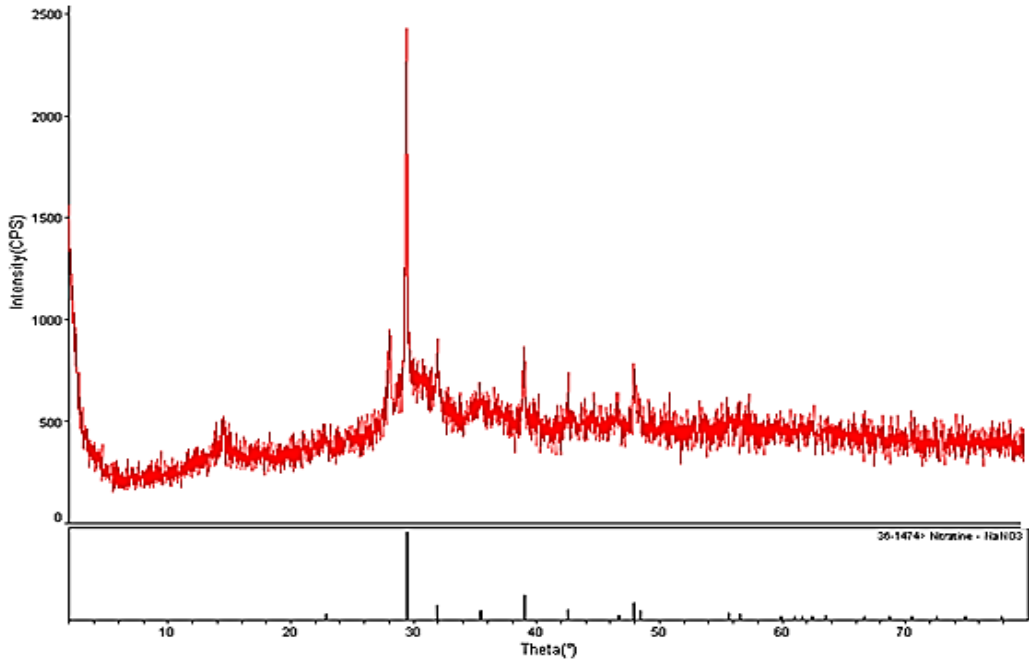
Sıcaklık etkisinin incelendiği deneyler neticesinde elde edilen katılara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Bu şekilden de oluşan katı ürünlerin mavi renkte oldukları görülmektedir.

Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 45 °C ve 75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda oluşan katı ürünlere ait XRD görüntüleri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’te verilmiştir. Her iki şekilden de amorf yapıda katı ürünlerin oluştuğu gözlenmekle birlikte, 45 °C’de yapılan

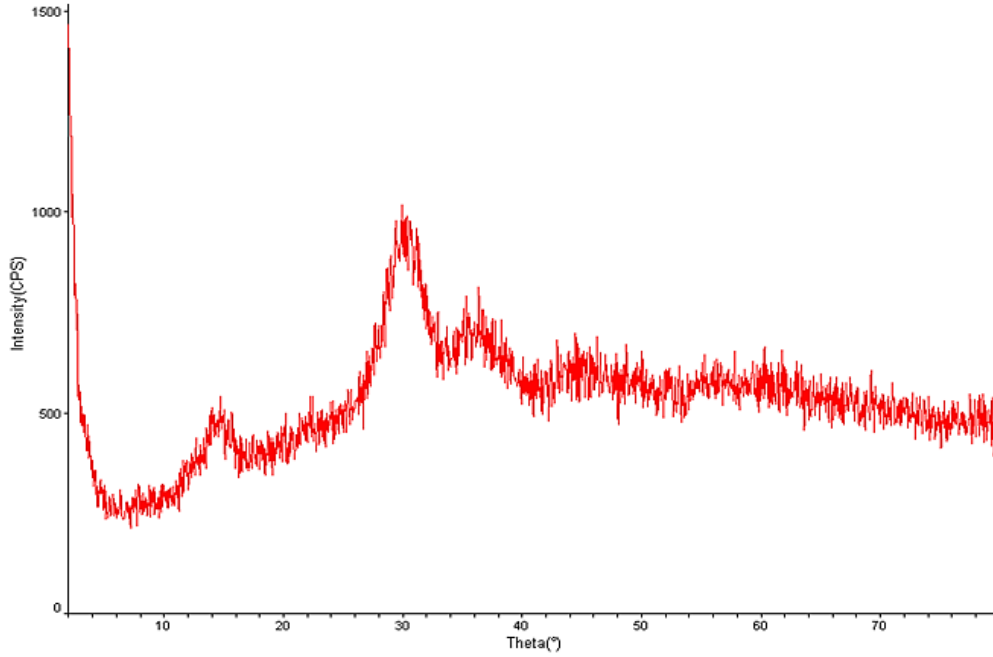
deneyden (Şekil 4.22) elde edilen katı üründe sodyum nitratın safsızlık olarak yer aldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilen katıları gösteren fotoğraf görüntüleri



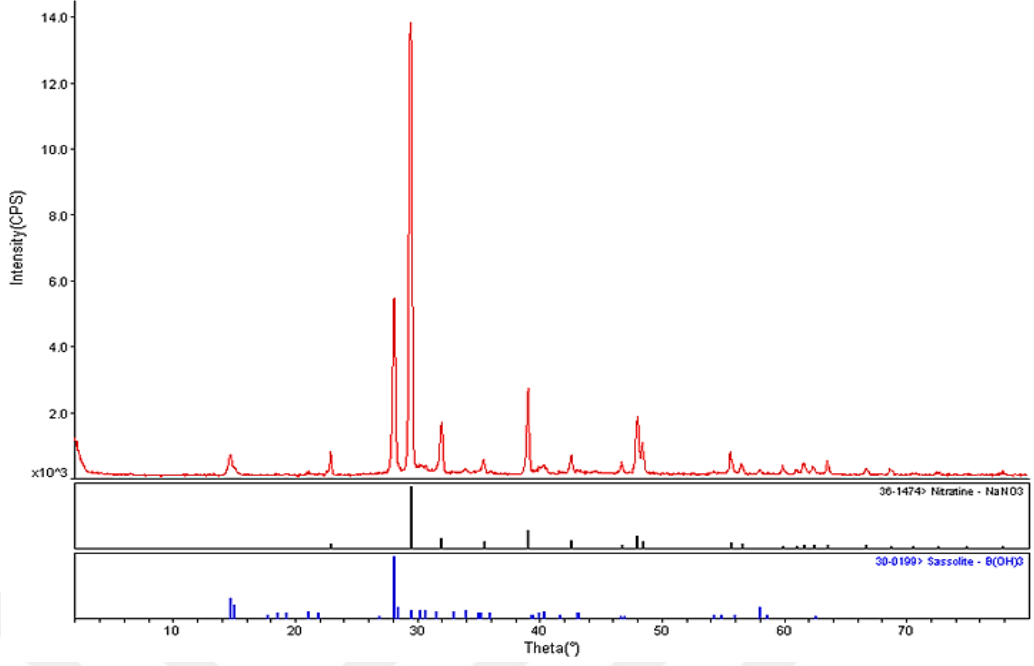
Şekil 4.22. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 45 °C sıcaklıkta yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü



Şekil 4.23. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak 75 °C sıcaklıkta yapılan deneyden elde edilen katıya ait XRD görüntüsü

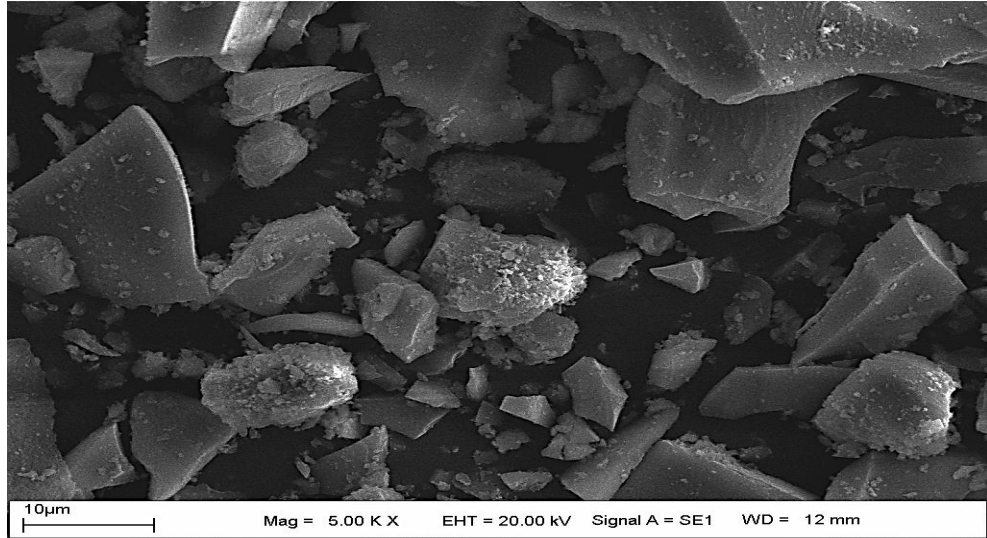
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri yardımıyla bakır borat üretimi için yapılan deneyler neticesinde elde edilen katılara ait XRD analiz sonuçlarının verildiği Şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.19, 4.20, 4.22 ve 4.23'de (ilave olarak H_3BO_3 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin kullanıldığı deneylerdeki Şekil 4.7'de) yaklaşık $2\theta=30^\circ$ değerindeki pik bakır boratı işaret etmektedir [36].

Borik asit ve bakır nitrat çözeltilerinin kullanıldığı deneylere benzer olarak boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltilerinin kullanıldığı bütün deneylerde de boraks dekahidrattan kaynaklanan B_2O_3 'ün tamamının çökmediği Çizelge 4.5-4.7'deki verilerden anlaşılmaktadır. $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ mol oranının 1.5/1, reaksiyon sıcaklığının 65 °C, karıştırma hızının 400 rpm ve başlangıç pH değerinin 8 olduğu deney koşullarında 120 dk deney süresi sonunda elde edilen süzütünün buharlaştırılması ile oluşan katının XRD analizi yapılmıştır. Bu analizin sonucu Şekil 4.24'te verilmiştir. Şekil 4.12'ye benzer olarak, Şekil 4.24'te de borik asit ve sodyum nitrat pikleri gözlenmektedir. Bu sonuç, başlangıçta boraks dekahidrattan kaynaklanan B_2O_3 'ün tamamının çökmediğini göstermekte ve deneyler neticesinde elde edilen verileri desteklemektedir.



Şekil 4.24. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak yapılan deney sonundaki süzütünün buharlaştırılmasıyla elde edilen katının XRD görüntüsü

Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak B_2O_3/Cu mol oranının 1.5/1, reaksiyon sıcaklığının $65\text{ }^\circ\text{C}$, karıştırma hızının 400 rpm ve başlangıç pH'nın 8 olduğu koşullarda 120 dk reaksiyon süresi sonunda çöktürülerek elde edilen katı ürüne ait SEM görüntüsü Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. Boraks dekahidrat ve bakır nitrat çözeltileri kullanılarak elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bor kaynağı olarak H_3BO_3 ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, bakır kaynağı olarak da $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın kullanılmasıyla bakır boratın sentezlenmesi araştırılmıştır. Deneyle, çıkış maddelerinin sulu çözeltilerinin hazırlanması ve ceketli bir cam reaktörde bunların karıştırılması suretiyle çöktürme yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çöktürme deneyleri H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri kullanılarak yapılan deneyler ile $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın sulu çözeltileri kullanılarak yapılan deneyler olmak üzere iki farklı grupta yapılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi farklı reaksiyon sürelerinde çözeltiden alınan örneklerde Cu^{2+} ve B_2O_3 analizleri yapılarak izlenmiş ve çökmüş olan bor ve bakır miktarları tespit edilmiştir. Her iki grup çöktürme deneyinde bakır borat oluşumu üzerine çözeltilerin pH'si, B_2O_3/Cu mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Bu parametrelere ilave olarak H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak yapılan deneylerde sabit B_2O_3/Cu mol oranında H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'ın farklı derişimlerinin de etkileri belirlenmiştir.

H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak yapılan deneyler neticesinde elde edilen bulgular çöktürme işleminin yapıldığı pH değerinin oluşan ürün üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. pH değerinin 7 ve bu değer altında olması durumunda oluşan üründe $Cu(OH)_2$ safsızlık olarak bulunduğu belirlenmiştir. pH değeri 9'dan büyük olduğu zaman ise katıda CuO 'ın safsızlık olarak yer aldığı XRD analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Çöktürme işleminin yapıldığı sıcaklık değeri $75\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzerinde olduğu zaman da çöktürülen katı üründe CuO varlığı belirlenmiştir. B_2O_3/Cu mol oranının etkisinin incelendiği deneylerde 0.25/1 ve 0.5/1 mol oranında yapılan deneylerden elde edilen katı ürünlerin de rengi kahverengi-siyah görünümlü olduğu gözlenmiş ve XRD analizleri sonucunda katılarda CuO 'ın var olduğu görülmüştür. B_2O_3/Cu mol oranı 1.5/1 iken yapılan deney sonucunda elde edilen ürünün XRD analizi bakır borat oluşumunu göstermiştir. 2/1 mol oranında yapılan deneyden oluşan ürünün kristalinitesinin düşük olduğu ve amorf yapıda bakır boratın oluştuğu XRD analizi neticesinde belirlenmiştir. Bakır borat oluşumu üzerine B_2O_3/Cu mol oranının etkisinin incelendiği deney sonuçları reaksiyon ortamında H_3BO_3 miktarının düşük olmaması ve stokiometrik orandan biraz fazla miktarda H_3BO_3

kullanılmasının gerektiğini göstermiştir. Başka bir ifade ile ortamda bakır miktarı fazla olduğu zaman bakır borattan ziyade diğer bakır bileşiklerinin oluşumu söz konusu olmaktadır. 1.5/1 mol oranı korunacak şekilde farklı H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ derişimlerinin bakır borat oluşumu üzerine etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları, deney koşullarına bağlı olarak oluşan katıya geçen bakırın tekrar çözünmek suretiyle çözelti ortamına geçtiğini göstermiştir. Reaksiyon süresi ile ilgili bulgular ise bütün deneylerde ilk 10 dk içerisinde çökme işleminin gerçekleştiğini göstermiştir. H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak bakır borat üretmek amacıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgulara göre pH değerinin 8, B_2O_3/Cu mol oranının 1.5/1 ve reaksiyon sıcaklığının $65\text{ }^\circ C$ olduğu koşulların daha uygun koşullar olduğu sonucuna varılmıştır.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak yürütülen ikinci grup deneyler, H_3BO_3 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen bulgular dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. pH 7’de yapılan deney sonucunda çözültideki bütün Cu^{2+} iyonlarının çökmediği buna karşın pH 8 ve 9’da yapılan deneylerde ise çözültideki Cu^{2+} ’nın tamamının katı ürüne geçtiği belirlenmiştir. Bu grup deneylerde de pH değeri 9’dan büyük olduğu zaman oluşan çökeleğin siyah renk aldığı ve CuO içerdiği belirlenmiştir. Bor kaynağı olarak $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ’ın kullanıldığı deneylerde jel kıvamında bir çökelek oluştuğu ve süzme işleminin zorlaştığı gözlenmiştir. B_2O_3/Cu mol oranı arttıkça reaksiyon ortamının viskozitesinin artmasına bağlı olarak, B_2O_3/Cu mol oranının 0.5/1 olduğu deneyden itibaren yapılan deneylerde toplam reaksiyon süresi sonunda çökerek katıya geçen B_2O_3 miktarında bir miktar azalma olduğu tespit edilmiştir. Yine ortam viskozitesinin sıcaklıktan etkilenmesinden ötürü düşük sıcaklıklarda (45 ve $55\text{ }^\circ C$) yapılan deneylerde çöken B_2O_3 miktarının biraz düşük olduğu belirlenmiştir. Bu grup deneylerde de ilk 10 dk içerisinde çökme işleminin hemen hemen tamamlandığı görülmüştür. Deneysel sonuçların verildiği kısımda görüleceği gibi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanılarak yapılan bütün deneylerden elde edilen katıların XRD analizleri benzer sonuçları vermiştir. Bu analizler kristalinitesi düşük amorf yapıda katıların oluştuğunu göstermiştir. Elde edilen XRD grafiklerinde yaklaşık $2\theta=30^\circ$ değerindeki pik bakır boratı belirtmektedir. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ’dan hareketle bakır borat üretimi için yürütülen deneyler sonucunda ulaşılan bulgulara göre birinci grup

deneylere benzer olarak pH değerinin 8, B₂O₃/Cu mol oranının 1.5/1 ve reaksiyon sıcaklığının 65 °C olduğu koşulların daha uygun koşullar olduğu neticesine varılmıştır.

H₃BO₃ ve Cu(NO₃)₂.3H₂O kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen katıların deney şartlarına göre açık yeşil ile açık mavi arasında bir renge sahip oldukları (CuO'e dönüşenler hariç), buna karşın Na₂B₄O₇.10H₂O ve Cu(NO₃)₂.3H₂O kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden üretilen katıların ise açık mavi ile koyu mavi arası bir renkte oldukları gözlenmiştir.

Her iki grup deney için belirlenmiş olan en uygun deney şartlarında gerçekleştirilen deney sonucunda katı ile sıvının ayrılmasından sonra elde edilen süzüntüler buharlaştırılarak kristallendirilmiş ve oluşan katının XRD analizleri yapılmıştır. Bu analizler kristallendirilerek elde edilen katıda NaNO₃ ve H₃BO₃ varlığını göstermiştir. Bu durum, ortamdaki Cu²⁺ iyonlarının tamamının oluşan okeleğe geçtiğini ve H₃BO₃ veya Na₂B₄O₇.10H₂O ise tamamen okmediğini göstermektedir. Bu sonuçlar deneyler sırasında ulaşılan sonuçlar ile uyum içerisinde-dir.

Bu tez çalışmadan elde edilen bulgular, esas olarak ahşap koruyucu ve zararlı bceklerle mücadelede kullanılan bakır boratın laboratuvar ortamında sentezlenebileceğini ortaya koymuştur. Bylece mevcut çalışmanın, ülkemizin sahip olduğu yer altı kaynaklarından biri olan ve önemli bir ekonomik değere sahip bulunan bor minerallerinden elde edilebilecek ürünlerin çeşitliliğinin arttırılması ve ekonomik değere sahip yeni ve farklı bor bileşiklerinin sentezlenebileceğine dair bir örnek teşkil ettiği söylenebilir. Çalışmada uygulanan yöntem özel ve pahalı ekipmanlar gerektirmediğinden bakır borat üretiminin ekonomik bir şekilde gerçekleştirilebileceği ifade edilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] R.E. Kirk, D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2,4, Wiley, New York, USA, 1978.
- [2] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley, Weinheim, Germany, 1997.
- [3] F. Baykut, *Modern Anorganik Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1984.
- [4] H. Civelekoğlu, R. Tolun ve N. Bulutçu, *İnorganik Teknolojiler 1*, İTÜ Vakfı Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1987.
- [5] Ü. İpekoğlu ve M. Polat, *Bor Endüstrisine Genel Bakış*, **Madencilik**, 26, (1987) 5-16.
- [6] N. Demirkıran, *Uleksit Cevherinin Amonyum Sülfat Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2002.
- [7] Türk Mühendis ve Mimarlar Odalar Birliği (2016). Türk Mühendis Ve Mimarlar Odalar Birliği Bor Raporu. 978-605-01-0883-5, TMMOB, Ankara.
- [8] <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-urunleri-sematik/37> (Erişim tarihi: 22.10.2019)
- [9] DPT-Bor Bileşikleri, Kimya Sektörü Özel İhtisas Komisyonu Bor Bileşikleri Alt Komisyon Raporu, DPT Yayın No 2082, 1987.
- [10] A. Bıykoğlu, E. Yeksan, *Production of anhydrous borax from borax pentahydrate*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33 (2008) 7103-7109.
- [11] Ü. Sanıgök, *Anorganik Endüstriyel Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1987.
- [12] A.N. Bulutçu, C.O. Ertekin, M.B. Kuşay Çelikoyan, *Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid*, **Chemical Engineering and Processing**, 47 (2008) 2270-2274.
- [13] <http://www.etimaden.gov.tr/rafine-urunler> (Erişim tarihi: 22.10.2019)
- [14] A.K. Biswas and W.G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press, London, 1980.
- [15] C.K. Gupta and T.K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in extraction processes*, Vol. 2, CRC Press, 1990.
- [16] S. Venkatachalam, *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House, India, 1998.
- [17] M.K. Tanaydın, *Hidrometalurjik Yöntemlerin Uygulanmasıyla Malahit Cevherinden Metalik Bakır Üretiminin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2018.

- [18] A. Ekmekyapar, E. Aktaş, A. Künkül, N. Demirkıran, *Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions*, **Metallurgical and Materials Transaction B**, 43 (2012), 764-772.
- [19] M.K. Tanaydın, N. Demirkıran, *Investigation of Selective Leaching and Kinetics of Copper from Malachite Ore in Aqueous Perchloric Acid Solutions*, **Separation Science and Technology**, 54 (2019), 815-827.
- [20] http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/bakir.jpg (Erişim tarihi: 25.10.2019)
- [21] A. Lubej, T. Koloini, C. Pohar, *Kinetics of the Dissolution of Copper(II) Oxychloride in Diluted Aqueous Hydrochloric Acid Solutions at Different Temperatures*, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 38 (1999) 4277-4283.
- [22] M.H. Freeman, C.R. McIntyre, *A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems*, **Forest Products Journal**, 58 (2008) 6-27.
- [23] L.C. Ferreira, J. Scavroni, J.R.V. Silva, A.C. Cataneo, D. Martins, C.S.F. Boaro, *Copper oxychloride fungicide and its effect on growth and oxidative stress of potato plants*, **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 112 (2014) 63–69.
- [24] J.R. Lamichhane, E. Osdaghi, F. Behlau, J. Köhl, J.B. Jones, J.N Aubertot, *Thirteen decades of antimicrobial copper compounds applied in agriculture. A review*, **Agronomy for Sustainable Development**, 38 (2018) 28.
- [25] B.R. Johnson, *Field trial with ammoniacal copper borate wood preservative*, **Forest Products Journal**, 33 (1983) 59-63.
- [26] B.R. Johnson, D.O. Foster, *Preservative loss from strakes treated with ammoniacal copper borate*, **Forest Products Journal**, 41 (1991) 37-38.
- [27] A. Demirtaş, *Bor Bileşikleri ve Tarımda Kullanımı*, **Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, 37 (1), (2006) 111-115.
- [28] A. Güneş, S. Gezgin, K. Kalınbacak, H. Özcan, I. Çakmak, *Bor Elementinin Bitkiler İçin Önemi*, **Bor Dergisi**, (2017) 168-174.
- [29] http://www.spo.org.tr/resimler/ekler/65448651842b40f_ek.pdf (Erişim tarihi: 22.10.2019).
- [30] G.C. Chen, R.E. Ibach, *Laboratory Evaluation of Borate/Amine/Zinc Formulations in Wood for Fungal Decay Protection*, **One Hundred Sixth Annual Meeting of the American Wood Protection Association**, (https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2010/fpl_2010_chen001.pdf) (Erişim tarihi: 22.10.2019).

- [31] S.C. Neumair, R. Kaindl, R.D. Hoffmann, H. Huppertz, *The new high-pressure borate hydrate $Cu_3B_6O_{12}\cdot H_2O$* , **Solid State Sciences**, 14 (2012) 229-235.
- [32] A.S. Kıpçak, F.T. Şenberber, S.A. Yüksel, E.M. Derun, S. Pişkin, *Synthesis, characterisation, electrical and optical properties of copper borate compounds*, **Materials Research Bulletin**, 70 (2015) 442–448.
- [33] D.N. Obanda, T.F. Shupe, H.M. Barnes, *Reducing leaching of boron-based wood preservatives-A review of research*, **Bioresource Technology**, 99 (2008) 7312-7322.
- [34] G. Parzych, D. Mikhailova, S. Oswald, J. Eckert, H. Ehrenberg, *Study of the Conversion Reaction Mechanism for Copper Borate as Electrode Material in Lithium-Ion Batteries*, **Journal of The Electrochemical Society**, 158 (8) (2011) A898-A904.
- [35] R.H. Zhang, D. Zhao, L. Zhang, F.X. Ma, X. Xin, F.F. Li, *Synthesis, characterization, and band structure analysis of copper borate $Cu_3(BO_3)_2$* , **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, 47(4), (2017) 521–525.
- [36] Z.S. Hu, J.X. Dong, G.X. Chen, F. LOu, *Preparation of nanometer copper borate with supercritical carbon dioxide drying*, **Powder Technology**, 102 (1999) 171-176.
- [37] Y. Zheng, Z. Wang, Y. Tian, Y. Qu, S. Li, D. An, X. Chen, S. Guan, *Synthesis and Perfomance of 1D and 2D copper borate nano/microstructures with different morphologies*, **Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects**, 349 (2009) 156-161.
- [38] E.M. Shvarts, R.G. Belousova, *Formation of Tricuprotetraborate $3CuO\cdot 2B_2O_3\cdot 6H_2O$ in Aqueous Solutions*, **Russian Journal of Applied Chemistry**, 79 (4), (2006) 672-673.
- [39] E.M. Shvarts, R.G. Belousova, *Synthesis of Zinc and Copper Borates in a Single Technological Cycle*, **Russian Journal of Applied Chemistry**, 79 (6), (2006) 893-895.
- [40] M. Demir, Ş. Demirci, A. Usanmaz, *Analitik ve Sınai Kimya Laboratuvarı (Nical Bölüm)*, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, Türkiye, 1984.
- [41] H. Gülensoy, *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1984.
- [42] T. Gündüz, *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nazlı ESEN

Doğum Yeri: Malatya

Doğum Tarihi: 15.06.1988

Medeni Hali: Evli

Lise: 20 Mayıs Vakfı Turgut Özal Lisesi-2005

Lisans: İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü-2011.

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı

Bilimsel Faaliyetler:

N. Demirkıran, N. Bayrakçı, C. Asin, Dissolution of Thermally Dehydrated Ulexite in Ammonium Acetate Solutions, Transactions of Non-Ferrous Metals Society of China, 23, (2013), 1797-1803.

N. Demirkıran, C. Asin, M.K. Tanaydın, A. Ekmekyapar, N. Bayrakçı, Asetik Asit/Amonyum Asetat Çözeltilerinde Malahit Cevherinin Liç Özelliklerinin İncelenmesi, 23rd International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET 2013), 16-19 April 2013, Antalya, Turkey.

G.D. Turhan Özdemir, M. Saraç, N. Esen, N. Demirkıran, Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Giderilmesinde Piroluzit Cevherinin Adsorban Olarak Kullanılmasının İncelenmesi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ss.204-205, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

N. Demirkıran, G.D. Turhan Özdemir, M.K. Tanaydın, N. Esen, M. Saraç, Piroluzit Cevherinin Sülfürik Asit Liç Kalıntısıyla Sulu Çözeltilerden Bakır İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ss.178-179, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

G.D. Turhan Özdemir, N. Esen, M. Saraç, N. Demirkıran, Metilen Mavisinin Adsorpsiyonunda Boksit Cevherinin Adsorban Olarak Kullanılmasının İncelenmesi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ss.164-165, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

N. Demirkıran, G.D. Turhan Özdemir, M.K. Tanaydın, M. Saraç, N. Esen, Sementasyon Metoduyla Elde Edilen Bakır Tozun HCl Çözeltilerinde Çözünürlüğünün İncelenmesi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ss.562-563, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

N. Demirkıran, N. Bayrakçı, C. Asin, Uleksit Mineralinin Çözünürlüğüne Dehidrasyon İşleminin Etkisi, 4. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-02 Haziran 2013, Tokat.