

**BORİK ASİTTEN BOR OKSİT ÜRETİMİNİN
KİNETİK İNCELEMESİ**

Esin EREN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2005
ANKARA**

Esin Eren tarafından hazırlanan BORİK ASİTTEN BOR OKSİT ÜRETİMİNİN KİNETİK İNCELEMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Naime Aslı Sezgi
Ortak Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Suna BALCI
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Üye : Prof. Dr. Suna BALCI

Üye : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Üye : Prof. Dr. Serpil TAKAÇ

Üye : Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**BORİK ASİTTEN BOR OKSİT ÜRETİMİNİN
KİNETİK İNCELEMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Esin EREN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Kasım 2005

ÖZET

Bor, başlıca cam sanayi, seramik, temizlik, tarım, nükleer uygulamalar, metalurji, ve uzay teknolojileri sahalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bor oksit cevherden elde edilebilen en yüksek bor içeriğine sahip rafine bir üründür. Dolayısıyla hammadde olarak bor içeren cevher yönünde olan tercihler, gün geçtikçe doğrudan bor oksit kullanımı yönünde değişim göstermektedir. Yüksek saflıkta bor oksit kullanımı, sonuca doğrudan etkilerine ek olarak az enerji kullanımı, düşük maliyet, az çevre kirliliği gibi dolaylı katkılar da sağlamaktadır. Türkiye’de, yakın bir gelecekte doğrudan bor oksit üretimine yönelik projelerin artacak olması sebebiyle bu çalışmada yüksek saflıkta bor oksit üretim şartlarının belirlenmesi ve reaksiyonun kinetik detaylarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada borik asidin dehidrasyonu ile yüksek saflıkta bor oksitin üretim şartları belirlenmiş ve reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) çalışmalarından reaksiyon sıcaklık aralıkları belirlenmiş ve reaksiyonun 330°C civarında tamamlandığı gözlenmiştir. Değişik koşullarda üretilen numunelerde en yüksek saflık, yaklaşık % 99,93 saflık ile, numuneyi

130°C’de 30 dakika ve 330°C’de 60 dakika bekleterek, 5°C.dk⁻¹ ısıtma hızı ile elde edilmiştir. Ürünün kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için elde edilen X-ışını kırınım desenleri, hegzagonal yapının olduğunu göstermiştir. Azot adsorbsiyon/desorbsiyonu deneylerinden ürünün yaklaşık 7 m².g⁻¹ yüzey alan değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Borik asidin sabit sıcaklık dehidrasyonu, 80-350°C sıcaklık aralığında, onbir farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Maksimum kütle dönüşüm değerlerine, düşük sıcaklıklarda 3 günde, yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 45 dakika civarında ulaşılmıştır. Değişik sıcaklıklarda belirlenen reaksiyon hız sabitlerinin, sıcaklık artışı ile arttığı ve yüksek sıcaklıklarda birbirine yaklaştığı görülmüştür. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde reaksiyon mertebesi birdir. Fakat 230 ile 250°C sıcaklık aralığında, reaksiyon mertebesinde bir değerinden iki civarına ani bir artış gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi sabit sıcaklık deneylerinden 48,0 kJmol⁻¹ ve TGA verilerinden, reaksiyon mertebesinin bir olduğunu varsayarak 36,4 kJmol⁻¹ olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 937
Anahtar Kelimeler : Bor oksit, dehidrasyon, kinetik çalışma, saflık tayini
Sayfa Adedi : 83
Tez Yöneticisi : Prof Dr. Suna BALCI, Doç. Dr. Naime Aslı Sezgi

**KINETIC INVESTIGATION
OF BORON OXIDE PRODUCTION FROM BORIC ACID
(M.Sc.Thesis)**

Esin EREN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2005**

ABSTRACT

Boron has a wide application area mainly in the fields of glass industry, cleaning, agriculture, nuclear applications, metallurgy, and space technologies. Boron oxide is a refined product having the highest boron content that can be obtained from the ore. Consequently, preferences for ore containing boron as a raw material show a shift towards directly use of boron oxide as the days pass. The usage of high purity boron oxide also provides indirect contributions such as less energy consumption, low cost, less environmental pollution addition to its direct effects to the outcomes. Because of the projects directed towards the boron oxide production in Turkey to be increased in near future, in this study it was aimed to determine high purity boron oxide production conditions and to investigate kinetic details of the reaction.

In the present study the production conditions of high purity boron oxide via boric acid dehydration was determined and the reaction rate expression was developed. Reaction temperature range was determined from termogravimetric (TGA) studies and it was observed that the reaction was completed at around 330°C. It was observed that the highest purity in the samples produced at different conditions, approximately with a purity of 99.93%, was obtained by

keeping the sample at 130°C for 30 minutes and at 330°C for 60 minutes with a heating rate of 5°C.min⁻¹. X-ray diffraction patterns obtained to get information about the crystal structure of the product showed the presence of hexagonal structure. It was observed that from the nitrogen adsorption/desorption experiments, the product possessed a surface area value of around 7 m².g⁻¹.

Constant temperature dehydration of boric acid was investigated at eleven different temperatures, a temperature range of 80 to 350°C. Maximum mass conversion values were achieved in 3 days at low temperatures and approximately in 45 minutes at high temperatures. It was seen that rate constants obtained at different temperatures increased with an increase in temperature and became closer to each other at higher temperatures. The reaction order was around one at low and high temperature regions but a sudden increase in the reaction order from one to around two at a temperature range of 230 to 250°C was observed. The activation energy was found to be 48.0 kJ.mol⁻¹ from the constant temperature experiments and 36.4 kJmol⁻¹ from TGA analyses assuming the reaction order as one.

Science Code : 937

Key Words : Boron oxide, dehydration, kinetic study, purity analysis

Page Number: 83

Advisor : Prof Dr. Suna BALCI, Doç. Dr. Naime Aşlı Sezgi

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak bana bu konuyu öneren, çalışmalarımnda değerli bilgi birikimi ve hayat tecrübesi ile bana destek sağlayan, analitik düşünme yeteneğimin gelişmesi ve eksiklerimin tamamlanması için sarfettiği ekstra zamanı, gösterdiği sabrı ve hoşgörüsü için hocam Sayın Prof. Dr. Suna Balcı'ya;

Tevazu ve hoşgörüsü ile çalışmalarım sırasında bana katkı sağlayan değerli yorum, öneri ve teknik destekleri için hocam Sayın Doç. Dr. N.Aslı Sezgi'ye;

Çalışmaya 2003 K 120470-17 no'lu proje ile kısmen destek veren Devlet Planlama Teşkilatı'na;

FTIR spektrumları için yardımcı olan arkadaşım Emniyet Genel Müdürlüğü Kriminal laboratuvarı personeli Nilgün Şen'e;

X-ışını kırınım desenleri için Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'na;

TGA deneyleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne;

Yüzey alan ölçümlerinde yardımlarından dolayı arkadaşım Sinan Ok'a;

Literatür araştırmalarım sırasında asla yardımını esirgemeyen Nurhayat İdil'e;

Sonsuz Teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR ve BOR BİLEŞİKLERİ.....	2
2.1. Doğada Bor.....	4
2.1.1. Bor rezervleri.....	5
2.2. Bor Minerallerinin Sınıflandırılması.....	7
2.3. Bor Mineralleri ve Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	8
2.3.1. Cam sanayi.....	9
2.3.2. Seramik sanayi.....	9
2.3.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi.....	9
2.3.4. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler.....	10
2.3.5. Tarım.....	10
2.3.6. Metalurji.....	10
2.3.7. Nükleer uygulamalar.....	11
2.3.8. Diğer kullanım alanları.....	11
2.4. Bor Ürünleri Üretim ve Tüketimi.....	12

Sayfa

2.5. Bor Oksit.....	14
2.5.1. Borik asidin dehidrasyonu ile bor oksit üretimi.....	15
3. GAZ-KATI REAKSİYONLARI İÇİN HIZ İFADESİNİN GELİŞTİRİLMESİ...	16
3.1. Sabit Sıcaklık Verilerinden Hız İfadesinin Geliştirilmesi.....	16
3.2. Sıcaklığın Sabit Olmadığı TGA Verilerinden Reaksiyon Hız İfadesinin Geliştirilmesi.....	18
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	20
5. DENEYSEL YÖNTEM.....	24
5.1. TGA Deneyleri.....	24
5.2. Üretim Şartlarının Yüksek Safılıkta Bor oksit Oluşumuna Etkisinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler	24
5.3. Sabit Sıcaklık Deneyleri.....	26
5.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	27
5.4.1. Bor oksit saflık tayini.....	27
5.4.2. FTIR spektrumlarının elde edilmesi.....	28
5.4.3. X-ışını kırınım desenleri ile kristal yapı tayini.....	28
5.4.4. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon yöntemi.....	30
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	32
6.1. TGA Deney Analizi.....	32
6.2. Bor oksit Saflık Tayini Sonuçları.....	34
6.3. FTIR Spektrum Sonuçları.....	36
6.4. X-ışını Kırınım Deseni Sonuçları.....	38
6.5. Azot Adsorbsiyon/Desorbsiyonu Ölçüm Sonuçları.....	41

Sayfa

6.6. Tekrarlanabilirlik Deney Sonuçları.....	43
6.7. Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	44
6.7.1. Sabit sıcaklık verileri ile hız ifadesinin geliştirilmesi.....	44
6.7.2. TGA verileri ile aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	51
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	55
EK- 1. Kütle ve Reaktif Katı Dönüşümleri.....	56
EK- 2. Bor oksit Saflık Tayini.....	60
EK- 3. Yüzey Alan Hesaplanması.....	62
EK- 4. Borik Asit FTIR Spektrumları.....	64
EK- 5. Bor oksit X-Işını Kırınım Değerleri.....	65
EK- 6. Sabit Sıcaklık Verileri ile Diferansiyel Yöntem Hesaplamaları ve Grafikleri.....	67
EK- 7. Değişik Sıcaklıklar İçin Hesaplanan n ve k Değerleri.....	78
EK- 8. TGA Verileri Yardımıyla Aktivasyon Enerjisi Hesabı.....	79
EK-9. Veri Analizi.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri.....	2
Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 2.3. Bor elementinin kimyasal özellikleri.....	4
Çizelge 2.4. Doğada bor mineral çeşitleri.....	5
Çizelge 2.5. B ₂ O ₃ bazında dünya toplam bor rezervleri	6
Çizelge 2.6 Türkiye bor rezervlerinin göre havzalara dağılımı.....	7
Çizelge 2.7. Bor minerallerinin sınıflandırılması.....	8
Çizelge 2.8. Dünya toplam bor üretiminin ülkelere göre dağılımı.....	12
Çizelge 2.9. Nihai kullanım alanlarına göre dünya bor tüketimi.....	13
Çizelge 5.1. Saflık tayini deney parametreleri	26
Çizelge 5.2. Sabit sıcaklık deney parametreleri.....	27
Çizelge 6.1. Ürünlerin bor oksit saflık değerleri	35
Çizelge 6.2. Borik asidin sabit sıcaklıkta dehidrasyonunda dönüşüm değerleri	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. X- ışınları kırınımı.....	29
Şekil 6.1. Borik asidin TGA ile termal bozunması.....	33
Şekil 6.2. FTIR spektrumları.....	37
Şekil 6.3. Bor oksit X-ışını kırınım desenleri (Çizelge 6.1. örnek no:6).....	39
Şekil 6.4. Merck markalı Borik Asit X-ışını kırınım desenleri.....	40
Şekil 6.5. Bor oksitin 77 K Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi.....	42
Şekil 6.6. 130°C sabit sıcaklıkta yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri.....	43
Şekil 6.7. 200°C sabit sıcaklıkta yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri.....	43
Şekil 6.8. Borik asidin dehidrasyonunda % kütle kaybı-zaman değişimi	46
Şekil 6.9. Borik asidin dehidrasyonunda katı dönüşümü-zaman değişimi.	47
Şekil 6.10. 300°C için $\ln(1-x_{Av}) - \ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı.....	48
Şekil 6.11. Borik asidin dehidrasyonunda reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile değişimi.....	49
Şekil 6.12. Borik asit dehidrasyonunda reaksiyon mertebesinin sıcaklık ile değişimi.....	49
Şekil 6.13. Bor oksit üretimi reaksiyonunun Arrhenius davranışı.....	50
Şekil 6.14. Borik asidin dehidrasyonu için Coast-Redfern Eşitliği grafiği.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge	Açıklama
d	kristal yapı aralığı, Å
E_a	Aktivasyon enerjisi, kJ.K ⁻¹
E'_a	Görünür aktivasyon enerjisi, kJ.K ⁻¹
f	t=∞'daki kalan kütle fraksiyonu
k	Reaksiyon hız sabiti, g ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹
k'	Görünür hız sabiti, s ⁻¹
m	't' anında reaksiyon sonucu kalan toplam katı miktarı, g
m_A	't' anında toplam katı içerisinde kalan reaktif katı miktarı, g
MA	Molekül ağırlığı, g/mol
m_{A0}	t=0 anında toplam katı içerisinde bulunan reaktif katı miktarı, g
m₀	t=0 anındaki toplam katı miktarı, g
m_∞	t=∞ anında kalan toplam katı miktarı, g
n	Reaksiyon mertebesi
q	Isıtma hızı, °C.dk ⁻¹
P	Basınç, atm
P₀	Buhar basıncı, atm
R	J.mol ⁻¹ K ⁻¹
r_A	Gaz fazına gidebilen reaktantın reaksiyon hızı, g.s ⁻¹
T	Sıcaklık, °C
t	Zaman, dk
x_A	Reaktif katı maddesinin dönüşüm oranı

Kısaltmalar	Açıklama
DTA	Diferansiyel termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer
XRD	X-ışını kırınımı

1.GİRİŞ

Bor doğada mineral halde bulunduğu için, mineralin değeri bor oksit içeriği ile doğru orantılıdır. Mineral işlenerek bor oksit içeriği arttırılabilir veya bor oksit mineralden ayrılarak elde edilebilir. Son yıllarda, teknolojiadaki gelişmeler ve yapılan araştırmalara paralel olarak mineralin zenginleştirilip kullanılması yerine rafine ürün kullanımına olan talep artmıştır. Türkiye’de ise üretim genellikle mineralin zenginleştirilmesi ve kullanıma sunulması şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Bütün sanayi dallarında geniş bir kullanım alanı olan bor oksit, bor içeriği en yüksek olan bor bileşenidir. Bor oksit, tinkal, kolemanit, üleksit gibi bor içeren tüm cevherlerden elde edilebilmekte olup borik asitin dehidrasyonu ile de rafine ürün olarak elde edilebilen bir bor bileşimidir. Rafine bir ürün olması nedeniyle hammadde olarak tercih edilmekte, dolayısıyla da enerji ve zaman tasarrufu ile birlikte üretim verimine son derece olumlu katkılar sağlamaktadır. Özellikle cam sanayi için vazgeçilemez bir hammaddedir. Smith (1), dünyadaki en önemli boraks üreticisi olan U.S. Borax Corporation’ın Ar-Ge araştırmalarından derlediği çalışmasında borun cam üretimine katkılarını detaylı olarak belirtmektedir. Toplam bor oksit üretiminin yaklaşık % 75’i cam sanayinde kullanılmakta ve diğer sektörlerde de kullanım alanı giderek yaygınlaşmaktadır. Özellikle Avrupa’da Dünya Sağlık Örgütü ve bir çok sivil toplum kuruluşunun baskılarıyla, bir çok ülkede rafine ve niteliği belirlenmiş ürün kullanıma ilişkin yasal düzenlemeler yapılmakta ve bu eğilim giderek artan kalite anlayışı çerçevesinde hızla büyümektedir.

Bor oksit üretimi ile ilgili yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların çoğunun rafine ürün elde etmek yerine minerali işlemek, bor oksit içeriğini arttırmak, üretim yöntemi geliştirmek ve sıcaklık, partikül boyutu, kalsinasyon süresi gibi parametrelerin üretime etkilerini araştırmak olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında reaksiyon kinetiği detaylı olarak incelenmemiştir. Bu çalışmada, borik asidin dehidrasyonu ile yüksek saflıkta bor oksit üretim şartları belirlenmiş, TGA ve sabit sıcaklık deneylerinden reaksiyon kinetik verileri elde edilmiş ve reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir.

2. BOR ve BOR BİLEŞİKLERİ

Atom numarası 5 olan bor, kütle numaraları 10 ve 11 olmak üzere iki kararlı izotoptan oluşur. Yeryüzünde toprak, kaya ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (2). Bor elementinin atomik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri (3)

Atomik çapı	1,17Å
Atomik hacmi	4,6cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik çapı	0.23Å
Elektron sayısı (yüksüz)	5
Nötron sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans elektronları	2s ² p ¹

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal ederek, bunu altın işlemeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlılar, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında; eski Yunanlılar ve Romalılar ise temizlik maddesi olarak kullanmışlardır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Borik asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmıştır. Elementer bor ise 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur (2).

Bor, amorf ve kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron

boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (2). Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2. ve Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri (3)

Atomik kütlesi	10,811
Kaynama noktası	4275K 4002°C 7236°F
Termal genişleme katsayısı	0,0000083cm/cm/°C (0°C)
Kondüktivite (elektriksel), (termal)	1,0E ⁻¹² 10 ⁶ /cmΩ, 0.274 W/cmK
Yoğunluk	2,34g/cc @ 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik modülü(bulk)	320/GPa
Atomizasyon entalpisi	573,2 kJ/mole @ 25°C
Füzyon entalpisi	22,18 kJ/mole
Buharlaşma entalpisi	480 kJ/mole
Sertlik (mohs), (vickers)	9,3- 49000 MN m ⁻²
Buharlaşma ısısı	489,7 kJ/mol
Ergime noktası	2573K, 2300°C, 4172°F
Molar hacim	4,68 cm ³ /mole
Fiziksel durum	(20°C & 1atm): Katı
Spesifik ısı	1,02J/gK
Buhar basıncı	0,348Pa@2300°C

Çizelge 2.3. Bor elementinin kimyasal özellikleri (3)

Elektrokimyasal eşdeğer	0,1344g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon ısısı	50,2kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	
-Birinci	8,298
-İkinci	25,154
-Üçüncü	37,93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

2.1. Doğada Bor

Bor, doğada tüm canlıların yaşantısını devam ettirmesi için vazgeçilmez ve en yaygın kullanım alanına sahip olan elementlerden birisidir. Sanayinin en önemli temel taşlarından birisi olan bor ürünleri, katma değerinin çok yüksek olması nedeniyle, dünyada belli başlı firmaların elindedir. Oligopol'lerin olduğu bir pazarda, Türkiye çok önemli bir paya sahiptir. Ancak, rezerv ve minerallerde kalite avantajının yüksek olmasına rağmen, yurt içi ve yurtdışı pazarda istenen düzeyi henüz yakalayamamıştır (2).

Bor, doğada mineral halde bulunmaktadır ve bor bileşikleri içerdikleri bor oksit (B_2O_3) yüzdesi oranında değer kazanmaktadırlar. Sanayide bor mineralleri genellikle boraks, kolemanit, borik asit veya bor oksit halinde kullanılmaktadır. Bor oksit, bor bileşikleri içerisinde bor yüzdesi en fazla olan bileşiktir. Doğada bulunan mineral çeşitlerinden önemlileri Çizelge 2.4.'de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Doğada bor mineral çeşitleri (4)

MİNERAL	FORMÜLÜ
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
Koleminat	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$
Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
İnderit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$
Aşarit	$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$
Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$
Sassolit (doğal borik asit)	$B(OH)_3$

2.1.1. Bor rezervleri

Dünyada önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir. Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD’nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölündedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde de önemli borat yatakları mevcuttur.

Birleşik Devletler Topluluğu’nun (B.D.T) magnezyum borat yatakları Hazar Denizi’nin kuzeyinde İnder yöresinde ve Baykal Gölü yakınlarında bulunmaktadır. Çin’deki bor yatakları hakkında geniş bir bilgi yoktur. En önemli yatak Tainghai yöresindedir. Kuzeybatı Arjantin’deki borat mineralizasyonu küçük ve dağınık yataklar halindedir. En önemli yataklar Salar del Hombre Muerto havzasındaki

Tincalayu'dadır. Şili, Antofagasta eyaletinin Salar de Ascaten yöresinde üleksit yataklarına sahiptir.

Dünya bor rezervleri genellikle üç bölgede toplanmaktadır:

- 1.Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü
- 2.Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri
- 3.Güney Amerika And Dağları kuşağı

Dünyada bor oksit miktarı baz alınarak tespit edilen 1 275 milyon ton olan dünya toplam bor rezervinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.5.'de verilmektedir(4).

Çizelge 2.5. B₂O₃ bazında dünya toplam bor rezervleri (4)

ÜLKE	REZERV MİKTARI (10 ³ ton)	% B ₂ O ₃
A.B.D	209 000	16,4
Arjantin	9 000	0,7
BDT	136 000	10,7
Bolivya	19 000	1,5
Çin Halk Cumhuriyeti	36 000	2,8
Peru	22 000	1,7
Şili	41 000	3,2
Türkiye	803 000	63,0
TOPLAM	1 275 000	100

Türkiye, B₂O₃ bazında, dünyadaki toplam rezervin yaklaşık % 63'üne sahip olup, ülkemizde ağırlıklı olarak üleksit, kolemanit ve tinkal rezervleri mevcuttur. Bu rezervler genel olarak Ege Bölgesi'ne dağılmış durumdadır.

Türkiye'deki bilinen borat yatakları özellikle Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet'te bulunmaktadır. Türkiye'de büyük rezervlere

sahip olan iki ana cevher, tinkal ile kolemanitten bor ve bor bileşikleri elde edilmektedir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Diğer bir önemli bor minerali olan üleksit ise Bigadiç'te üretilmektedir. Tespit edilmiş rezerv kapasiteleri Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6 Türkiye bor rezervlerinin havzalara göre dağılımı (4)

REZERV YERİ	TOPLAM REZERV (10 ³ ton)	B ₂ O ₃ BAZINDA REZERV (10 ³ ton)
Bigadiç	1 029 722	360 403
Emet	886 743	310 360
Kestelek	8 142	2 850
Kırka	518 535	129 634
TOPLAM	2 443 142	803 247

2.2. Bor Minerallerinin Sınıflandırılması

Bor mineralleri kimyasal yapıları baz alınarak kendi içinde gruplandırılırlar. Bu gruplar altı başlık altında toplanmaktadır:

- I. Kristal suyu içeren boratlar
- II. Bileşik boratlar
- III. Susuz boratlar
- IV. Borosilikat mineralleri
- V. Borofloritler
- VI. Borik asit

Bu gruplardan bazı önemli örnekler isimleri ve formülleri ile birlikte Çizelge 2.7'de verilmektedir.

Çizelge 2.7. Bor minerallerinin sınıflandırılması (4)

I		II		III	
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Teepleit	$\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$	Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15}(\text{OH})_3$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bandilit	$\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$	Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{C}$	Nordenskiöldin	CaSnB_2O_6
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Suseksit	MnBO_3H	Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
IV				V	
Datolit		CaBSiO_4OH		Avagadrit	$(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$
Manondonit		$\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$		Ferruksit	NaBF_4
Dumortiyerit		$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$		VI	
Hovlit		$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$		Borik asit	$\text{B}(\text{OH})_3$

I.Kristal suyu içeren boratlar, II.Bileşik boratlar, III.Susuz boratlar, IV. Borosilikat mineralleri
V.Borofloritler, VI.Borik asit

2.3. Bor Mineralleri ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. A.B.D.'de en çok tüketim fiberglasda yani izolasyon sanayinde olmaktadır. Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayi bor tüketiminde öndedir. Japonya'da en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayinde gerçekleşmektedir. Türkiye ise üretiminin büyük bir kısmını ihraç etmekte, ancak % 2-3'lük kısmını cam ve temizlik sanayinde kullanmaktadır.

Borun çeşitli endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir (2).

2.3.1. Cam sanayi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender olarak kullanılmaktadır. Özel camlarda borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Isıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü özel durumlarda ise ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında viskoziteyi arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır.

2.3.2. Seramik sanayi

Emayelerin vizkozitesini ve doygunlaşma ısını azaltması sebebiyle bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si bor oksit olup, genellikle sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. da kaplanmaktadır.

2.3.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Aktif bir oksijen kaynağı olduğundan çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat etkili bir ağartıcıdır. 55°C'nin üstünde aktif hale geçtikleri için, perboratların çamaşır yıkamada klor içeren temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır.

2.3.4. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat gelir.

2.3.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişik miktarlarda, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

2.3.6. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bor oksit alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır.

2.3.7. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelik, bor karbür ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemlerinde, soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B_{10}) bor kullanılır.

2.3.8. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzemeye sodyum oktaborat eklenerek daha dayanıklı hale getirilir. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme (refrakter) ve püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde ve dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayi olacaktır.

2.4. Bor Ürünleri Üretim ve Tüketimi

Son 30 yılda dünya üretiminin büyük bölümü Rusya, Türkiye ve ABD tarafından gerçekleştirilmekte olup üretim açık ocak madenciliği ile yapılmaktadır. Açık ocak madenciliği ile elde edilen konsantre cevher doğrudan tüketildiği gibi çözme, filtreleme, kristallendirme, santrifüjleme ve kurutma işlemlerinden geçirilerek elde edilen rafine ürünlerin kullanılmasıyla da tüketilmektedir. Üretimde toplam tonaj bazında Türkiye birinci sırada iken B_2O_3 bazında ABD birinci sırada bulunmaktadır. Dünya toplam bor üretimi ve ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.8’de verilmektedir.

Çizelge 2.8. Dünya toplam bor üretiminin ülkelere göre dağılımı (4)

ÜLKE	MİKTAR (ton)	%
ABD	520 000	34
Türkiye	630 000	40
Çin	140 000	9
Diğer	270 000	17
TOPLAM	1 560 000	100

Kullanım alanı veya bölge bazında tüketim miktarları genellikle varsayımlara dayanarak bulunabilmektedir. Bor ürünlerinin çok geniş bir kullanım alanı olmakla birlikte temel tüketim alanı cam endüstrisidir. Toplam dünya tüketiminin % 43’ünün bu alanda tüketildiği tahmin edilmektedir. % 17 ile deterjan sanayi, %12 ile seramik sanayi, % 5 ile gübre sektörü bor ürünlerinin en çok tüketildiği alanlar olarak görülmektedir.

Bölgesel tüketim açısından toplam B_2O_3 bazında Batı Avrupa % 46 ile en büyük tüketici konumundadır. Kuzey Amerika % 25, Asya % 11 ve Latin Amerika % 10 ile diğer sıraları almaktadırlar.

Miktar olarak dünyanın en büyük üreticilerinden olan Türkiye’de ise iç tüketim oldukça azdır. Deterjan endüstrisince tüketilen sodyum perborat dışında B_2O_3 bazında 2000 yılında 16.700 ton, 2001 yılında 15.500 ton ve 2002 yılında 18.400 ton bor ürünü iç tüketimde cam ve seramik üretiminde kullanılmıştır. Bu miktarlar dünyadaki diğer bor üreticilerinin tüketimleri yanında yok denilecek kadar azdır. Dünya’daki 2002 yılı için sektörel tüketim miktarları Çizelge 2.9.’de verilmektedir.

Çizelge 2.9. Nihai kullanım alanlarına göre dünya bor tüketimi (4)

KULLANIM ALANI	% BOR OKSİT TÜKETİMİ (10 ³ ton)			
	ABD	TÜRKİYE	AB ÜLKELERİ	JAPONYA
İzolasyon fiberglas	46	-	14	15
Tekstil fiberglas	18	-	20	31
Cam	7	30	7	24
Sabun, deterjan	7	26	12	-
Tarım	4	-	-	-
Emaye, frit	4	16	23	10
Alev geciktirici	4	-	-	-
Diğer	10	28	24	20
TOPLAM	100	100	100	100

Borik Asit: Borik asit bütün cevherlerden sulu sistemle elde edilen nihai üründür. Cevherlerde yer alan kalsiyum, sodyum, magnezyum gibi minerallerin gerekmediği üretimlerde bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında yaklaşık % 43’ünün su olması, susuz gerçekleştirilen üretimlerde bor oksit kaynağı olarak kullanılmaktadır. Zaten, bor oksit de yaygın olarak susuz borik asit olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, borik asidin orto, meta gibi formları mevcut olup kararsız bir yapıya sahiptir. Bu yüzden içerdiği sudan arındırılarak yani bor oksit olarak kullanımı tercih edilmektedir.

Türkiye'nin bor ticareti, konsantre cevher ihracından ibaret olup, bir çok rafine ürünü ithal etmektedir. 1990'lı yılların başında borik asit ithalatı yok iken 90'ların sonunda yılda 25 000 ton borik asit, 5 000 ton bor oksit ile birlikte boraks pentahidrat, boraks dekahidrat gibi bir çok rafine ürünü ithal etmeye başlamıştır. Rafine ürün kullanımının artması ve bor kullanımının yaygınlaşması ile birlikte ileriki yıllarda ithalat gereksinimi de artacaktır. Özellikle, 1998 yılında dünyada borik asit kapasitesinin artması ve borik asitin büyük oranda kolemanit yerine kullanılabilmesi nedeniyle kolemanit fiyatları düşmüş borik asit fiyatları ise yükselmiştir. Bu sebeple borik asit ve bor oksit üretimi cevher zenginleştirmeden çok daha karlı olacaktır (2).

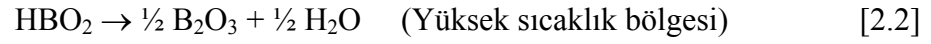
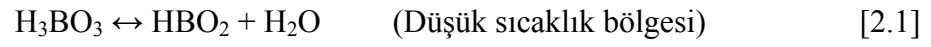
2.5. Bor Oksit

Bölüm 2.1.1.'den de anlaşılacağı üzere doğada çok değişik mineraller halinde yer alan bor bileşikleri için bor oksit tanımlayıcı unsurdur ve mineraller içerdikleri bor oksit oranında ticari değer kazanırlar. Teknolojinin hızla gelişmesi ve kalite anlayışının giderek artması ile sanayide niteliği belirlenmiş rafine ürünlere olan talep artmaktadır. İşletmelerde ürün kalitesinin ve üretim veriminin artması, zaman ve enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra çevre dostu bir hammadde olarak bor içeriği en yüksek rafine ürün olması, bor oksit kullanımına olan talebi giderek arttırmaktadır.

Ayrıca bor oksit son yıllarda ileri malzeme olarak süper özelliklere sahip yeni bor bileşiklerinin üretiminde, saflığı ve bor içeriği bakımından önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle optik bileşiklerin eldesinde kullanılan inorganik boratların sentezi (B_3O_6 vb.), kompozit oksit yapıları katalizörlerin geliştirilmesi (demir oksit, alüminyum oksit yapıları katalizörlerin aktivitesini arttırmak için), B-C ve B-N (bor karbür, bor nitrid) yapıları nano tüplerin elde edilmesi son yıllarda hız kazanmış çalışmalardır. Bu sentezlerde boroksidin özellikleri ve bor içeriği önemli bir yer tutmaktadır. Bu uygulamalarda yüksek saflıkta, özellikleri tam incelenmiş ve tanımlanan bor oksit kullanımı önemlidir.

2.5.1. Borik asidin dehidrasyonu ile bor oksit üretimi

Susuz borik asit olarak da adlandırılan bor oksit, ortoborik asidin dehidrasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyon iki basamaklı olarak belirtilen sıcaklık bölgelerinde aşağıda görüldüğü şekilde gerçekleşmektedir. İlk basamakta ortoborik asit meta borik asite dönüşmekte [2.1], ikinci basamakta ise meta borik asit bor oksite [2.2] dönüşmektedir.



3. GAZ-KATI REAKSİYONLARI İÇİN HIZ İFADESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

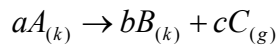
Bu çalışmada sabit sıcaklık ve termogravimetrik analiz (TGA) verilerinden faydalanılarak borik asitten bor oksit oluşumunun reaksiyon hız ifadesi geliştirilmeye çalışılmıştır. TGA verilerinden hız ifadesinin geliştirilmesinde Coast-Redfern (5)'in katı reaksiyonlarının kinetiğini belirlemek için gerçekleştirdikleri teorik çalışmalardan faydalanılmıştır. Sabit sıcaklık deneylerinden hız ifadesinin geliştirilmesinde ise diferansiyel yöntem kullanılmıştır. Reaksiyon [2.1] ile borik asidin meta borik aside dönüşü ve reaksiyon [2.2] ile bor oksite dönüşümü aşağıdaki toplam reaksiyon ifadesi ile verilebilir.



Eşitlik [3.1]'de verilen toplam reaksiyona göre borik asidin dehidrasyonu için reaksiyon hız ifadesi geliştirilmeye çalışılmış, sabit sıcaklık ve TGA verileri kullanılarak reaksiyon mertebesi ve reaksiyon hız sabiti değerleri belirlenmiştir. Her iki yöntem ile hız ifadesinin geliştirilmesi Bölüm 3.1 ve 3.2'de verilmektedir.

3.1. Sabit Sıcaklık Verilerinden Reaksiyon Hız İfadesinin Geliştirilmesi

Genel olarak reaktif 'A' katı maddesinin reaksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Böyle bir reaksiyon için genel hız tanımı,

$$-r_A = -\frac{dm_A}{dt} = km_A^n \quad [3.2]$$

şeklinde ifade edilir. Burada, m_A 't' anında toplam katı içerisinde kalan reaktif katı miktarı, k reaksiyon hız sabiti ve n reaksiyon mertebesi olarak tanımlanmaktadır.

Eşitlikte $m_A = m_{A_0}(1 - x_A)$ yazılırsa denklem,

$$-\frac{d}{dt}[m_{A_0}(1 - x_A)] = k[m_{A_0}(1 - x_A)]^n \quad [3.3]$$

halini alır. Burada da, m_{A_0} t=0 anında toplam katı içerisinde bulunan reaktif katı miktarı ve x_A reaktif katı maddesinin dönüşüm oranı olarak alınmıştır. Eşitlik yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{dx_A}{dt} = km_{A_0}^{n-1}(1 - x_A)^n \quad [3.4]$$

halini alır. Ancak bağıntıyı daha sade olarak ifade edebilmek için, görünür hız sabiti

$$k' = km_{A_0}^{n-1} \quad [3.5]$$

şeklinde tanımlanır ve bu ifade eşitlik [3.4]'te yerine konulduğunda aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{dx_A}{dt} = k'(1 - x_A)^n \quad [3.6]$$

Kütle miktarının reaktif katı maddesinin dönüşüm oranı cinsinden ifade edilmesinin detayları EK-1'de verilmektedir. Diferansiyel yöntemle reaksiyonun mertebesini ve reaksiyon sabitini bulmak mümkündür. Eşitlik [3.6]'nın her iki tarafının doğal logaritması alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln \frac{dx_A}{dt} = \ln k' + n \ln(1 - x_A) \quad [3.7]$$

Sabit sıcaklıkta yürütülen deneylerden elde edilen kütle dönüşümü-zaman ilişkisinden $\ln\left(\frac{dx_A}{dt}\right)$ değerinin $\ln(1-x_{Aav})$ ile değişimi grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun eğimi reaksiyon mertebesini (n), doğrunun y-eksenini kestiği nokta ise görünür hız sabitinin bulunmasına yardımcı olacak $\ln k'$ değerini verir. Bulunan reaksiyon mertebesi (n), eşitlik [3.5]'te yerine konularak reaksiyon hız sabiti (k) hesaplanır.

3.2. Sıcaklığın Sabit Olmadığı TGA Verilerinden Reaksiyon Hız İfadesinin Geliştirilmesi

Ceylan ve ark.(6) çalışmalarında yer aldığı şekilde reaksiyon hızı tanımından başlayarak reaktif katı maddesinin dönüşüm oranı cinsinden ifade edilebilen eşitlik [3.6]'ya diferansiyel yöntemi uygulayarak ve TGA verilerini kullanarak reaksiyon hız ifadesini geliştirmek mümkündür. Çalışmanın teorik detayları aşağıda verilmektedir.

İzotermal olmayan koşullar için [3.6] numaralı eşitliğe reaksiyon hız sabiti yerine Arrhenius ifadesinin yerleştirilmesi ile reaksiyonun kinetik parametreleri bulunur (5, 6). Eşitlik [3.6] 'ya Arrhenius ifadesinin konulmasıyla,

$$\frac{dx_A}{(1-x_A)^n} = m_{A0}^{n-1} A \times e^{-E_a/RT} dt \quad [3.8]$$

haline dönüşür. Bununla birlikte q ısıtma hızı ile yürütülen TGA deneyleri için T_0 başlangıç sıcaklığı olarak alınarak herhangi bir andaki sıcaklık $T = T_0 + qt$ şeklinde ifade edilir. Türevi alınan eşitlik ($q = dT/dt$), [3.8] numaralı eşitlikte yerine konulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^n} = \frac{Am_{A0}^{n-1}}{q} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad [3.9]$$

Bu denklemin sağ tarafının çözümü için $u= Ea/RT$ şeklinde değişken dönüşümü tanımlanarak eşitlik, aşağıdaki bağıntının yardımı ile çözülür.

$$\int_u^{\infty} e^{-u} u^{-b} du = u^{1-u} e^{-u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)_n}{u^{n+1}} \quad [3.10]$$

Bu durumda eşitliğin son hali,

$$\frac{1 - (1 - x_A)^{1-n}}{1 - n} = \frac{ART^2 m_{A0}^{n-1}}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [3.11]$$

olarak düzenlenir. Her iki tarafın doğal logaritması alındığında eşitlik,

$$\ln \left\{ \frac{1 - (1 - x_A)^{1-n}}{T^2 (1 - n)} \right\} = \ln \frac{ARm_{A0}^{n-1}}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad [3.12]$$

halini alır. Bu eşitliğin sol tarafı ile $1/T$ ile değişimi grafiğe geçirilerek doğrunun eğimi (birinci dereceden olmayan reaksiyonlar için) $-E/R$ değerine eşit olacaktır. Reaksiyon mertebesi deneme-yanılma yöntemi ile bulunur. Deneysel verilerin bir doğru verdiği “ n ” değeri reaksiyon mertebesi olarak alınır.

Eğer $n=1$ ise L’Hospital kuralı uygulamasıyla [3.12] numaralı denklemin sol tarafı

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - x_A)}{T^2} \right] \quad \text{şekline dönüşür ve } 1/T \text{ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi}$$

bulunur. Toplam kütle dönüşümü verilerinden (reaktif olan ve olmayan kütle dönüşüm değerleri) reaktif katı dönüşümü değerlerinin (x_A) bulunmasının detayları ve teorik kütle dönüşümü hesabı EK-1’de verilmektedir.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bor oksit üretimi ve kullanım alanlarının araştırılması ile ilgili literatür son derece kısıtlıdır. Bu çalışmaların çoğu minerali zenginleştirmeye yönelik olup bir kısmı burada özetlenmiştir.

Beker ve ark.(7), çalışmalarında diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz ile amonyum pentaborattan (APB) bor oksit elde etmeye çalışmışlardır. DTA deneyleri oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar yapılmış ve referans olarak α -alumina kullanılmıştır. TGA deneyleri ise izotermal olarak 150-500°C aralığında sekiz değişik sıcaklıkta yapılmıştır. Genel olarak dehidrasyon, deaminasyon ve bor oksit oluşumu olarak üç basamakta gerçekleşen reaksiyonda izotermal analizlerde elde edilen zamana karşı kütle kaybı grafikleri 300°C'nin üzerinde değişim göstermekte olup, bu sıcaklığa kadar 5 mol , 300-350°C arasında ise 3 mol kristal su ile bir miktar amonyak kaybının yaşandığı ve izotermal dehidrasyon basamağının 350°C'de tamamlandığı görülmüştür. 300°C'ye kadar başlangıçtaki amonyak miktarından daha fazla amonyak içeren numuneler elde edilmesi 300°C'nin üzerinde ise daha düşük amonyum oksit oluşumu gözlenmesi reaksiyonda dehidrasyonu takip eden aşamanın deaminasyon olduğunu göstermektedir. DTA analizlerinde de 170-202°C ve 310-335°C aralığında görülen iki kuvvetli endotermik pik yapıdaki suyun 5mol ve 3 mol olarak iki basamakta ayrıldığını desteklemektedir. Bor oksit oluşumu ise sıcaklık artışıyla paralel olarak arttığı, %98-99 saflıkta bor oksit elde etmenin mümkün olduğu gözlenmiştir.

Beker ve Bulutçu (8), çalışmalarında akışkan yatakta borik asidi susuzlaştırarak bor oksit elde etmişler ve boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katkısının ürüne etkisini incelemişlerdir. İlk olarak % 1.5, %2.5, %4.0 ve %5.5 oranlarında borakspentahidrat ve kalsine boraks pentahidrat içeren borik asit karışımlarının topaklanma sıcaklığını belirlemiş ve bu sıcaklıktaki ürünün içeriğini tespit etmişlerdir. Boraks pentahidrat katkısının topaklanma sıcaklığını ve bor oksit yüzdesini arttırdığını tespit etmişlerdir. Dehidrasyon süresini kısaltmak ve sürekli üretimi sağlamak amaçlı ikinci kısım deneylerinde %5.5 boraks pentahidrat içeren

borik asit karışımı 150°C'yi aşmayacak şekilde 10-60 dakika arasında değişik sıcaklıklar sonunda yataktan alınmış ve aynı numuneler yeniden yatağa beslenerek 400°C'de 15, 30, ve 60 dakika aralıklarla numune alarak oluşan bor oksit yüzdeleri belirlenmiştir. Çalışmada reaksiyonun iki aşamada gerçekleştiğini; bunlardan ilkinin metaborik asit dönüşümü olduğunu ve bu dönüşümün 150°C'de sağlandığını, ikinci aşamanın ise 400°C'de bor oksit oluşumu olduğunu belirlemişlerdir. Elde ettikleri veriler yardımıyla da % 5.5 oranında kalsine boraks pentahidrat ilavesinin verimi arttırdığını görmüşlerdir. % 99.9 saflıkta ve kütlece %0.1-0.15 aralığında sodyum oksit içeren ürün elde etmişlerdir.

Kocakuşak ve ark.(9), akışkan yatakta, borik asitten susuz ve kristal yapıli bor oksit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık, basınç ve akış kontrol edilerek çıkan gazdaki nem miktarını ölçerek reaksiyonun tamamlandığı sıcaklığı tayin etmişlerdir. Reaksiyonda 80-100 °C arasında meta borik asit oluşumunun başladığı ve 160 °C'ye kadar üç farklı formda oluşan metaborik asidin partikül çapı küçülürken yığın yoğunluğunun arttığını piknometre ile ölçerek tespit etmişlerdir. 250-300°C aralığında fırında aşamalı olarak altı saatte, akışkan yatakta ise üç saatte tamamlanan reaksiyonda elde edilen bor oksitin saflığı titrimetrik yöntemle % 99.5 olarak bulunmuştur. Hegzagonal ve amorf yapıyı birlikte ihtiva etmektedir.

Kocakuşak ve ark (10), akışkan yatakta bor oksit üretiminde gözledikleri karıştırmanın sağlıklı olmaması, düşük sıcaklıklarda dehidrasyonun yavaş gerçekleşmesi, yüksek sıcaklıklarda ise gerçekleşmemesi gibi dezavantajlar sebebiyle borik asit dehidrasyonunu mikro dalga fırın yardımıyla sağlayarak farklı enerji seviyelerinde oluşan bor oksit oranlarını incelemişlerdir. Eti holding tarafından üretilen asit numunelerini, 105-700W aralığındaki 5 değişik enerji seviyesinde mikrodalga fırında susuzlaştırarak oluşan bor oksit miktarlarını volumetrik titrasyonla, elde edilen ürünün yoğunluğunu ise piknometre ile ölçmüşlerdir. Kütle kaybının 90-100°C aralığında başladığı ve enerji seviyesinin artırılması ile numunenin ısınma hızının da doğru orantılı olarak arttığını gözlemişlerdir. Bu çalışmada akışkan yataklı sistemlerde yapılan çalışmaların dezavantajlarına da değinilmiştir.

Batar ve ark.(11), çalışmalarında Kırka madeninden aldıkları cevheri öğütüp, elektronik kontrollü döner bir fırında kalsinasyon ile bor oksit içeriği en fazla olan susuz boraks eldesi için optimum koşulları araştırmışlardır. Halen Eti Holding'in yapmakta olduğu çözme, çöktürme, filtreleme ve kurutma aşamaları olan ve sulu sistem olarak adlandırılan üretime alternatif olarak sundukları üretimlerinde partikül çapı, besleme miktarı, kalsinasyon süresi ve kalsinasyon sıcaklığının üretim verimine etkilerini incelemişlerdir. Tüm sıcaklıklar için partikül boyutu küçüldükçe cevher içindeki bor oksit yüzdesi artması sebebiyle verimin arttığı ve kalsinasyon için ise 15 dakikanın yeterli olduğu gözlenmiştir. Elde ettikleri % 55'lik bor oksit içeriği ile Etibor'un sulu sistemle yaptığı %31.2 bor oksit içeren üretimden daha başarılı bir üretim olduğunu göstermektedir.

Erdoğan ve ark. (12), çalışmalarında hovlit, üleksit ve tunelit minerallerinin kinetiğini DTA ve TGA analizleri ile incelemişlerdir. $10K.dk^{-1}$ ısıtma hızında oda sıcaklığından $827^{\circ}C$ 'ye kadar, hem saf azot hem de % 15 CO_2 ve % 85 hava karışımı ile çalışmışlardır. DTA analizleri ile hovlitin, 521 ve $552^{\circ}C$ ' de iki endotermik pik verdiğini TGA analizinde ise dehidrasyonun yaklaşık olarak $100^{\circ}C$ de başladığını $577^{\circ}C$ 'ye kadar gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Üleksit için 157 ve $187^{\circ}C$ 'de iki endotermik pik ve dehidrasyonun da $2-532^{\circ}C$ aralığında gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Tünellit için ise 144 , 183 , 236 , $442^{\circ}C$ 'de 4 endotermik pik ile dehidrasyonun $100- 547^{\circ}C$ arasında gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Çalışmada kütle kaybının zamanla değişimini diferansiyel yöntem ile grafiğe aktararak hovlite, üleksit ve tunellit için aktivasyon enerjisi, Arrhenius sabiti ve reaksiyon sabitlerini hesaplamışlardır.

Elbeyli ve Pişkin (13), çalışmalarında kolemanitten borik asit eldesi sırasında yan ürün olarak oluşan ve 2 mol kristal su içeren kalsiyum sülfatın ($CaSO_4.2H_2O$) reaksiyon kinetiğini TGA ve DTA analizleri ile incelemişler ve içerdiği kristal su oranının $\frac{1}{2}$ mole kadar düşürülebileceğini tespit etmişlerdir. Değişik ısıtma hızları ile yaptıkları deney verilerini Coast-Redfern, Kissinger, Doyle eşitlikleri yardımıyla en küçük kareler metodunu kullanarak aktivasyon enerjilerini (E) ve reaksiyon

sabitlerini (k_0) hesaplamışlardır. Hesaplanan değerlerin ($95-114 \text{ kJ.mol}^{-1}$) birbirine oldukça yakın çıkması teorik çalışmaların tutarlılığı açısından önemlidir.

Literatür çalışmalarında bor oksit üretiminin genellikle mineral zenginleştirilmesine yönelik olarak gerçekleştirildiği ve elde edilen bor oksitin safsızlaştırılması çalışmalarının yetersiz olduğu görülmektedir. Kısmen mineral zenginleştirmenin kinetiği araştırılmış olmakla birlikte bor oksit kinetiğine dair çalışma yer almamaktadır.

Bölüm 2.5'te de belirtildiği gibi borik asitten bor oksit üretiminde iki seri reaksiyon (reaksiyon [2.1] ve [2.2]) yer almaktadır. Birinci reaksiyon ile düşük sıcaklık bölgesinde oluşan meta borik asit, sıcaklığın arttırılması ile bor oksite dönüşmektedir. Çoklu reaksiyon sistemlerinin kompleks reaksiyon hız ifadeleri ile tanımlanması ve model parametrelerinin belirlenmesinde yaşanan sorunlardan dolayı bu tür reaksiyonların basit modeller ile tanımlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada borik asitten yüksek saflıkta bor oksit üretim şartları belirlenirken, model parametrelerinin kolayca bulunabileceği hız ifadesi geliştirilmeye çalışılmıştır.

5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, borik asidin dehidrasyonunda, termogravimetrik analiz (TGA) yardımı ile reaksiyon sıcaklık aralığı hakkında bilgi edinilmiştir. TGA ve sabit sıcaklık deneyleri ile bor oksit üretim reaksiyonunun kinetiği araştırılmış ve yüksek saflıkta bor oksit üretim şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Diferansiyel yöntem ile reaksiyon hız ifadesi geliştirilerek, reaksiyon mertebesi ve reaksiyon hız sabiti değerleri belirlenmiştir.

5.1. TGA Deneyleri

Termogravimetrik analiz, sıcaklık değişimi ile kütle değişimlerinin tespiti için tercih edilen bir analiz yöntemidir.

Reaksiyonun sıcaklık aralıklarının tespiti için önce TGA deneyleri yapılmıştır. Deneyler hem Eti Holding'den alınan hem de Merck marka (katolog no:1.00165.1000) borik asit ile yapılmıştır. $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 450°C 'ye kadar ısıtılarak reaksiyon sıcaklığının kütle kaybı üzerine etkisine bakılmıştır. Deneyler azot ve hava ortamında, $75\text{ cm}^3.\text{dk}^{-1}$ akış hızında 951 Dupont Thermal Analyst Thermogravimetric Analyzer cihazında yürütülmüştür.

5.2. Üretim Şartlarının Yüksek Saflıkta Bor oksit Oluşumuna Etkisinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler

En yüksek bor oksit saflığına ulaşılan koşulları belirlemeye yönelik olarak yapılan bu deneyler hem saf borik asidin hem de %5 boraks pentahidrat ihtiva eden borik asidin dehidrasyonu sağlanarak gerçekleştirilmiştir.

a. Saf borik asit hammadde ile

Deneylerin tümü muffle fırında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 gram olarak tartılan numuneler krozelere (porselen veya platin) konularak değişik ısıtma hızlarında ve

bekleme sürelerinde ve belirlenen bazı sıcaklık değerlerinde bekletilerek kalan kütle miktarları belirlenmiştir. İlk olarak tartılan numune $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile 450°C 'ye kadar ısıtılarak elde edilen numunenin saflık tayini yapılmıştır. Daha sonra 130°C ve 330°C 'de değişik sürelerde bekletilerek ve 350°C 'de sonlandırılan reaksiyonlardan elde edilen numunelerin saflık tayinleri yapılarak en yüksek verime ulaşılan parametreler araştırılmıştır. Reaksiyonun iki basamakta gerçekleşmesi (bkz. Bölüm 2.5) ve reaksiyonların eş zamanlı olarak devam etmesi sebebiyle literatürden sağlanan bilgiler yardımıyla metaborik asit dönüşümünün tamamlanmasının sağlanması için 130°C 'de 30 dakika, bor oksit oluşumunun tamamlanması için ise 330°C 'de yaklaşık 60 dakika bekletilerek ve $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ürünün saflığı ölçülmüştür. Yapılan saflık ölçümlerinin teyidi amacıyla aynı koşullar altında birkaç kere tekrarlanmıştır. Çalışılan deney parametreleri Çizelge 5.1.'de verilmektedir.

b. %5 Boraks pentahidrat ihtiva eden saf borik asit hammaddesi ile

Beker ve Bulutçu'nun (8) çalışmalarında boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katkısının yüzey alanına olumlu katkı sağladığını belirtmeleri üzerine, bu çalışmada borik asite %5 oranında boraks pentahidrat ilavesi ile bor oksit üretimi hedeflenmiştir. Tartımı yapılan borik asit miktarının %5'i hesaplanarak bu miktarda tartılan boraks pentahidrat ile borik asidin homojen karışım olmasına dikkat edilerek muffle fırında reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile 450°C 'de 60 dakika bekleyerek yapılan deneylerde elde edilen ürünün saflığı ile birlikte yüzey alan ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Yine saflık ölçümlerinin teyidi amacıyla birkaç kere tekrarlanmıştır. Deney parametreleri Çizelge 5.1.'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Saflık tayini deney parametreleri

No	Num. Miktarı (g)	Isıtma hızı($^{\circ}\text{Cdk}^{-1}$)	130 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekleme süresi (dk)	330 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekleme süresi(dk)	Son Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
1	5 (H_3BO_3)	5	-	-	450
2	5(H_3BO_3 +%5BPH)	5	-	-	450(60 dk)
3	5 (H_3BO_3)	5	-	90	350
4	5 (H_3BO_3)	5	30	60	350
5	5 (H_3BO_3)	2	30	60	350
6	3 (H_3BO_3)	5	30	60	350

5.3. Sabit Sıcaklık Deneyleri

Bu aşamada yapılan deneyler, reaksiyon kinetiğini aydınlatma amaçlı olup, reaksiyonun başladığı ve bittiği sıcaklık aralıklarında seçilen on bir farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Belirlenen sıcaklığa kadar önceden ısıtılan fırına yaklaşık olarak 2 gramlık numuneler yerleştirilmiş ve 5'er dakika aralıklarla fırından alınıp numunelerin kütle kaybı miktarları tespit edilmiştir. Her sıcaklık için kütle kaybı sabitleninceye kadar numune alınmasına devam edilmiştir. 80-350 $^{\circ}\text{C}$ aralığında, onbir değişik sıcaklıkta yapılan deneylerde, reaksiyonun tamamlanması için düşük sıcaklıklarda 4 gün, yüksek sıcaklıklarda ise yaklaşık 4 saat süresince deneylere devam edilmiştir. Deneylerin tekrarlanabilirliği hakkında bilgi edinebilmek için 200 $^{\circ}\text{C}$ ve 130 $^{\circ}\text{C}$ deneyleri üçer kez tekrarlanmıştır. Deney parametreleri Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2.Sabit sıcaklık deney parametreleri

SICAKLIK (°C)	İlk Tartım(g)	Son Tartım(g)	Maksimum Bekleme Süresi (saat)
80	2,0069	1,4213	96
100	2,0023	1,4147	24
130	2,0033	1,4171	4
150	2,0031	1,363	4
175	2,0070	1,1970	4
200	2,0022	1,2817	4
230	2,0293	1,2717	4
250	2,0010	1,2296	4
300	2,0040	1,1515	4
330	2,0567	1,1309	4
350	2,0026	1,1098	4

5.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Saf borik asit ile elde edilen en yüksek saflıktaki bor oksit ve %5 oranında boraks pentahidrat içeren borik asitten elde edilen bor oksit numuneleri için bazı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, FTIR ve XRD ürünün bor oksit olduğunun teyidi, azot adsorbsiyon/desorpsiyonu ise yüzey alan bilgilerinin tespiti amacıyla yapılmıştır. Bor oksit saflık tayini ise elde edilen bütün ürünler için gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Bor oksit saflık tayini

Elde edilen her ürünün öncelikli olarak saflık tayini yapılarak verimin en yüksek olduğu üretim koşulları belirlenmiştir. TS 1822/Şubat 1975 numaralı “*Sanayide Kullanılan Hidratlı Sodyum Perboratlar Volumetrik Metot ile Sodyum Oksit, Bor Oksit ve Oksijen Miktarlarının Tayini*” standardında verilen saflık tayin yöntemi

kullanılmıştır. Yönteme göre, 0,3-0,5 g. numune tartılır. Yaklaşık olarak 100 ml. sıcak su ile tartılan numunenin tamamı çözülür. 4-5 damla metilred indikatörü ve 1 damla 0.1 N HCl damlatılarak pembe renkli bir çözelti elde edilir ve soğumaya bırakılır. Çözelti soğuduktan sonra 7-8 damla fenol ftalein ile 8-10 g. mannitol indikatörleri ilave edilir ve 0.5 N NaOH çözeltisi ile renk soğan kabuğundan pembeye dönünceye kadar titre edilerek sarfiyat bulunur. Titrasyon sırasında harcanan sodyum hidroksit hacim verisi alınarak saflık hesaplamaları yapılmıştır. Yüzde saflık hesabının detayları EK- 2’de verilmektedir.

5.4.2. FTIR spektrumlarının elde edilmesi

Fourier Transform Infrared Spectrofotometer, hareketli ve sabit iki ayna ile bir lazer ışık kaynağından oluşan bilgisayar kontrollü bir cihazdır. Hareketli ayna önüne yerleştirilen numuneye ışık kaynağından belirli şiddet ve frekansta gönderilen ışın numuneden belli bir açıyla yansiyarak farklı bir frekansta sabit aynaya iletilir. Gönderilen ışığın şiddeti ve frekansı bilindiğinden ve aynalar arasındaki mesafe sabit kalacağından yansıyan ışının frekansı hesaplanabilir. Perkin Elmer, Spectrum one model marka FTIR spektrofotometre kullanılarak ürünün FTIR spektrumları 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında elde edilmiştir. Merck markalı borik asit ile elde edilen ürünün (Çizelge 6.1 örnek no:6) spektrumları alınmıştır.

5.4.3. X-ışını kırınım desenleri ile kristal yapı tayini

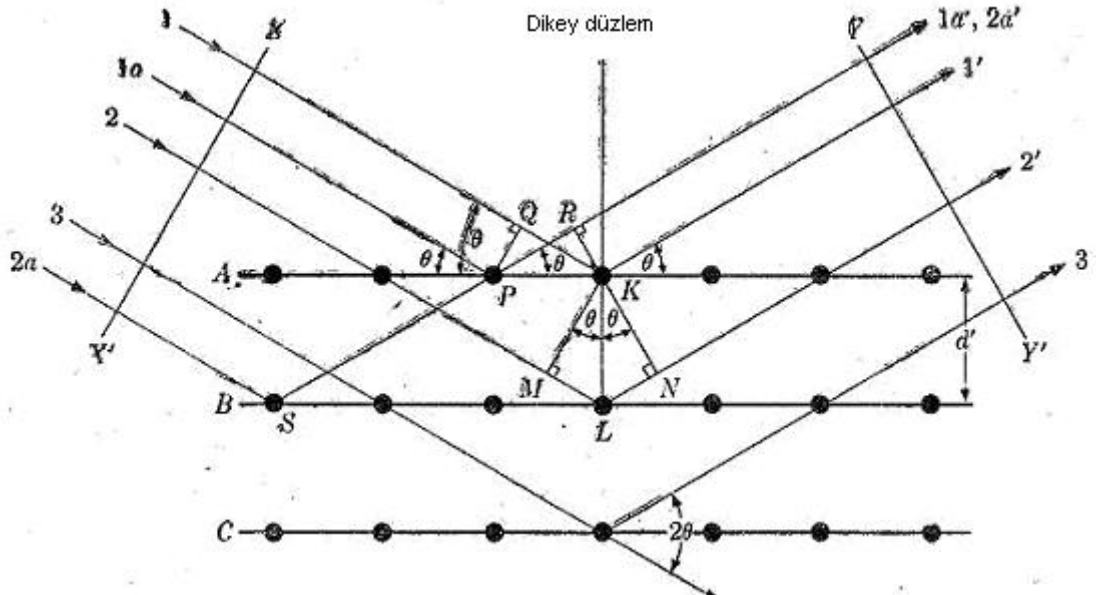
X-ışını kırınımı, maddenin ince yapısını inceleyen bir yöntemdir. Bu teknik von Laue’nin 1912’de kristallerin X-ışınlarını kristal yapısını açıklayacak tarzda difraksiyona uğrattığını keşfi ile başlar. Başlangıçta, X-ışını yalnızca kristal yapı tayini için kullanılmış, ancak bugün sadece kristal yapı için değil kimyasal analiz ve gerilme ölçüsü, faz dengelerinin incelenmesi, tanecik boyutunun tespiti gibi bir çok amaçla kullanılmaktadır (14).

Dalga boyu λ olan bir X-ışını paralel örgü düzlemleri üzerine düşürüldüğünde düzlemler bu elektromanyetik ışınlar için birbirine çok yakın iki nokta ışık kaynağı

gibi hareket ederek girişim olayına neden olurlar (Şekil 5.1). Işınlardan düzlem üzerine düştüğü θ açısına ve düzlemler arası d uzaklığına göre, düşen ışınlar ya birbirini yok eder ya da kuvvetlendirir. Dalga boyu, uzaklık ve açı arasındaki bağıntı 'Bragg Kanunu' olarak anılır ve aşağıdaki şekilde formüle edilir.

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad [5.1]$$

Elde edilen en yüksek verimli bor oksit numunelerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınım desenleri alınmıştır. Merck markalı borik asit ve elde edilen bor oksit numunesinin (Çizelge 6.1, örnek no:6) X-ışını kırınım desenleri 1.54 Angström dalga boyu, bakır tüplü nikel filtreli, 2°dk^{-1} goniometre hızıyla, 0 ile 60 2θ aralığında Philips marka PW 1730 cihazı ile alınmıştır. Cihaz Numunelerin X-ışını desenlerinden okunan 2θ değerlerine karşılık gelen düzlemler arası mesafeyi Bragg Yasası yardımıyla hesaplamaktadır. Hesaplanan değerler literatürde yer alan değerler ile karşılaştırılıp numunenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 5.1. X Işını Kırınımı (14)

5.4.4. Azot adsorbsiyon/desorbsiyonu yöntemi

a) Tek nokta adsorpsiyon ile yüzey alan belirlenmesi

Elde edilen bazı ürünlerin (Çizelge 6.1, örnek no:2,6) yüzey alan ölçümü Quantachrome Monosorb model sorptometre ile yaklaşık olarak 0,2 gram numune alınarak yapılmıştır. Çalışma prensibi BET izotermine dayanan cihaz %30 N₂ ve %70 He içeren gaz karışımı ve 20 psig basınç altında çalışmaktadır.

Önce N₂-He gaz karışımı vanası açılarak gazın yaklaşık 30 dakika sistemden geçmesi sağlanır ve cihazın yatışkın konuma gelmesi beklenir. Kalibrasyon için cihaza 1 ml. hava enjekte edilir ve cihazın 2.84 değerini okuması beklenir. Bu değer 1 ml. hava içindeki azotun adsorblandığında kaplayacağı yüzey alan değeridir. Etüvde (100°C sıcaklıkta) nemi giderilmiş olan numuneler tartılarak cihazın numune kabına yerleştirilir ve numune kabı cihaza takılır. Numune kabı, cihazdaki hidrolik sistem yardımıyla sıvı azot kabına daldırılır ve gaz akımındaki azot katı yüzeylerin tamamına adsorblanınca azot kabı kendiliğinden aşağı iner. Daha sonra numune kabına cihazdan üflenen sıcak hava yardımıyla N₂ moleküllerinin desorbsiyonu sağlanır. Cihazın göstergesindeki değer m² cinsinden olduğu için okunan değer tartılan numune miktarına bölüldüğünde numunenin birim yüzey alanı m²/g cinsinden hesaplanmış olur. BET yüzey alanı hesaplanması EK- 3’de verilmektedir.

b) Çok nokta adsorbsiyonu ile yüzey alan belirlenmesi

77 K adsorbsiyonu Quantachrome Autosorb 1C model cihaz ile boraks pentahidrat katkılı, yaklaşık 3 saat degas ile vakumlanmış 0,15 gramlık numune (Çizelge 6.1, örnek no:2) üzerinde yapılmıştır. Cihaz gözenek büyüklüğü ve dağılımı ile birlikte yüzey alan ölçümü de yapmaktadır. Numune analizden önce ‘degas’ olarak adlandırılan numunenin içindeki gazların boşaltılması işlemine tabi tutularak yaklaşık 10⁻⁸ bar vakum ortamı yaratılır ve numune kabına adsorbent olarak azot gazı dolması sağlanır. Böylece analize hazır hale gelen numune istenilen analiz ünitesine taşınır ve yapılmak istenen analizin parametreleri cihazın yazılım programından

girilir. 10^{-8} bar'dan itibaren istenilen aralıklarla gözenek analizi yapılabilir. Analiz tamamlandığında numunenin gözenek dağılımına ve yüzey alanına ilişkin bilgiler programdan yapılacak tercihler yardımıyla elde edilir. Cihaz kullanılarak ürünlerin çok noktalı BET yüzey alan değerleri belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen adsorbsiyon verilerinden BET yüzey alan değeri hesaplanmıştır. Yöntemin detayları EK-3'te verilmektedir.

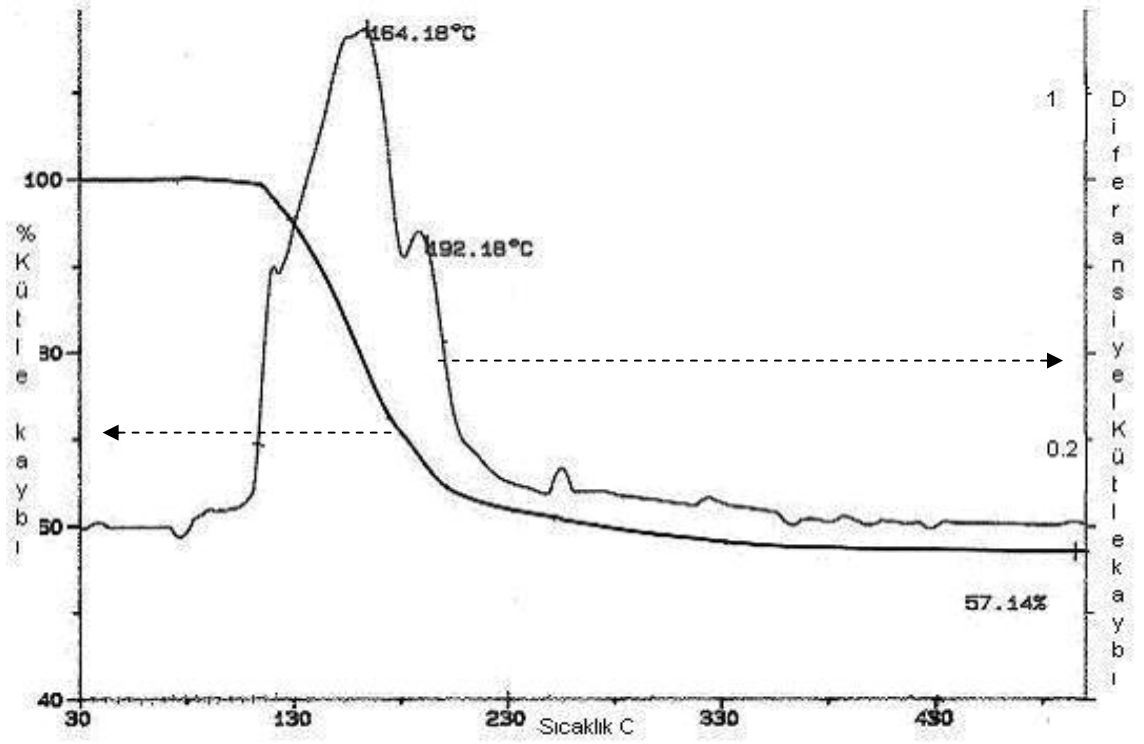
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada borik asidin düşük sıcaklıkta dehidrasyonu yöntemi ile bor oksit elde edilmiştir. Yüksek saflıkta bor oksit eldesi ile birlikte reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi amaçlanan bu çalışmada ürünün karakterizasyon çalışmaları da yapılmıştır. Reaksiyon kinetiği, hem sabit sıcaklık deneyleri ile hem de sabit olmayan sıcaklık (TGA) verileri ile incelenmiştir.

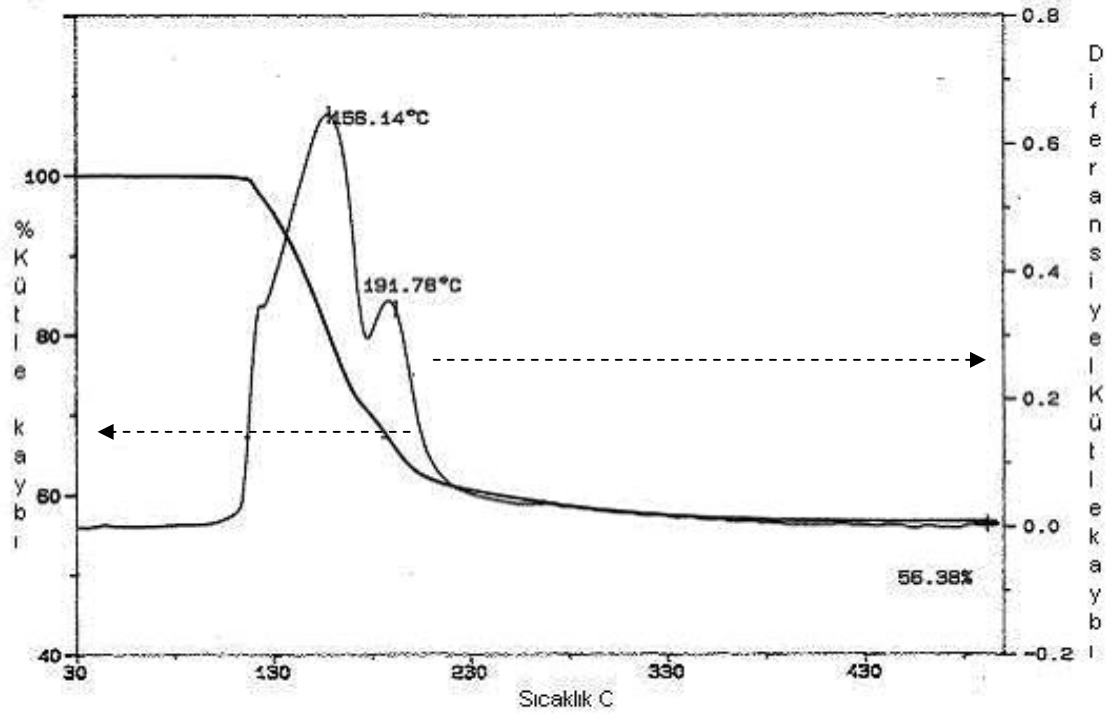
6.1. TGA Deney Analizi

Reaksiyon sıcaklığı hakkında bilgi edinmek için $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızında azot ve hava akış ortamında borik asidin dehidrasyonu incelenmiştir. Literatür reaksiyonun iki basamakta gerçekleştiğini belirtmektedir. İlk basamakta; 80°C - 130°C aralığında metaborik asit oluşmakta, ikinci basamakta ise oluşan metaborik asit 130°C - 330°C aralığında bor oksite dönüşmektedir. Eti Holding'ten alınan borik asit ve Merck markalı borik asit (Katolog no:1.00165.1000) ile gerçekleştirilen numuneler ile yapılan TGA deneyleri de literatürü desteklemektedir. Her ikisi de aynı saflıkta olan numuneler TGA deneylerinde benzer davranış göstermişlerdir. Sonuçlar Şekil 6.1.'de verilmektedir.

TGA deneylerinden kütle kaybının 80 - 90°C 'de başlayarak 330 - 350°C 'ye kadar devam ettiği görülmektedir. 130°C 'ye kadar yavaş olan kütle kaybı, 130 - 230°C aralığında oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Reaksiyon % 44 kütle kaybı ile 330°C civarında tamamlanmaktadır. Hava veya azot gazı akışının reaksiyon hızına ve kütle dönüşümüne belirgin etkisinin olmadığı görülmektedir.



a) Merck marka borik asit hava ortamında



b) Etibor borik asit azot ortamında

Şekil 6.1. Borik asidin TGA ile termal bozunması($5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ve $75\text{ cc}.\text{dk}^{-1}$ akış ile)

6.2. Bor Oksit Saflık Tayini Sonuçları

Deneylerin tamamı muffle fırında 3-5 g'lık numunelerle, porselen ve platin krozeler kullanılarak $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Deney parametreleri Çizelge 5.1.'de verilmektedir. Bölüm 5.2'de detayları belirtilen koşullarda elde edilen her numunenin saflık tayini TS 1822/Şubat1975 numaralı standartta belirtilen yöntemle yapılmıştır. Yöntemin detayları EK- 2'de verilmektedir. Elde edilen numunelerin bor oksit saflık tayinleri Çizelge 6.1'de verilmektedir. Ürün verimleri arasında çok bariz olmamakla birlikte porselen krozedden gelen safsızlıklar sebebiyle verimin % 0,5-1,0 kadar farklılık olduğu gözlenmiştir.

Literatür çalışmalarında reaksiyonda su kaybı 80°C 'de başlamakta olup 130°C 'de metaborik asit oluştuğu ve yapıda bor oksit oluşumunun gözlenmediği belirtilmektedir. Yapılan sabit sıcaklık deneylerinde 80°C 'de su kaybının başladığı gözlenmiştir. $130-230^{\circ}\text{C}$ aralığında metaborik asit ve bor oksit oluşumu senkronize devam ederken 230°C 'den sonra bor oksit oluşumu hızlanmakta dolayısıyla metaborik asit konsantrasyonu da hızla düşmektedir. 330°C 'de son bulan reaksiyonun birinci basamağı $130-230^{\circ}\text{C}$ aralığında, ikinci basamağı ise $230-330^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleşmektedir. Ancak, birinci reaksiyon çift yönlü olduğu için metaborik asit oluşumunun tamamlanması için $130-230^{\circ}\text{C}$ aralığında, genellikle 130°C 'de bir süre beklemek gerekmektedir ve bu bekleme süresi çok önemlidir. Az beklemek eksik dönüşüme, çok beklemek ise geri dönüşüme sebep olmaktadır [Reaksiyon 2.1] (7). Bu dönüşümün tamamlanmasının tam olarak sağlanmadığı deneylerde verimin % 15-20 kadar düşük olduğu gözlenmiştir (Çizelge 6.1 örnek no:7). Maksimum verime 130°C 'de 30 dakika 330°C 'de ise 60 dakika bekleyerek ve $5^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile ulaşılmıştır. Ürünün saflığını artırmak için sudan yeniden kristallendirme denemeleri yapılmış, ancak elde edilen ürünlerin saflığının yaklaşık %20 düştüğü yani meta borik asidin yeniden borik aside dönüştüğü gözlenmiştir. Isının düzgün olarak dağılması için uygun numune kabının seçimine ve doğru numune miktarına dikkat etmek gerekmektedir. Çizelge 6.1'de de görüldüğü üzere 130°C ve 330°C reaksiyon verimi için kritik sıcaklıklardır ve bu sıcaklıklarda,

devam eden reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için beklemek sonuca olumlu katkı sağlamaktadır. Ortoborik asidin doğrudan bor oksite dönüşme şansı yoktur. Özellikle ortoborik asidin tamamının meta borik aside dönüşümünün sağlanması gerekir ki, oluşan metaborik asidin de tamamı bor oksite dönüşebilsin. Bu sebeple ortamda ortoborik asit kalmış olması verimi düşürecektir. Çizelge 6.1.'de görüldüğü üzere dönüşümün tamamlanması için bekleme zamanı tanınmayan denemelerde elde edilen bor oksitin saflığı % 92 dolaylarında kalır iken dömüşümün tamamlanmasına zaman tanınan denemelerde verim %99'un üstüne çıktığı gözlenmiştir. Literatür boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katkılı deneylerde de saflığın %99'un üstünde çıkma ihtimalinin yüksek olduğunu söylemektedir (8). Ancak her durumda boraks pentahidrattan dolayı yapıda bir miktar sodyum oksit kalacaktır. Dolayısıyla boraks pentahidrat ilavesi ile saflık değerinde iyileşme gözlenmemiştir (Çizelge 6.1 örnek no:2).

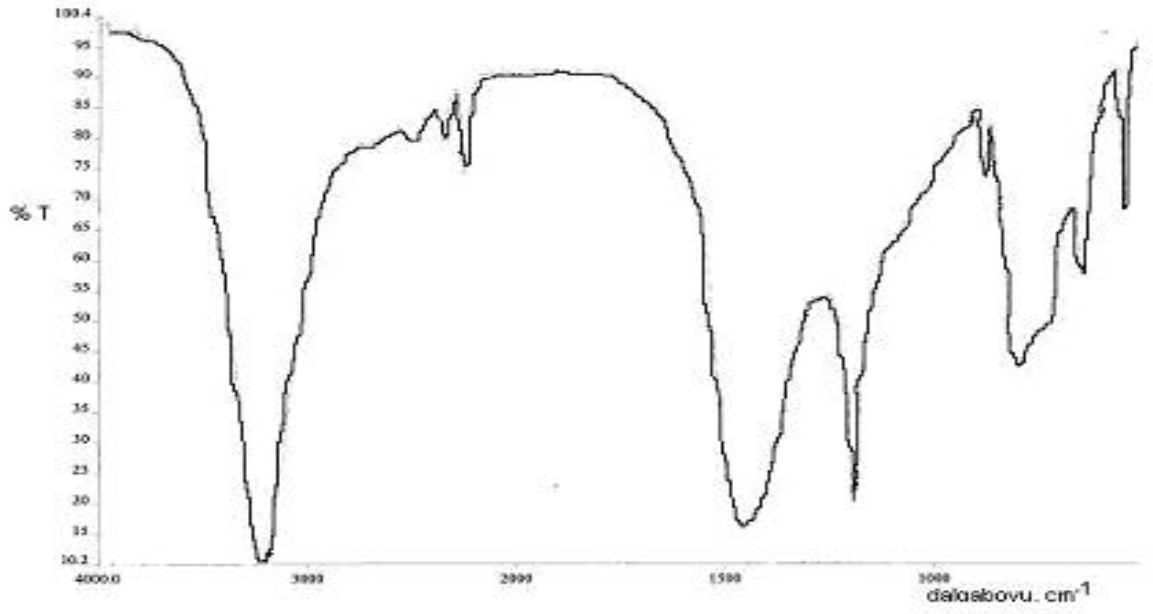
Ayrıca ısının düzgün dağılmasını engelleyen unsurlar olan uygun numune kabının ve numune miktarının belirlenmesi de verimi etkileyen parametreler olarak göze çarpmaktadır.

Çizelge 6.1. Ürünlerin bor oksit saflık değerleri

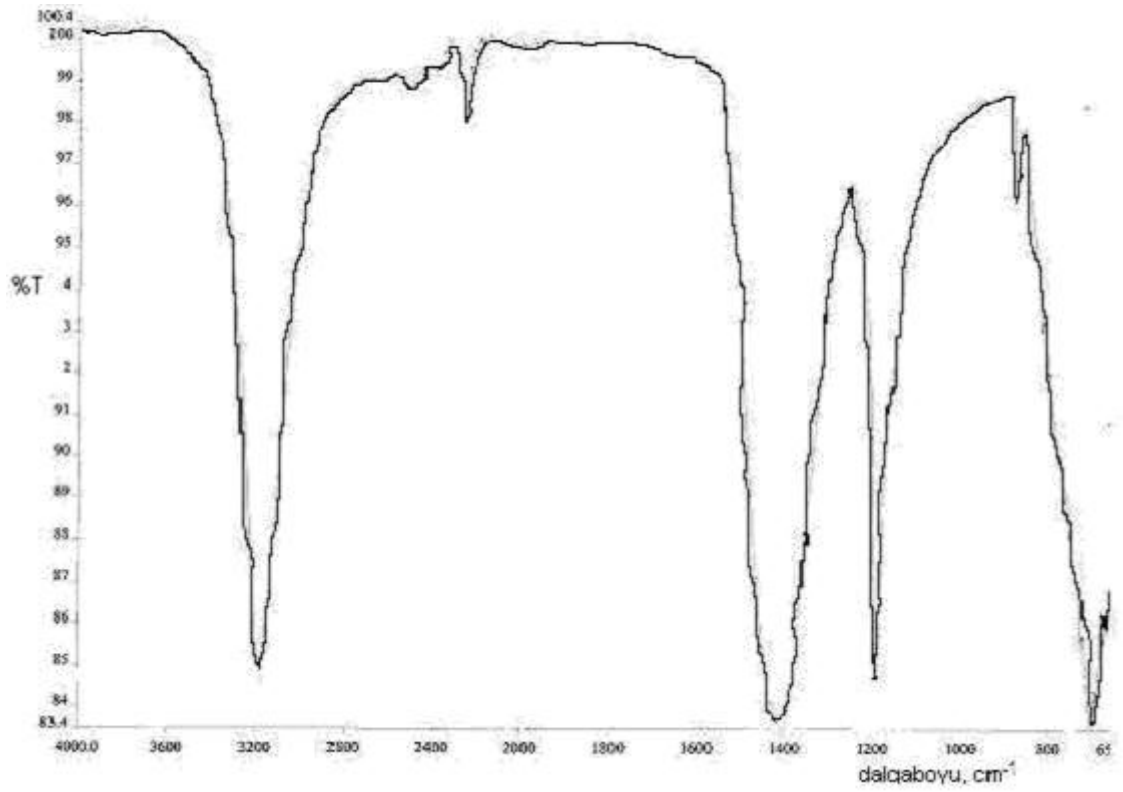
No	Numune miktarı(g.)	Isıtma hızı($^{\circ}\text{Cdk}^{-1}$)	130 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekleme(dk)	330 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekleme(dk)	Son sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	% B_2O_3
1	5	5	-	-	450	92,16
2	5+%5 BPH	5	-	-	450	92,58
3	5	5	-	90	350	98,31
4	5	5	30	60	350	97,90
5	5	2	30	60	350	98,52
6	3	5	30	60	350	99,93
7	5	5	-	60	350	80,29

6.3. FTIR Spektrum Sonuçları

Hem hammadde olarak kullanılan Merck markalı borik asitin hem de oluşan bor oksitin (Çizelge 6.1 örnek no:6) FTIR spektrumları elde edilmiştir (Şekil 6.2). Elde edilen sonuçlarda 3200 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} 'de çok kuvvetli pikler, 2100 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'de ise nispeten daha düşük yoğunluklu pikler görülmektedir. 3200 cm^{-1} inorganik tuzlara, 2100 cm^{-1} çift bağlara, 1200 cm^{-1} OH bağına, $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ tekli bağlara ait bölge olarak literatürde yer almaktadır (16). Borik asit spektrumunda OH ve tek bağ piklerinin çok kuvvetli olduğu, çift bağ bölgesinde ise pik olmadığı görülmektedir. Bor oksit spektrumunda da OH pikinin varlığı yapıda bir miktar su kalmış olabileceğini göstermektedir. Ayrıca bor oksitte çok zayıf bir çift bağlı oksijen bulunduğu anlaşılmaktadır. Her iki spektrumda da piklerin aynı bölgede yer alması aynı türden bağlar içerdiği anlamına gelmektedir. Borik asit için referans FTIR spektrumu EK- 4'de verilmektedir (17).



a) Bor oksit (Çiz.6.1 örnek 6)



b) Merck marka Borik asit

Şekil 6.2. FTIR spektrumları

6.4. X-Işını Kırınım Deseni Sonuçları

Merck markalı borik asit ve elde edilen ürünün X-ışını kırınım desenleri alınmıştır. Borik asidin dehidrasyonu ile elde edilen % 99.93 saflıktaki bor oksit için (Çizelge 6.1 örnek no:6) X-ışını kırınım desenleri Şekil 6.3'de, kullanılan Merck markalı borik asidin X-ışını kırınım desenleri ise Şekil 6.4'de verilmektedir. Merck markalı borik asit ile bor oksitin X-ışını kırınım verileri Çizelge EK-5.1-5.2'de, değişik kristal yapıdaki bor oksitlerin X-ışını kırınım verileri ise Çizelge EK-5.3'de verilmektedir. Hegzagonal kristal yapıdaki bor oksitin karakteristik pikleri 27,769 ve 14,557 Bragg açılarında, ASTM numarası 06-0634 olan bor oksitin karakteristik pikleri 43,124 ve 32,173 Bragg açılarında, ve ASTM numarası 04-0260 olanın pikleri ise 32,043-32,137 ve 26,002 Bragg açılarındadır.

Şekil 6.3'den de görüldüğü gibi ASTM numaraları 06-0634 ve 04-0260 olan bor oksitlerin karakteristik pikleri, elde edilen bor oksitin X-ışını kırınım desenlerinde gözlenmemiştir. Elde edilen bor oksitin X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında 28 ve 14,8 Bragg açılarında pikleri mevcuttur. Bu pikler hegzagonal kristal yapıdaki bor oksitin karakteristik pikleri ile uyum göstermektedir. X-ışını kırınım desenleri, elde edilen % 99,93 saflıktaki bor oksitin hegzagonal kristal yapı ve amorf yapı ihtiva ettiğini göstermektedir.

6.5. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyonu Ölçüm Sonuçları

a) Tek nokta adsorbsiyon ile yüzey alan belirlenmesi

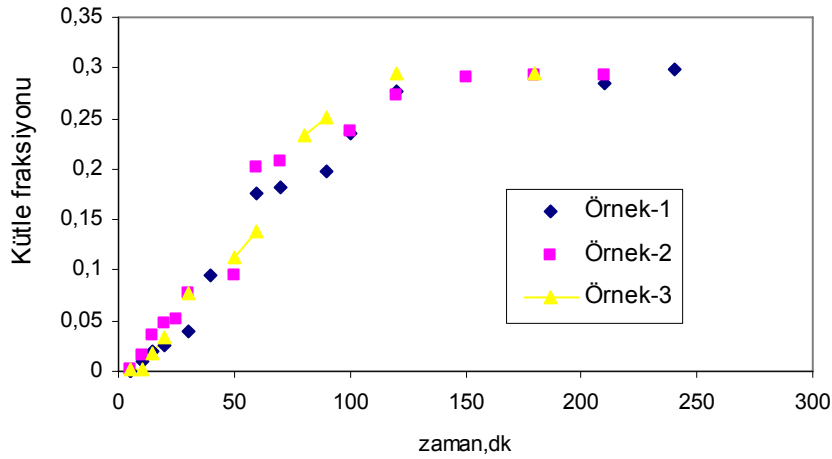
Tek nokta yöntemiyle yapılan yüzey alanı ölçümleri maksimum saflığa ulaşılan, 5°C.dk⁻¹ ısıtma hızı ile 130°C'de 30 dakika, 330°C'de 60 dakika beklenerek elde edilen ve saflığı % 99.93 olarak ölçülen numune ve boraks pentahidrat katkılı numuneler üzerinde yapıldı. Aynı üründen alınan numunelerin ölçümü ikişer kez tekrarlandı. Yüzey alan ortalama olarak 7,07 m²/g olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar arasındaki yaklaşık 1,5 m² kadar fark olması, numunenin camsı olması sebebiyle mekanik olarak homojen bir toz haline getirilemeden ölçüm yapılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Borakspentahidrat katkılı numunenin yüzey alanı ise 9,00 m²/g olarak ölçülmüştür.

b) Çok nokta yöntemi ile yüzey alan belirlenmesi

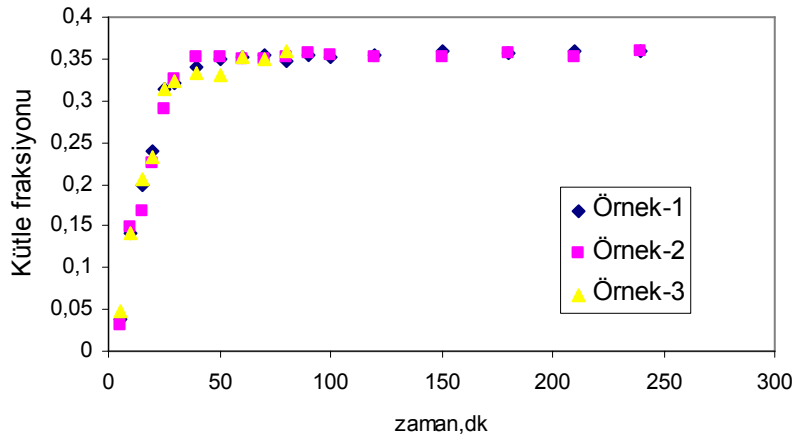
Tek nokta adsorbsiyonu ile yüzey alanları ölçülen hem saf borik asitten hem de %5 boraks pentahidrat katkılı borik asitten elde edilen numunelerin sonuçlarının benzer olması sebebiyle 77K adsorbsiyon izotermi sadece boraks pentahidrat katkılı saf borik asitten üretilen numune için elde edilmiştir (Şekil 6.5). Verilerden çok noktalı yüzey alan değeri yaklaşık olarak 1,88 m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ölçümlerin detayı ve hesaplama yöntemleri EK-3'te verilmektedir.

6.6. Tekrarlanabilirlik Deney Sonuçları

Deneilerin tekrarlanabilirliği hakkında bilgi edinmek için 130°C ve 200°C’de yapılan deneyler 2 şer gramlık numunelerle üçer kez tekrar edilmiş olup elde edilen kütle kaybının zamanla değişim davranışı Şekil 6-6 ve Şekil 6.7.’de verilmektedir. Her bir sıcaklık için ortalama standart sapma değerleri hesaplanmıştır. 30, 60, 120 dakikalardaki katı dönüşüm oranı verileri kullanılarak hesaplanan istatistiksel standart sapma 130°C için $\pm 0,023$, 200°C için ise $\pm 0,003$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama standart sapma hesabının detayları ve örnek hesaplama EK-9’da verilmektedir.



Şekil 6.6. 130°C sabit sıcaklıkta yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri

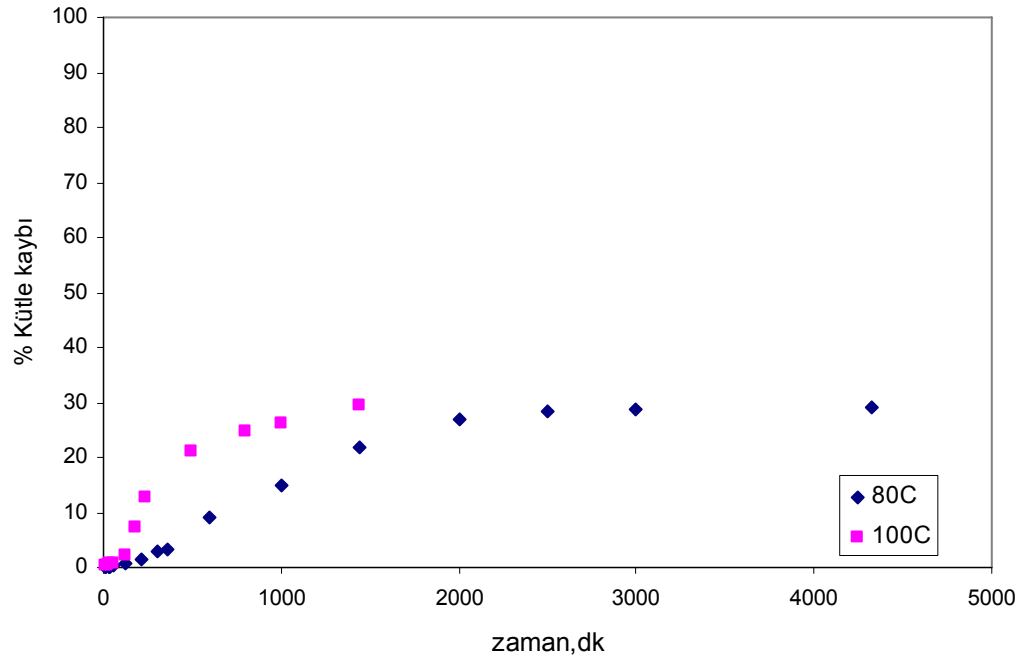


Şekil 6.7. 200°C sabit sıcaklıkta yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri

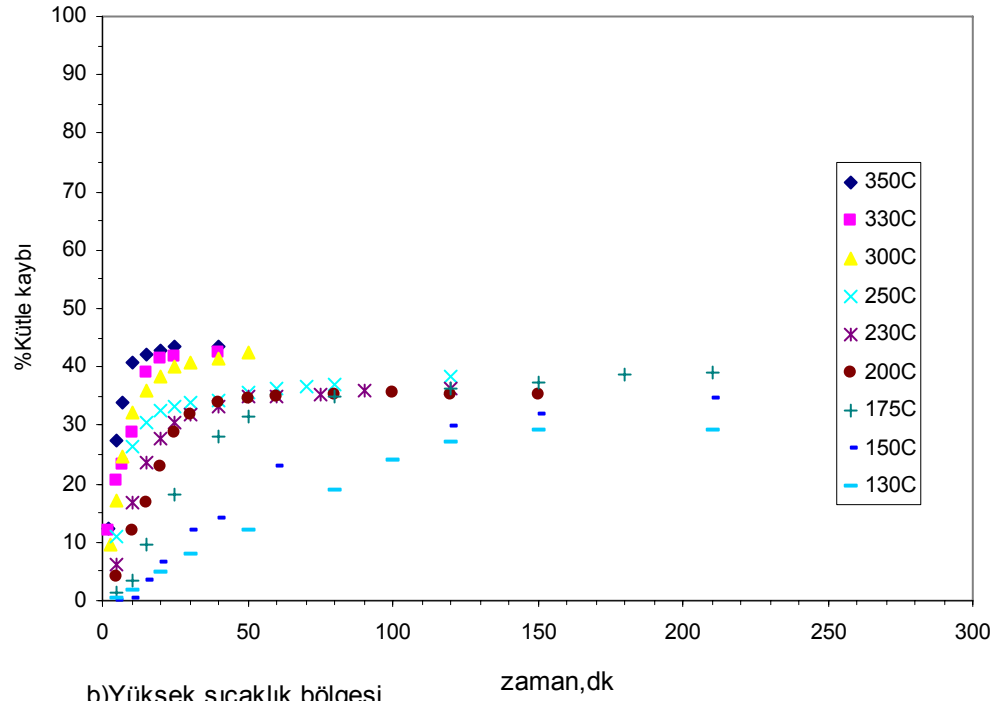
6.7. Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

6.7.1. Sabit sıcaklık verileri ile hız ifadesinin geliştirilmesi

Reaksiyon kinetiğini belirlemek amacıyla 80-350°C arasında on bir değişik sıcaklıkta zamana karşı kütle kayıpları tespit edilmiştir. % kütle kaybının zamana göre değişimi Şekil 6.8.'de verilmektedir. Düşük sıcaklıklarda dönüşümün tamamlanması yaklaşık 3 gün sürerken yüksek sıcaklıklarda 45 dakika civarında kütle kaybı miktarının sabitlendiği görülmüştür. Düşük sıcaklıklar için yaklaşık % 30 kütle kaybı ile dönüşümler tamamlanırken artan sıcaklıklarda kütle kaybının da arttığı ve maksimum dönüşüm oranının % 44 olduğu görülmüştür. Teorik olarak hesaplanan kütle kaybı ise % 43,54 tür (bkz. EK-1). Teorik kütle kaybı ile TGA grafiğinden okunan kütle kaybı değeri arasındaki küçük fark grafikten yapılan okumadan kaynaklanmaktadır. Reaksiyonda maksimum kütle kaybının 130-230°C arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Borik asit için zaman-kütle kaybı deneyleri ile elde edilen dönüşüm, % kütle kaybı ve sabit dönüşüm miktarları için harcanan zaman, Çizelge 6.2.'de verilmektedir. Bütün sıcaklıklar için reaktif katı maddesinin dönüşüm değerleri hesaplanarak zamana göre değişimleri Şekil 6.9'da görülmektedir. Reaktif katı maddesinin % kütle kaybı dönüşüm oranı bulunması ve teorik kütle kaybının hesabının detayları EK-1'de verilmektedir.



a)Düşük sıcaklık bölgesi



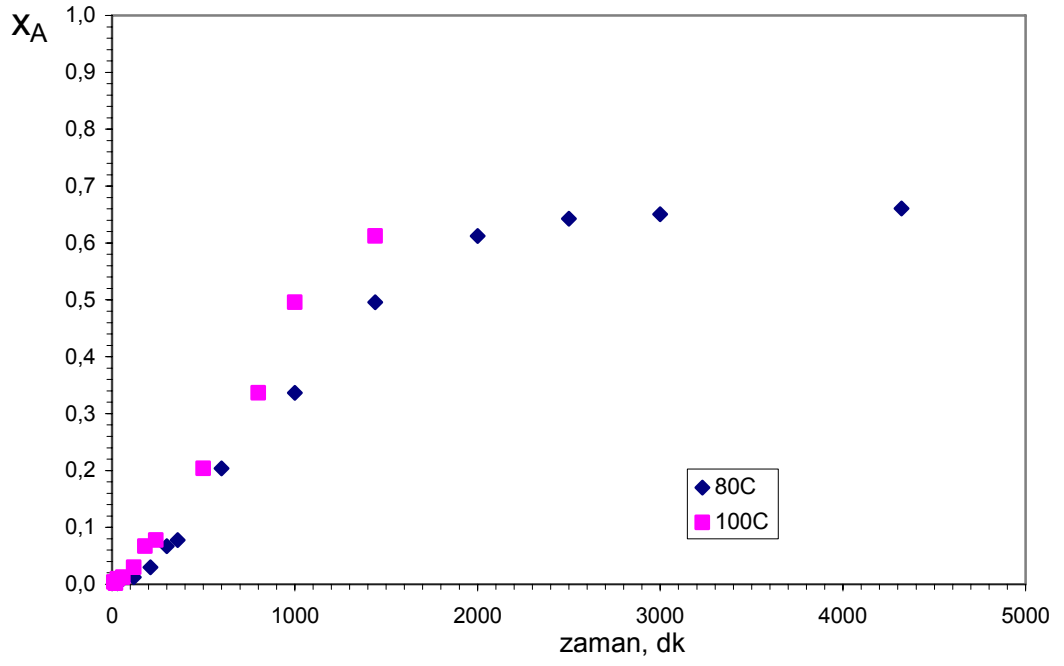
b)Yüksek sıcaklık bölgesi

Şekil.6.8. Borik asidin dehidrasyonunda % kütte kaybı-zaman değişimi

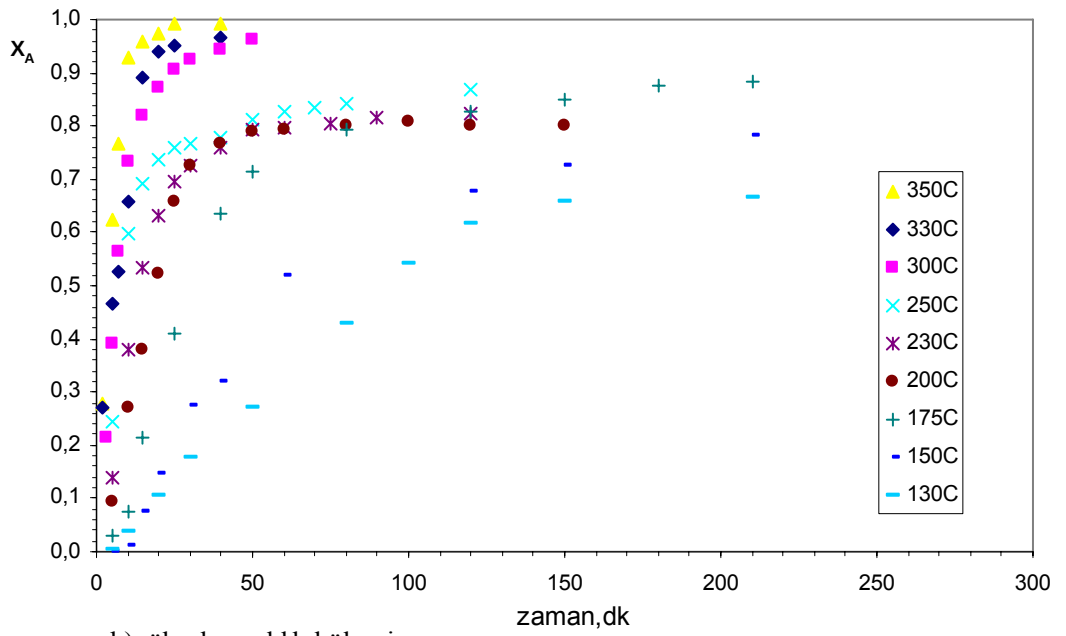
Çizelge 6.2. Borik asidin sabit sıcaklıkta dehidrasyonunda dönüşüm değerleri

Sıcaklık (°C)	(%) Kütle Kaybı	Dönüşümün Tamamlandığı Süre(dk), (*)	Dönüşüm Oranı (x_A)	Maksimum Bekleme Süresi(dk)
80	29	4320(3 gün)	0,6604	5760(4 gün)
100	29	480	0,6670	1440
130	29	120	0,6642	240
150	32	150	0,7829	240
175	38	150	0,8845	240
200	36	150	0,8019	240
230	37	105	0,8243	240
250	38	120	0,8683	240
300	42	30	0,9618	240
330	44	30	0,9662	240
350	44	30	0,9919	240

(*) Son dönüşüm değerinin yaklaşık % 99'una ulaşıldığı reaksiyon süresi



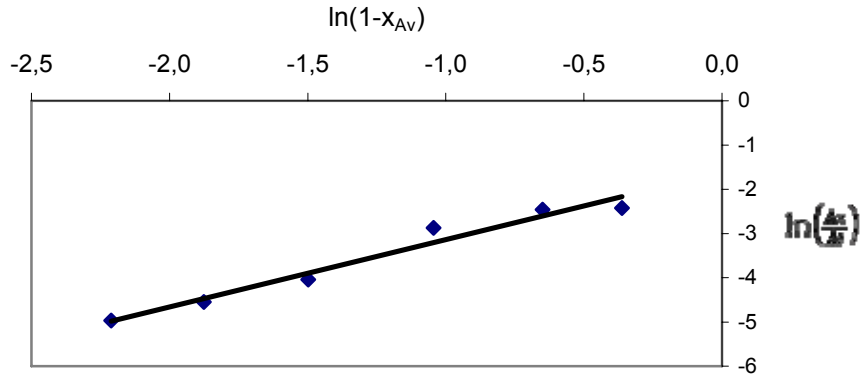
a) düşük sıcaklık bölgesi



b) yüksek sıcaklık bölgesi

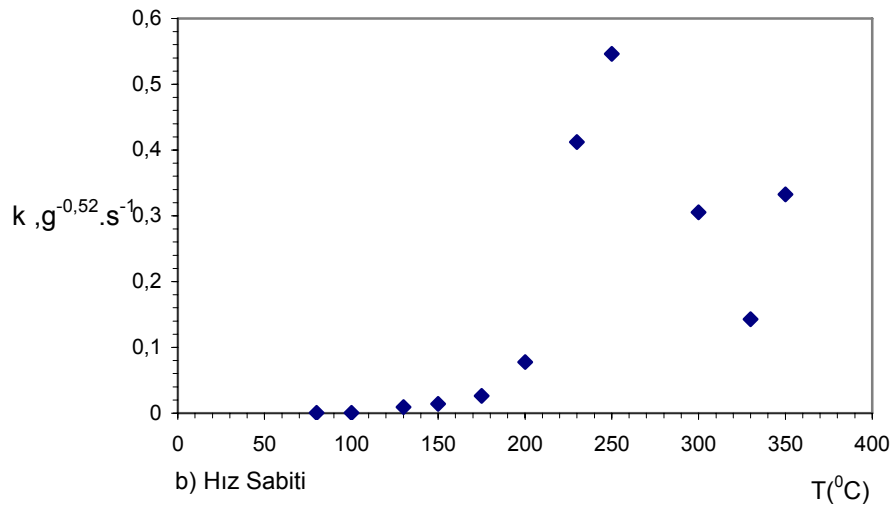
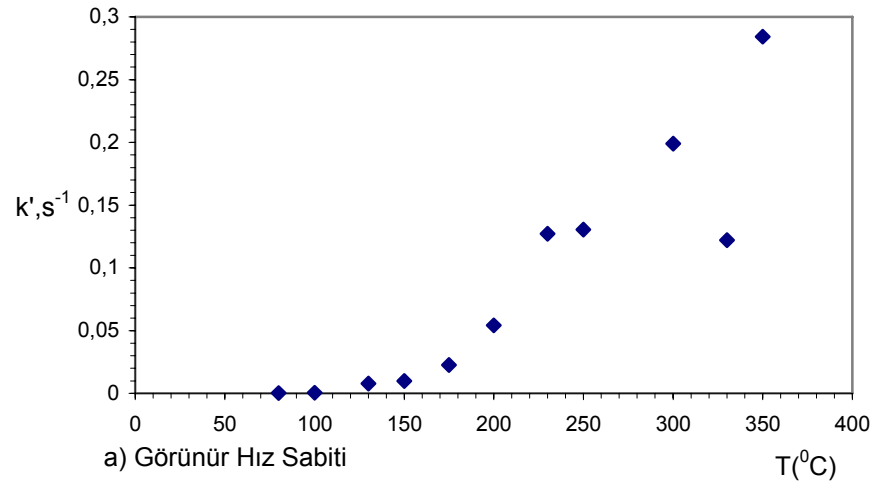
Şekil 6.9. Borik asidin dehidrasyonunda katı dönüşümü-zaman değişimi

Değişik sıcaklıklarda elde edilen kütle dönüşümü (x_A)- zaman değişimlerinden, diferansiyel yöntem analizi ile reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Sabit sıcaklık verileri Bölüm 3.1’de verilen [3.7] numaralı eşitlik kullanılarak grafiğe aktarıldığında elde edilecek olan doğrunun eğimini reaksiyonun mertebesini (n), y-eksenini kestiği nokta ise görünür reaksiyon hız sabitini (lnk') vermektedir. Yapılan bu çalışma ile ilgili örnek grafik 300°C için Şekil 6.10’da verilmektedir. Diğer sıcaklıkların grafikleri EK-6’da verilmektedir.

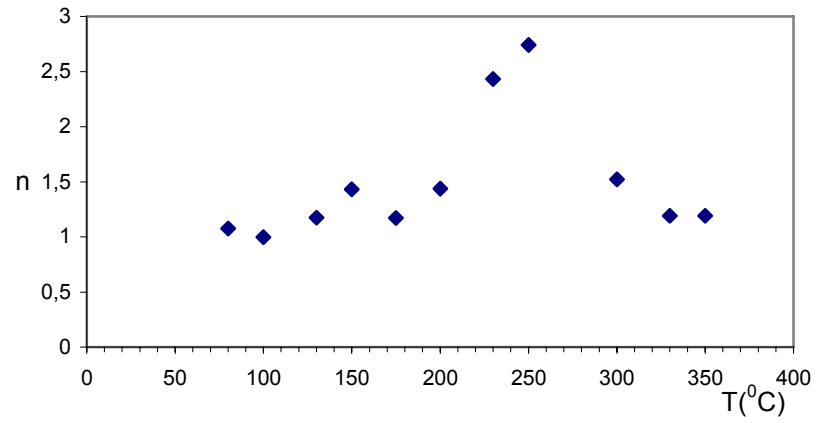


Şekil 6.10. 300°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ değişim davranışı

Buradaki doğrunun denklemi 300°C için reaksiyon mertebesini ve reaksiyon hız sabitinin bulunmasında yardımcı olmuştur. Doğrunun eğimi yaklaşık 1,52 olup bu değer reaksiyon mertebesine eşittir. Görünür reaksiyon hız sabiti, $k' = 0,1989 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bölüm 2.5.2.1’de tanımlanan görünür hız sabiti ($k' = km_{A0}^{n-1}$) eşitliğini kullanarak hız sabiti (k) değeri $0,3055 \text{ g}^{-0,52} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bütün sıcaklıklar için ‘ n ’ ve ‘ k ’ değerleri aynı şekilde hesaplanmış ve Çizelge EK-7’de verilmiştir. Sıcaklık artışına paralel olarak reaksiyon hız sabiti değerlerinin arttığı ve yüksek sıcaklarda birbirine daha yakın değerlerde seyrettiği görülmektedir (Şekil 6.11). Değerler genel olarak $0,00038$ - $0,3324 \text{ g}^{-0,52} \text{ s}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Yalnızca 230 ve 250°C’lerde sırasıyla 0,41 ve 0,54 $\text{g}^{-0,52} \text{ s}^{-1}$ ’e yükselmektedir. Reaksiyon mertebeleri ise genellikle 1 dolaylarında bulunmuş olup yalnızca ikinci basamağın başladığı sıcaklık olarak tespit edilen 230 ve 250°C’lerde 2 dolaylarına yükselmekte daha sonra yeniden 1 dolaylarına dönmektedir (Şekil 6.12).



Şekil 6.11. Borik asit dehidrasyonunda reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile değişimi



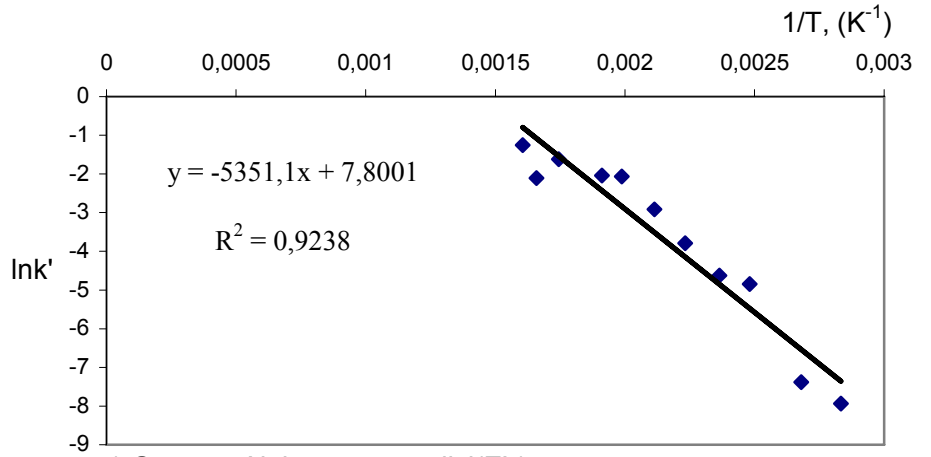
Şekil 6.12. Borik asidin dehidrasyonunda reaksiyon mertebesinin sıcaklık ile değişimi

Sabit sıcaklık verileri ile reaksiyon kinetiğinin belirlenmesinden sonra Arrhenius eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjisini bulmak mümkündür. Arrhenius eşitliğinin,

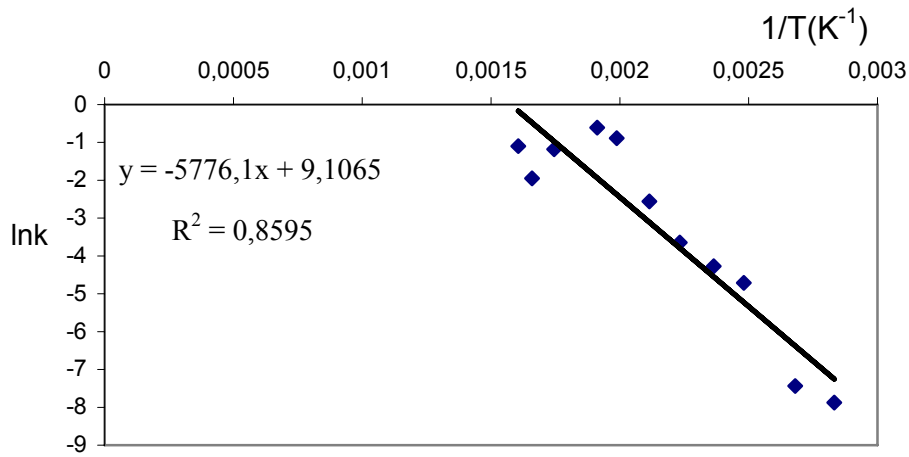
$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$, her iki tarafının doğal logaritması alındığında eşitlik

$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ halini alır. Eşitliğin sol tarafı ile $1/T$ grafiği çizilerek elde edilen

doğrunun eğimi $-E_a/R$ değerine eşittir. Şekil 6.13'de bor oksit üretimi reaksiyonunun Arrhenius ile gösterdiği değişim davranışı görülmektedir. Görünür aktivasyon enerjisi (E'_a); k' verilerinden $44,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, aktivasyon enerjisi (E_a) ise k verilerinden $48,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



a) Görünür Aktivasyon enerjisi(E'_a)

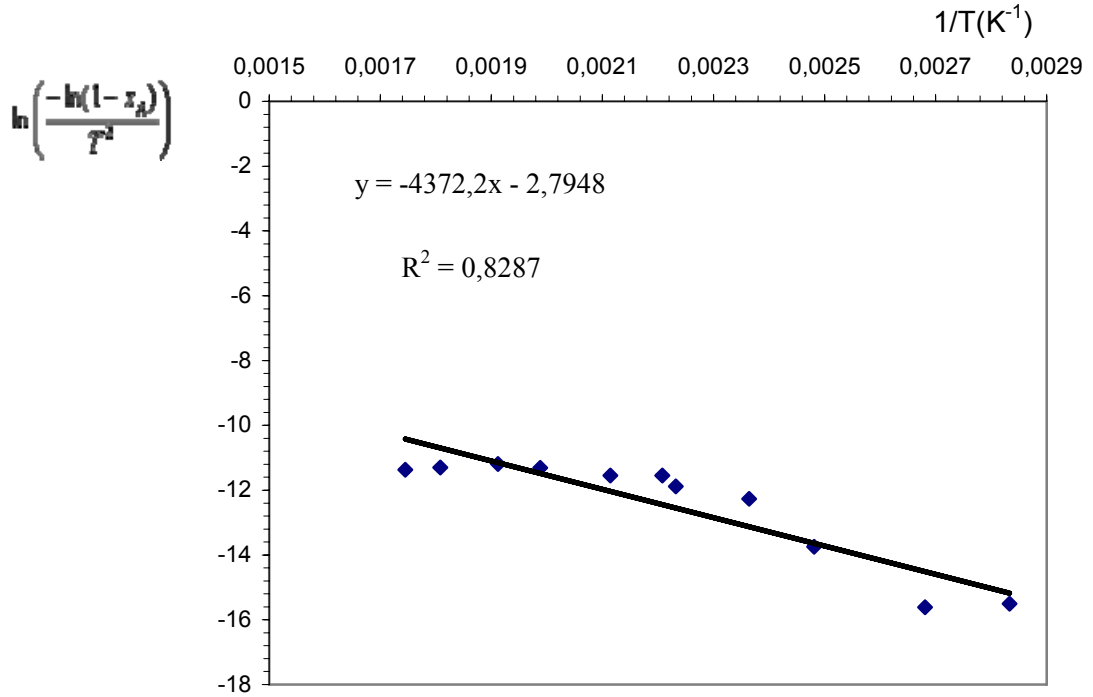


b) Aktivasyon enerjisi(E_a)

Şekil 6.13. Bor oksit üretimi reaksiyonunun Arrhenius davranışı

6.7.2. TGA verileri yardımı ile aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Teorik detayları Bölüm 3.2’de verilen sabit olmayan sıcaklık verilerinden de aktivasyon enerjisini bulmak mümkündür. TGA verilerinin reaktif katı dönüşümü cinsinden ifade edilmiş hali Çizelge EK-8.1’de verilmektedir. Birinci derece reaksiyon varsayımı ile TGA verilerini kullanarak Bölüm 3.2’de yer alan [3.12] numaralı Coast-Redfern eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi bulunmuştur (Şekil 6.14). Hesaplamalar ayrıntılı olarak Ek-8’de verilmiştir. Burada doğrunun eğimi -4372,2 olup bu değer $-E_a/R$ ’ye eşit olacaktır. Buradan da aktivasyon enerjisi 36,4 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.14. Borik asidin dehidrasyonu için Coast-Redfern Eşitliği grafiği (reaksiyon mertebesi bir iken)

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, borik asidin dehidrasyonu ile % 99,93 saflıkta bor oksit eldesi gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun kinetiği belirlenmiştir. Reaksiyon 2 basamaklı olarak 80°C-350°C aralığında % 44 kütle kaybıyla tamamlanmaktadır.

Yüksek saflıkta bor oksit elde edilmiş olmasına rağmen yüzey alanını arttırmaya yönelik çalışmalarımızda yalnızca boraks pentahidrat ilavesinin etkisi incelenmiş ve müspet bir sonuca ulaşamamıştır. Bu sebeple yüksek yüzey alanı değerine ulaşmış ürün eldesi için muffle fırında dehidrasyon dışında alternatif teknikler denenmesi gerekmektedir. Çalışmalar akışkan yatakta tekrarlanabilir.

Reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilmesi için reaksiyonların ikinci sıcaklık bölgesinde, 230°C'nin üzerinde metaborik asidin hammadde olarak kullanılması ile tekrar edilmesi ve her iki bölge için ayrı ayrı reaksiyon ifadesi geliştirilebilir. İkinci reaksiyonun tersinir olup olmadığını kontrol etmek için elde edilen ürünün su buharı ortamında verdiği reaksiyonun incelenmesi önerilir. Reaksiyonun sıcaklık bölgelerinin ve reaksiyon entalpilerinin belirlenmesi için DTA analizi yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Smith R.A. "Boron in glass and glass making", *J. Non-Cryst. Solid.*, 84: 421-432 (1986).
2. DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, *DPT: 2608-ÖİK:619* 2: 5-40 (2001).
3. "Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer)", 4, Grayson, Martin Ed., *John Wiley & Sons*, New York, 62-70 (1978-1983).
4. <http://www.boren.gov.tr/expin.htm> (2005).
5. Coats A.W., Redfern J.P., "Kinetic parameters from thermogravimetric data". *Nature* 201:68-69 (1964).
6. Ceylan K., Karaca H., Önal Y., "Thermogravimetric analysis os pretreated Turkish lignites", *Fuel* 78:1109-1116 (1999).
7. Beker Ü.G., Recepoğlu O, Bulutcu N, "Identification of the thermal decomposition behaviour of ammonium pentaborate", *Thermochim. Acta*, 235:211-216 (1993).
8. Beker, Ü.G., Bulutcu, N., "A new process to produce granular boric oxide by high temperature dehydration of boric acid in a fluidized bed", *Trans I Chem. E*, 74:Part A (1996).
9. Kocakusak S., Akcay K., Ayok T., Koroglu H.J., Koral M., Savasci O.T., Tolun R., "Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor", *Chem. Eng. Process.*, 35:311-317 (1996).
10. Kocakusak S., Koroglu H.J., Tolun R., "Drying of wet boric acid by microwave heating", *Chem. Eng. Process.*, 37: 197-201 (1997).
11. Batar T., Kahraman B., Cirit E., Celik M.S., "Dry processing of borax by calcination as an alternative to wet methods", *Int. J. Miner. Process.*, 54: 99-110 (1998).
12. Erdoğan Y., Zeybek A., Şahin A., Demirbaş A., "Dehydration kinetics of howlite, ulexide and tunellite using thermogravimetric data", *Thermochim. Acta*, 326: 99-103 (1999).
13. Elbeyli İ., Pişkin S., "Kinetic study of thermal dehydration of borogypsum", *J. Hazard. Mater.*, 116:111-117 (2004).

14. Cullity, B.D., "Elements of X- Ray Diffraction", Reading, Mass. : **Addison-Wesley**, 155 (1956).
15. Andrews L., Burkholder T., "Infrared spectra of molecular B(OH)_3 and HOBO in solid argon", **J. Chem. Phys.**, 97: 10 (1992).
16. Smith, J.M. "Chemical Engineering Kinetics", 3rd Ed., **McGraw-Hill**, New York, 331 (1981).
17. "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", 2nd Ed., 3, **WI:Aldrich Chemical Co.**, Milwaukee, 4714 (1985).
18. Lowell S., Shields J.E., "Powder Surface Area and Porosity", 3rd Ed., **Chapman&Hall**, London, 14-34 (1991).
19. Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S., "Statistics for Experiments", **John Wiley & Sons**, New York, 319 (1978).

EKLER

EK-1

KÜTLE VE REAKTİF KATI DÖNÜŞÜMLERİ

a)Reaktif Katı Maddesinin Dönüşüm Oranının Bulunması

Reaktif katı maddesinin dönüşüm oranı, ilk andaki toplam katı içerisinde bulunan reaktif katı miktarı ile herhangi bir andaki toplam katı içerisinde kalan reaktif katı miktarı arasındaki farkın ilk toplam katı içerisinde bulunan reaktif miktarına oranı olarak tanımlanır [E.1].

$$x_A = \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}} \quad [E.1]$$

$t=0$ anında henüz reaksiyon başlamamış olduğu için $m_{A0}=m_A$ olur ve dolayısıyla $x_A=0$ dır. Reaksiyon başlangıcındaki toplam kütle ilk andaki toplam katı içerisinde bulunan reaktif katı miktarı ile toplam katı içinde bulunan inert madde miktarlarının toplamına eşittir [E.2].

$$m_0 = m_{A_0} + m_{inert} \quad [E.2]$$

Herhangi bir andaki reaksiyon sonucu kalan toplam katı miktarı ise herhangi bir andaki toplam katı içerisinde kalan reaktif katı miktarı ile toplam katı içinde bulunan inert madde toplamıdır [E.3].

$$m = m_A + m_{inert} \quad [E.3]$$

A maddesinin gaz fazı reaksiyonu ile kullanılabilecek miktarı eşitlik [E.2]'den

$$m_{A_0} = m_0 - m_{inert} \quad [E.4]$$

olarak elde edilir. Herhangi bir andaki A maddesinin gaz fazı reaksiyonu ile tüketilebilecek olan reaktif katı miktarı eşitlik [E.3]'ten aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$m_A = m - m_{inert} \quad [E.5]$$

$t=\infty$ 'da kalacak olan kütle miktarı, reaktif olmayan katı miktarıdır ($m_{inert} = m_\infty$) ve dolayısıyla

$$m_{A_0} = m_0 - m_\infty \quad [E.6]$$

yazılır. m_∞ ise,

$$m_\infty = f \times m_0 \quad [E.7]$$

olarak tanımlanır. Burada f , $t=\infty$ 'daki kütle $\left(\frac{m_\infty}{m_0}\right)$ fraksiyonu olup değeri 450°C'de elde edilen TGA grafiğinden (Şekil 6.1) 0,56 olarak belirlenmiştir. [E.5] ve [E.6] numaralı eşitlikler, [E.1] numaralı eşitlikte yerine konulduğunda,

$$x_A = \frac{(m_0 - m_\infty) - (m - m_\infty)}{m_0 - m_\infty} = \frac{m_0 - m}{m_0 \left(1 - \frac{m_\infty}{m_0}\right)} \quad [E.8]$$

olarak bulunur. Yukarıdaki eşitliğe kütle fraksiyonunun tanımı yerleştirilirse,

$$x_A = \frac{m_0 - m}{m_0(1 - f)} \quad [E.9]$$

elde edilir. Reaktif katı maddesinin dönüşüm oranı [E.9] numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Örnek Hesaplama

$$\begin{aligned}
 T &= 200^{\circ}\text{C} \\
 t &= 20 \text{ dk.} \\
 m_0 &= 2.0048 \text{ g} \\
 m &= 1.5236 \text{ g} \\
 f &= 0.56 \text{ TGA grafiğinden (Şekil 6.1) okundu}
 \end{aligned}$$

$$\% \text{ Kütlev dönüşümü} = \frac{m_0 - m}{m_0} * 100 = \frac{2,0048 - 1,5236}{2,0048} * 100$$

$$\% \text{ Kütlev dönüşümü} = \% 24$$

$$x_A = \frac{m_0 - m}{m_0(1 - f)} \quad [E.9]$$

$$x_A = \frac{2.0048 - 1.5236}{2.0048(1 - 0.56)}$$

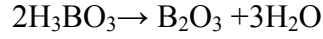
$$x_A = 0.5455$$

200°C için hesaplanan x_A değerleri Çizelge E.1.1’de diğer sıcaklıklar için hesaplanmış x_A değerleri ise Çizelge E.6.1-E.6.11’de verilmektedir. TGA deney verilerinin x_A değerleri de E.8.1’de verilmektedir.

Çizelge E.1.1. 200°C sabit sıcaklıkta yapılan deney için hesaplanmış % kütlev dönüşümü ve x_A değerleri

t (dk)	m_0 (g)	m (g)	% kütlev dönüşümü	x_A
5	2,0012	1,9173	4,1924	0,0953
10	2,0035	1,7634	11,984	0,2724
15	2,0006	1,6654	16,754	0,3808
20	2,0075	1,5473	22,924	0,5210
25	2,004	1,4244	28,922	0,6573
30	2,0062	1,3652	31,950	0,7262
40	2,0031	1,3273	33,737	0,7668
50	2,0049	1,3094	34,690	0,7884
60	2,004	1,3048	34,890	0,7930
80	2,0047	1,2981	35,247	0,8011
100	2,0029	1,2918	35,503	0,8069
120	2,0051	1,2986	35,235	0,8008
150	2,0034	1,2965	35,285	0,8019

b) Teorik B₂O₃ Kütle Dönüşüm Hesabı



Yukarıda verilen toplam reaksiyonda 2 mol borik asitten 1 mol bor oksit oluşmaktadır. Dolayısıyla 1 mol borik asitten 0,5 mol bor oksit ve 1,5 mol su buharı açığa çıkacaktır.

$$M_A(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,883 \text{ g}$$

$$M_A(\text{B}_2\text{O}_3) = 69,760 \text{ g}$$

$$M_A(\text{H}_2\text{O}) = 18,015 \text{ g}$$

$$\% \text{ Teorik Kütle Kaybı} = \frac{m_0 - m_\infty}{m_0} = \frac{61,883 - \frac{1}{2} \times 69,76}{61,883} \times 100$$

$$\% \text{ Teorik Kütle Kaybı} = \% 43,54$$

Teorik kütle fraksiyonu 'f' ise aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$f = \frac{m_\infty}{m_0} = \frac{(\frac{1}{2}) \times (69,760)}{61,883}$$

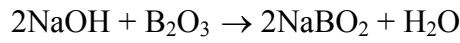
$$= 0,5636$$

EK-2

BOR OKSİT SAFLIK TAYİNİ

TS 1822/Şubat 1975 numaralı ‘Sanayide Kullanılan Hidratlı Sodyum Perboratlar Volumetrik Metot İle Sodyum oksit, Bor oksit ve Oksijen Miktarlarının Tayini’(bkz. Bölüm 5.4.1) standardında yer alan hesaplamamanın detayları aşağıda verilmektedir.

Bor oksitin sodyum hidroksit ile reaksiyonu temel alınarak saflık hesabı yapılır:



1 N sodyum hidroksit, eşdeğer ağırlığı bir olduğu için 1 M sodyum hidroksite eşittir. Yukarıdaki reaksiyona göre 0,5 M sodyum hidroksit ile 0,25 M bor oksit reaksiyona girer. 0,25 M B_2O_3 , $2,5 \times 10^{-4}$ mol/ml’ye eşittir. Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi 1 ml. $2,5 \times 10^{-4}$ mol B_2O_3 içerir. 1 ml.’deki mol miktarı ile bor oksitin molekül ağırlığını ($\text{MA}=69,76\text{g.mol}^{-1}$) çarparak 1 ml.’deki bor oksit kütle miktarı 0,01741 olarak hesaplanır.

Numunedeki B_2O_3 miktarı, titrasyon sırasında harcanan sodyum hidroksit hacminin 1 ml.’deki B_2O_3 kütle miktarı ile çarparak bulunur [E.10].

$$m_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,01741 \times V_{\text{NaOH}} \quad [\text{E.10}]$$

Bor oksit yüzdesi ise, numunedeki B_2O_3 miktarının sıcak su ile çözünen numune miktarına oranından bulunur [E.11].

$$\% \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{0,01741 \times V_{\text{NaOH}}}{m} \times 100 = 1,741 \frac{V_{\text{NaOH}}}{m} \quad [\text{E.11}]$$

Örnek Hesaplama

$$\text{Numune} = 0.2996 \text{ g.}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 16.83 \text{ ml.}$$

$$\% \text{ B}_2\text{O}_3 = 0.01741 \cdot 16.83 / 0.2993$$

$$\% \text{ B}_2\text{O}_3 = 0.9789$$

EK-3 YÜZEY ALAN HESAPLANMASI

a) Brunauer-Emmett-Teller (BET) Denklemi (18)

Gaz-katı reaksiyonları için katının gözenek dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri önem teşkil etmektedir. Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilen BET izotermi çok tabakalı adsorbsiyonun açıklanabilmesi için geliştirilmiştir (18).

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_{mono}c} + \frac{(c-1)p}{cv_{mono}p_0}$$

bu eşitliğin sol tarafı ile p/p_0 grafiği Şekil EK-3.1’de görülmektedir.

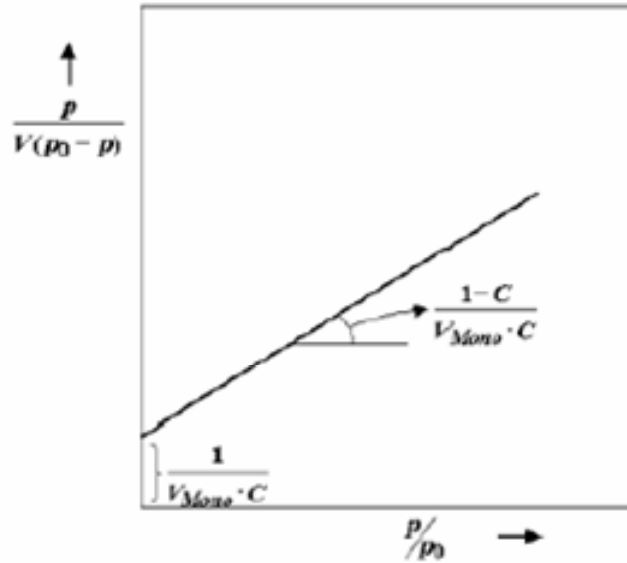
v = Toplam adsorblanan gaz hacmi, cm^3/g

v_{mono} = Tek tabaka oluşumu için gerekli adsorblanan gaz hacmi, cm^3/g

p = Basınç

p_0 = Buhar basıncı

c = İzoterm sabiti



Şekil EK-3.1 BET İzotermi

p/p_0 'ın 0,05-0,35 aralığında adsorbsiyon verilerinin kullanılması ile izoterm parametreleri c ve v_{mono} hesaplanır. Buradan da ideal gaz yasası ile tek tabaka için adsorblanan gazın molünü ve dolayısıyla da molekül sayısını bulmak mümkündür. Birim molekül gazın kapladığı alan ise literatür yardımıyla bulunabilir. Böylece

yüzey alan hesaplanır. 25°C ve 1 atm. şartlarında adsorblanan gaz hacmi v_{mono} olarak belirlenirse yüzey alan aşağıdaki ifadeden hesaplanabilir.

$$S = \frac{v_{mono}}{22400} \times N_{Av} \times (A_{cs})_{N_2} \quad [E.12]$$

Burada N_{Av} , avagadro sayısı ve $(A_{cs})_{N_2}$ ise bir molekül azotun kesit alanı olup, değeri literatürden 14,6 Å olarak alınmıştır (18).

b) Tek Nokta Yöntemi

Tek nokta yöntemi için de, geçerli olan $\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_{mono}c} + \frac{(c-1)p}{cv_{mono}p_0}$ BET eşitliği

‘c’ sabitinin çok büyük olmasından ötürü eşitlik $\frac{p}{vp_0} = \frac{P}{v_{mono}p_0}$ halini alır. Bu

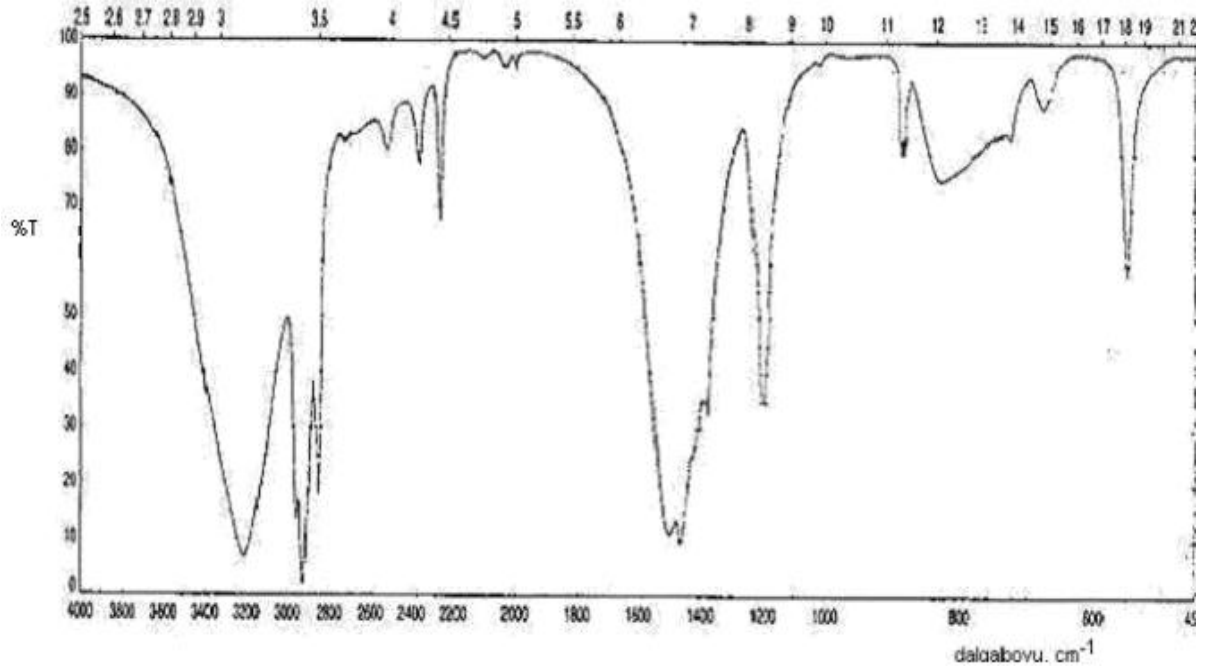
durumda da yine eşitliğin sol tarafı ile p/p_0 grafiği çizilerek elde edilecek doğru bu kez orijinden geçen bir doğru olacaktır ve bu doğrunun eğimi bize $\frac{1}{v_{mono}}$ değerini

verecektir. v_{mono} tek tabaka için adsorblanan azot hacmi olup [E.12] yardımıyla yüzey alan hesaplanabilir. Çizelge E.3.1’de sorptometre cihazı ile yapılan yüzey alan ölçüm sonuçları verilmektedir.

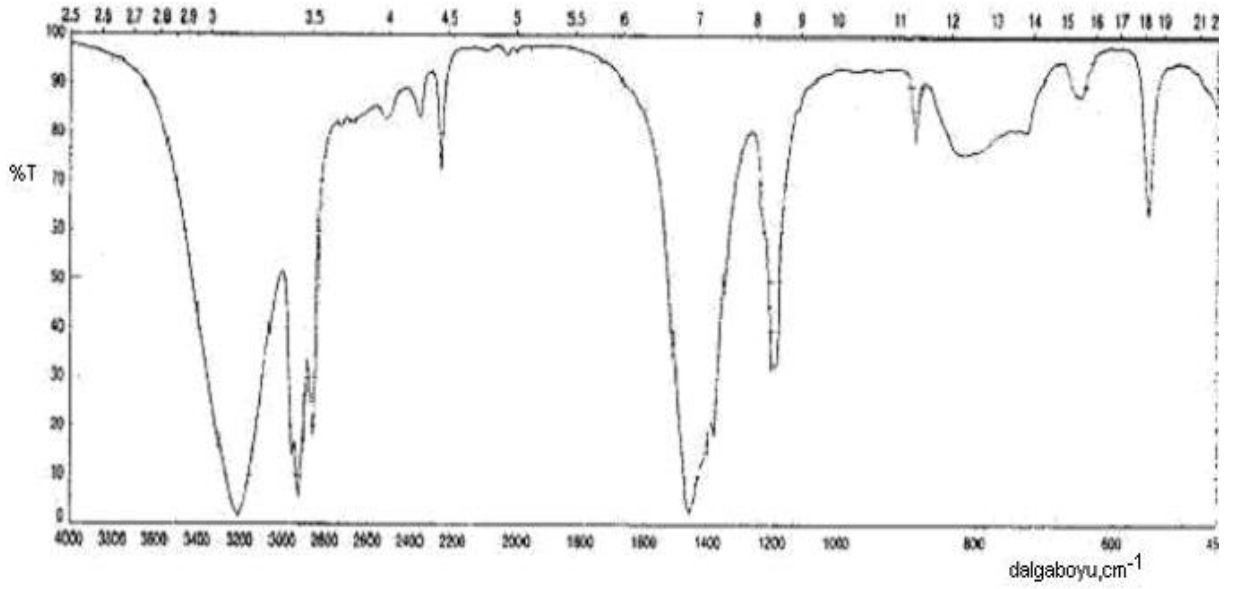
Çizelge E.3.1.Sorptometre ile ölçülen yüzey alan değerleri

No	Numune Miktarı (g)	1. Ölçüm	2. Ölçüm
		Yüzey Alan (m ² /g)	Yüzey Alan (m ² /g)
1	0.2205(BPH katkılı)	7.94	7.75
2	0.2181	6.47	6.14

EK-4 BORİK ASİT FTİR SPEKTRUMLARI



Şekil EK-4.1. % 97 ^{10}B atomu içeren Borik asit için FTİR spektrumu (17)



Şekil EK-4.2. %99 ^{11}B atomu içeren Borik asit için FTİR spektrumu (17)

EK-5
BOR OKSİT X-IŞINI KIRINIM DEĞERLERİ

Çizelge E.5.1 Bor oksit için X-ışını kırınım verileri
(Çizelge 6.1 örnek no 6)

d(Å)	Pik yüksekliği (cm)	2 Θ	I/I ₀
6,02	1,8	14,8	30
4,05	1,3	18,2	15
4,43	1,5	20,2	16
3,40	1,3	26,4	15
3,31	1,3	27,2	15
3,17	4,3	28	100
2,23	1,3	40,4	15
2,05	0,8	44,2	10
1,71	0,5	53,6	6
1,57	0,6	57,4	7

Çizelge E.5.2 Merck markalı borik asit için X-ışını kırınım verileri
(Katolog no:1.00165.1000)

d(Å)	Pik yüksekliği (cm)	2 Θ	I/I ₀
6,06	4,7	14,8	40
4,21	2,2	21	23
4,05	1,3	22	15
3,37	1,1	26,2	12
	9,8	28	100
2,92	1,8	30,4	20
2,72	2,3	32,8	25
2,63	2,5	33,8	30
2,23	1,4	40,4	17
1,59	9,3	58,2	85

Çizelge E.5.3. Değişik yapıdaki bor oksitler için X-ışını kırınım verileri

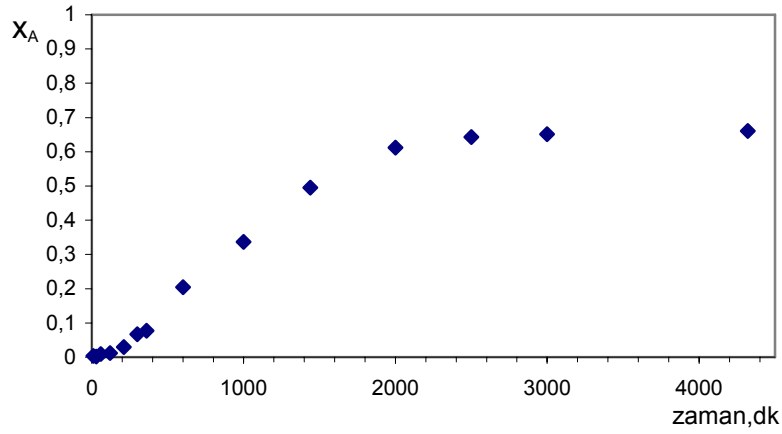
Numune :B ₂ O ₃ Kristal Yapı :Hegzagonal ASTM No :06-0297 Safılık :>% 99			Numune :B ₂ O ₃ Kristal Yapı :Belirtilmemiş ASTM No :06-0634 Safılık :Belirtilmemiş			Numune :B ₂ O ₃ Kristal Yapı :Belirtilmemiş ASTM No :04-0260 Safılık :Belirtilmemiş		
d(Å)	2 θ	I/I ₀	d(Å)	2θ	I/I ₀	d(Å)	2θ	I/I ₀
6,0800	14,557	35	3,7500	23,707	5	3,7540	23,682	1
3,2100	27,769	100	3,4200	26,033	50	3,4240	26,002	56
2,9200	30,591	12	2,7800	32,173	90	2,7910	32,043	100
2,6000	34,467	10	2,2300	40,416	70	2,7830	32,137	67
2,4900	36,041	10	2,1650	41,685	10	2,2340	40,340	37
2,2600	39,856	14	2,0960	43,124	100	2,1680	41,624	2
1,9800	45,790	8	1,9200	47,306	20	2,0980	43,081	41
1,8800	48,376	6	1,8720	48,596	5	1,9230	47,228	5
1,6800	54,582	4	1,8220	50,020	20	1,8316	49,740	2
1,6000	57,559	4	1,7100	53,547	50	1,8226	50,002	4
1,4100	66,229	4	1,5590	59,221	10	1,7120	53,480	9
1,0700	92,093	4	1,5220	60,810	20	1,5561	59,342	3
0,9460	109,03	6	1,4180	65,807	10	1,5245	60,700	4
0,8660	125,619	6	1,4030	66,602	50	1,4193	65,740	2
			1,3420	70,058	10	1,3993	66,801	5
			1,3200	71,403	10	1,3952	67,023	8
			1,3020	72,545	10	1,3219	71,284	2
			1,2620	75,234	10	1,3036	72,442	1
			1,2480	76,228	10	1,2642	75,080	1
			1,2350	77,177	5	1,2517	75,962	1
			1,1970	80,110	50	1,2470	76,300	1
			1,1710	82,267	50	1,1988	79,966	3
			1,1390	85,109	50	1,1732	82,079	4
			1,1330	85,668	10	1,1412	84,907	2
			1,1160	87,297	5	1,1356	85,425	1
			1,0800	90,998	50	1,1172	87,180	1
						1,0809	90,901	2
						1,0334	96,387	2
						1,0100	99,401	1
						1,0060	99,939	1

EK-6

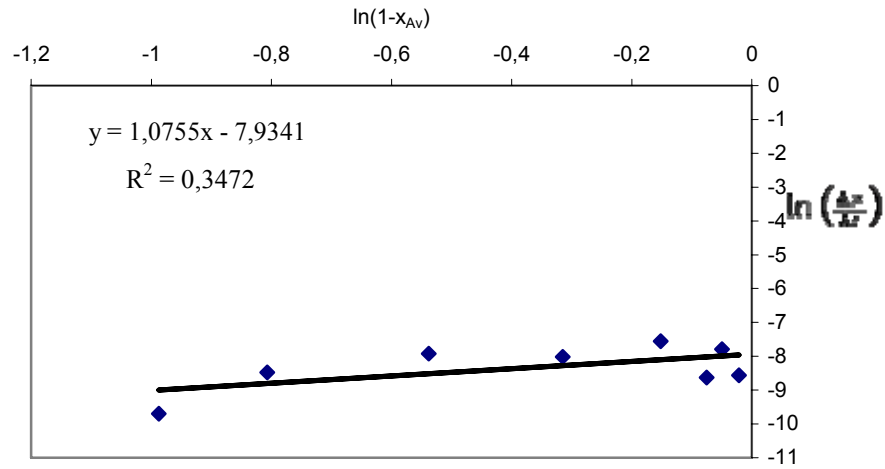
SABİT SICAKLIK VERİLERİ İLE DİFERANSİYEL YÖNTEM HESAPLAMALARI VE GRAFİKLERİ

Çizelge E.6.1. 80°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
30	2,0411	2,0398	0,0014	0,0054	0,0079	30	0,0003	-8,2472	-0,0054
60	2,0023	1,9941	0,0093	0,0109	0,0031	60	0,0001	-9,8556	-0,0109
120	2,0073	1,9963	0,0125	0,0211	0,0172	90	0,0002	-8,5620	-0,0213
210	2,0072	1,981	0,0297	0,0484	0,0374	90	0,0004	-7,7863	-0,0496
300	2,0337	1,9737	0,0671	0,0724	0,0108	60	0,0002	-8,6272	-0,0752
360	2,001	1,9325	0,0778	0,1409	0,1261	240	0,0005	-7,5510	-0,1518
600	2,0015	1,8219	0,2039	0,2702	0,1325	400	0,0003	-8,0125	-0,3150
1000	2,0015	1,7052	0,3365	0,4160	0,1591	440	0,0004	-7,9250	-0,5379
1440	2,023	1,5819	0,4956	0,5539	0,1166	560	0,0002	-8,4769	-0,8071
2000	2,0015	1,4624	0,6122	0,6275	0,0307	500	0,0001	-9,6994	-0,9875
2500	2,0015	1,4354	0,6428	0,6468	0,0079	500	0,0000	-11,0494	-1,0407
3000	2,0015	1,4284	0,6508	0,6556	0,0097	1320	0,0000	-11,8245	-1,0659
4320	2,0135	1,4284	0,6604						

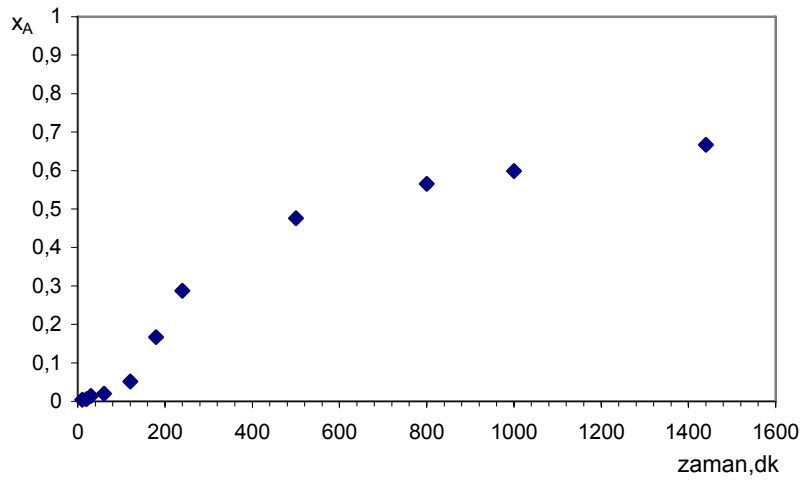


Şekil EK-6.1. 80°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

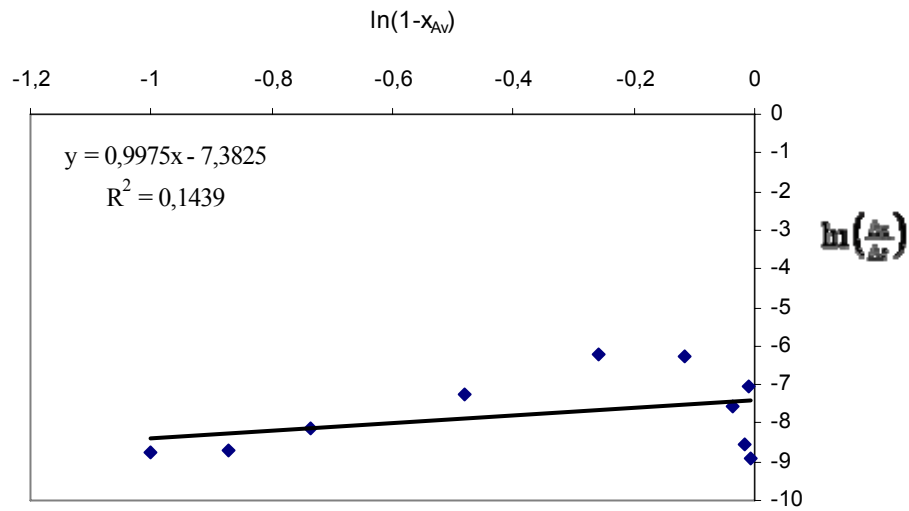
Şekil EK-6.2. 80°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı

Çizelge E.6.2. 100°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m _o	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
10	2,0029	1,999	0,0044	0,0051	0,0014	10	0,0001	-8,9031	-0,0051
20	2,0036	1,9985	0,0058	0,0101	0,0087	10	0,0009	-7,0444	-0,0102
30	2,0052	1,9924	0,0145	0,0174	0,0058	30	0,0002	-8,5459	-0,0176
60	2,0003	1,9824	0,0203	0,0358	0,0310	60	0,0005	-7,5691	-0,0365
120	2,011	1,9656	0,0513	0,1091	0,1156	60	0,0019	-6,2522	-0,1155
180	2,006	1,8587	0,1669	0,2271	0,1205	60	0,0020	-6,2103	-0,2577
240	2,0078	1,7539	0,2874	0,3816	0,1883	260	0,0007	-7,2304	-0,4805
500	2,0023	1,5832	0,4757	0,5207	0,0899	300	0,0003	-8,1129	-0,7353
800	2,0015	1,5034	0,5656	0,5821	0,0329	200	0,0002	-8,7117	-0,8724
1000	2,0015	1,4744	0,5985	0,6327	0,0684	440	0,0002	-8,7687	-1,0017
1440	2,0023	1,4147	0,6670						

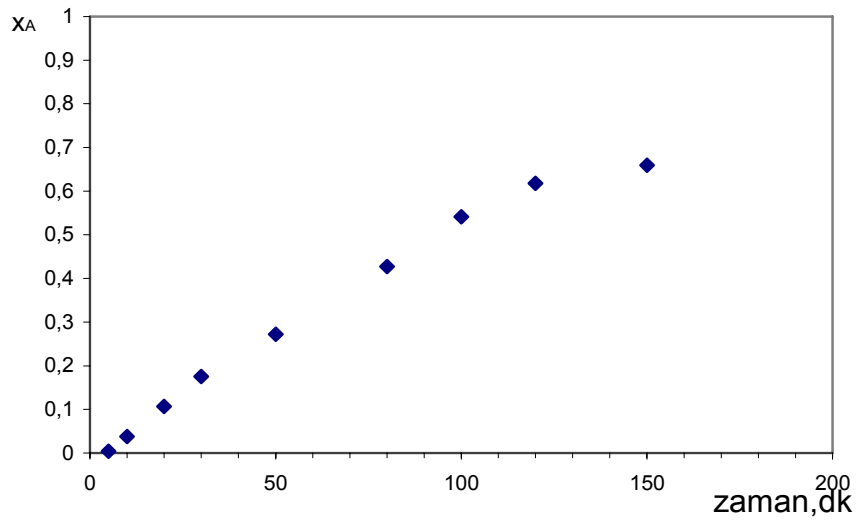


Şekil EK-6.3. 100°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

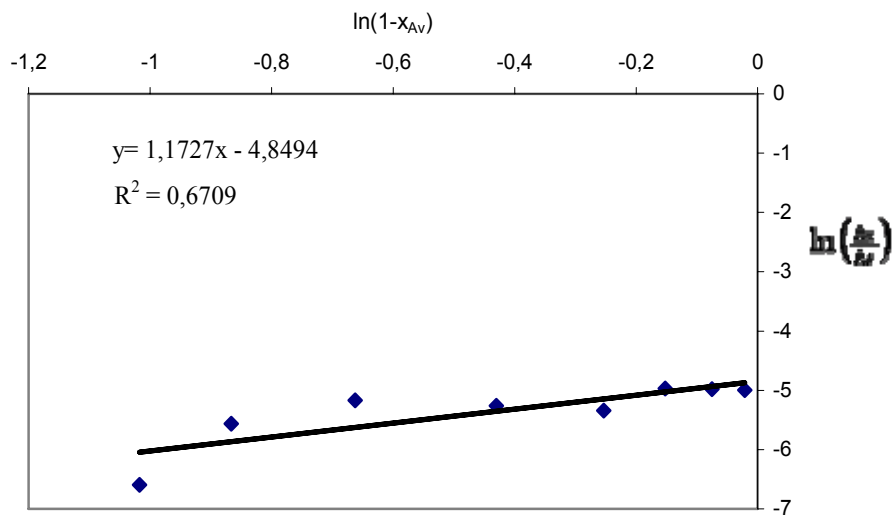
Şekil EK-6.4. 100°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı

Çizelge E.6.3. 130°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
5	2,0011	1,9976	0,0040	0,0209	0,0338	5	0,0068	-4,9961	-0,0211
10	2,0024	1,9691	0,0378	0,0721	0,0686	10	0,0069	-4,9821	-0,0748
20	2,0016	1,9079	0,1064	0,1411	0,0693	10	0,0069	-4,9716	-0,1520
30	2,0035	1,8486	0,1757	0,2237	0,0959	20	0,0048	-5,3397	-0,2532
50	2,0028	1,7634	0,2717	0,3495	0,1557	30	0,0052	-5,2607	-0,4301
80	2,0052	1,6281	0,4274	0,4844	0,1139	20	0,0057	-5,1683	-0,6623
100	2,0015	1,5248	0,5413	0,5797	0,0767	20	0,0038	-5,5632	-0,8667
120	2,0016	1,4573	0,6180	0,6386	0,0411	30	0,0014	-6,5924	-1,0177
150	2,0012	1,4208	0,6591	0,6617	0,0050	60	0,0001	-9,3900	-1,0837
210	2,0056	1,4195	0,6642						

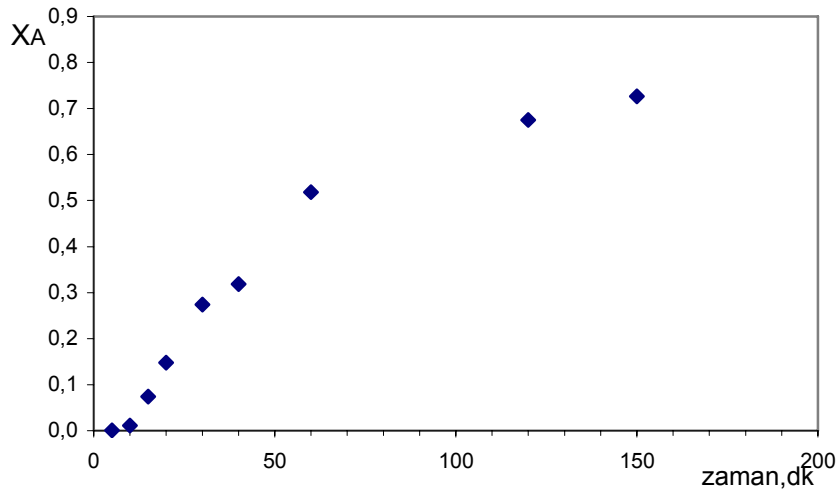


Şekil EK-6.5. 130°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

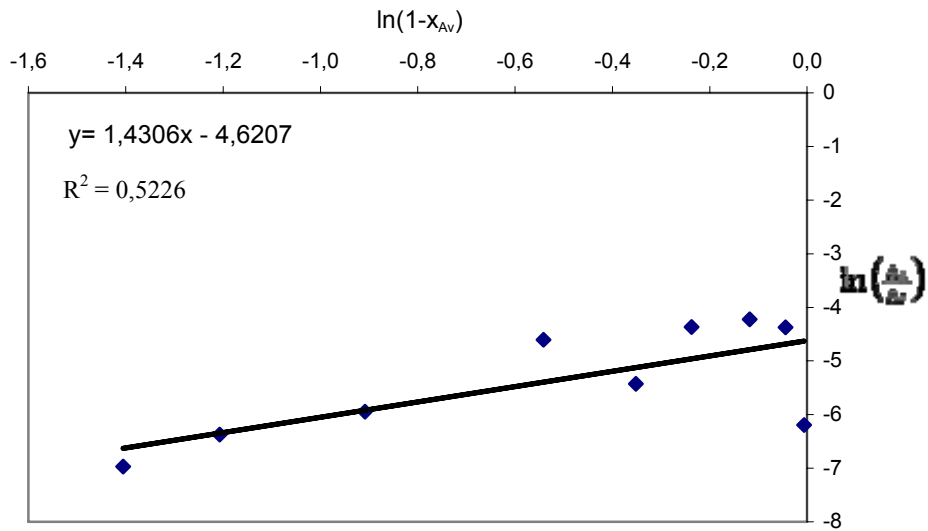
Şekil EK-6.6. 130°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)$ değişim davranışı

Çizelge E.6.4. 150°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
5	2,0005	2	0,0010	0,0061	0,0102	5	0,0020	-6,1930	-0,0062
10	2,0016	1,992	0,0112	0,0428	0,0631	5	0,0126	-4,3730	-0,0437
15	2,0034	1,938	0,0743	0,1110	0,0735	5	0,0147	-4,2204	-0,1177
20	2,001	1,871	0,1478	0,2111	0,1267	10	0,0127	-4,3687	-0,2371
30	2,0016	1,76	0,2744	0,2964	0,0439	10	0,0044	-5,4292	-0,3515
40	2,0035	1,723	0,3183	0,4183	0,2000	20	0,0100	-4,6051	-0,5418
60	2,0034	1,547	0,5183	0,5968	0,1570	60	0,0026	-5,9458	-0,9084
120	2,0007	1,406	0,6753	0,7009	0,0512	30	0,0017	-6,3740	-1,2070
150	2,0059	1,365	0,7265	0,7547	0,0564	60	0,0009	-6,9701	-1,4052
210	2,0011	1,312	0,7829						

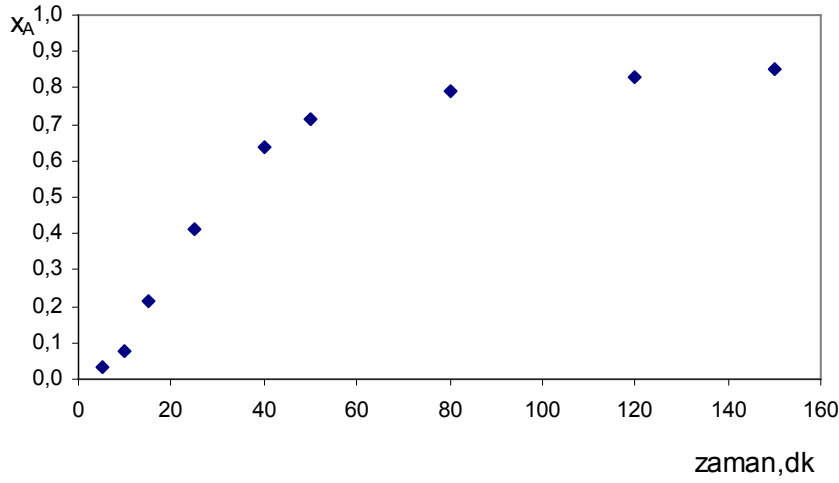


Şekil EK-6.7. 150°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

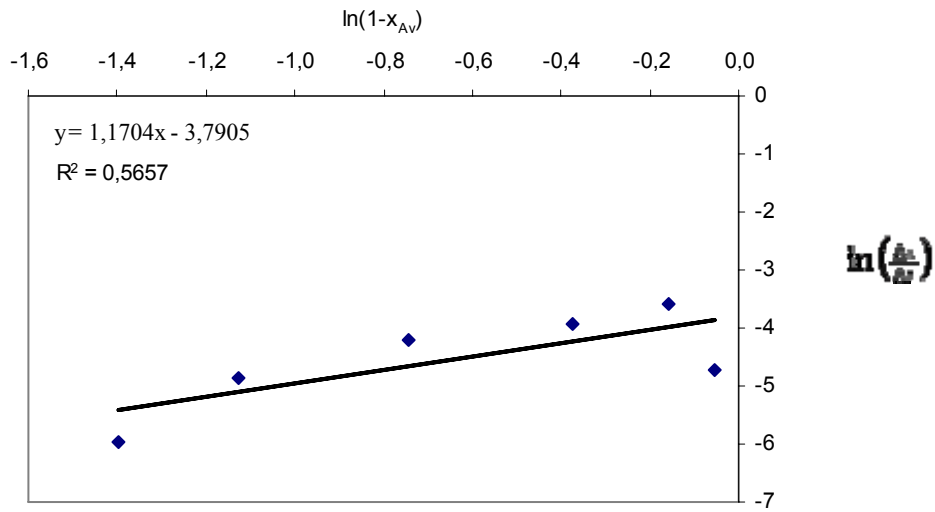
Şekil EK-6.8. 150°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı

Çizelge E.6.5. 175°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
5	2,0025	1,9751	0,0311	0,0534	0,0447	5	0,0089	-4,7173	-0,0549
10	2,003	1,9362	0,0758	0,1451	0,1387	5	0,0277	-3,5852	-0,1568
15	2,0062	1,8169	0,2144	0,3124	0,1959	10	0,0196	-3,9327	-0,3745
25	2,0055	1,6434	0,4103	0,5237	0,2268	15	0,0151	-4,1918	-0,7418
40	2,0076	1,4448	0,6371	0,6757	0,0771	10	0,0077	-4,8653	-1,1260
50	2,006	1,3756	0,7142	0,7529	0,0774	30	0,0026	-5,9594	-1,3981
80	2,007	1,3079	0,7917	0,8100	0,0366	40	0,0009	-6,9955	-1,6606
120	2,0159	1,2812	0,8283	0,8393	0,0220	30	0,0007	-7,2173	-1,8283
150	2,0014	1,2526	0,8503	0,8633	0,0259	30	0,0009	-7,0548	-1,9897
180	2,0045	1,2317	0,8762	0,8804	0,0083	30	0,0003	-8,1935	-2,1232
210	2,0114	1,2286	0,8845						

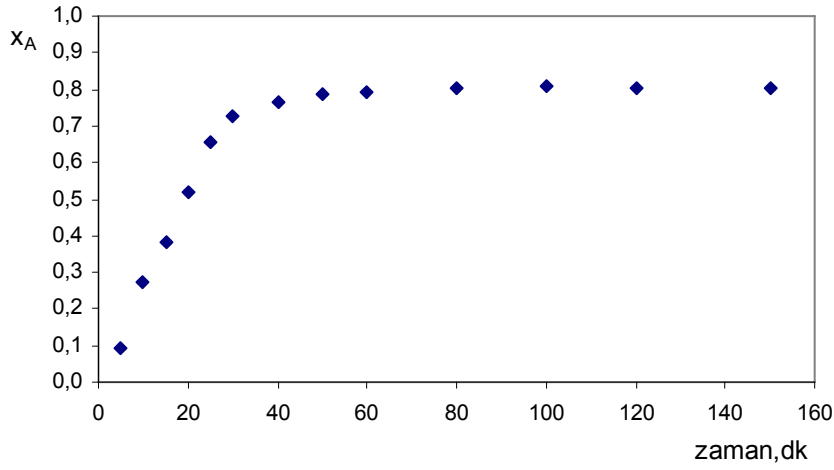


Şekil EK-6.9. 175°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

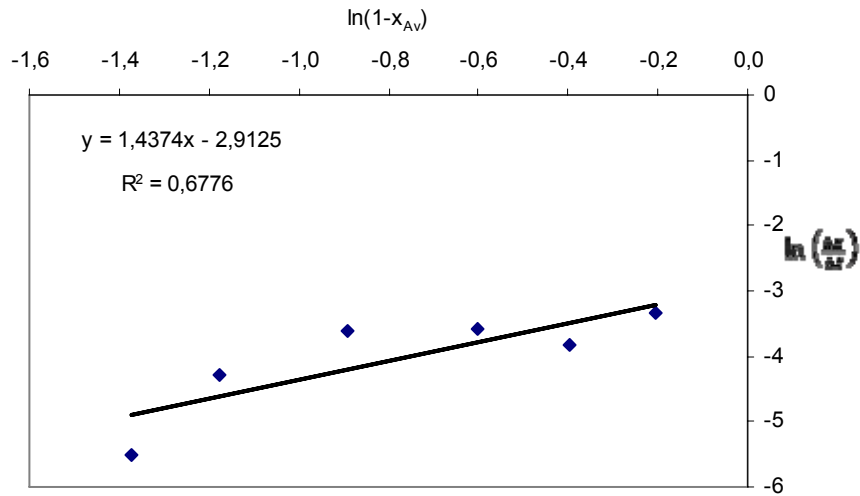
Şekil EK-6.10. 175°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı

Çizelge E.6.6. 200°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
5	2,0012	1,9173	0,0953	0,1838	0,1771	5	0,0354	-3,3406	-0,2031
10	2,0035	1,7634	0,2724	0,3266	0,1084	5	0,0217	-3,8311	-0,3954
15	2,0006	1,6654	0,3808	0,4509	0,1402	5	0,0280	-3,5741	-0,5995
20	2,0075	1,5473	0,5210	0,5892	0,1363	5	0,0273	-3,6022	-0,8896
25	2,004	1,4244	0,6573	0,6917	0,0688	5	0,0138	-4,2855	-1,1768
30	2,0062	1,3652	0,7262	0,7465	0,0406	10	0,0041	-5,5064	-1,3722
40	2,0031	1,3273	0,7668	0,7776	0,0216	10	0,0022	-6,1356	-1,5032
50	2,0049	1,3094	0,7884	0,7907	0,0046	10	0,0005	-7,6952	-1,5639
60	2,004	1,3048	0,7930	0,7970	0,0081	20	0,0004	-7,8101	-1,5946
80	2,0047	1,2981	0,8011	0,8040	0,0058	20	0,0003	-8,1411	-1,6296
100	2,0029	1,2918	0,8069	0,8038	-0,0061	20	-0,0003	#SAYI!	-1,6289
120	2,0051	1,2986	0,8008	0,8014	0,0011	30	0,0000	-10,1838	-1,6163
150	2,0034	1,2965	0,8019						

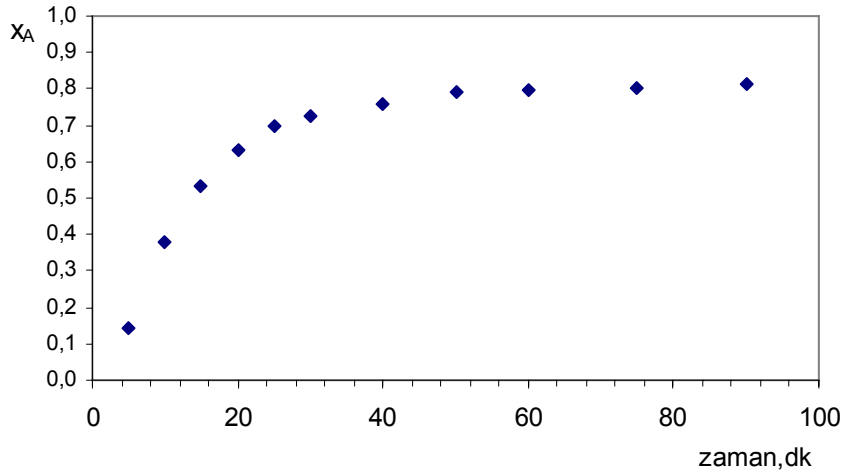


Şekil EK-6.11. 200°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

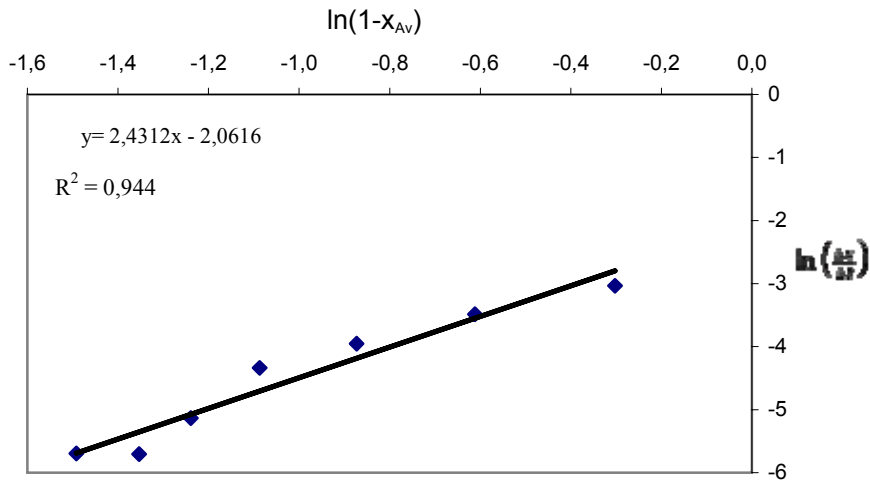
Şekil EK-6.12. 200°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln(\frac{\Delta x}{\Delta t})$ değişim davranışı

Çizelge E.6.7. 230°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
5	2,0067	1,8824	0,1408	0,2610	0,2404	5	0,0481	-3,0347	-0,3025
10	2,0133	1,6756	0,3812	0,4577	0,1530	5	0,0306	-3,4866	-0,6120
15	2,0169	1,5428	0,5342	0,5822	0,0959	5	0,0192	-3,9534	-0,8728
20	2,0023	1,4471	0,6302	0,6629	0,0655	5	0,0131	-4,3355	-1,0874
25	2,0164	1,3992	0,6957	0,7104	0,0295	5	0,0059	-5,1342	-1,2392
30	2,0166	1,3732	0,7251	0,7417	0,0332	10	0,0033	-5,7085	-1,3537
40	2,0006	1,3331	0,7583	0,7751	0,0335	10	0,0034	-5,6977	-1,4919
50	2,0014	1,3041	0,7918	0,7945	0,0054	10	0,0005	-7,5218	-1,5825
60	2,0454	1,3279	0,7972	0,8010	0,0075	15	0,0005	-7,5995	-1,6144
75	2,004	1,2944	0,8048	0,8097	0,0099	15	0,0007	-7,3189	-1,6593
90	2,061	1,3222	0,8147	0,8195	0,0097	30	0,0003	-8,0419	-1,7121
120	2,0479	1,3051	0,8243						

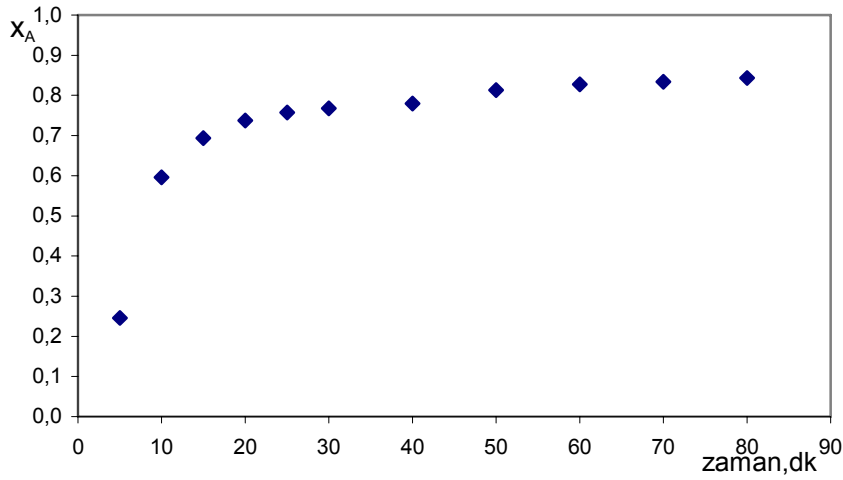


Şekil EK-6.13. 230°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

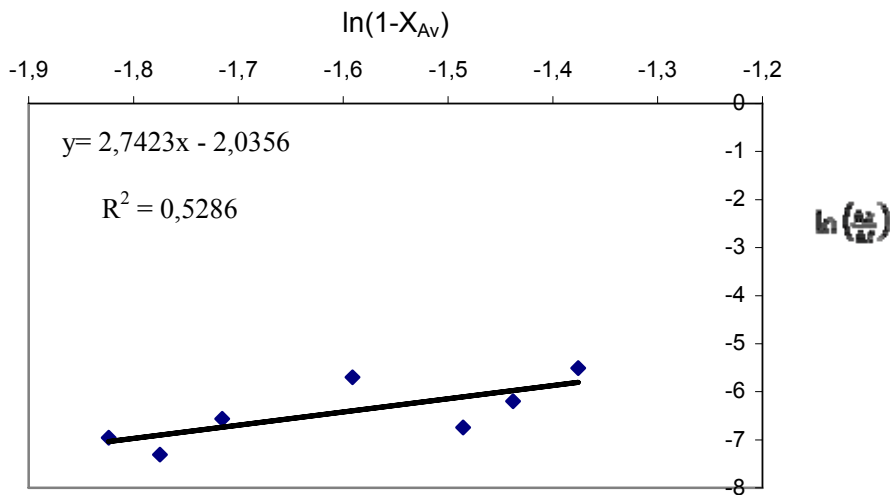
Şekil EK-6.14. 230°C için ln(1-x_{Av})- ln(Δx/Δt) değişim davranışı

Çizelge E.6.8 250°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
5	2,0042	1,7877	0,2455	0,4208	0,3506	5	0,0701	-2,6575	-0,54612
10	2,0062	1,48	0,5961	0,6448	0,0973	5	0,0195	-3,9394	-1,03495
15	2,0069	1,3946	0,6934	0,7153	0,0438	5	0,0088	-4,7375	-1,25633
20	2,0045	1,3543	0,7372	0,7474	0,0203	5	0,0041	-5,5049	-1,37583
25	2,0014	1,3343	0,7575	0,7626	0,0102	5	0,0020	-6,1982	-1,43809
30	2,0048	1,3276	0,7677	0,7736	0,0118	10	0,0012	-6,7406	-1,48551
40	2,0021	1,3154	0,7795	0,7963	0,0335	10	0,0034	-5,6977	-1,59106
50	2,0017	1,2856	0,8131	0,8201	0,0141	10	0,0014	-6,5666	-1,71531
60	2,0086	1,2776	0,8271	0,8305	0,0067	10	0,0007	-7,3083	-1,77475
70	2,005	1,2694	0,8338	0,8386	0,0095	10	0,0010	-6,9583	-1,82373
80	2,0018	1,259	0,8433	0,8558	0,0250	40	0,0006	-7,3795	-1,93663
120	2,0008	1,2364	0,8683						

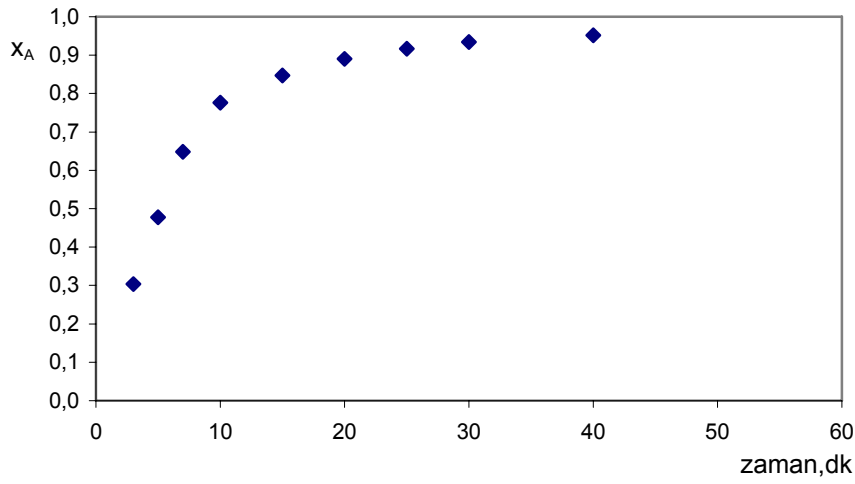


Şekil EK-6.15. 250°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

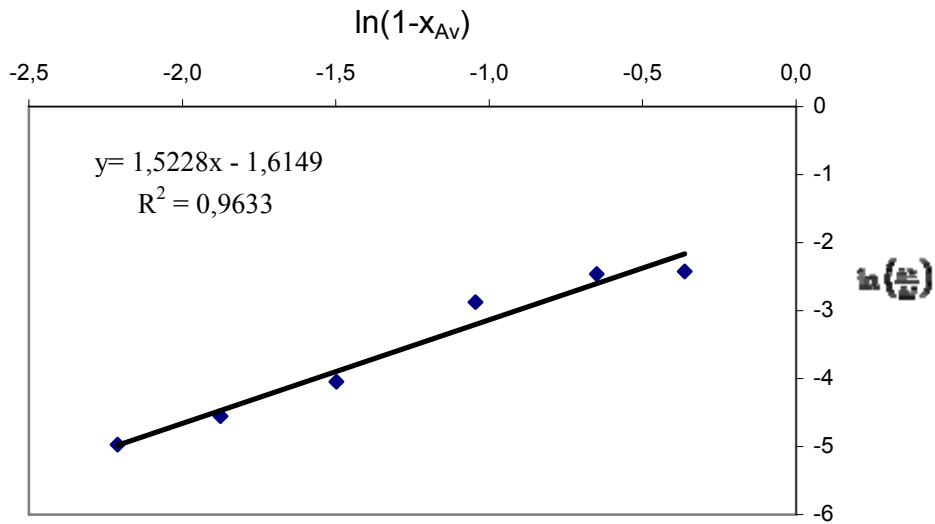
Şekil EK-6.16. 250°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı

Çizelge E.6.9 300°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
3	2,0015	1,8116	0,2156	0,3040	0,1768	2	0,0884	-2,4260	-0,3624
5	2,0045	1,6584	0,3924	0,4778	0,1708	2	0,0854	-2,4604	-0,6497
7	2,0015	1,5055	0,5632	0,6480	0,1696	3	0,0565	-2,8732	-1,0441
10	2,0008	1,3557	0,7328	0,7765	0,0875	5	0,0175	-4,0451	-1,4985
15	2,0056	1,2817	0,8203	0,8467	0,0527	5	0,0105	-4,5517	-1,8753
20	2,0073	1,2362	0,8731	0,8904	0,0347	5	0,0069	-4,9695	-2,2112
25	2,0041	1,2036	0,9078	0,9167	0,0178	5	0,0036	-5,6366	-2,4854
30	2,0016	1,1864	0,9256	0,9340	0,0168	10	0,0017	-6,3918	-2,7181
40	2,0034	1,1727	0,9424	0,9521	0,0195	10	0,0019	-6,2418	-3,0388
50	2,0087	1,1586	0,9618						

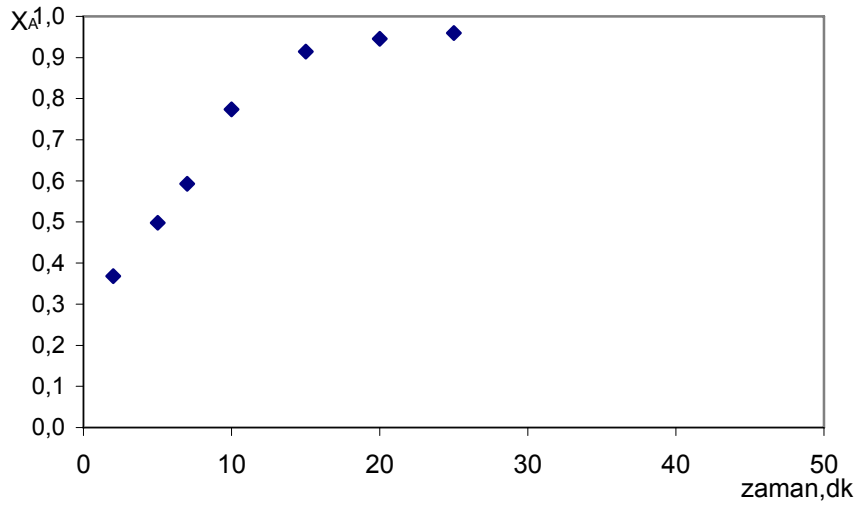


Şekil EK-6.17. 300°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

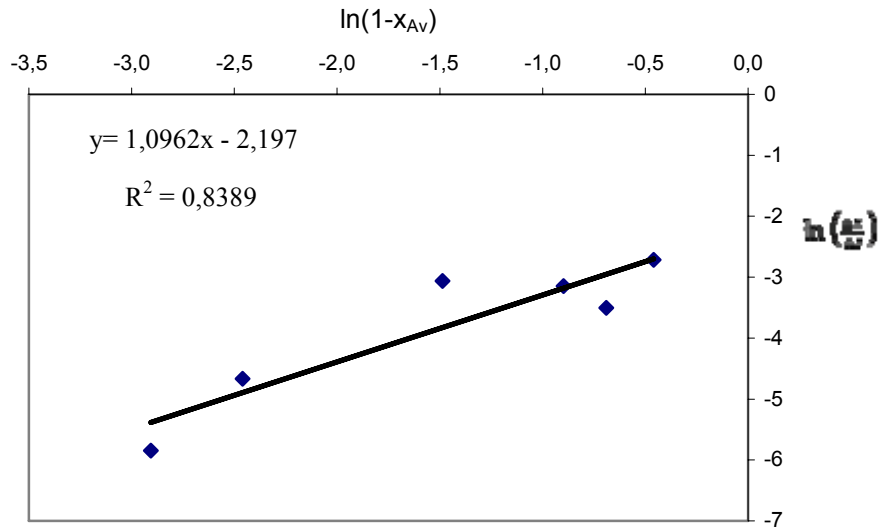
Şekil EK-6.18. 300°C için ln(1-x_{Av})- ln(Δx/Δt) değişim davranışı

Çizelge E.6.10 330°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
2	2,0015	1,7642	0,2695	0,3686	0,1983	3	0,0661	-2,7164	-0,4599
5	2,041	1,6209	0,4678	0,4980	0,0603	2	0,0302	-3,5011	-0,6891
7	2,0015	1,5364	0,5281	0,5925	0,1287	3	0,0429	-3,1485	-0,8977
10	2,059	1,4639	0,6569	0,7740	0,2342	5	0,0468	-3,0611	-1,4871
15	2,0545	1,249	0,8911	0,9146	0,0470	5	0,0094	-4,6665	-2,4601
20	2,0552	1,2069	0,9381	0,9453	0,0145	5	0,0029	-5,8448	-2,9063
25	2,0662	1,2002	0,9526	0,9594	0,0136	15	0,0009	-7,0023	-3,2036
40	2,0556	1,1817	0,9662						

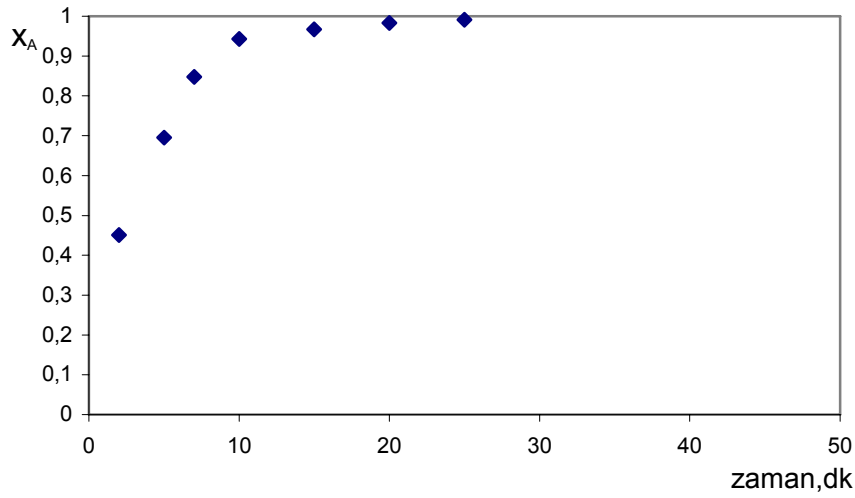


Şekil EK-6.19. 330°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

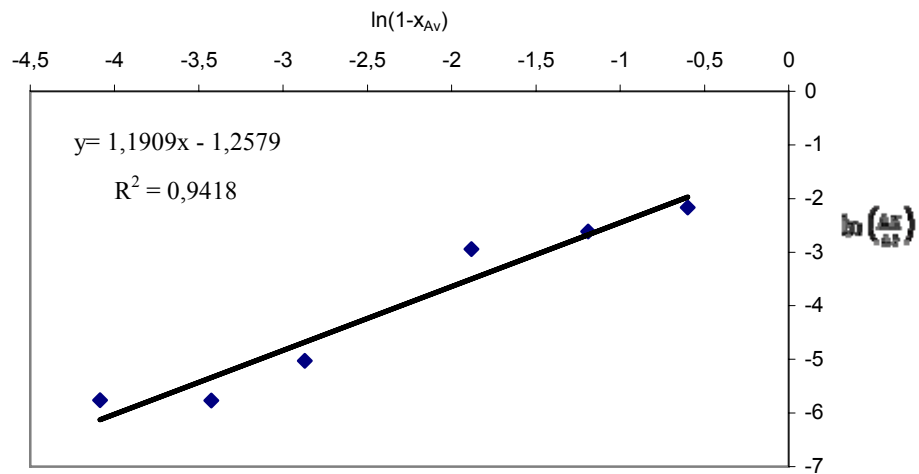
Şekil EK-6.20. 330°C için ln(1-x_{Av})- ln($\frac{\Delta x}{\Delta t}$) değişim davranışı

Çizelge E.6.11 350°C için orijinal veri ve hesaplamalar

t	m ₀	m	x _A	x _{Av}	Δx _A	Δt	Δx/Δt	lnΔx/Δt	ln(1-x _{Av})
2	2,0015	1,7554	0,2794	0,4510	0,3432	3	0,1144	-2,1681	-0,5997
5	2,004	1,455	0,6226	0,6956	0,1460	2	0,0730	-2,6172	-1,1895
7	2,0015	1,3246	0,7686	0,8478	0,1584	3	0,0528	-2,9414	-1,8827
10	2,0067	1,1882	0,9270	0,9433	0,0327	5	0,0065	-5,0307	-2,8708
15	2,0028	1,1571	0,9597	0,9675	0,0156	5	0,0031	-5,7671	-3,4265
20	2,0026	1,1432	0,9753	0,9832	0,0157	5	0,0031	-5,7608	-4,0860
25	2,0045	1,1304	0,9911	0,9915	0,0008	15	0,0001	-9,8236	-4,7644
40	2,0024	1,1285	0,9919						



Şekil EK-6.21. 350°C için dönüşüm oranının zamanla değişim davranışı

Şekil EK-6.22. 350°C için $\ln(1-x_{Av})$ - $\ln\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ değişim davranışı

EK- 7

DEĞİŞİK SICAKLIKLAR İÇİN HESAPLANAN n ve k DEĞERLERİ

EK-6’da değişik sabit sıcaklıklarda yürütülen deney verilerinden reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon mertebesi değerleri bulunmuştur. Bu değerler Çizelge E.7.1’de verilmektedir.

Çizelge E.7.1. Değişik sıcaklıklar için ‘n’ ve ‘k’ değerleri

T(°C)	n	lnk'	k' (s ⁻¹)	k (g ^{-0,52} s ⁻¹)	lnk
350	1,1909	-1,2579	0,2842	0,3324	-1,1014
330	1,0962	-2,197	0,1111	0,1202	-1,9470
300	1,5228	-1,6149	0,1989	0,3055	-1,1858
250	2,7423	-2,0356	0,1306	0,5459	-0,6053
230	2,4312	-2,0616	0,1272	0,4119	-0,8869
200	1,4374	-2,9125	0,0543	0,0777	-2,5549
175	1,1704	-3,7905	0,0226	0,026	-3,6497
150	1,4306	-4,6207	0,0098	0,0139	-4,2759
130	1,1727	-4,8494	0,0078	0,009	-4,7205
100	0,9975	-7,3825	0,0006	0,00059	-7,4354
80	1,0755	-7,9341	0,00036	0,00038	-7,8753

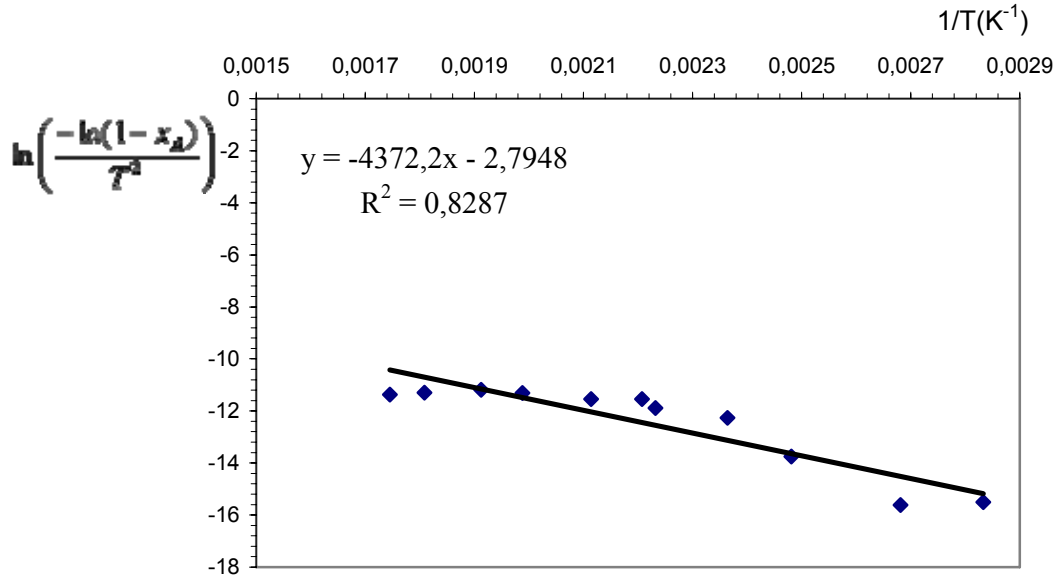
EK-8

TGA VERİLERİ YARDIMIYLA AKTİVASYON ENERJİSİ HESABI

Şekil 6.1.b’de verilen TGA verileri ile, Coast-Redfern eşitliği kullanılarak bulunan % kütle dönüşümü değerleri Çizelge E.8.1’de verilmektedir.

Çizelge E.8.1. Orijinal TGA verileri ve hesaplamaları

T(°C)	T(K)	T ² (K ²)	1/T	m ₀	m	x _A	ln(1-x _A)	$\ln\left(\frac{-\ln(1-x_A)}{T^2}\right)$
80	353	124609	0,0028	100	99	0,0227	-0,0230	-15,5057
100	373	139129	0,0027	100	99	0,0227	-0,0230	-15,6159
130	403	162409	0,0025	100	93	0,1590	-0,1733	-13,7508
150	423	178929	0,0024	100	75	0,5681	-0,8398	-12,2694
175	448	200704	0,0022	100	67	0,75	-1,3863	-11,8830
180	453	205209	0,0022	100	62	0,8636	-1,9924	-11,5424
200	473	223729	0,0021	100	61	0,8863	-2,1748	-11,5413
230	503	253009	0,0020	100	58	0,9545	-3,0910	-11,3127
250	523	273529	0,0019	100	57	0,9772	-3,7842	-11,1883
280	553	305809	0,0018	100	57	0,9772	-3,7842	-11,2999
300	573	328329	0,0017	100	57	0,9772	-3,7842	-11,3709
330	603	363609	0,0017	100	56	1		
350	623	388129	0,0016	100	56	1		



Şekil EK- 8.1. TGA verilerinden aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

TGA verilerinden örnek x_A değeri hesaplanması

$T=250^\circ\text{C}$

$m_0=100$ g.

$m=57$ g. (TGA grafiğinden okundu, Şekil 6.1.a)

$f=0,56$ (TGA grafiğinden okundu, Şekil 6.1.a)

EK-1’de yer alan [E.9] numaralı denklem yardımı ile,

$$x_A = \frac{m_0 - m}{m_0(1 - f)} = \frac{100 - 57}{100(1 - 0,56)} = 0,9772$$

olarak hesaplanır.

Diğer sıcaklıklar için hesaplanan x_A değerleri Çizelge E.8.1’de verilmektedir.

Çizelge E.8.1. TGA verileri ile hesaplanan x_A değerleri

T	m_0	m	x_A
80	100	99	0,0227
100	100	99	0,0227
130	100	93	0,1590
150	100	75	0,5681
175	100	67	0,7500
180	100	62	0,8636
200	100	61	0,8863
230	100	58	0,9545
250	100	57	0,9772
280	100	57	0,9772
300	100	57	0,9772
330	100	56	1
350	100	56	1

EK-9 VERİ ANALİZİ

Deneyleerin tekrarlanabilirliği hakkında bilgi edinmek için 130°C ve 200°C için sabit sıcaklık deneyleri üçer kez tekrarlanmış, varyans ve standart sapmalar hesaplanarak sonuçlardaki hata payları bulunmuştur. Varyans aşağıdaki formül ile bulunmuş ve varyans değeriinin kare kökü alınarak standart sapma değeri hesaplanmıştır. 130°C ve 200°C için hesaplanan standart sapma değeri Çizelge E.9.1-2’de verilmektedir.

$$s^2 = \frac{\sum x_A^2 - \frac{(\sum x_A)^2}{n}}{n-1} \quad [E.13]$$

s^2 = Varyans

n =Alınan veri adedi

x_A = Toplam reaktif katı dönüşüm oranı

Örnek Hesaplama

$T=130^\circ\text{C}$

$t=120$ dk

$x_{A1}=0,2767$

$x_{A2}=0,2719$

$x_{A3}=0,2944$

$n=3$

$$s^2 = \frac{\sum x_A^2 - \frac{(\sum x_A)^2}{n}}{n-1} = \frac{(0,2767^2 + 0,2719^2 + 0,2944^2) - \frac{(0,2767 + 0,2719 + 0,2944)^2}{3}}{2}$$

$s^2=0,00014$

130°C ve 200°C sıcaklıklarda üçer kez tekrarlanan deneylerin 30, 60 ve 120 dakika reaksiyon süreleri için hesaplanan varyansları ve standart sapmaları Çizelge E.9.1 ve E.9.2’de verilmektedir.

Çizelge E.9.1 200°C için standart sapma değerleri

t (dk)	x _{A1}	x _{A2}	x _{A3}	$\sum x_A^2$	$\frac{(\sum x_A)^2}{n}$	Varyans (s ²)	Standart Sapma (s)
30	0,32	0,326	0,324	0,31365	0,31363	1*10 ⁻⁵	0,00306
60	0,3516	0,3489	0,353	0,36996	0,36995	5*10 ⁻⁶	0,00223
120	0,3554	0,3524	0,3578	0,37851	0,37850	5*10 ⁻⁶	0,00223

Çizelge E.9.2 130°C için standart sapma değerleri

t (dk)	x _{A1}	x _{A2}	x _{A3}	$\sum x_A^2$	$\frac{(\sum x_A)^2}{n}$	Varyans (s ²)	Standart Sapma (s)
30	0,0395	0,0773	0,0768	0,01343	0,01249	0,00047	0,0217
60	0,1767	0,2011	0,1378	0,09065	0,08861	0,00102	0,0319
120	0,2767	0,2719	0,2944	0,23716	0,23688	0,00014	0,0118

Her bir reaksiyon süresi için varyans bulunduktan sonra, bütün reaksiyon sürelerini içeren reaktif katı dönüşümünün birleştirilmiş varyansı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (19).

$$s^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + v_3 s_3^2}{v_1 + v_2 + v_3} \quad [E.14]$$

Burada $v_i = n-1$ olarak tanımlanmaktadır. Birleştirilmiş varyans değerinin kare kökü alınarak ortalama standart sapma bulunmuştur. Buna göre 130°C ve 200°C’deki ortalama standart sapmalar sırasıyla $\pm 0,023$ ve $\pm 0,003$ ’tür.

ÖZGEÇMİŞ

1974 Manisa/Akhisar doğumlu olan Esin Eren, ilk ve orta öğrenimini Akhisarda, lise eğitimini İzmir Kız Lisesi'nde tamamlamıştır. 1991 yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi Almanca Kimya Eğitimi Bölümünde 1998 yılında mezun olmuştur. 2002 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki yüksek lisans eğitimini halen sürdürmektedir.