III. ULUSLARARASI
BOR SEMPOZYUMU
BİLDİRİLER KİTABI

PROCEEDINGS OF
3rd INTERNATIONAL
BORON SYMPOSIUM

02-04 Kasım/November
2006 Ankara, TÜRKİYE

Editörler/Editors

Tevfik GÜYAGÜLER
Sinem KARAKAŞ
Zeynep ÖZDEMİR
Ahmet KARAKAŞ
Ayşe BÜKÜLMEZ
Oğuz SÖNMEZER

TMMOB Maden Mühendisleri Odası
The Chamber of
Mining Engineers of Turkey

Eti Maden İşletmeleri
Genel Müdürlüğü
Eti Mine Works General Management

BOREN
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
National Boron
Research Institute

III. ULUSLARARASI BOR SEMPOZYUMU
BİLDİRİLER KİTABI

PROCEEDINGS OF
III. INTERNATIONAL BORON SYMPOSIUM

2-4 KASIM / NOVEMBER 2006
ANKARA

Editörler / *Editors*
Tevfik GÜYAGÜLER
Sinem KARAKAŞ
Zeynep ÖZDEMİR
Ahmet KARAKAŞ
Ayşe BÜKÜLMEZ
Oğuz SÖNMEZER

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
Eti Mine Works General Management

TMMOB Maden Mühendisleri Odası
The Chamber of Mining Engineers of Turkey

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
National Boron Research Institute

Tüm hakları saklıdır © 2006
TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın yazılı izni olmaksızın bu kitap ya da bu kitabın bir kısmı herhangi bir biçimde yayınlanamaz.
All right reserved © 2006
No parts of this book may be reproduced in any form or any means, without written permission of the Chamber of Mining Engineers of Turkey.

Baskı / Published by Kozan Ofset Matbaacılık
Büyük Sanayi 1. Cadde No: 95/11 İskitler / ANKARA
Tel : +90 (312) 384 2003 Fax: +90 (312) 341 2860

ISBN 9944-89-182-7

TMMOB – Maden Mühendisleri Odası / *The Chamber of Mining Engineers of Turkey*
Selanik Cad. No: 19/4 06650 – Kızılay, Ankara, Turkey
Tel: +90 (312) 425 10 80 Fax : +90 (312) 417 59 90
Web : www.maden.org.tr E-mail: maden@maden.org.tr

Bu kitap
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
(BOREN)
katkılarıyla basılmıştır.

This book is published by
National Boron Research Institute
(BOREN)

DESTEKLEYEN KURULUŞLAR / SUPPORTING COMPANIES

- Ankara Ticaret Odası / *Ankara Chamber of Commerce*
- İstanbul Maden ve Metaller İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği
  The General Secretariat of İstanbul Mineral and Metals Exporters' Association
- Türkiye Maden İşçileri Sendikası / *Mineworkers' Union of Turkey*
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
  General Directorate of Mineral Research and Exploration
- *Industrial Minerals*
- Türkiye Kömür İşletmeleri / *Turkish Coal Enterprises*
- Türkiye Taşkömürü Kurumu / *Turkish Hardcoal Enterprises*
- Maden İşleri Genel Müdürlüğü / *General Directorate of Mining Affairs*

ÖNSÖZ

Ülkemizin en önemli doğal kaynağı olan bor konusunda III. Uluslararası Bor Sempozyumunu düzenlemekten kıvanç duymaktayız.

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları başta Türkiye olmak üzere ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'de bulunmaktadır. Türkiye dünya rezervinin %72'sine sahip olmasına karşın, dünya bor pazarında %25 civarlarında pay sahibidir. Bu kapsamda, pazarlama ve dış ticaret, çağdaş bir anlayışla manevra kabiliyeti yüksek, etkili bir konuma getirilmelidir.

Bor madenini bugün, konsantre, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde 250'yi aşkın kullanım alanı bulunmaktadır.

Konsantre cevher yerine, yüksek katma değer yaratan, en azından, rafine ürün satışının yapılması doğrultusunda yatırım programlarının yapılması ve hızla gerçekleştirilmesi gereklidir.

Bor konusunda ülkemizin çok uluslu tekeller ile rekabet edebilmesi için, ocak üretiminden başlanarak, rafine-uç ürünler elde edilmesi ve bu ürünlerin pazarlanması dahil tüm süreçlerin tek elden ve güçlü bir organizasyonla gerçekleştirilmesi gereklidir. Bu görev yasa ile Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne verilmiştir. Bu kuruluşun daha verimli çalıştırılması sağlanmalıdır.

Türkiye'de bor ürünleri tüketimini arttırmanın yanında pazara yönelik yeni bor ürünleri üretiminin de gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla kurulan Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü çalışmalarını sürdürmektedir.

Madenlerimiz, bir kez tükendiğinde yerine konulamayacak değerler olduğu için halkımızın yaşam seviyesini yükseltme perspektifi ile ele alınmalı ve yeniden değerlendirilmelidir.

Borlar, kar marjı çok yüksek madenlerimiz olduğundan günlük ve dar çerçevede ele alınmamalı, ülkemiz ve halkımızın çıkarları ön planda tutulmalıdır. Bu kapsamda, basit oyunlara alet edilmemeli ve borların özelleştirilmesi kesinlikle düşünülmemelidir.

Sempozyuma değerli bilimsel çalışmalarıyla katılan bilim adamlarına, delegelere, sergiye katılan, reklam ve sponsorlukla destek veren kuruluşlara, Bilim Kurulumuza ve sempozyuma katkı koyan herkese teşekkür ederiz.

Tevfik Güyagüler
Sempozyum Yürütme Kurulu Başkanı

FOREWORD

We are proud of organizing the Third International Boron Symposium. Important boron reserves of the world are found mainly in Turkey, USA, and Russia. Among those the share of Turkey is about 72%. In spite of this, our share in the market is about 25%. To improve the situation, effective marketing policies should be followed.

Today boron and/or derivatives are added or used in the production of 250 different items used in different industries.

To increase export revenue, instead of concentrate, refined, and end products should be exported. To provide this, new investments should be realized as soon as possible.

A powerful organization is needed to compete with the international monopoly.
This mission is given to Eti Mine Works General Management. Precautions should be taken to make this enterprise more efficient and effective.

Besides increasing the consumption of boron products in Turkey, it is important to realize the production of new products according to markets' demand. Related researches are being conducted by National Boron Research Institute which is established for this purpose.

Mines can not be renewed once it is consumed. In this respect, boron ore is very valuable for Turkey. Therefore, they should be valuated by considering the benefits of our people. In this context, privatization of boron ore should never be thought.

We would like to express our sincere thanks to the scientists who have contributed by presenting valuable papers, to delegates, to companies and institutions for their supports. We would also like to thank Scientific Committee and to those who have devotedly worked and accepted responsibility in the executive committee of the symposium.

Tevfik Güyagüler
Symposium Chairman

SUNUŞ

Özellikle son yirmi beş yıllık süreç içerisinde dünyada; ekonomik, siyasal ve kültürel hemen her alanda son derece hızlı ve derin değişimler söz konusudur. Söz konusu değişimin ardındaki gerçek dinamiğin, ulus ötesi sermayenin kendi "küresel program"ını uygulatma ve dünyaya yeni bir biçim verme hevesi olduğu da açıktır.

Bugün, ulus ötesi sermayenin uygulamaya çalıştığı bu küresel programın gölgesinde tek kutuplu bir dünyada yaşamaktayız. Ancak, küresel programın, özellikle Uluslararası Para Fonu, Dünya Bankası ve Dünya Ticaret Örgütü gibi uluslararası örgütler aracılığıyla egemen kılmaya çalıştığı değerler, gelinen noktada daha da net olarak görülmektedir ki, küresel açlık ve yoksulluğa, eşitsizliklere, savaşlara, soykırımlara ve çevresel felaketlere yol açmaktadır. Bu süreçte zengin ülkeler daha da zenginleşmekte, yoksul ülkeler daha da yoksullaşmaktadır. Eşitsizlik ve yoksulluk, ülkelerin ekonomik ve siyasal bağımlılıklarına yol açmaktadır.

Ülkemizin bu süreçten çıkışı, ancak kendi kaynaklarına dayanan sanayileşme ve yatırım anlayışının yaşama geçirilmesine bağlıdır. Uygulanması gereken ekonomik program, halkın refahını yükseltmeyi, gelir dağılımındaki dengesizlikleri gidermeyi ve rant yerine üretimi arttırmayı amaçlamalı ve gerek siyasi gerek yönetsel yapıdaki yozlaşmanın önüne geçebilmelidir.

Madencilik sektörünün, plansız ve kuralsız ortamlarda ülke kalkınmasına herhangi bir yarar sağlaması beklenilmemelidir. Madencilik sektöründe başarı için planlama ön koşuldur. Söz konusu planlamada ülke sanayi sektörleri ile entegrasyon ön planda tutulmalıdır. Madenlerimizin ekonomik ve sosyal gelişme bakımından önemi, fazla miktarlarda üretilip yurt dışına satılarak döviz elde edilmesinde değil, sanayiye düşük maliyette ve kaliteli girdi sağlamasındadır.

Kuralsız, plansız bu çarpık yapıdan en fazla zarar gören sektörlerin başında madencilik sektörü gelmektedir. Sanayi sektörleri yerine hizmetler sektörünün genişlemesi, sanayi sektörlerine hammadde sağlayan madencilik sektörünü de zor durumda bırakmıştır. Sektörün işlevi, ülkeye döviz girdisi sağlamak üzere yurt dışına hammadde ihracı yapma düzeyine indirgenmiştir.

Oysa, madencilik sektörünün ülke kalkınmasındaki kritik önemi, sadece fazla miktarlarda üretilip yurt dışına satılarak döviz elde edilmesinde değil, yerli sanayiye düşük maliyette ve kaliteli girdi sağlamasındadır. Bu anlamda, madencilik ve sanayi sektörleri karşılıklı olarak birbirlerini besleyen sektörlerdir. Entegrasyonları sağlandığı ölçüde büyürler. Dolayısıyla, ülke sanayisinin gelişememesi madencilik sektörünü de olumsuz etkilemekte, bu sektöre yapılabilecek yatırımlar, hızla hizmetler sektörüne kaçmakta ve madencilik sektörünün ülke ekonomisine katkısı giderek düşmektedir.

Diğer yeraltı kaynaklarımız gibi bor rezervlerimiz de şüphesiz, ülkemizin en önemli ve kıskançlıkla gözetilmesi gereken doğal kaynaklarından biridir. Sanayi sektörlerinde yapısal dönüşümü ve madencilik sektöründe üretilen hammaddenin katma değeri yüksek nihai ürüne dönüşmesini hedefleyen bilim ve teknoloji politikalarının geliştirilmesi genel olarak madencilik sektörüne olduğu gibi bor madenciliğimize de büyük katkı yapacaktır.

Ülke ekonomisi için son derece önemli olan bor rezervlerimizin, gerek ulusal çıkarlarımız gerekse kamu yararı açısından kamu eliyle işletilmesi, özellikle karşısında çokuluslu bir

tekelin varlığı da göz önüne alındığında, doğaldır ve gereklidir. Bu nedenle, 2840 sayılı Kanun hükümleri saklı tutulmalı, mevcut pazar payının arttırılması amacıyla rafine ürün kapasitesinin ve ürün çeşitliliği ile ürün kalitesinin arttırılmasına yönelik yatırımların yapılması, pazarlama stratejilerinin oluşturulması ve etkin dağıtım ağlarının kurulması da son derece yerinde olacaktır.

Bu çerçevede, bugüne kadar olduğu gibi bundan sonra da bor rezervlerimizin kamu yararına ve ülke ekonomisine azami yararı sağlayacak şekilde işletilmesi bakımından araştırma-geliştirme faaliyetlerinin önemini ve bilim ve teknoloji geliştirme ve uygulama önceliklerini vurgulamayı sürdürmek büyük önem taşımaktadır.

Maden Mühendisleri Odası, konunun bilim ve teknoloji boyutunu birinci derecede önemli görmektedir. Bilim ve teknoloji üretimi sanayileşmenin dolayısıyla madencilik sektörünün gelişmesinin ön koşuludur. Bugün için, toplam 1,5 milyar dolarlık dünya rafine bor pazarındaki ülke payının artırılması ve buna yönelik çalışma yapılması önemlidir ancak yeterli değildir. Günümüzde bor minerallerini hammadde olarak kullanan sanayi sektörlerinin yıllık pazar payları çok daha büyük rakamlarla ifade edilmektedir. Türkiye'nin hedefi nihai ürün pazarları olmalıdır. Bu hedef, araştırma- geliştirme faaliyetlerini, bilim ve teknoloji üretimini gerekli kılmaktadır. Bu çerçevede Türkiye'nin bilimsel alanda yetkinleşmesi, teknoloji geliştirme yeteneğini kazanması bakımından son derece önemlidir.

Bu amaçlarla; Maden Mühendisleri Odası, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ve Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü tarafından düzenlenen 3. Uluslararası Bor Sempozyumu'nda bor madeninin ülkemiz için önemi, üretimi, sanayide kullanımı, uç ürünlere yönelik çalışmalar uzmanlar tarafından detaylı şekilde sunulacaktır.

Sempozyumun ülkemize ve sektörümüze katkı koyacağına inanmaktayız. Bu düşüncelerle sempozyumu destekleyen kamu ve özel tüm madencilik kuruluşlarımıza, bildiri sunarak katkı koyanlara ve bu kongrenin gerçekleşmesi için emeği geçenlere Yönetim Kurulumuz adına teşekkür ederiz.

Maden Mühendisleri Odası
Yönetim Kurulu

DÜZENLEME KURULU / *ORGANIZING COMMITTEE*

Mehmet TORUN	TMMOB Maden Mühendisleri Odası
Orhan YILMAZ	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
Erk İNGER	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)

YÜRÜTME KURULU / *EXECUTIVE COMMITTEE*
Başkan / Chairman: Prof.Dr. Tevfik GÜYAGÜLER

Üyeler / *Members* :

Metin ALEMDAR	*Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*
Salih AYDIN	*Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*
Ayşe ALPAGUT BÜKÜLMEZ	*Orta Doğu Teknik Üniversitesi*
Ekrem CENGİZ	*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*
Celalettin ERTEN	*Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*
Esenay HACIOSMANOĞLU	*Orta Doğu Teknik Üniversitesi*
Ahmet KARAKAŞ	*Orta Doğu Teknik Üniversitesi*
Sinem KARAKAŞ	*Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*
Bilun ONAT	*Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*
Zeynep ÖZDEMİR	*Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*
Cemalettin SAĞTEKİN	*TMMOB Maden Mühendisleri Odası*
Ahmet SARDAR	*TMMOB Maden Mühendisleri Odası*
Oğuz SÖNMEZER	*TMMOB Maden Mühendisleri Odası*
Nejat TAMZOK	*TMMOB Maden Mühendisleri Odası*
Seyfullah YILMAZ	*Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*

TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI
YÖNETİM KURULU
THE EXECUTIVE BOARD OF
THE CHAMBER OF MINING ENGINEERS

Başkan / *President*:	Mehmet TORUN
II. Başkan / *Vice President:*	Berna Fatma VATAN
Yazman / *Secretary*:	Nahit ARI
Sayman / *Treasurer*:	Ahmet SARDAR
Üyeler / *Members*:	Mehmet Ali HİNDİSTAN
	Cemalettin SAĞTEKİN
	Hüseyin Can DOĞAN

BİLİM KURULU / *SCIENTIFIC COMMITTEE*

Prof. Dr. Ali AKAR	D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Ali İhsan AROL	ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Ümit ATALAY	ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü
Doç. Dr. Ergun BAYSAL	Muğla Üniversitesi Eğitim Fakültesi Mobilya Dek. Böl
Prof. Dr. Nusret BULUTÇU	İ.Ü. Metalurji-Kimya Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK	İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Halim DEMİREL	Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Göktay EDİZ	Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ	İ.Ü. Metalürji-Kimya Bölümü.
Prof. Dr. İnci EROĞLU	ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Sait GEZGİN	Selçuk Üniversitesi Toprak Bilimleri Bölümü
Prof. Dr. İsmail GİRGİN	Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Özcan GÜRSOY	Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Cahit HİÇYILMAZ	ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Çetin HOŞTEN	ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü
Doç. Dr. Nami KARTAL	İ.Ü. Orman Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Ferhat KARA	Anadolu Üniversitesi Metalürji-Malzeme Bölümü
Prof. Dr. Mevlut KEMAL	D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü
Dr. Adnan KÖSE	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
Prof. Dr. Hasan MANDAL	Anadolu Üniversitesi Metalürji-Malzeme Bölümü
Doç. Dr. Ayhan MERGEN	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
Prof. Dr. Güven ÖNAL	İ.T.Ü. Maden Fakültesi
Prof. Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU	ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Önder ÖZBELGE	ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ	Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Canan ÖZGEN	ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü
Doç. Dr. Şafak ÖZKAN	İ.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Saim ÖZKAR	ODTÜ Kimya Bölümü
Prof. Dr. Tayfur ÖZTÜRK	ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Dr. Kenan POSLU	Süd-Chemie Madencilik San ve Tic. A.Ş.
Prof. Dr. Naci SEVİNÇ	ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Uğur ŞAYLI	Fatih Üniversitesi Tıp Fakültesi
Prof. Dr. Süleyman TABAN	Ankara Üniversitesi Toprak Bilimleri
Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN	ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Yavuz TOPKAYA	ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Gürdal TUNCER	ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Lemi TÜRKER	ODTÜ Kimya Bölümü
Prof. Dr. Ali USANMAZ	ODTÜ Kimya Bölümü
Doç. Dr. İlker USTA	Hacettepe Üniversitesi Ağaç İşleri
Ümit R. ÜNCÜ	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
Prof.Dr. Kahraman ÜNLÜ	ODTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü
Doç. Dr. Ayşen YILMAZ	ODTÜ Kimya Bölümü
Doç. Dr. Ekrem YÜCE	İ.T.Ü. Maden Fakültesi
Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL	ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü
Prof. Dr. Meral YÜCEL	ODTÜ Biyoloji Bölümü

İÇİNDEKİLER / *CONTENTS*

Önsöz / *Foreword*
Sunuş
Yürütme Kurulu/ *Executive Committees*
Bilimsel Kurul / *Scientific Committee*
Destekleyen Kuruluşlar / *Supporting Companies*

Davetli Konuşmacılar */Invited Speakers*

Dietary Boron: Progress in Establishing Essential Roles in Human and Animal Physiology
C. Hunt ... 3

Health Impact Evaluation for Boron Exposure
C. Yazbeck , G. Huel ... 11

Effects of Boron Application on The Main Crops in China
L.Shi, Z. Juan, J. Lu, Y. Wang ... 15

Endüstriyel Bor Uygulamaları / *Industrial Boron Applications*

Bezir Yağı ve Borik Asit ile Emprenye Edilen Ağaç Malzemenin Boyutsal Kararlılığı ve Çürüklüğe Karşı Dayanımının Arttırılması / *Improving Dimensional and Biological Properties of Wood by Boric Acid and Linseed Oil Treatment*
A.Temiz, J. Hafren, N. Terziev ... 25

Boron Compounds and Co-Biocides Improve Fixation and Biocidal Properties of Wood Preservatives
F. Pohleven, M. Humar ... 29

CCA ile Emprenye Edilmiş Odundan Metallerin Geri Kazanımında Çeşitli Bor Bileşiklerinin Kullanımı / *The Use of Various Boron Compounds for the Recovery of Metals from CCA-Treated Wood*
S. N. Kartal ... 35

Çinko Borat ve Boraks ile Muamele Edilerek Üretilmiş OSB Levhalarının Bazı Teknolojik Özellikleri / *Some Technical Properties of OSB Panels Treated with Zinc Borate and Borax*
A. Dönmez, H. Kalaycıoğlu ... 39

Bazı Borlu Bileşiklerle Muamele Edilerek Üretilmiş Liflevhaların Spektrofotometrik Yöntemle Renk Değişimlerinin Belirlenmesi / *Determination of Color Changes of Fiberboard, Produced by Treatment with Some Boron Compounds, by Spectrophotometric Method*
D.Ustaömer, M.Usta, S.Boran ... 45

Borlu Bileşiklerle Muamele Edilen Ağaç Malzemede Higroskopisite Seviyelerinin Belirlenmesi / *Hygroscopicty Levels of Wood Treated with Boron Compounds*
E. Baysal, H. Şimşek, H. Toker, M. Çolak, O. N. Yiğitbaşı ... 51

Ahşap Koruma ve Örnek Bir Araştırma: CCA ve CCB ile Emprenye Edilen Uludağ Göknarı (*Abies bormmüleriana* Mattf.) ve Doğu Ladini (*Picea orientalis* L.) Türlerinin Geçirgenliklerinin Karşılaştırılması / *Wood Preservation – Boron Compounds and Case Study: Comparison of Permeabilities of Wood Types Impregnated by CCA and CCB*
İ. Usta ... 55

Bor Bileşiklerinin Kağıt Endüstrisindeki Kullanımları / *Using of Borates in Pulping Industry*
N.Yılgör, B.Bujanovic, J.Cameron ... 65

Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarından Soda-Oksijen-Perborat (SOP) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi / *Determination of Soda-Oxygen-Perborate (SOP) Pulping Conditions of Wheat Straw (Triticum aestivum L.)*
E. E. Kalyoncu, H. Kırcı, E. Peşman ... 71

Taş Mekanik Kağıt Hamurunun Sodyum Perborat ile Ağartılması / *Bleaching of Stone Ground Wood Pulp with Sodium Perborate*
E. Peşman, H. Kırcı, E. E. Kalyoncu ... 75

Pamuk Saplarından Kraft-Sodyum Borhidrür(NaBH4) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi / *Cotton Stalk Pulping with Kraft-Sodium Borohydride Process*
A. Tutuş.....81

Borik Asit Katkısının Anortit Oluşumuna Etkisinin İncelenmesi / *The Investigation of Boric Acid Addition on The Formation of Anortite*
S.B. Gürel, Ö.F. Emrullahoğlu, K. Öztürk.....85

Boraks Atıklarının Hızlı Pişirim Porselen Karo Cam-Seramik Sırlarının Son Özelliklerine Etkisi / *Effects of Borax Wastes on The Final Properties of Fast Fired Porcelain Tile Glass-Ceramic Glazes*
B. Karasu, G. Kaya , M. Taykurt, A. Çakır, T. Kavas.....91

Kolemanitin Frit Katkılı Ham Seramik Sır Üretiminde Kullanımı / *Reducing The Amount of Frit in Glaze Production by Using Colemanite*
E. Özder, Y. Erdoğan, A. Olgun, M.S. Zeybek.....97

Borik Asit Katkısının Kordiyerit Üretimine Etkisi-Enjeksiyon Kalıplama / *Effect of Boric Acid Addition on The Production of Cordierite-Injection Moulding*
C.B. Abi, B.Akdemir, Ö.F.Emrullahoğlu, L. Deveci, A. Demirer.....105

Kolemanit Konsantratör Atığı ve Yüksek Fırın Cürufunun Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi / *Use of Colemanite Concentrator Waste and Blast Furnace Slag in Cement Production*
E. Erdoğmuş, Y. Erdoğan, F. Özmal, N. Atar, U. Avcıata, O. M. Kalfa.....113

Bor Atıklı Çimento Harçlarında Yüksek Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi / *Investigation of High Temperature Effect on Cement Mortars Containing Boron Waste*
İ.B. Topçu, A.R. Boğa, A. Demir.....117

Bazı Borlu Çimentoların Nötron Zırh Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması / *An Investigation on The Neutron Capturing Capacity of Cement Containing Boron*
M.S. Zeybek , Y. Erdoğan, F. Özmal, N. Atar, İ.A. Şengil, M.S. Erdoğan.....123

Makarnalık Buğday Genotiplerinin Bora Tepkilerinin Belirlenmesi / *Determination of The Responses of Durum Wheat Genotypes To Boron*
S. Gezgin, Z. Özbek, S. Soylu, M. Hamurcu, M. Babaoğlu, M. Yorgancılar, E.E. Hakkı.....127

Türkiye Zeytinliklerinin Bor Beslenme Durumları / *Nutrient Status of Olive Orchards with Reference to Boron in Turkiye*
İ. Doran.....133

Uyuşturucu Tipi Kenevir Genotiplerinin Bora Tepkileri / *Response of Drug Type Cannabis Genotypes to Boron*
E. Pınarkara, S. A. Kayış, M. Hamurcu, S. Gezgin, A. Sağ, E. E. Hakkı.....139

Farklı Bor ve Demir Uygulamalarının Bezelye Hatlarının Gelişimi Üzerine Etkisi / *The Effect of Different Boron and Iron Applications on the Development of Pea Lines*
M. Hamurcu, A. Tamkoç, F. Gökmen, S. Gezgin, Z. Özbek, M. Babaoğlu, E. E. Hakkı.....145

Bor Bileşikleri / *Boron Compounds*

Ti Alaşımların Düşük Sıcaklıkta Elektrokimyasal Yoldan Borlanması / *Boriding Titanium Alloys at Lower Temperatures Using Electrochemical Methods*
H. Çelikkan, M. K. Öztürk, H. Aydın, M. L. Aksu.....157

Borlanmış İçten Yanmalı Motor Vites Dişlisinin Korozyon Dayanımının Deneysel Belirlenmesi / *Experimental Investigation of Corrosion Strength of The Boronized Gear Wheel of Internal Combustion Engine*
A. Çalık , E.Yılmaz.....163

Al İçeriğinin Fe-Al Metaller Arası Bileşiğinin Borlama Kinetiğine Etkisi / *The Effect of Aluminum Content to Boriding Kinetics of Fe-Al Intermetallics*
İ. Çelikyürek, R. Gürler, O. Torun.....169

Borlanmış SAE 1045 Çeliğinin Supap İticisi Olarak Otomobillerde Kullanılabilirliğinin Deneysel Araştırılması / *Experimental Investigation of The Usability of Boronized SAE 1050 Steel As Valve Lifter*
A. Çalık, M. Şimşek.....175

Ticari EKabor®-II Tozunun Borlama İşleminde Tekrar Kullanma Sayısının Araştırılması / *Investigation of Reusing of Commercial EKabor® II Powder in Boriding Process*
Y. Kayalı, Y. Yalçın, Ş. Taktak 181

Amorf Bor'un Boroksit'ten Eldesi ve Soxhlet Yöntemiyle Saflaştırılması / *Production of Amorphous Boron from Boron Oxide and Purification by Soxhlet Method*
M. Erdoğan, T. Özgen, S. Okur, S. Okur 187

Amonyum Tetraborat Tetrahidrattan Bor Oksit Üretimi / *Production of Boron Oxide from Ammonium Tetraborate Tetrahydrate*
Ö. Şahin, M.S. İzgi, H. Demir 191

Asetik Asit Çözeltilerinde Boraksın Çözünme Kinetiği / *Dissolution Kinetics of Borax in Acetic Acid Solutions*
M. Tunç, N. Mermerci, M.Yeşilyurt, M.M.Kocakerim, S.Çolak 199

Probertitin Borik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi / *Investigation of Dissolution of Probertite in Boric Acid Solutions*
M.H. Demirhan, A. Mergen, B. Şentürk, O. Yılmaz 203

Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Kurutulma Kinetiği / *Drying Kinetics of Potassium Tetraborate Tetrahydrate*
Ö. Şahin, E. S. Cennetkuşu, M.S.İzgi 209

Flaş Kalsine Kolemanitin CO_2 Gazı ile Doyurulmuş Sulardaki Çözünürlüğünün İncelenmesi / *Investigation of Dissolution of Flash Calcined Colemanite in Waters Saturated with CO_2 Gas*
M. Yeşilyurt, S. Çolak 217

Nadir Toprak Element Katkılı Lityum Triboratın Sentezi ve Karakterizasyonu / *Synthesis and Characterization of Rare-Earth Doped Lithium Triborate*
B.Ardıçoğlu, G.Özbayoğlu, A. Yılmaz 223

Bir Organik Yakıt Kullanılarak Çözelti Ortamında Kobalt Borat Sentezi / *Synthesis of Cobalt Borate in the Solution Medium by Using an Organic Fuel*
H.Erdoğan, N.Altuntaş-Öztaş, B. Zümreoğlu-Karan 227

Çinko Oksit ve Borik Asitten Çinko Borat Üretim Reaksiyonunun Kinetiği / *Kinetics of Zinc Borate Production Reaction from Zinc Oxide and Boric Acid*
D. Gürhan, İ. Eroğlu, G.Ö. Çakal, S. Özkar 231

Çinko Borat Katkılı Polipropilen Bazlı Kompozitlerin Yanma Davranışları ve Mekanik Özellikleri / *Flame Behavior and Mechanical Properties of Zinc Borate Containing Polypropylene Composites*
M. Kılınç, G. Bayram 237

Borik Asit Üretim Sisteminin Algısal Yöntem ile Denetlenmesi / *Inferential Control of Boric Acid Production System*
Ö. Dervişoğlu, I. Aşar, İ. Eroğlu, C. Özgen, G. Ö. Çakal 245

Mikrodalga Enerjisinin Hidrate Bor Minerallerinin Sudaki Çözünürlüklerine Etkisinin Araştırılması / *Investigation of The Effects of Microwave Energy on The Solubility of Hydrated Boron Minerals in Water*
Ş. G. Özkan, M. F. Eskibalcı 253

Kalsiyum Borat Üretiminin Araştırılması
M.E. Çelen, L. Özmen 259

Farklı Bor İçeriğine Sahip Potasyum Boratların Üretim Yönteminin Araştırılması
M.E. Çelen, L. Özmen 263

Borik Asit Çözeltilerinin Sülfürik Asit Varlığındaki Çözünürlük ve Nükleasyon Davranışı ve Endüstriyel Açıdan Önemi / *Solubility and Nucleation Behavior of Boric Acid Solutions in The Presence of Sulfuric Acid and Their Industrial Importance*
A.A.Ceyhan, M. B. Kuşkay Çelikoyan, A.N.Bulutcu 267

Püskürtmeli Kurutucu Çalışma Şartlarının Hidrate Sodyum Borat Ürünü Üzerine Etkileri / *Effect of Spray Drying Conditions on Hydrated Sodium Borate Powders*
E. Özdemir, N. Erdöl Aydın, G. Nasün Saygılı 273

Boraks Dekahidratın Islanma Isısının Aktifleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi / *Change of Immersion Heat of Borax Decahydrate in Terms of Dehydration Temperatures*
H. Bircan, E. Yörükoğulları 281

Fosforik Asit Çözeltilerinde Üleksitin Çözünme Kinetiği / *Dissolution Kinetics of Ulexite in Phosphoric Acid Solutions*
M. Tunç, M.H.Çalımlı, S.Çolak, Ö.Küçük, M.M.Kocakerim 287

$Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ve $Na_2B_2O_3.4H_2O$ İlavelerinin Killerin Vizkozite ve Plastiklik Özelliklerine Etkileri / *Effects of $Ca(BO_2)2.H_2O$ and $Na_2B_2O_3.4H_2O$ Addition on Viscosity and Plasticity Values in Clays*
V. Uz, İ. Işık, H. Özdağ 293

Krom Borat Eldesi İçin Farklı Sentetik Yaklaşımların Değerlendirilmesi / *Evaluation of Alternative Synthetic Approaches for The Preparation of Chromium Borate*
Ö. F. Öztürk, B. Zümreoğlu-Karan 301

Zenginleştirme / *Mineral Processing*

Bigadiç Bor Konsantratörü İçin Alternatif Zenginleştirme Yöntemi / *An Alternative Concentration Method for Bigadiç Boron Concentrator*
Ö.Gülsoy, L. Ergün, M. Can, A. Mergen, T. Ergül, T.Aydın 307

Tüvenan Tinkalden Kalsine Tinkal Üretimi / *Production of Calcined Tincal from ROM Tincal*
H. Akçin, T. Uludağ, B. Şentürk, T. Ergül, İ. Kayandan, C. Demirbağ, O. Yılmaz, Y. Yalçınoğlu, A. Mergen 315

Kestelek Konsantratör Tesisi Ara Ürünlerinin Aşındırmalı Yıkama Yöntemiyle Zenginleştirilmesi / *Enrichment of Kestelek Concentrator Plant Intermediate Products by Attrition Scrubbing Method*
H. Akçin, İ. Polat, S. Türköz, T. Ergül, A. Mergen 321

Kestelek Kolemanit Cevherinin Manyetik Ayırma ile Zenginleştirilmesi / *Enrichment of Kestelek Colemanite Ore by Magnetic Separation*
İ. Alp, H.Deveci, E.Y. Yazıcı,H. Özdağ, M. Savaş 327

Bigadiç Bor Konsantratörü Performans Değerlendirme Çalışmaları / *The Performence Evaluation Studies of Bigadiç Boron Concentration Plant*
L. Ergün, Ö. Gürsoy, A. Mergen, T. Ergül, T. Aydın 331

Teknolojik Bor Ürünleri / *Technological Boron Products*

16Mn ve 30Mn'lı Çeliğe Bor İlavesinin Etkileri / *The Effects of The Addition of Boron to Steel 16 Mn and 30 Mn*
L. Özmen, B. Özmel, N. Utkanlar 341

Plazma Yöntemi ile Bor İnce Filmlerin Üretimi ve Mg Buharında Üstüniletken MgB_2 Haline Getirilen Filmlerin Karakterizasyonu / *Fabrication of Boron Thin Films and Characterization of MgB_2 Superconducting Thin Films Produced in Mg Vapor*
S. Okur, M. Kalkancı, M. Tanoğlu, N. Ekem, T. Akan, S. Pat, Z. Balbağ, G. Musa 349

Baryum Ferrit Mıknatıs Üretiminde Borik Asit Etkisinin İncelenmesi / *An Investigation of Boric Acid Addition on The Production of Barium Ferrite Magnet*
C.B. Abi, B.H. Dede, Z.Ö. Yazıcı, Ö.F. Emrullahoğlu 353

Hegzagonal Bor Nitrür Kristalizasyonuna Isıl İşlemin Etkisi/ *The Effect of Thermal Process on The Crystallization of Hegzagonal Boron Nitride*
N. Ay, İ. Töre 359

Döküm Yöntemi ile Üretilen Al-B_4C Kompozitlerinin Mikroyapı ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi / *Microstructural and Wear Behaviour Investigations of Cast Al-B_4C MMCs*
İ.Kerti, F.Toptan 367

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinde Katalizör Olarak Hidrojen Fosfat Ayonu ile Kararlı Hale Getirilmiş Nikel(0) Nanokümeleri/ *Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride by Using Hydrogenphosphate-stabilized Nickel(0) Nanoclusters as Catalyst*
Ö. Metin, S.Özkar 373

Sodyum Metaborat Üretimi ve Yapısal Özelliklerin İncelenmesi/ *Production of Sodium Metaborate and Investigation of Its Structural Properties*
A. Kantürk, Ü. B. Sarıalioğlu, M. Sarı, S. Pişkin 375

Mikrodalga Enerjisi ile Üretilen Bor Uç Ürünlerinin Sentez ve Karakterizasyonu/ *Synthesis and Characterization of Speciality Boron Products Produced by Microwave Energy*
S. Seyyidoğlu, A. Yılmaz, M. Özenbaş 381

Borhidrürlü Yakıt Pili Uygulamalarında Farklı Gümüş Oksit Yapılarının Anodik Davranışının İncelenmesi/ *Anodic Behaviour of Various Silver Oxide Structures in Fuel Cell Applications of Borohydride*
E. Sanlı, B.Z. Uysal, H. Çelikkan, L. Aksu 389

Sodyum Metaboratın Geri Dönüşümü ile Sodyum Borhidrür Üretimi / *Recycling Sodium Metaborate to Sodium Borohydride*
Ö.Özer, H.Çelikkan, U.Gündüz, B.Z.Uysal 393

Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi / *Production of Sodium Borohydride from Borax*
A. Kantürk, Ü. B. Sarıalioğlu, S. Pişkin 397

Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$)' den Hidrojen Üretimi/ *Hydrogen Production from Sodium Borohydride ($NaBH_4$)*
Y. Ersöz, A.N. Akın, R. Yıldırım 401

Sodyum Borhidrür'ün Tekstil Terbiye İşlemlerinde Kullanım Olanakları/ *The Application Possibilities of Sodium Borohydride in Textile Finishing Processes*
D. Şenol, M. Kanık 409

Süper İletken Magnezyum Diborit (MgB_2) Üretim Teknolojileri ve Kullanım Alanları / *Superconductor Magnesium Diboride (Mgb_2) Production Technologies and Use Areas*
M. Kaya, D. Devecioğlu 419

TiB_2 veya ZrB_2 Katkılı Ni-Al Kompozitlerinin SHS Yöntemi ile Oluşumu/ *Formation of TiB_2 or ZrB_2 Reinforced Ni-Al Composites by SHS Technique*
H. E. Çamurlu, F. Maglia 427

Bor Esaslı Alaşım Grubundan Üstüniletken Magnezyum Diboride (MgB_2) Hakkında Genel Değerlendirme: Üstüniletken MgB_2 İnce Filmin Hazırlanması ve Karakterizasyonu / *General Assesment on Superconducting Magnesium Diboride (MgB_2) from Boron Based Alloy Group: Preparation and Characterization of Superconducting (MgB_2) Thin Film*
A.Kılıç, H. Özkan, Ş. Özcan, A. Gencer, L.Özmen 433

Ferromanyetik Nano FE_3O_4'ün MgB_2'de Süperiletken Özelliklere Etkisi
Ö. Çiçek, A. Gencer, E. Aksu, Ş. Özcan, L. Özmen 439

Canlılar ve Bor / *Health*

İn Vivo Şartlarda Sıçanlarda Borik Asitin Aşırı Alımına Karşı A ve D Vitaminlerinin Koruyucu Rolleri / *The Protective Roles of Vitamins A and D Against Excess Intake of Boric Acid in Vivo*
F. Geyikoğlu, H. Türkez, A. Topal, M. S. Keleş, A. Özkan 445

Alüminyumla Teşvik Edilmiş Genotoksik ve Oksidatif Hasarın Modülatörleri: Kernit ve Probertit / *Modulators of Aluminum-Induced Genotoxic and Oxidative Damage: Kernite and Probertite*
H. Türkez, F. Geyikoğlu, M. S. Keleş, A. Özkan 451

Türkiye'de Bor Alanlarında Yaşayan İnsanların Günlük Bor Maruziyetlerinin Hesaplanması / *Estimation of Daily Borate Exposure in An Area With Large Borate Deposits in Türkiye*
M. Korkmaz, B. S. Şaylı, U. Şaylı, S. Bakırdere, O. Y. Ataman, S. Titretir, S. Keskin 457

Broyler Yemlerine Farklı Oranlarda Bor ve Vitamin D_3 İlavelerinin Bazı Biyokimyasal Parametreler ile Verimsel Özelliklere Etkileri / *Effects of Different Levels of Boron and Vitamin D_3 Supplementation in Broiler Diets on Some Biochemical Parameters and Production Yields*
V. Kurtoğlu, F. Kurtoğlu, B. Coşkun 463

Bor Madeninde Çalışan İşçilerdeki Depresyon Düzeyinin İrdelenmesi / *An Investigation of the Depression Level of The Workers in A Boron Mine*
M. Korkmaz, S.Başkurt, N. Karadağ 469

İn Vitro Şartlarda Titanyum Dioksit Genotoksisitesine Karşı Kernit ve Probertitin Koruyucu Etkileri / *Protective Effects of Kernite and Probertite Against Titanium Dioxide Genotoxicity in Vitro*
H. Türkez, F. Geyikoğlu 475

Bor Bileşikleri Sıçan Karaciğerinde Kolloidal Bizmut Subsitrata Karşı Hücresel Korumayı Sağlar / *Boron Compounds Provide Cytoprotection in Rat Liver Against Colloidal Bismuth Subcitrate*
F. Geyikoğlu, H. Türkez 481

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Tarafından Borun İnsan Sağlığı Üzerine Etkilerine Yönelik Yaptırılan Çalışmalar / *Studies Performed by Eti Mine Works General Management for Assessment of Boron Exposure and Its Effects on Human Health*
A. Mergen, S. Cüce, S. Türköz, M. Kocabaş, O. Yılmaz 487

Bor Elementinin Doğada Bulunuşu ve Etkisinin Araştırılması / *The Presence of Boron Elements in Nature and The Search of The Affect of Them*
H. Halilova, L. Özmen 495

Çevre */Environment*

Uçucu Külle Kolonda Adsorpsiyon Yöntemi ile Sulu Çözeltiden Bor Giderimi / *Boron Removal from Aqueous Solution by Column Adsorption Method Using Fly Ash*
D. Kavak, N. Öztürk 503

Kesikli Adsorpsiyon Yöntemi ile Cüruf Kullanılarak Sulu Çözeltiden Bor Giderimi / *Boron Removal From Aqueous Solution by Batch Adsorption Method with Slag*
D. Kavak, N. Öztürk 507

Su Örneklerindeki Borun Uzaklaştırılması İçin Demirce Zengin Killerin Kullanımı / *Iron-Rich Clay for Removal of Boron in Water Samples*
S. Seyhan, Y. Seki, M. Yurdakoç, M. Merdivan 511

Bor Türevleri Tesisi Atıksuyundan Çöktürme ile Bor Gideriminin 2^2 Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Yöntemi Kullanılarak İncelenmesi / *Investigation of Boron Removal from Boron Products Plant Wastewater by Sedimentation with The Use of 2^2 Full Factorial Experimental Design Method*
T.E. Köse, N.Öztürk 515

Kolonda Adsorpsiyon Yöntemi ile Cüruf Kullanılarak Sulu Çözeltiden Bor Giderimi / *Boron Removal from Aqueous Solution by Column Adsorption Method Using Slag*
D. Kavak, N. Öztürk 521

Deniz Suyu Ters Ozmoz (TO) Süzüntüsünden İyon Değiştirme Yöntemiyle Bor Ayrılması / *Ion Exchange Separation of Boron from Seawater Reverse Osmosis (RO) Permeate*
N. Kabay, S. Sarp, M. Yüksel, M. Kitiş, H. Köseoğlu, Ö. Arar 525

Sulu Çözeltilerden Elektrodiyaliz (ED) Yöntemiyle Bor Giderilmesi / *Separation of Boron from Aqueous Solution by Electrodialysis (ED)*
N.Kabay, F.Acar, A.Ghazal, M.Yüksel, Ö.Arar, Ü.Yüksel 529

Bor Endüstrisi Atık Sularından Bulanıklığın Koagülasyonla Giderilmesi / *Removal of Suspended Solids from Boron Industry Wastewater by Coagulation*
M.T. Yılmaz, R. Boncukcuoğlu, A.E. Yılmaz, M.M. Kocakerim 533

Sentetik Anyonik Killerle Sulu Çözeltilerden Bor Uzaklaştırılması / *Boron Removal From Aqueous Solutions by Synthetic Anionic Clays*
A.N. Ay, B. Zümreoğlu-Karan, H. Erdoğan, A. Temel 539

Diğer / *Miscellaneous*

Borik Asidin Bazı Basit Biyomoleküllerle Etkileşimi / *Interaction of Boric Acid with Some Simple Biomolecules*
D.A. Köse, B.Zümreoğlu-Karan 545

Türkiye'nin Bor Madenlerinden Beklenilen Derecede Yararlanamamasının Nedenleri Üzerine Sebep- Sonuç Analizi / *Cause and Effect Analysis on Why the Global Boron Market is not Controlled by Turkey in Proportion with The Boron Reserve Share*
Ü.R Üncü, C. Yerlikayalar 549

Bor Madenciliğinde İşletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları / *The Mining, Mineral Processing and Marketing Problems in Boron Mining*
C. Helvacı 559

Kestelek (Bursa) Bor Örneklerinin Manyetik Özellikleri / *Magnetic Properties of Kestelek (Bursa) Boron Samples*
Ö. Kavrazlı, M.Birey, Ş.Koç, L.Özmen 573

Yazar Dizini / *Author Index* 579

Davetli Konuşmacılar / Invited Speakers

Dietary Boron: Progress in Establishing Essential Roles in Human and Animal Physiology

C. Hunt
U.S. Dept. Agriculture, Agricultural Research Service, Grand Forks Human Nutrition Research Center, Grand Forks, ND, USA

ABSTRACT: This review summarizes the progress made in establishing essential roles for boron in human and animal physiology and assesses that progress in view of criteria for essentiality of elements. The evidence to date suggests that humans and at least some higher animals may use boron to support normal biological functions. These include roles in calcium metabolism, bone growth and maintenance, insulin metabolism, and completion of the life cycle. The biochemical mechanisms responsible for these effects are poorly understood. However, the nature of boron biochemistry suggests specific lines of investigation. In particular, further characterization of the cell signalling molecules capable of complexing with boron should provide insights into the specific biochemical function(s) of boron in humans.

1 INTRODUCTION

Boron has long been recognized as essential for all higher plants in phylogenetic kingdom Viridiplantae (Warington, 1926). More recently, boron was recognized as required for at least some organisms in Eubacteria (Chen et al., 1981), Stramenopila (Lovatt, 1985), and Animalia (Fort et al., 2002; Rowe, 1999). Specific species in the Fungi kingdom have a demonstrated physiological response to boron, an important finding because Fungi species are thought to share a common ancestor with animals exclusive of plants (Carney et al., 2004). This review summarizes the progress made in establishing essential roles for boron in human and animal physiology and assesses that progress in relation to accepted criteria for essentiality of elements (Expert Consultation WHO/FAO/IAEA, 1996; Frieden, 1984; Mertz, 1970; Underwood et al., 1987). Those criteria are: 1) it reacts with biological material or forms chelates; 2) it is present in healthy tissues of different animals at comparable concentrations; 3) toxicity results only at relatively high intakes; 4) tissue concentrations during short term variations in intake are maintained by homeostatic mechanisms; 5) depletion prevents growth and completion of the life cycle; 6) depletion consistently results in reduction of a physiologically important function; and 7) when an integral part of an organic structure, depletion causes reduction in performance of a vital function.

2 BORON BIOMOLECULES

2.1 *Boron chemistry*

Organoboron compounds are those organic compounds that contain B-O bonds, i.e., the orthoborates $(B(OR)_3$, $(RO)B(OR')_2$ and $(RO)B(OR')(OR'')$, and orthoborates of polyhydric alcohols (Greenwood et al., 1984). Organoboron compounds also include B-N compounds, because B-N is isoelectronic with C-C (Greenwood, 1973). Organoboron compounds are apparently important in biological systems and they are the result of interaction with OH or amine groups. As described below, organoboron complexes occur in plants and are produced in vitro with biomolecules isolated from animal tissues.

The most probable form of dietary boron after ingestion and subsequent hydrolysis (Greenwood, et al., 1984) is orthoboric acid (common name: boric acid) $B(OH)_3$. Boric acid accepts a hydroxyl ion (a Lewis acid) to form the tetrahedral anion $B(OH)_4^-$ (Reaction 1) (Greenwood, 1973):

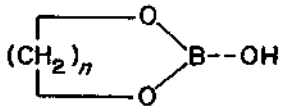
$$B(OH)_3 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + B(OH)_4^- \quad pK_a = 9.25\ (25^oC) \quad (1)$$

At typical physiological boron concentrations (0.006 - ~9.0 μmol/L) in plants, animals, or humans, inorganic boron is essentially present only as the mononuclear species boric acid $B(OH)_3$ and as borate $B(OH)_4^-$ (Weser, 1967). Within the normal pH range of the gut and kidney, $B(OH)_3$ prevails as the dominant species (pH 1: ~100% B(OH)3; pH 9.3: 50%; pH 11: ~0%) (Spivack et al., 1987).

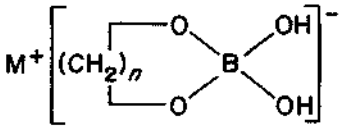
2.2 Boron biochemistry

2.2.1 Boron esters

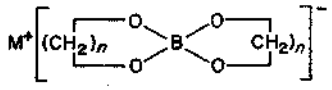
There is a vast number of mono or polyhydroxy compounds that contain one or more hydroxy groups with suitable positions for interaction with boron to form boroesters, specific organoboron complexes. For example, boric acid reacts with a suitable dihydroxy compound to form the corresponding boric acid monoester ("partial" esterification) (e.g., Structure 1) that retains the trigonal-planar configuration and no charge. Borate may react with a suitable dihydroxy compound to form the corresponding borate monoester ("partial" esterification; monocyclic) (Structure 2) with a tetrahedral configuration and a negative charge. A compound of similar configuration and charge is also formed when a boric acid monoester forms a complex with an available hydroxyl group. These two types of boromonoesters can react with another dihydroxy compound to give a corresponding spiro-cyclic borodiester ("complete" esterification) that is a chelate complex with a tetrahedral configuration and negative charge (Structure 3) (Van Duin et al., 1984).



(Structure 1)



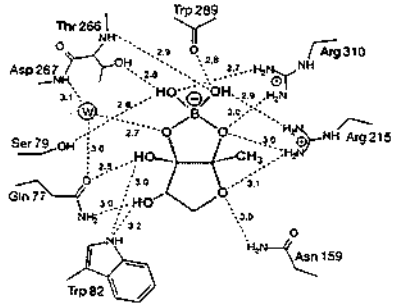
(Structure 2)



(Structure 3)

2.2.2 Boron-Containing Biomolecules

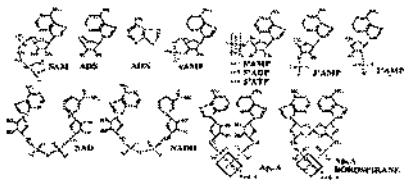
Since discovery of the first boron biomolecule in 1967 (Hutter et al., 1967), several other similar biomolecules are now well-characterized (Loomis et al., 1992; O'Neill et al., 1996; Schummer et al., 1994). Most recently described was a cell-to-cell communication signal that requires boron (Chen et al., 2002). This cell signalling biomolecule, autoinducer-II (AI-II), is produced by a bacterium and binds to the primary receptor to form a furanosyl borate diester complex (Structure 4).



(Structure 4)

The discovery of all currently recognized boron-dependent biomolecules was achieved because the bound boron formed four coordinate covalent bonds with the ligand, creating a thermodynamically stable complex that is almost undissociable in water (Gerrard, 1961; Thellier et al., 1979).

Ribose derivatives have a strong affinity for boron (Loomis, et al., 1992) and nucleotide-boron adduction has been demonstrated for a number of ribose-containing nucleotides and cofactors, all with different affinities for boron (Structure 5) (Ralston et al., 2001). S-adenosylmethionine (SAM), the predominant methyl donor in biological methylations and a versatile cofactor in a variety of physiological processes, has the highest known affinity for boron of all animal and human biocompounds examined (Ralston, et al., 2001). Next in rank are members of the diadenosine phosphate (Ap_nA) family of biomolecules Ap_3A, Ap_4A, Ap_5A, and Ap_6A, signal nucleotides present in all cells with active protein synthesis (McLennan, 1992).



(Structure 5)

The physiological consequences of boron binding with SAM or the Ap_nA molecular species remain unexplored but probably are not trivial. NAD^+ (Structure 5) follows Ap_3A in rank for boron affinity (Ralston, et al., 2001) and oxidoreductase enzymes that require pyridine (e.g., NAD^+ or NADP) or flavin (e.g., FAD) nucleotides are well known to be competitively inhibited by borate or its derivatives (Kim et al., 2003; Smith et al., 1976). Reversible enzymatic inhibition as an essential role for an element is unusual. However, there is irrefutable evidence that boron serves to inhibit or dampen several metabolic pathways in plants (Lovatt et al., 1984; Shkol'nik et al., 1975).

Based on the structure of known boron-containing biomolecules, this author predicts that several biomolecules waiting discovery are derived from ribose and serve as signaling molecules that interact with the cell surface. Because known boron biomolecules are comprised of mirror or near-mirror halves stabilized by a single boron atom, it is predicted that undiscovered biomolecules have similar mirror construction.

3 BORON CONCENTRATIONS IN HEALTHY TISSUES

Boron is present at comparable concentrations in healthy tissues of different animals. Similar concentrations of boron (µg/mL) were reported in the plasma of humans (0.017-0.191) (Ferrando et al., 1993; Hunt et al., 1997; Iyengar et al., 1990; Mauras et al., 1986; Usuda et al., 1997; Wallace et al., 2002; Ward, 1993), rats (0.038-0.039) (Vaziri et al., 2001), chicks (0.047-0.152) (Hunt, 1996), cows (0.052-0.153) (Small et al., 1997), lambs (0.163) (Hunt, 1996), pigs (0.126) (Hunt, 1996), and horses (0.227) (Hunt, 1996). Liver boron concentrations (µg/g; dry weight) are similar in humans (1.1-5.4) (Shuler et al., 1990; Ward, 1987), rats (0.51) (Bai et al., 1996), chicks (1.01-4.4) (Rossi et al., 1993), and cows (3.3) (Ward, 1987); for brain tissue (µg/g; dry weight), similar in humans (0.87) (Shuler, et al., 1990), rats (0.64) (Bai, et al., 1996), and chicks (1.01-1.05); for bone tissue (µg/g; dry weight), similar in humans (1.6) (Ward, 1993), rats (1.3) (Bai, et al., 1996), chicks (0.59-0.64) (Wilson et al., 1996), and mule deer (1.7) (Stelter, 1980).

4 ENVIRONMENTAL BORON

4.1 *Dietary intakes of boron*

Boron is ubiquitous in the environment and, on a molar basis, adult Americans consume more boron than several essential trace elements, e.g., copper, manganese, and molybdenum (Hunt et al., 2001). Boron consumption varies considerably among individuals and by sex-age group. For example, boron intake for infants aged 0 to 6 months is 0.75±0.14 mg/d (mean±SE) (1st percentile, 0.03; 99th percentile, 6.40 mg/d); for males aged 51 to 70 years, 1.34±0.02 mg/d (1st percentile, 0.39; 99th percentile, 3.34 mg/d); for lactating females, 1.39±0.16 mg/d (1st percentile, 0.38; 99th percentile, 3.49 mg/d) (Food and Nutrition Board: Institute of Medicine, 2001). The range of dietary boron intakes within a sex-age group arises from a variety of factors. For example, compared with animal-based food products, plant-based products are much richer sources of dietary boron (Hunt, et al., 2001). Furthermore, most plant species within the subclass *Dicotyledoneae*, which includes fruits [i.e., raw pears: 2.27 µg (0.21 *µmol*) B/g], vegetables, tubers and legumes have much higher concentrations of boron than do species from the subclass *Monocotyledoneae*, especially gramineaceous species (the grasses) including rice [0.09 µg (0.008 *µmol*) B/g], corn, barley, and wheat (Hunt, et al., 2001). For this reason, there are many diets otherwise nutritionally adequate that provide only 0.36 mg B/2000 kcal and are prepared easily by excluding vegetables, tubers, nuts, and legumes (Hunt, et al., 1997).

4.2 *Boron toxicity*

Boron has a range of safe exposures and it produces toxicity in all tested biological organisms when excessive amounts are absorbed. Boron dose response experiments to determine embryo-larval malformations in the frog *X. laevis* have demonstrated the pattern of areas of survival, deficiency, optimization, toxicity, and lethality that are characteristic of an essential element (Fort, et al., 2002).

Gastrointestinal absorption of boron approaches 100% (Hunt, et al., 1997). Even so, boron has a low order of toxicity. For adults, the Tolerable Upper Intake Level (UL) for boron is 20 mg/d (Food and Nutrition Board: Institute of Medicine, 2001), i.e., 20-fold typical intakes. Potentially lethal doses are generally cited as 3 g (3,000 mg) to 6 g (6,000 mg/) for infants and 15 g (15,000 mg) to 20 g (20,000 mg) of boric acid for adults (Litovitz et al., 1988). At pre-

sent, death from boron poisoning is exceptionally rare probably because of the emphasis placed on maintaining electrolytic balance and supporting kidney function during the worst part of the poisoning incident.

5 BORON HOMEOSTATIC MECHANISMS

5.1 Boron gradient concentrations

There are several lines of evidence that suggest that boron may be regulated in humans. That boron contents in human milks were similar and stable throughout lactation of full term infants in two cohorts of women living in either Houston, TX, (Hunt et al., 2005) or St. John's, Newfoundland (Figure 1) (Hunt et al., 2004) has been interpreted as suggestive of regulatory mechanisms for the element, which remain undefined.

Substantial increases in dietary boron in elderly women [0.3 mg/d (1st percentile of typical intake) to 3.0 mg/d (~99th percentile of typical intake)] resulted in only small changes in blood boron values (Hunt, et al., 1997). Other investigators have also reported a remarkably narrow range of boron concentrations in whole blood from subjects with unknown dietary histories (Clarke et al., 1987).

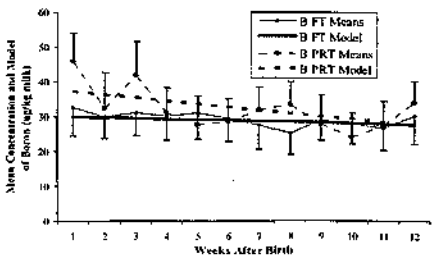


Figure 1. Model and mean (±SE) concentrations of boron in breast milk from mothers of full-term (FT) and premature (PRT) infants; n = 9 per group over the 12 wk after birth. During the first 12 wk of lactation, prematurity affected the rate of change in concentrations (P = 0.01).

Work with higher mammals also suggests that boron may be regulated. In female rats, supplementation with high amounts of boron (9.25 mmol/L water) for 21 days, caused an increase in plasma boron concentrations but an undefined homeostatic mechanism concurrently eliminated any excess of boron from the liver and brain against their own concentration gradients (Magour et al., 1982). In yearling beef heifers, the percent of filtered boron reabsorbed by the kidneys decreased significantly with increased boron intake (Green et al., 1977). In general, the findings to present suggest the presence of boron concentration against a gradient across mammalian cell membranes.

5.2 Boron transporters

The recent report (Ralston et al., 2004) that cultures of either RAW 264.7 cells or HL60 cells retain intracellular boron against a concentration gradient indicated the presence of intracellular boron binding species or the existence of boron specific transporters on the plasma membrane. Most likely, the repeated demonstration of the concentration of boron against a gradient indicates the existence of boron specific transporters. This line of evidence for the homeostatic control of boron is enhanced further by the discovery of a specific mammalian borate transporter, NaBC1, expressed in the basolateral membranes of epithelial cells (Park et al., 2004). The recent identification of the boron transporter, BOR1 (AtBor1), in the flowering plant *Arabidopsis thaliana* (Takano et al., 2005; Takano et al., 2002) and its mammalian homolog, BTR1, a newly discovered bicarbonate transporter superfamily member (Parker et al., 2001), provides further evidence for the homeostatic control of boron in humans and mammals.

6 BORON DEPLETION AND THE LIFE CYCLE

There are several lines of evidence that suggest that boron depletion prevents growth and completion of the life cycle in animal models. The original finding (Hunt et al., 1981) that boron deprivation can impair growth has been the basis for further research in several independent laboratories. Boron depletion can prevent growth and completion of the life cycle in the zebrafish. For example, in experiments with zebrafish, sperm from low-boron males successfully fertilized eggs from low-boron females (Rowe et al., 1999), but 92% of the embryos (compared to 37% of controls) died within 10 days. However, the low-boron embryos could be rescued from death if repleted with boron during the first hour after fertilization. Studies with the South African clawed frog, *Xenopus laevis* (Fort, et al., 2002), indicate that specimens fed a low-boron diet in a low-boron culture media produced a substantially higher number of necrotic eggs and fertilized embryos than frogs fed a boron-sufficient diet. By 96 hours of development, none of the larvae from boron-deficient adults maintained in low-boron culture media developed normally. Similar findings were reported for rats in which a low-boron diet (0.04 µg/g) reduced the number of implantation sites compared to a diet supplemented with boron (Lanoue et al., 1998).

7 BORON DEPLETION AND PHYSIOLOGICAL/STRUCTURAL ABNORMALITIES

One of the criteria of essentiality, as defined by WHO, is a reduction in a physiologically important function when reduction in element exposure falls below a certain limit (Expert Consultation WHO/FAO/IAEA, 1996). Several lines of evidence indicate the boron deprivation appears to perturb physiological processes in frogs, zebrafish, chicks, rats, pigs, and humans.

7.1 Boron and calcium metabolism and bone growth and maintenance

Observations in human studies suggest that boron can influence calcium metabolism. For example, an increase in boron intake (0.36 to 3.23 mg/d) by postmenopausal women resulted in a 5% increase in urinary calcium excretion (Hunt, et al., 1997). Because increases in dietary calcium often result in increased urinary calcium excretion, this finding may reflect an increase in intestinal calcium absorption. Thus, it is important to determine whether the primary effect of boron on calcium metabolism is at the level of enteric absorption.

Bone calcification and metabolism respond to boron nutrition. Maturation of the growth plate was retarded during dietary boron deprivation in the chick (Hunt et al., 1994). Boron deprivation reduced bone strength in pigs (Armstrong et al., 2000) and rats (Nielsen, 2004) and induced abnormal limb development in frogs (Fort et al., 2000). In other studies, a boron supplement increased bone strength in nutritionally adequate chicks (Wilson et al., 1998) and adult rats (Chapin et al., 1998).

There is considerable evidence that dietary boron alleviates the signs of marginal vitamin D deficiency. Marginal vitamin D deficiency elevates plasma alkaline phosphatase concentrations, reduces body weight, and impairs bone structure. In the growing rachitic chick, dietary boron reduced elevated serum concentrations of alkaline phosphatase (Hunt, et al., 1981; Kurtoglu et al., 2001), improved body weight (Bai et al., 1996; Kurtoglu, et al., 2001), and substantially alleviated the perturbed histomorphometric indices of bone growth cartilage (Hunt, 1989; Hunt, et al., 1994).

7.2 Dietary boron and insulin metabolism

Pancreatic β-cells easily induced to secrete mass quantities of insulin are readily damaged, which eventually can cause them to stop functioning and result in diabetes mellitus (Reaven, 1999; Sprietsma et al., 1993). It is possible that dietary boron may reduce the amount of insulin needed to maintain glucose levels, thus limiting β-cell deterioration. For example, as a dietary ingredient, boron decreased peak pancreatic in situ insulin release in chicks (Figure 2). In rats, dietary boron decreased plasma insulin concentrations but did not change glucose concentrations (Bakken et al., 2003). Work is underway to determine whether dietary boron can reduce β-cell "exhaustion" and deterioration.

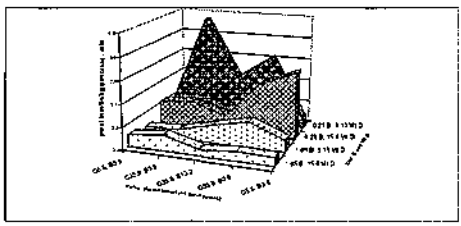


Figure 2. Alteration in peak insulin secretion from isolated, perfused pancreata from 1-d-old cockerels fed a diet containing 0.29 (boron-low) or 1.65 mg B/kg and supplemented with cholecalciferol (Vit D) at 3.13 (inadequate) or 15.60 (adequate) μg/kg for 26-37 d. Perfusion phases varied in the total amount of glucose (G: 5.5 or 38.0 mmol/L) and boron (B; 0.9 or 13.2 μmol/L) in the perfusate.

8 CONCLUSIONS

Boron is a natural constituent of the diet. Adult Americans consume slightly less than 1.0 mg per day on average and can easily increase that average by increasing consumption of fruits and vegetables. The evidence to date suggests that humans and at least some higher animals may use boron to support normal biological functions. The biochemical mechanisms responsible for these effects are poorly understood. However, the nature of boron biochemistry suggests specific lines of investigation. In particular, further characterization of the cell signalling molecules capable of complexing with boron should provide insights into the specific biochemical function(s) of boron in humans.

REFERENCES

Armstrong, T.A., Spears, J.W., Crenshaw, T.D. and Nielsen, F.H. 2000. Boron supplementation of a semipurified diet for weanling pigs improves feed efficiency and bone strength characteristics and alters plasma lipid metabolites. *J. Nutr.* 130:2575-2581.

Bai, Y. and Hunt, C.D. 1996. Absorption and distribution of boron in rats following a single oral administration of boron. *Proc. N. D. Acad. Sci.* 50:53.

Bai, Y. and Hunt, C.D. 1996. Dietary boron enhances efficacy of cholecalciferol in broiler chicks. *J. Trace Elem. Exp. Med* 9:117-132.

Bakken, N.A. and Hunt, C.D. 2003. Dietary boron decreases peak pancreatic in situ insulin release in chicks and plasma insulin concentrations in rats regardless of vitamin D or magnesium status. *J. Nutr.* 133:3516-3522.

Carney, G.E. and Bowen, N.J. 2004. p24 proteins, intracellular trafficking, and behavior: Drosophila melanogaster provides insights and opportunities. *Biol Cell* 96:271-8.

Chapin, R.E., Ku, W.W., Kenney, M.A. and McCoy, H. 1998. The effects of dietary boric acid on bone strength in rats. *Biol. Trace Elem. Res.* 66:395-399.

Chen, T.S.S., Chang, C.-j. and Floss, H.G. 1981. On the biosynthesis of boromycin. *J. Org. Chem.* 46:2661-2665.

Chen, X., Schauder, S., Potier, N., Van Dorsselaer, A., Pelczer, I., Bassler, B.L. and Hughson, F.M. 2002. Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containing boron. *Nature* 415:545-549.

Clarke, W.B., Koekebakker, M., Barr, R.D., Downing, R.G. and Fleming, R.F. 1987. Analysis of ultratrace lithium and boron by neutron activation and mass-spectrometric measurement of ^{3}He and ^{4}He. *Int. J. Rad. Appl. Instrum.* 38:735-743.

Expert Consultation WHO/FAO/IAEA 1996. Trace elements in human nutrition and health. Geneva:WHO.

Ferrando, A.A., Green, N.R., Barnes, K.W. and Woodward, B. 1993. Microwave digestion preparation and ICP determination of boron in human plasma. *Biol. Trace Ele. Res.* 37:17-25.

Food and Nutrition Board: Institute of Medicine 2001. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington, D.C.:National Academy Press.

Fort, D.J., Rogers, R.L., McLaughlin, D.W., Sellers, C.M. and Schlekat, C.L. 2002. Impact of boron deficiency on Xenopus laevis: a summary of biological effects and potential biochemical roles. *Biol Trace Elem Res* 90:117-42.

Fort, D.J., Stover, E.L., Rogers, R.L., Copley, H.F., Morgan, L.A. and Foster, E.R. 2000. Chronic boron or copper deficiency induces limb teratogenesis in Xenopus. *Biol Trace Elem Res* 77:173-87.

Frieden, E. 1984. A survey of the essential biochemical elements. In: *Biochemistry of the essential ultratrace elements*, (Frieden, E, eds). New York:Plenum Press.

Gerrard, W. 1961. The Organic Chemistry of Boron. London:Academic Press.

Green, G.H. and Weeth, H.J. 1977. Responses of heifers ingesting boron in water. *J. Anim. Sci.* 46:812-818.

Greenwood, N.N. 1973. Boron. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, (Bailar, J J, Emeléus, H, Nyholm, R and Trotman-Dickenson, A, eds). Oxford:Pergamon Press Ltd.

Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. 1984. Chemistry of the Elements. Oxford, Great Britain:Pergamon Press.

Hunt, C.D. 1989. Dietary boron modified the effects of magnesium and molybdenum on mineral metabolism in the cholecalciferol-deficient chick. *Biol. Trace Elem. Res.* 22:201-220.

Hunt, C.D. 1996. Dietary boron deficiency and supplementation. In: *Trace Elements in Laboratory Rodents*, (Watson, R R, eds). Boca Raton, FL:CRC Press.

Hunt, C.D., Butte, N.F. and Johnson, L.K. 2005. Boron concentrations in milk from mothers of exclusively breast-fed healthy full-term infants are stable during the first four months of lactation. *J. Nutr.* 135:2383-2386.

Hunt, C.D., Friel, J.K. and Johnson, L.K. 2004. Boron concentrations in milk from mothers of full-term and premature infants. *Am J Clin Nutr* 80:1327-33.

Hunt, C.D., Herbel, J.L. and Idso, J.P. 1994. Dietary boron modifies the effects of vitamin D_3 nutriture on indices of energy substrate utilization and mineral metabolism in the chick. *J. Bone Miner. Res.* 9:171-181.

Hunt, C.D., Herbel, J.L. and Nielsen, F.H. 1997. Metabolic response of postmenopausal women to supplemental dietary boron and aluminum during usual and low magnesium intake: boron, calcium, and magnesium absorption and retention and blood mineral concentrations. *Am. J. Clin. Nutr.* 65:803-813.

Hunt, C.D. and Meacham, S.L. 2001. Aluminum, boron, calcium, copper, iron, magnesium, manganese, molybdenum, phosphorus, potassium, sodium, and zinc: concentrations in common Western foods and estimated daily intakes by infants, toddlers, and male and female adolescents, adults, and seniors in the United States. *J. Am. Diet. Assoc.* 101:1058-1060; Table, http://www.eatright.com/images/journal/0901/hunt_tables.pdf.

Hunt, C.D. and Nielsen, F.H. 1981. Interaction between boron and cholecalciferol in the chick. In: *Trace Element Metabolism in Man and Animals-4.*, (Gawthorne, J and White, C, eds). Canberra:Australian Academy of Science.

Hutter, R., Keller-Schierlein, W., Knusel, F., Prelog, V., Rodgers, G.C., Jr., Suter, P., Vogel, G., Voser, W. and Zahner, H. 1967. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen. Boromycin (The metabolic products of microorganisms. Boromycin). *Helv. Chim. Acta* 50:1533-9.

Iyengar, G.V., Clarke, W.B. and Downing, R.G. 1990. Determination of boron and lithium in diverse biological matrices using neutron activation-mass spectrometry (NA-MS). *Fres. J. Anal. Chem.* 338:562-566.

Kim, D.H., Marbois, B.N., Faull, K.F. and Eckhert, C.D. 2003. Esterification of borate with NAD+ and NADH as studied by electrospray ionization mass spectrometry and 11B NMR spectroscopy. *J Mass Spectrom* 38:632-40.

Kurtoglu, V., Kurtoglu, F. and Coskun, B. 2001. Effects of boron supplementation of adequate and inadequate vitamin D3- containing diet on performance and serum biochemical characters of broiler chickens. *Res. Vet. Sci.* 71:183-187.

Lanoue, L., Taubeneck, M.W., Muniz, J., Hanna, L.A., Strong, P.L., Murray, F.J., Nielsen, F.H., Hunt, C.D. and Keen, C.L. 1998. Assessing the effects of low boron diets on embryonic and fetal development in rodents using in vitro and in vivo model systems. *Biol. Trace Elem. Res.* 66:271-298.

Litovitz, T.L., Klein-Schwartz, W., Oderda, G.M. and Schmitz, B.F. 1988. Clinical manifestations of toxicity in a series of 784 boric acid ingestions. *Am. J. Emerg. Med.* 6:209-213.

Loomis, W.D. and Durst, R.W. 1992. Chemistry and biology of boron. *BioFactors* 3:229-39.

Lovatt, C.J. 1985. Evolution of xylem resulted in a requirement for boron in the apical meristems of vascular plants. *New Phytol.* 99:509-522.

Lovatt, C.J. and Dugger, W.M. 1984. Boron. In: *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, (Frieden, E, eds). New York:Plenum Press.

Magour, S., Schramel, P., Ovcar, J. and Mäser, H. 1982. Uptake and distribution of boron in rats: interaction with ethanol and hexobarbital in the brain. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 11:521-525.

Mauras, Y., ANg, K.S., Simon, P., Tessier, B., Cartier, F. and Allain, P. 1986. Increase in blood plasma levels of boron and strontium in hemodialyzed patients. *Clin. Chim. Acta* 156:315-320.

McLennan, A.G. 1992. Dinucleoside phosphates--an introduction. In: *Ap4A and other dinucleoside polyphosphates*, (McLennan, A G, eds). Boca Raton:CRC Press.

Mertz, W. 1970. Some aspects of nutritional trace element research. *Fed. Proc.* 29:1482-1488.

Nielsen, F.H. 2004. Dietary fat composition modifies the effect of boron on bone characteristics and plasma lipids in rats. *Biofactors* 20:161-71.

O'Neill, M.A., Warrenfeltz, D., Kates, K., Pellerin, P., Doco, T., Darvill, A.G. and Albersheim, P. 1996. Rhamnogalacturonan-II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cells, forms a dimer that is covalently cross-linked by a borate ester. *J. Biol. Chem.* 271:22923-22930.

Park, M., Li, Q., Shcheynikov, N., Zeng, W. and Muallem, S. 2004. NaBC1 is a ubiquitous electrogenic Na(+)-coupled borate transporter essential for cellular boron homeostasis and cell growth and proliferation. *Mol Cell* 16:331-41.

Parker, M.D., Ourmozdi, E.P. and Tanner, M.J. 2001. Human BTR1, a new bicarbonate transporter superfamily member and human AE4 from kidney. *Biochem Biophys Res Commun* 282:1103-9.

Ralston, N.V.C. and Hunt, C.D. 2001. Diadenosine phosphates and *S*-adenosylmethionine: novel boron binding biomolecules detected by capillary electrophoresis. *Biochim. Biophys. Acta* 1527:20-30.

Ralston, N.V.C. and Hunt, C.D. 2004. Transmembrane partitioning of boron and other elements in RAW 264.7 and HL60 cell cultures. *Biol. Trace Elem. Res.* 98:181-192.

Reaven, G.M. 1999. Insulin resistance: a chicken that has come to roost. *Ann N Y Acad Sci* 892:45-57.

Rossi, A.F., Miles, R.D., Damron, B.L. and Flunker, L.K. 1993. Effects of dietary boron supplementation on broilers. *Poul. Sci.* 72:2124-2130.

Rowe, G. 1999. Surveying boron and naturally soft groundwater with a computer database. *J. Environ. Health* 62:14-18.

Rowe, R.I. and Eckhert, C.D. 1999. Boron is required for zebrafish embryogenesis. *J. Exp. Biol.* 202:1649-1654.

Schummer, D., Irschik, H., Reichenbach, H. and Höfle, G. 1994. Antibiotics from gliding bacteria, LVII. Tartrolons: new boron-containing macrodiolides from *Sorangium cellulosum*. *Liebigs Ann. Chem.* 1994:283-289.

Shkol'nik, M.Y. and Il'inskaya, N.L. 1975. Effect of a boron deficiency on activity of glucose-6-phosphate dehydrogenase in plants with different boron requirements. *Fiziol. Rastenii* 22:801-805.

Shuler, T.R., Pootrakul, P., Yamsukon, P. and Nielsen, F.H. 1990. Effect of thalassaemia/immunoglobin E disease on macro, trace and ultratrace element concentrations in human tissues. *J. Trace Elem. Exp. Med.* 3:31-43.

Small, J.A., Charmley, E., Rodd, A.V. and Fredeen, A.H. 1997. Serum mineral concentrations in relation to estrus and conception in beef heifers and cows fed conserved forage. *Can. J. Anim. Sci.* 77:55-62.

Smith, K.W. and Johnson, S.L. 1976. Borate inhibition of yeast alcohol dehydrogenase. *Biochem.* 15:560-565.

Spivack, A.J. and Edmond, J.M. 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51:1033-1043.

Sprietsma, J. and Schuitemaker, G. 1993. Diabetes can be prevented by reducing insulin production. *Med. Hypotheses* 42:15-23.

Stelter, L.H. 1980. Baseline levels of selected trace elements in Colorado oil shale region animals. *J. Wildlife Dis.* 16:175-182.

Takano, J., Miwa, K., Yuan, L., von Wiren, N. and Fujiwara, T. 2005. Endocytosis and degradation of BOR1, a boron transporter of Arabidopsis thaliana, regulated by boron availability. *Proc Natl Acad Sci U S A* 102:12276-81.

Takano, J., Noguchi, K., Yasumori, M., Kobayashi, M., Gajdos, Z., Miwa, K., Hayashi, H., Yoneyama, T. and Fujiwara, T. 2002. Arabidopsis boron transporter for xylem loading. *Nature* 420:337-40.

Thellier, M., Duval, Y. and Demarty, M. 1979. Borate exchanges of *Lemna minor L.* as studied with the help of the enriched stable isotopes and of a (n, alpha) nuclear reaction. *Plant Physiol.* 63:283-288.

Underwood, E.J. and Mertz, W. 1987. Introduction. In: *Trace Elements in Human and Animal Nutrition--Fifth Edition*, (Mertz, W, eds). San Diego:Academic Press.

Usuda, K., Kono, K. and Yoshida, Y. 1997. Serum boron concentration from inhabitants of an urban area in Japan. *Biol. Trace Ele. Res.* 56:167-178.

Van Duin, M., Peters, J.A., Kieboom, A.P.G. and Van Bekkum, H. 1984. Studies on borate esters I. The pH dependence of the stability of esters of boric acid and borate in aqueous medium as studied by ^{11}B NMR. *Tetrahedron* 40:2901-2911.

Vaziri, N.D., Oveisi, F., Culver, B.D., Pahl, M.V., Andersen, M.E., Strong, P.L. and Murray, F.J. 2001. The effect of pregnancy on renal clearance of boron in rats given boric acid orally. *Toxicol Sci* 60:257-63.

Wallace, J.M., Hannon-Fletcher, M.P., Robson, P.J., Gilmore, W.S., Hubbard, S.A. and Strain, J.J. 2002. Boron supplementation and activated factor VII in healthy men. *Eur J Clin Nutr* 56:1102-7.

Ward, N.I. 1987. The determination of boron in biological materials by neutron irradiation and prompt gamma-ray spectrometry. *J. Rad. Nuc. Chem.* 110:633-639.

Ward, N.I. 1993. Boron levels in human tissues and fluids. In: *Trace Element Metabolism in Man and Animals-8*, (Anke, M, Meissner, D and Mills, C, eds). Gersdorf, Germany:Verlag Media Touristik.

Warington, K. 1926. The changes induced in the anatomical structure of Vicia Faba by the absence of boron from the nutrient solution. *Ann. Bot.* 40:27-42.

Weser, U. 1967. Chemistry and structure of some borate polyol compounds of biochemical interest. In: *Structure and Bonding*, (Jorgensen, C, Neilands, J, Nyholm, R, Reinen, D and Williams, R, eds). New York:Springer-Verlag.

Wilson, J.H. and Ruszler, P.L. 1996. Effects of dietary boron supplementation on laying hens. *Br Poult Sci* 37:723-9.

Wilson, J.H. and Ruszler, P.L. 1998. Long term effects of boron on layer bone strength and production parameters. *Br Poult Sci* 39:11-5.

Health Impact Evaluation for Boron Exposure

C. Yazbeck & G. Huel
French National Institute of Health and Medical Research (INSERM, U780), Epidemiology and Biostatistic Research Unit, Villejuif, France

ABSTRACT: In humans, boron exposure occurs primarily through oral intake of food and drinking water. Experimental studies have shown that boric acid and borax are absorbed from gastrointestinal and respiratory tracts, as indicated by increased levels of boron in blood and tissues. The latest guideline value of boron in drinking water was set at 0.5 mg/l by the WHO in 1998. Geographical studies at this level did not show a significant effect of boron on reproductive system. However, standardized birth ratio (SBR) was significantly elevated in regions with high boron concentrations in drinking water. At the biochemical level, a study was carried out in a population of newborns exposed to general environmental boron concentrations. A negative association between blood delta-aminolevulinic acid dehydratase activity and placental boron levels was discovered, and a potential boron threshold for this association was estimated. More studies are needed to confirm biochemical effects of boron exposure, and to assess potential effects of boron on reproductive system as well as on newborns and children.

1 INTRODUCTION

In humans, boron exposure occurs primarily through oral intake of food and drinking water. Elemental boron is inert in the presence of water, boron compounds rapidly transform to borates, the main naturally occurring form of boron (Smith & Ascherl, 1999). According to 1998's report on environmental health criteria concerning boron, intakes of boron for humans are expected to be 0.44 μg/day from ambient air, 0.2 to 0.6 mg/day from drinking water, and 1.2 mg/day from diet (WHO, 1994).

Numerous experimental studies have shown that boric acid and borax are absorbed from gastrointestinal and respiratory tracts, as indicated by increased levels of boron in blood and tissues (Hunt, 1989; Shuler et al., 1990; Bai & Hunt, 1996). Greater than 90% of administered doses of these compounds are absorbed, as evidenced by rapid urinary excretion, occurring over few days with an elimination half-life of 20 hours (Jansen et al., 1984; Schou et al., 1984; Litovitz et al., 1988). Following boron exposure, multiple effects have been observed in animal experiments, such as acute neurological effects, diarrhea, anorexia, weight loss, testicular atrophy (in mice, rats and dogs), decrease in fetal body weight and an increase in skeletal malformation and cardiovascular defects in pregnant female animals (Heindel et al., 1992; Price et al., 1996).

However, human data is lacking, the only available data shows that acute exposure is associated with short-term irritant effects of the upper respiratory tract. Two ecological studies assessed fertility and secondary sex ratios in relation to long-term exposure to boron among residents in two geographical regions in Turkey (Sayli et al., 1998, 2001). No detrimental effect was demonstrated on fertility, but an excess percentage of female births has been suggested.

To our knowledge, no available epidemiological studies were found regarding the effects of boron on the developing human foetus, and little is known about the ability of boron to accumulate in fetal tissues. However, positive responses in animal species suggest that developmental toxicity may be an area of concern in humans, following exposure to boron. Two hypotheses seem to account for the multiple effects described in scientific findings. One hypothesis is that boron is a negative regulator that influences a number of metabolic pathways by competitively inhibiting some key enzyme reactions. The other hypothesis is that boron has a role in ionic membrane transport regulations.

2 WHO GUIDELINES FOR BORON

Several regulatory agencies have set or plan to set drinking water guidelines or standards for boron. Recent publications of reproductive and developmental toxicity prompted this risk assessment, along with the understanding that boron may be nutritionally essential. A rat developmental toxicity study with a NOAEL of 9.6 mg B/Kg/day was selected as the pivotal study on which was based the risk assessment, since it represents the most sensitive endpoint of toxicity (Murray, 1995). A detailed evaluation of these and other studies allowed modifications of the default values for uncertainty factors to account for the pharmacokinetic similarities among species, the lack of metabolism of inorganic boron-containing compounds, the similarity of the toxicity profile across species, and the quality of the toxicological database. In the 1993's WHO Guidelines for drinking-water quality, a health-based guideline value for boron of 0.3 mg/l was derived from a 2-year study in dogs published in 1972 (testicular atrophy was the critical end-point of toxicity) (WHO, 1994). New scientific data became available, including an IPCS Environmental Health Criteria monograph for boron, which had been finalized by a Task Group in November 1996. The new guideline value of 0.5 mg/l established by the WHO in 1998, took into account a reduction of the default uncertainty factor for intraspecies variation from 10 to 6. However, this value was designated as "provisional", because it will be difficult to achieve in areas with high natural boron levels with the treatment technology available (WHO, 1998).

3 BORON AND FERTILITY

Short- and long-term oral exposures to boric acid or borax in laboratory animals have demonstrated that the male reproductive tract is a consistent target of toxicity (inhibition of spermiation and testicular atrophy). Fetal body weight reduction and skeletal defects in offspring were also observed (WHO, 1998). Studies on the effect of boron on human reproductive system are lacking, and available chronic exposure data on the human population in general is limited.

Whorton et al. (1994) estimated the SBR to assess fertility in 542 occupational workers in a United States' borax mine. The USA general population adjusted for age, race and calendar time period was used as a reference. SBR were significantly elevated for workers in the lowest and highest exposure categories (1.51 and 1.25 respectively). An excess percentage of female live births was observed across most categories of exposure, but did not reflect a deficiency of male births, since an excess of births for both genders was found. None of the findings, however, was statistically significant.

Sayli et al. (1998) assessed boron exposure from drinking water and fertility among residents in two geographical regions in Turkey. The overall percentage of couples with unresolved infertility was comparable for the two regions. Secondary male to female sex ratios appeared to be different in region I and II (0.89 versus 1.04 respectively, $p>0.05$); an excess of female birth was noted in the high boron level region I ($2-29$ mg/l), but no statistical difference was found in any of the above analyses.

Yazbeck et al. (2005) results meet those published by Whorton and Sayli. SBR was significantly elevated in zone III. A trend between exposure and SBR was also observed. An excess percentage of female births has also been noted, but the absence of statistical significance and attention to other covariables known to affect birth rates and sex ratios warrants careful interpretation of these findings. The general pattern of this study is simple, three zones distributed according to a northeast trend. It is difficult to infer a direct relationship between boron water contents and fertility or mortality parameters, which are very global and multi-factor parameters. The relationship with mortality could be attributed to other water parameters associated to boron or to other factors distributed according to a northeast trend. The association found is a necessary condition to the reality of the boron role on health indicators but not a sufficient one.

4 BORON AND ALA-D ACTIVITY

Negative relationships between lead and boron indicators of exposure and δ-aminolevulinic acid dehydratase activities in cord blood were observed in newborns from a French population with environmental exposure (Huel et al., 2004). The relationship between lead exposure (assessed by cord blood and placental lead levels) and ALA-D activity decreased when taking into account boron exposure (assessed by placental boron contents) while the relationship between boron exposure and ALA-D activity remained statistically significant after taking into account lead exposure. These results suggest an inhibiting effect of an environmental exposure to boron on cord blood ALA-D activity. A potential boron threshold was estimated, below which this inhibiting effect of boron on ALA-D activity was not observed. No such effect was found for Ca-pump or Na^+K^+-ATPase activities. To our knowledge, this study concerned a low boron exposed population without particular risk coming from water system distribution. Mother boron intake mainly came from diet.

If the inhibiting effect of boron on ALA-D activity is real, then we expect to observe effects of boron exposure on the haematopoietic system, because of

the well-known role of ALA-D on heme biosynthesis. Literature findings consolidate this hypothesis. In experimental studies, rats were administered weight-normalized doses of boron per kg of body weight per day in the diet as borax or boric acid. High-dosed animals had their haematocrit and haemoglobin significantly lower than in controls. In middle- and low-dose groups, no significant effects on haematological parameters, serum chemistry, or histopathology were observed (Weir & Fisher, 1972). In the field of clinical epidemiology, the effects of boron supplementation after boron depletion in experiments were multiple. Among these effects, changes in erythropoiesis and haematopoiesis were observed, and were related to an increase in blood haemoglobin and mean corpuscular haemoglobin content, but a decrease in haematocrit, platelet and erythrocyte numerations (Nielsen, 1991).

Elevation of ALA levels, due to an inhibition of ALA-D enzyme, is a major neurotoxic mechanism. An increase in ALA results in overproduction of active oxygen species, inhibition of Na^+K^+-ATPase enzyme, action potential deficiency and intramitochondrial calcium liberation. ALA elevation also leads to perturbations in the GABAergic system, and changes in the adrenergic system. Therefore, if boron inhibits ALA-D activity, observation of neurotoxic effects due to increased ALA would be expected.

It has been hypothesized that ionic lead (Pb^{2+}) may replace ionic zinc (Zn^{2+}) on ALA-D binding sites, (Simons, 1995; Campagna et al., 1999) which leads to bridging of the sulphydryl functions and to ALA-D inhibition (Tsukamoto, 1979). Such a mechanism is not retainable for boron because of its chemical proprieties. Moreover the present study gave insight to the independent inhibiting mechanism of lead and boron given the absence of interaction between them on ALA-D activity. Nevertheless, there is evidence in both *in vitro* and *in vivo* studies that boric acid has an affinity for hydroxyl groups, and this may be the mechanism that explains the biological effects of boric acid.

The first logical hypothesis is that boron has a tendency to form double bonds and macromolecules (Gregory & Kelly, 1997; Nielsen, 1998). Boron, as boric acid, acts as a Lewis acid, accepting hydroxyl ions (OH^-) and leaving an excess of protons (Loomis & Durst, 1992). Because boron complexes with organic compounds containing hydroxyl groups, it is capable of interacting with number of substances of biological interest (Zittle, 1951). Hence, boron is able to react with multiple steps involving the Lewis acid-base reactions. Given boron's ability as a Lewis acid to complex with hydroxyl groups, we suggest that such a mechanism may explain the inhibiting effect of boron on ALA-D.

Another hypothesis could explain this inhibiting effect. Most mechanistic proposals for ALA-D activity involve the formation of an imine (Schiff's base) between ALA and the enzyme. This stems from labelling studies, which indicated that only one ALA-side substrate moiety becomes covalently trapped upon reduction with $NaBH_4$ (Gibbs & Jordan, 1986).

Effectiveness of boranes or boronates as enzyme inhibitors is well-known. Boranes and boronates inhibit serine protease inhibitors, (Supuran et al.,1998; Thayer, 1984; Babine & Bender, 1997; Katz et al., 1995) lysosomal enzyme activity and proteolytic enzyme activity in macrophages. The amine carboxyboranes are also shown to have a multitude of effects, including inhibition of regulatory enzymes involved in *de novo* lipid, DNA, and RNA synthesis (Louie & Meade, 1999). From a very general point of view, the collections of studies on metal ion toxicity seem to emphasize that inhibition occurs at many levels in many systems, and it is unlikely that any single event can be blamed for toxic effects (Thiele, 1992; O'Halloran, 1993).

5 CONCLUSION

In a population of newborns exposed to general environmental boron level, it was found a negative association between blood ALA-D activity and placental boron levels, and a potential boron threshold for this association. An important implication of this finding is that at low environmental exposure, boron is responsible for a provable biochemical effect. Hence, this potential ALA-D inhibition may lead to neurotoxic and haematological effects. Studies are needed to confirm biochemical effects of boron exposure, and to assess potential effects on reproductive system as well as on newborns and children.

REFERENCES

Smith RA, Ascherl FM. (1999) Issues concerning the measurement of borate in occupational environments.*Am Ind Hyg Assoc J*, 60: 651-8.

WHO. (1994) Assessing human health risks of chemicals: derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, IPCS (Environmental health criteria 170)

Hunt CD (1989) Dietary boron modified the effects of magnesium and molybdenum on mineral metabolism in the cholecalciferol-deficient chick. *Biol Trace Elem Res*, 22: 201-220.

Shuler TR, Pootrakul P, Yamsukon P, Nielsen FH. (1990) Effect of thalassaemia/ immunoglobin E disease on macro, trace and ultratrace element concentrations in human tissues. *J Trace Elem Exp Med*, 3: 31-43.

Bai Y, Hunt CD. (1996) Absorption and distribution of boron in rats following a single oral administration of boron. *Proc North Dakota Acad Sci*, 50: 53.

2 WHO GUIDELINES FOR BORON

Several regulatory agencies have set or plan to set drinking water guidelines or standards for boron. Recent publications of reproductive and developmental toxicity prompted this risk assessment, along with the understanding that boron may be nutritionally essential. A rat developmental toxicity study with a NOAEL of 9.6 mg B/Kg/day was selected as the pivotal study on which was based the risk assessment, since it represents the most sensitive endpoint of toxicity (Murray, 1995). A detailed evaluation of these and other studies allowed modifications of the default values for uncertainty factors to account for the pharmacokinetic similarities among species, the lack of metabolism of inorganic boron-containing compounds, the similarity of the toxicity profile across species, and the quality of the toxicological database. In the 1993's WHO Guidelines for drinking-water quality, a health-based guideline value for boron of 0.3 mg/l was derived from a 2-year study in dogs published in 1972 (testicular atrophy was the critical end-point of toxicity) (WHO, 1994). New scientific data became available, including an IPCS Environmental Health Criteria monograph for boron, which had been finalized by a Task Group in November 1996. The new guideline value of 0.5 mg/l established by the WHO in 1998, took into account a reduction of the default uncertainty factor for intraspecies variation from 10 to 6. However, this value was designated as "provisional", because it will be difficult to achieve in areas with high natural boron levels with the treatment technology available (WHO, 1998).

3 BORON AND FERTILITY

Short- and long-term oral exposures to boric acid or borax in laboratory animals have demonstrated that the male reproductive tract is a consistent target of toxicity (inhibition of spermiation and testicular atrophy). Fetal body weight reduction and skeletal defects in offspring were also observed (WHO, 1998). Studies on the effect of boron on human reproductive system are lacking, and available chronic exposure data on the human population in general is limited.

Whorton et al. (1994) estimated the SBR to assess fertility in 542 occupational workers in a United States' borax mine. The USA general population adjusted for age, race and calendar time period was used as a reference. SBR were significantly elevated for workers in the lowest and highest exposure categories (1.51 and 1.25 respectively). An excess percentage of female live births was observed across most categories of exposure, but did not reflect a deficiency of male births, since an excess of births for both genders was found. None of the findings, however, was statistically significant.

Sayli et al. (1998) assessed boron exposure from drinking water and fertility among residents in two geographical regions in Turkey. The overall percentage of couples with unresolved infertility was comparable for the two regions. Secondary male to female sex ratios appeared to be different in region I and II (0.89 versus 1.04 respectively, $p>0.05$); an excess of female birth was noted in the high boron level region I (2 – 29 mg/l), but no statistical difference was found in any of the above analyses.

Yazbeck et al. (2005) results meet those published by Whorton and Sayli. SBR was significantly elevated in zone III. A trend between exposure and SBR was also observed. An excess percentage of female births has also been noted, but the absence of statistical significance and attention to other covariables known to affect birth rates and sex ratios warrants careful interpretation of these findings. The general pattern of this study is simple, three zones distributed according to a northeast trend. It is difficult to infer a direct relationship between boron water contents and fertility or mortality parameters, which are very global and multi-factor parameters. The relationship with mortality could be attributed to other water parameters associated to boron or to other factors distributed according to a northeast trend. The association found is a necessary condition to the reality of the boron role on health indicators but not a sufficient one.

4 BORON AND ALA-D ACTIVITY

Negative relationships between lead and boron indicators of exposure and δ-aminolevulinic acid dehydratase activities in cord blood were observed in newborns from a French population with environmental exposure (Huel et al., 2004). The relationship between lead exposure (assessed by cord blood and placental lead levels) and ALA-D activity decreased when taking into account boron exposure (assessed by placental boron contents) while the relationship between boron exposure and ALA-D activity remained statistically significant after taking into account lead exposure. These results suggest an inhibiting effect of an environmental exposure to boron on cord blood ALA-D activity. A potential boron threshold was estimated, below which this inhibiting effect of boron on ALA-D activity was not observed. No such effect was found for Ca-pump or Na^+K^+-ATPase activities. To our knowledge, this study concerned a low boron exposed population without particular risk coming from water system distribution. Mother boron intake mainly came from diet.

If the inhibiting effect of boron on ALA-D activity is real, then we expect to observe effects of boron exposure on the haematopoietic system, because of

the well-known role of ALA-D on heme biosynthesis. Literature findings consolidate this hypothesis. In experimental studies, rats were administered weight-normalized doses of boron per kg of body weight per day in the diet as borax or boric acid. High-dosed animals had their haematocrit and haemoglobin significantly lower than in controls. In middle- and low-dose groups, no significant effects on haematological parameters, serum chemistry, or histopathology were observed (Weir & Fisher, 1972). In the field of clinical epidemiology, the effects of boron supplementation after boron depletion in experiments were multiple. Among these effects, changes in erythropoiesis and haematopoiesis were observed, and were related to an increase in blood haemoglobin and mean corpuscular haemoglobin content, but a decrease in haematocrit, platelet and erythrocyte numerations (Nielsen, 1991).

Elevation of ALA levels, due to an inhibition of ALA-D enzyme, is a major neurotoxic mechanism. An increase in ALA results in overproduction of active oxygen species, inhibition of Na^+K^+-ATPase enzyme, action potential deficiency and intramitochondrial calcium liberation. ALA elevation also leads to perturbations in the GABAergic system, and changes in the adrenergic system. Therefore, if boron inhibits ALA-D activity, observation of neurotoxic effects due to increased ALA would be expected.

It has been hypothesized that ionic lead (Pb^{2+}) may replace ionic zinc (Zn^{2+}) on ALA-D binding sites, (Simons, 1995; Campagna et al., 1999) which leads to bridging of the sulphydryl functions and to ALA-D inhibition (Tsukamoto, 1979). Such a mechanism is not retainable for boron because of its chemical proprieties. Moreover the present study gave insight to the independent inhibiting mechanism of lead and boron given the absence of interaction between them on ALA-D activity. Nevertheless, there is evidence in both *in vitro* and *in vivo* studies that boric acid has an affinity for hydroxyl groups, and this may be the mechanism that explains the biological effects of boric acid.

The first logical hypothesis is that boron has a tendency to form double bonds and macromolecules (Gregory & Kelly, 1997; Nielsen, 1998). Boron, as boric acid, acts as a Lewis acid, accepting hydroxyl ions (OH^-) and leaving an excess of protons (Loomis & Durst, 1992). Because boron complexes with organic compounds containing hydroxyl groups, it is capable of interacting with number of substances of biological interest (Zittle, 1951). Hence, boron is able to react with multiple steps involving the Lewis acid-base reactions. Given boron's ability as a Lewis acid to complex with hydroxyl groups, we suggest that such a mechanism may explain the inhibiting effect of boron on ALA-D.

Another hypothesis could explain this inhibiting effect. Most mechanistic proposals for ALA-D activity involve the formation of an imine (Schiff's base) between ALA and the enzyme. This stems from labelling studies, which indicated that only one ALA-side substrate moiety becomes covalently trapped upon reduction with $NaBH_4$ (Gibbs & Jordan, 1986).

Effectiveness of boranes or boronates as enzyme inhibitors is well-known. Boranes and boronates inhibit serine protease inhibitors, (Supuran et al.,1998; Thayer, 1984; Babine & Bender, 1997; Katz et al., 1995) lysosomal enzyme activity and proteolytic enzyme activity in macrophages. The amine carboxyboranes are also shown to have a multitude of effects, including inhibition of regulatory enzymes involved in *de novo* lipid, DNA, and RNA synthesis (Louie & Meade, 1999). From a very general point of view, the collections of studies on metal ion toxicity seem to emphasize that inhibition occurs at many levels in many systems, and it is unlikely that any single event can be blamed for toxic effects (Thiele, 1992; O'Halloran, 1993).

5 CONCLUSION

In a population of newborns exposed to general environmental boron level, it was found a negative association between blood ALA-D activity and placental boron levels, and a potential boron threshold for this association. An important implication of this finding is that at low environmental exposure, boron is responsible for a provable biochemical effect. Hence, this potential ALA-D inhibition may lead to neurotoxic and haematological effects. Studies are needed to confirm biochemical effects of boron exposure, and to assess potential effects on reproductive system as well as on newborns and children.

REFERENCES

Smith RA, Ascherl FM. (1999) Issues concerning the measurement of borate in occupational environments.*Am Ind Hyg Assoc J*, 60: 651-8.

WHO. (1994) Assessing human health risks of chemicals: derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, IPCS (Environmental health criteria 170)

Hunt CD (1989) Dietary boron modified the effects of magnesium and molybdenum on mineral metabolism in the cholecalciferol-deficient chick. *Biol Trace Elem Res*, 22: 201-220.

Shuler TR, Pootrakul P, Yamsukon P, Nielsen FH. (1990) Effect of thalassaemia/ immunoglobin E disease on macro, trace and ultratrace element concentrations in human tissues. *J Trace Elem Exp Med*, 3: 31-43.

Bai Y, Hunt CD. (1996) Absorption and distribution of boron in rats following a single oral administration of boron. *Proc North Dakota Acad Sci*, 50: 53.

Jansen JA, Anderson J, Schou JS. (1984) Boric acid single dose pharmacokinetics after intravenous administration to man. *Arch Toxicol* 55:64-67.

Schou JS, Jansen JA, Aggerbeck B. (1984) Human pharmacokinetics and safety of boric acid. *Arch Toxicol Suppl* 7:232-235.

Litovitz TL, Klein-Schwartz W, Oderda GM, Schmitz BF. (1988) Clinical manifestation of toxicity in a series of 784 boric acid ingestions. *Am J Emerg Med*, 6: 209-213.

Heindel JJ, Price CJ, Field EA, Marr MC, Myers CB, Morrissey RE, Schwetz BA. (1992) Developmental toxicity of boric acid in mice and rats. *Fundam Appl Toxicol*, 18: 266-277.

Price CJ, Marr MC, Myeos CB, Seely JC, Heindel JJ, Schwetz BA. (1996) The developmental toxicity of boric acid in rabbits. *Fundam Appl Toxicol*, 34: 176-187.

Sayli BS, Tuccar E, Ellan AH. (1998) An assessment of fertility in boron exposed Turkish subpopulations. *Reprod Toxicol*, 12: 297-304.

Sayli BS, Tüccar E, Ellan AH. (2001) An assessment of fertility and infertility in boron-exposed Turkish subpopulations. 3. Evaluation of fertility among sibs and in "borate families". Bio *Trace Element Res*, 81:255-267.

Murray FJ. (1995) A human health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water. *Regul Toxicol Pharmacol*, 22: 221-30.

WHO. (1998) Guidelines for drinking-Water quality, 2nd Ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization.

WHO. (1998) Boron. Geneva, World Health Organization, IPCS (Environmental health criteria monograph), 204 : 1-125.

Whorton MD, Haas JL, Trent L, Wong O. Reproductive effects of sodium borates on male employees: birth rate assessment. *Occup Environ Med* 1994; 51: 761-767.

Yazbeck C, Kloppmann W, Cottier R, Sahuquillo J, Debotte G, Huel G. Health impact evaluation of boron in drinking water: a geographical risk assessment in Northern France. Environ Geochem Health. 2005 ;27: 419-427.

Huel G, Yazbeck C, Burnel D, Missy P, Kloppmann W. Environmental boron exposure and activity of delta-aminolevulinic acid dehydratase (ALA-D) in a newborn population.
Toxicol Sci. 2004; 80:304-309.

Weir RJ, Fisher RS. (1972) Toxicologic studies on borax and boric acid. *Toxicol Appl Pharmacol*, 23: 351-364.

Nielsen FH. (1991) Nutritional requirements for boron, silicon, vanadium, nickel and arsenic: Current knowledge and speculation. *FASEB J.* 5: 2661-2667.

Simons TJB. (1995) The affinity of human erythrocyte porphobilinogen synthase for Zn^{2+} and Pb^{2+}. Eur J Biochem, 234: 178-183.

Campagna D, Huel G, Girard F, Sahuquillo J, Blot P. (1999) Environmental lead exposure and activity of red blood cell delta-aminolevulinic acid dehydratase (ALA-D) in mother and newborn cords. Toxicology, 134: 143-152.

Tsukamoto I, Yoshinaga T, Sano S. (1979) The role of zinc with special reference to the essential thiol groups in delta-aminolevulinic acid dehydratase of bovine liver. Biochim Biophys Acta, 570: 167-178.

Gregory S, Kelly ND. (1997) Boron: A Review of its Nutritional Interactions and Therapeutic Uses. Alt Med Rev 2:48-56.

Nielsen FH. (1988) Boron - an overlooked element of potential nutritional importance. Nutr Today, 23: 4-7.

Loomis WD, Durst RW. (1992) Chemistry and biology of boron. BioFactors 3:229-239.

Zittle CA. (1951) Reaction of borate with substances of biological interest. Adv Enzymol, 12: 493-527.

Gibbs PN, Jordan PM. (1986) Identification of lysine at the active site of human 5-aminolaevulinate dehydratase. Biochem J, 236: 447-451.

Supuran CT, Scozzafava A, Saramet I, Banciu MD. (1998) Carbonic anhydrase inhibitors: inhibition of isozymes I, II and IV with heterocyclic mercaptans, sulfenamides, sulfonamides and their metal complexes. J Enzyme Inhib, 13: 177-94.

Thayer JS. (1984) Organometallic compounds and living organisms. Academic Press: New York.

Babine RE, Bender SL. (1997) Molecular Recognition of Protein minus sign Ligand Complexes: Applications to Drug Design. Chem Rev, 97: 1359-1472.

Katz BA, Finer-Moore J, Mortezaei R, Rich DH, Stroud RM. (1995) Episelection: novel Ki approximately nanomolar inhibitors of serine proteases selected by binding or chemistry on an enzyme surface. Biochemistry, 34: 8264-80.

Louie AY, Meade TJ. (1999) Metal Complexes as Enzyme Inhibitors. Chem Rev, 99: 2711-34.

Thiele DJ. (1992) Metal-regulated transcription in eukaryotes. Nuc Acids Res, 20: 1183-91.

O'Halloran TV. (1993) Transition metals in control of gene expression. Science, 261: 715-25

Effects of Boron Application on The Main Crops in China

L.Shi, Z. Juan, J. Lu & Y. Wang
Microelement Research Center, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

F. Xu
National Key Laboratory of Crop Genetic Improvement, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

ABSTRACT: In the past 30 years, research on plant boron (B) nutrition has progressed significantly and the application of B fertilizer has become a standard measure in many B deficient regions in China, which promoted the development of agriculture, especially the production of cotton and oilseed rape. In this paper, we reviewed the discovery of plant B deficiency in China and reported the distribution of soil available B and effects of B application on the main crops in China in recently years.

1 INTRODUCTION

Boron (B) is an essential microelement for plant proper growth and development. B deficiency induced reduction or even failures of seed and fruit set are well known. Positive responses to B application, which provide clear evidence of B deficiency, have been reported in over 80 countries and on 132 crops over the last 60 years. Shorrocks, V. M. (1997) estimated that about 15 million ha are annually treated with B. The application of B fertilizer has become a standard measure in many B deficient regions nowadays. In this paper, we will report about the effects of B application on the main crops in China in recently years.

1.1 Discovery of plant B deficiency in China

In 1970s, the 'disorders' of "flowering without seed setting" in oilseed rape (*Brassica napus*) and "budding without flowering" in cotton were discovered successively in a large area of Hubei province in China. These disorders were proven to be caused by B deficiency by Prof. Husheng Ren and Prof. Changzhi Liu from Oil Crop Research Institute, Agricultural Academy of China, and Prof. Yunhua Wang from Huazhong Agricultural University of China, respectively (Wang et al. 1976). B was not only found to cure these disorders efficiently and increase the yields of rapeseed and cotton, but also to improve their quality (Wang et al. 1978). The discovery of crops suffering from B deficiency initiated a new research area for plant B nutrition and B fertilization in China.

The result of field trials from all of the country showed that the yield of cotton and rape could be increased by 8-12% when B was added. In seriously B deficient soils, the yield increases of crops could reach or even surpass 20% and additionally improve the quality (Wang et al. 1982). Thus, the farmers readily adopted the use of B fertilizer because of its low cost, high economic benefit and simple application.

1.2 Distribution of soil available B in China

The microelement investigation of cultivated land was carried out by each of provinces, autonomous regions and municipalities in the second soil survey from 1979-1988 in China, which provided more exact details of soil microelement levels, resulting in soil microelement maps of China (scale 1:1, 000, 000). Based on that survey, a total of more than 33.3 million hectares of cultivated land suffered from B deficiency (< 0.5 mg kg^{-1}), which mainly distributed in the middle and downstream of Yangtze River, southwest of China and east of China, to constitute the single largest contiguous area of B deficiency in the world (Fig. 1). The soil B maps of China (Liu Zheng et al., 1980, 1989), show large areas of soils

containing very low levels of hot water soluble B (HWSB) (< 0.25 mg kg^{-1}). Acrisols predominate south of the Yangtze, many of which are formed on acid igneous and metamorphic rocks and on fluviatile deposits in the valleys, giving soils locally described as red earths and laterites. North of theYangtze, B deficiency is common on soils derived from loess and calcareous alluvium of the Yellow river (Table I). In contrast the soils in the arid regions of western China, mostly classified as Lithic Kastanozems and LithicYermosols, are rich in B (Figure 1).

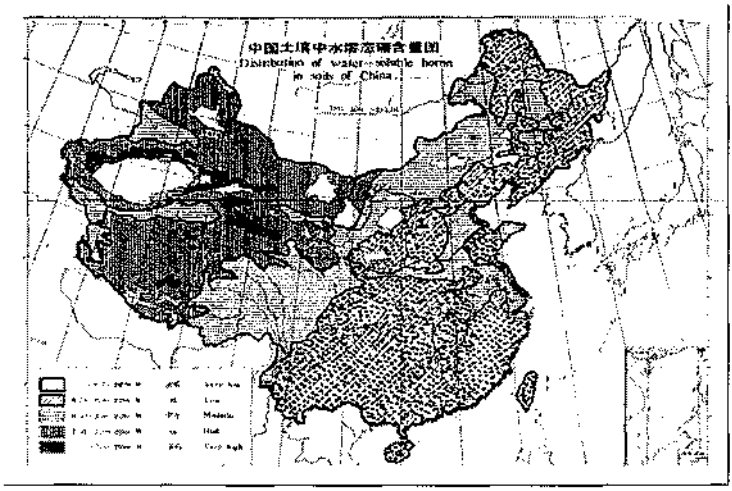


Figure 1. Distribution of hot water soluble boron (HWSB) in soils of China (drawn by Liu Zheng, et al., 1980, 1989)

Table I. Main FAO/UNESCO soil groups in principal boron deficiency areas in China. USDA Soil Taxonomy equivalents are shown in parentheses (Shorrocks, V. M. 1997).

Regions	Soil Group
South of Yangtze	Acrisols (Ultisols)
North of Yangtze	Lithosols/Cambisols (Lithic Inceptisols)
North east	Lithosols/Luvisols (Lithic Fluvents)

Liu et al. (1989) divided the boron deficient soil into 3 classes: seriously B deficient soil, B deficient soil and potential B deficient soil on the basis of B responses as well as the soil analysis in China. The seriously B deficient soils are mainly distributed in Guangdong, Hainan, Fujian provinces, the central and west regions of Zhejiang province, the east and south of Jiangxi province, the central and south of Hunan province and the east of Hubei Province and HWSB is less than 0.25 mg kg^{-1}. B fertilization always significantly increases the yield of rapeseed, cotton, groundnut, soybean, citrus and wheat in these regions. The B deficiency soil are mainly distributed in Heilongjiang, Jilin, Liaoning, Hebei, Shandong, Shanxi, Jiangsu, Shaanxi, Guizhou and Sichuan provinces and HWSB is from 0.25 to 0.5 mg kg^{-1}. B fertilization always increases the yield of sugar beat, cotton, rapeseed, groundnut and soybean. Available B of the potential B deficient soil is about 0.5 mg kg^{-1} and some reports showed that B increases the crops yield and quality.

2 EFFECTS OF BORON APPLICATION ON THE MAIN CROPS IN CHINA

2. 1 Boron fertilizers

Application of boron fertilizer is the mean to increase yield and quality of crops sensitive to B deficiency. Nowadays, borax is the most popular B fertilizer in China, which is usually used as foliar spray with a B concentration of 0.2 %. Sometimes boric acid is also used at a concentration of 0.1 % (w/v). 'The Application Standards of B and Zinc Fertilizers in Several Main Crops' were established and recommended all over China by the Ministry of Agriculture. According to the standard, for oilseed rape (*Brassica napus* L) seriously B deficient, 7.5 kg of

borax per ha should be applied as basic fertilizer dressing, and for seriously deficient cotton, the recommended rate is 6.0 kg of borax per ha. Under mild B deficiency, foliar application with 0.2% borax at seedling and at budding is recommended for rapeseed, and for cotton, foliar application at budding early flowering and flowering-boll period is recommended. Combination of B with other fertilizers, such as NKBZn in cotton, NPB in oilseed rape, sesame and sunflower, and NPKBZn in citrus could significantly promote the uptake of nutrients and increase crop yield (Pi et al. 1989).

Borax usually purchased from Liaoning Province, China (B 10.8%) or from U. S. Borax Inc (B 20.5%) or FertiGlobal (21%), Italy today. Borax produced in China belongs to Low grade and the magnesium (Mg) content is high. In the south of China, application of Mg as well as B is good for rapeseed and cotton because the Mg amount in borax applied to soil is very little. Ascharite (Low grade Mg Borate) only applied as Mg fertilizer, not recommend as B fertilizer because its B content is very little. In the past years, some farmers used Ascharite as B fertilizer, which led many crops showed B deficiency symptoms and decreased the seed yield in China. Very Low sodium (Na) or Mg: B_2O_3 ratio is better for plant in both soil application and foliar spray. The H_3BO_3 was only applied as foliar spray and the dosage is very little. Sometimes the boron frits, boron waste and boron minerals ($2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$, $4CaO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}7H_2O$, $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}5B_7O_6{\cdot}10H_2O$, et al.), were used as basal fertilizer.

2. 2 Effects of B application on the cotton

Wang et al. (1987) published the soil available B map of the cotton-cultivated land to show the regions where B application for cotton production was required or not (Fig. 2). Based on the two maps, the areas for cotton production were divided into four classes according to the likeliness of B application to increase yields. The HWSB of the class with the highest likeliness to improve yields by B application ranged less than 0.2 mg kg^{-1}. Here, distinct B-deficiency related disorders appeared as pointed out above with clearly visible symptoms without B application. These regions were mainly distributed in east of Hubei province and the centre of Zhejiang province, where B application could increase the cotton yield by more than 20 %. The soil available B ranged from 0.2-0.5 mg kg^{-1} in relatively B responsive regions, which were mainly distributed in the Henan and Hebei provinces, Shandong peninsula, the southwest of Shandong province and provinces in Yangtze River drainage area. The cotton plants there exhibit the typical B-deficiency symptoms of darker green ring-stripes at the petiole and B supply could raise yields by over 10 %. The soil available B of intermediately deficient regions ranged from 0.5 mg kg^{-1} to 0.8 mg kg^{-1} and B could increase the yield here by more than 5 %. These areas are located basically in Henan, Hebei, Shanxi, and southwest of Shandong Provinces. At HWSB levels above 0.80 mg kg^{-1}, responses of cotton to B application are erratic, such as in Yugao and Haian in Jiangsu province, and Changde and Shimen in Hunan province. These regions were referred to as the probably responsive regions, where additional factors, such as soil moisture, drought, chill etc. may influence responsiveness to B supply (Wang et al. 1989; Zhou et al. 1993).

The ratio of ring-stripes on the petioles of cotton was closely related to potential B deficiency. If the percentage of plants showing ring-stripes was above 8 % in the Yangtze River valley, or more than 3 % in the Yellow River valley, the soil B was deficient and B application was essential for cotton to grow normally. The rate was confirmed to be an efficient index to estimate soil B status and was introduced into all cotton-production regions in China as a criterion for the application of B fertilizer. In the petiole ring-strips, some substance caused by B deficiency blocked up the holes of the sieve plates, which not only blocked up the translocation of B, but also decreased the content of Ca in the sieve tubes, vessels and pitches, and largely increased the content of S (Wang et al., 1985.)

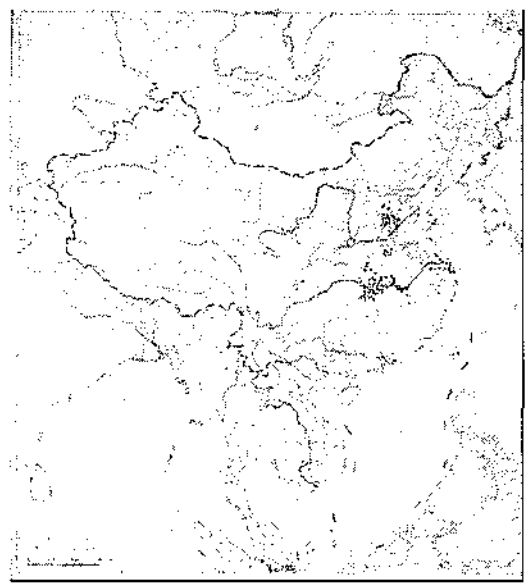


Figure 2. Distribution of regions with cotton yield increase by B application (dots) in China (drawn by Wang, et al., 1987)

'E Jing Mian 3' is the most popular cotton variety in Hubei province. A field experiment was con-

ducted in a chao soil derived from alluvium of Yangtze located in Honghu, Hubei Province to define the effects of **Foliarel (21.0%) from FertiGlobal (Italy)** on the cotton. The soil properties was as follows: pH (1:1 H_2O) 8.1, organic matter 21.1 g kg^{-1}, available nitrogen 211.4 mg kg^{-1}, Olsen-P 15.4 mg kg^{-1} and HWSB (hot water soluble boron) 0.33 mg kg^{-1}. Plot area is 20 m^2 (5 m×4 m). 3 treatments with 3 replications in this experiment in a randomized complete plot design I, conventional application of fertilizers of farmers; II, conventional application of fertilizers of farmers + water (the same amount as III, foliar spray) III, conventional application of fertilizers of farmers + Foliarel solution 0.15%, foliar spray. Foliar spray of B solution (water) was separately at budding stage, early flowering stage and at the boll stage. All plants were seeded on April 12, transplanted on April, 29, 2005, and harvested from September 15th to November 3th, 2005.

Results showed that foliar spray of Foliarel and water both increased the plant height. Moreover, B application significant increased the bolls per plant. However, no significant difference of weight of single boll was observed (Table II).Foliarel increased significant the seed cotton yield , which attributed to the increase of the fruits per plant. Foliarel poses the function to protect the flowers and fruits of cotton from falling. If the seed cotton price was 5.8 Yuan kg^{-1}, B application could increase the economic income 2349-2610 Yuan per hectare (Table III).

Table II. Effect of Foliarel application on the growth of cotton at different boll-setting stages[a)]

Treatments	Plant height (cm)	August, 23th, 2006		September, 15th, 2006	
		Mature bolls per plant	Young bolls per plant	Mature bolls per plant	Weight of single boll (g)
I	125b	19.7b	4.6b	24.4b	5.3a
II	136a	19.0b	5.3b	24.5b	5.3a
III	140a	21.1a	7.9a	30.5a	5.3a

[a)] Values shown in table represent means of nine plants and the different letters indicate significant differences at $P < 0.05$. (Jianwei Lu, et al., unpublished)

Table III. Effect of Foliarel application on the seed cotton yield

Treatments	Seed cotton yield (kg $plot^{-1}$)				Yield (kg ha^{-1})	Yield Increase (kg ha^{-1})	Ratio of increase of seed yiele (%)
	Replication I	Replication 2	Replication 3	Mean			
I	6.8	5.9	5.8	6.2 b[a)]	3105	-	-
II	6.8	5.8	6.1	6.3b	3150	45	1.4
III	7.1	7.2	6.9	7.1 a	3555	450	14.5

[a)] Values shown in table represent means of three replications and the different letters indicate significant differences at $P < 0.05$. (Jianwei Lu, et al., unpublished)

2. 3 Effects of Fertibor (15.0%), Granubor (15.0%) and Solubor(20.5%) from US Borax on the Rapeseed (from October, 10th, 2005 to May, 10th, 2006)

Field trials were conducted in Jingzhou, Jingmeng, Jiangling, Honghu, Tianmeng, Xiantao, Zhijiang, E'Zhou, Qichun, Wuxue, Huangmei and Xishui counties, Hubei Province to define the effects of *Granubor* on the rapeseed, respectively. Plot area was 30 m^2. Two treatments: I, No B application. II, Granubor 4.5 kg ha^{-1} as ground fertilizer. NPK application was according to the following nutrient rates: N 160 kg ha^{-1}, P_2O_5 90 kg ha^{-1}, K_2O 120 kg ha^{-1} during the whole grown stage. The basal fertilizers were made up of 450 kg ha^{-1} of compound fertilizer (15-15-15). 75 kg ha^{-1} urea (N 46%) at the seedling stage, 150 kg ha^{-1} compound fertilizer (15-15-15) and 225 kg ha^{-1} urea (N 46%) at the flower-boll stage, 5 kg ha^{-1} urea (N 46%) at the boll setting stage were top-dressing, respectively.

Spots with soil B content lower than 0.2 mg kg^{-1} accounted for 11.1% , ranged from 0.2 to 0.5 mg kg^{-1} accounted for 52.8% , ranged from 0.5 to 0.8 mg kg^{-1} accounted for 27.8% , higher than 0.8 mg kg^{-1} accounted for 8.3% in the 36 spots (Table IV) , which indicated that 63.9% of rapeseed cultivated land suffered B deficiency in Hubei Province.

Seed yield of the 36 spots ranged from 706 to 3091 kg ha^{-1} under no B application treatment (I) and the average seed yield was 2131 kg ha^{-1}. The maximum seed yield for a spot was 3878 kg ha^{-1} and the minimum was 1391 kg ha^{-1} among the 36 spots at B application treatment (II)(Table IV) . The average seed yield was 2519 kg ha^{-1} under this treatment and Granubor increased the seed yield of 387 kg ha^{-1} at average.

The yield increase amount, of 19.4% spots had no increase; of 19.4% spots was more than 150 kg ha^{-1}; of 13.9% spots ranged from 150 to 375 kg ha^{-1}; of 27.8% spots ranged from 375 to 750 kg ha^{-1}; of 19.4% spots was more than 750 kg ha^{-1}, some spots even reached 1652 kg ha^{-1}. Data of the yield factors (data not shown) indicated that B significantly increased the siliques per plant, at last increase the yield, whereas, little effect on the thousand-grain weight. Correspondence, the yield increase ratio, of 19.4% spots had no increase; of 13.9% was less than 5%; of 8.3% spots ranged from 5% to 10%, of 25.0% spots ranged from10% to 25%; of 16.7% spots ranged from 25-50%; and 16.6% spots was more than 50%. As a whole, the average increased ratio reached 18.2%. Average ratio of output to input reached 7.2 (Calculated according to rape seed price: 2.5 Yuan kg^{-1} and the B fertilizer input: 135 Yuan ha^{-1}), which showed that B application could increase the seed yield as well as the farmers' income. Whereas, about 35% of cultivated land, B application could not increase the seed yield, even decreased the seed yield because of B toxicity. Thereafter, the application of B fertilizer should be according to available B concentration in soils and plant demand.

Soil nutrient diagnosis is recommended before sowing or transplanting. If soil available B was less than 0.5 mg kg^{-1} in rapeseed cultivated land, we should apply B fertilizer (Table IV). 0.5 mg kg^{-1}, the standard for the diagnosis of B deficiency determined in 1988(Wang et al., 1988), held well today for rapeseed fertilization. Soil B content in 36 spots showed that about 63.9% of rapeseed cultivated land suffered B deficiency in Hubei province and boron distribution poses local characters. However, the investigation by Microelement Research Centre, Huazhong Agricultural University in 1987, showed that soil available B content of 91.1% cultivated land was less than 0.5 mg kg^{-1} and suffered B deficiency. The reason maybe lies in two unilateral opinions on rapeseed B application, one is that the high quality varieties need more B; another is that too much B (usually, 15 kg ha^{-1}) applied as ground fertilizer each year and B accumulated in soil increase year by year.

Field experiments were conducted to compare the influence of Fertibor and Granubor on the rapeseed seed yield in Wuxue, Hubei province. Soil available B content was 0.42 mg kg^{-1}. The preceding crop was rice (*Oryza sativae*). Material in this experiment was 'Huayouza 6', one of the popular cultivar in Hubei province. Three treatments followed, I NPK; II NPK + B (Granubor 4.5 kg ha^{-1}) ; III NPK + B (Fertibor 4.5 kg ha^{-1}) . NPK application was according to the following nutrient rates: N 180 kg ha^{-1}, P_2O_5 90 kg ha^{-1}, K_2O 120 kg ha^{-1} during the whole grown stage. Results showed that Granubor and Fertibor increase the seed yield 215 kg ha^{-1} and 203 kg ha^{-1}, respectively and yield increase ratios of them were identical (Table V), which indicated that the two kinds of B fertilizers have the same effect on the rapeseed yield.

Table V.Effects of Fertibor and Granubor on the rapeseed yield (applied as ground fertilizer)

Treatments	Seed Yield	Yield increase	Yield increase ratio (%)
	----------kg ha^{-1}----------		
I	2061	-	-
II	2276	215	10.4
III	2264	203	9.8

(Jianwei Lu, et al., unpublished)

Field experiments were conducted to compare the effects of foliar spray and ground application of B fertilizers on the rapeseed seed yield in Jingzhou, Hubei province. Soil available B content was 0.31 mg kg^{-1}. The preceding crop was cotton. Material in this experiment was 'Zhongyouza 2', one of the popular cultivar in Hubei province. Four treatments followed,I NPK; II NPK + B (Granubor 4.5 kg ha^{-1}) ; III NPK + B (foliar spray Solubor 3 kg ha^{-1} at early budding stage and early flowering stage, respectively) ; IV NPK + B (foliar spray Solubor 3 kg ha^{-1} at stage surviving the winter and early budding stage, respectively) . NPK application was according to the following nutrient rates: N 180 kg ha^{-1}, P_2O_5 90 kg ha^{-1}, K_2O 120 kg ha^{-1} during the whole grown stage.

Comparing with NPK treatment (I), ground application of Granubor (II)increased the seed yield by 22.2%; foliar spray Solubor at stage surviving the winter and early budding stage, respectively (IV) raised seed yield 16.5%; foliar spray Solubor at budding stage and flowering stage, respectively (III) expand yield 12.3% (Table VI), which showed that the

most effective mean was ground fertilization. Thus, under serious B deficient condition (HWSB< 0.25 mg kg^{-1}), B fertilizer was recommended soil application or foliar spray at seedling stage and budding-bolting stage; under mild B deficient condition (HWSB>0.25 mg kg^{-1}, < 0.5 mg kg^{-1}), B fertilizers was recommended foliar spray at seedling stage and budding-bolting stage or only at budding-bolting stage. Rapeseed is the winter crop. Soil application of borax caused too much B accumulated in soils each year because low temperature decreased the dissolving ability of borax. In rotation system, the lateral crop was rice (*Oryza sativae*). A little of B was beneficial for rice. Whereas, if soil available B is higher than 0.15 mg kg^{-1}, the rice growth will be inhibited by B toxicity. In fact, 70-80% of borax remained in soil, which dissolved with temperature rising, and the high soil available B often decreased the yield of rice. It is a problem we should pay much attention to today. Foliar spray needs a lot of people and increase the cost. At the same time, not all the farmers in China master the foliar spray technology at sensitive stages. Thus, the agriculture departments still recommended soil application in rapeseed and cotton and foliar spray in fruit tree.

Table IV. Soil properties and effects of B application on the rapeseed yield in the 36 pots in Hubei Province

Spots No.	Varieties	pH	organic matter	HWSB	Yield	
					I	II
			g kg^{-1}	mg kg^{-1}	.....kg ha-.....	
1	Zhongshuang 9	5.33	19.8	0.21	2901	3878
2	Zhongshuang 9	6.07	16.0	0.28	3002	3027
3	Jingza 106	5.92	20.2	0.56	2301	2814
4	Huaza 4	5.9	28.3	0.21	2610	3032
5	Huaza 4	5.65	28.8	0.18	1902	2891
6	Huaza 4	5.92	28.8	0.33	2483	3140
7	Huawanyou 6	5.15	40.8	0.23	1944	2492
8	Huashuang 5	5.32	35.4	0.62	1941	1620
9	Huashuang 5	5.62	32.8	0.83	2031	1923
10	Rongyou 10	5.93	22.0	0.25	2432	2627
11	Rongyou 8	6.83	37.4	0.42	2652	2777
12	Zhongyouza 11	5.92	27.2	0.72	2477	2502
13	Zhongyouza 2	7.52	11.7	0.17	2552	3201
14	Zhongyouza 2	7.52	12.1	0.46	2390	2841
15	Zhongyouza 2	7.8	15.9	0.31	2046	2501
16	Xiwang 98	7.04	34.6	0.50	3092	2882
17	Xiwang 98	7.25	39.1	0.64	1472	1391
18	Huaza 4	7.52	34.6	0.71	2928	2814
19	Huayouza 6	5.42	34.1	0.49	1916	2151
20	Huayouza 6	5.32	35.3	0.42	2061	2276
21	Huayouza 6	5.28	35.4	0.34	2282	2412
22	Huayouza 9	6.45	32.1	0.36	2489	2808
23	Zhongyouza 9	6.43	26.2	0.66	2631	2585
24	Huayouza 9	6.08	35.4	0.62	1797	1857
25	Zhongshuang 9	6.08	22.5	0.15	1250	2022
26	Huaza 4	5.34	31.4	0.46	1622	2057
27	Huaza 4	5.22	29.1	0.40	1215	2867
28	Zhongshuang 10	6.74	23.3	0.28	707	2313
29	Zhongshuang 10	6.75	30.6	0.63	1820	1926
30	Huaza 4	5.91	33.8	0.49	1590	2061
31	Huayouza 12	7.33	27.9	0.99	3015	2636
32	Huayou 2790	7.72	30.8	0.40	1676	3062
33	Nanyou 8	7.79	27.4	1.36	2207	2223
34	Zhongyouza 2	7.55	13.2	0.30	1250	2249
35	Zhongyouza 2	7.49	14.4	0.18	1697	1929
36	Zhongyouza 2	7.62	16.3	0.56	2354	2894

(Jianwei Lu, et al., unpublished)

Table VI. Effects of ground fertilization and foliar spray on the rapeseed yield

Treatments	Seed Yield	Yield increase	Yield increase ratio (%)
	----------kg ha^{-1}----------		
I	2046		-
II	2501	455	22.2
III	2298	252	12.3
IV	2384	338	16.5

(Jianwei Lu, et al., unpublished)

3 CONCLUSION

1. In the past, B fertilizer was applied mainly to intermediate or low yielding cropland, on B deficient soils and sensitive crops. Nowadays, a lot of crops, besides rape and cotton, such as sugar beet, sunflower, pepper, cauliflower, soybean, groundnut, lettuce, citrus, apple, mulberry, wheat etc. receive B fertilizer regularly, and the area of B fertilization was enlarged annually along to the understanding of the importance of B for agricultural production.
2. Cultivated areas of soybean, groundnut, rapeseed, cotton and orchard were 9.31, 5.06, 7.22, 5.11 and 9.44 million hectare respectively in China in 2003, and total yield of them reached 15.39, 13.42, 11.42, 4.86 and 145.17 million tons. Database of FAO of UN showed that status of yield of soybean, groundnut, rapeseed, cotton and fruits of China ranked No.4, No.1, No.1, No.1 and No.1, respectively in the world in 2003. Most of the growing regions of these important agronomical crops in China lies in high rain area and suffer from B deficiency. In general, boron deficiency will reduce crop seed yield up to 10%-25%, even no seed harvested when available boron in soils is deficient severely. Application of boron fertilizer is one of major agricultural measures to keep and increase the yield and quality. Since fertilizer plays an important role in crop production, consumption of fertilizer in China increased very quickly, and currently China is the world's largest fertilizer user.
3. However, little attention has been paid to the scientific use of this important and costly agricultural resource. Problems also existed in B fertilizer application in China followed: firstly, significant difference exists in response of various cultivars to B deficiency (Wang et al. 1995, 1996; Yang et al. 1997); secondly, soil B concentration decreased significantly, especially in some B sufficiency regions because the crops took up more B in the recently 20 years with high yield harvest; thirdly, most of the farmers were lack of knowledge of nutrient management and unbalanced fertilization limited effect of B; fourthly, the market of fertilizer had not been constructed in China and some low quality B fertilizer deceived the farmers in some cases. The international collaboration should be strengthened for high quality B products and better application methods of boron fertilizer.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support for this work was provided by '948' Program, the Ministry of Agriculture, PRC (2003-Z53); Soil Testing and Fertilizer Recommendation Program in China; PPI/PPIC China Program (HuB-20); and U.S. Borax. Inc.

REFERENCES

Liu Z, Zhu Q Q and Tong L H 1980 Boron deficient soils and their distribution in China. Acta Ped. Sin. 17, 228–239.

Liu Z, Zhu Q Q and Tong L H 1983 Microelements in the main soils in China. Soil Sci. 135, 40L H, Xu J X and Yen C L 1982 Geographical distribution of trace elements deficient soils in China. Acta Ped. Sin. 19, 209–223.

Wang Y H and Zhou X F 1992 The Effects of boron on the antomical structure of cotton petioles. In Proceeding of the International Symposium on the Role of Sulphur Magnesium and Micronutrients in Balanced Plant Nutrition, pp. 81-84. Hongkong.

Wang Y H, Liu W D and Pi M M 1985 Study on the latent boron dificiency in cotton and the effective application of boron to cotton. Scientia Agricultura Sinica 2, 62-70.

Wang Y H, Liu W D and Pi M M 1987 The available boron content in soils on the cotton production region in the Changjiang Valley and the technique of boron application. China Cotton, 5, 29-32.

Wang Y H, Liu W D, Pi M M 1982 Study on the boron deficiency in cotton and the effective application of boron to cotton. Industry of Inorganic Salts, 24-32.

Wang Y H, Liu W D, Pi M M and Wang Z R 1988 Boron deficiency in cotton and division of B-application in important producing cotton area of China. J Huazhong Agricultural University 6, 153-156.

Wang Y H, Tao W Y, Liu W D, Pi M M and Tang G H 1978 The relation between failure of cotton square of flower and boron nutrition. Scientia Agricultura Sinica 3, 61-64.

Endüstriyel Bor Uygulamaları / *Industrial Boron Applications*

Bezir Yağı ve Borik Asit ile Emprenye Edilen Ağaç Malzemenin Boyutsal Kararlılığı ve Çürüklüğe Karşı Dayanımının Arttırılması

Improving Dimensional and Biological Properties of Wood by Boric Acid and Linseed Oil Treatment

A.Temiz
Karadeniz Technical University, Faculty of Forestry, 61080, Trabzon, Turkey
J. Hafren & N. Terziev
Swedish University of Agricultural Sciences, P.O. Box 7008, SE-750 07 Uppsala/ Sweden

ÖZET: Bu çalışmada, bezir yağı ve borik asit ile emprenye edilen ağaç malzemenin; boyutsal kararlılığı, çürüklüğe dayanımı ve borik asitin odundan yıkanmasının engellenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında; deney örneklerin su alma oranları, su itici etkinlik değerleri ve çürüklüğe karşı dayanım performansları belirlenmiştir. Çalışmada esmer çürüklüğü temsilen *Postia placenta* (Fries) Cook sensu J. Eriksson (FPRL 280) kullanılmıştır. Su alma ve su itici etkinlik değerlerine gore, tüm test grupları kontrol grubuna gore daha etkin bulunmuştur. Çürüklük testi sonucunda, bezir yağı ile muamele edilen deney örneklerinin, borik asidin yıkanmasını engellediği tespit edilmiştir.

ABSTRACT: In this study, Scots pine samples (*Pinus sylvestris* L.) were treated with linseed oil and boric acid in order to decrease the leaching of boron and improve the dimensional instability and decay performance of wood. Water absorption, anti-swelling efficiency (ASE) and decay performance of treated samples were determined. Brown rot fungi, *Postia placenta* (Fries) Cook sensu J. Eriksson (FPRL 280) was used in the decay test. Water absorption and anti-swelling efficiency (ASE) tests show that all treated groups displayed very low water absorption values compared to untreated samples. Decay test results reveal that dual impregnation of boron treatment with linseed oil greatly retarded the leaching of boron from the wood.

1 INTRODUCTION

Chromated copper arsenate (CCA) is the most widely used waterborne wood preservative in last decade. Using of CCA-treated wood is phase out in EU, Japan, Australia, and US for the most residential applications in the beginning of the 2004, because of the possible environmental impact of chromium and arsenic compounds from CCA treated wood (Townsend et al 2005, Temiz et al 2005, Gezer et al 2005, Lebow and Tippie 2001). The new trends in wood preservation focus on products and processes which utilise environmentally-friendly technology and sustainable resources using re-cycled material or by-products from other industries.

Boron compounds are known and widely accepted as a environmentally friendly chemical and effective both insecticide and fungicide (Thevenon et al 1997, Yalinkilic 2000, Bum Ra 1999). Despite many advantage of boron compounds, This chemicals are easily leached from wood structure when treated wood is used in ground contact. For this reason, combinations of borates with other chemicals have been extensively studied. (Gezer et al 1999, Vasishth et al 1990, Sweet et al 1996). In order to achieve a long-lasting of boron in wood, one approach is physically restriction of water access in wood by impregnating hydrophobic agents to limit boron mobility. (Peylo and Willeitner 1997). Hyrophobic oils can be used to keep moisture content below the required level of wood-destroying fungi (Paajanen and Ritschoff 2002).

Linseed oil has long been used as a binder for paint industries, varnishes and stains in order to protect surface from outdoor conditions (Rosenqvist, 2000, Ulvcrona et al 2005). Linseed oil is composed of triglycerides of C_{16} and C_{18} fatty acids, 1% of free C_{16} and C_{18} fatty acids (Rosenqvist, 2000). It is extracted from flax seeds and hydroscopic and no adverse impact on the environment.

In this study, Scots pine specimens were treated with linseed oil and boric acid in order to decrease the leaching of boron and improve the dimensional stability and decay performance. Water absorption (WA), anti-swelling efficiency (ASE) and decay performance of treated samples were determined.

2 MATERIAL AND METHOD

2.1 Treatment of wood specimens

Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) specimens were impregnated with aqueous solution of boric acid at 3% concentration level and dried 50 °C for 2 days and than impregnated with linseed oil. The impregnation schedule consists of vacuum (90%) for 20 min and pressure (7 bar) for 20 min. The specimens were then removed from the treatment solution and weighed to determine uptake retentions for each solution. Samples were conditioned at 20 °C and 65% relative humidity to reach a constant weight.

2.2 Water absorption and anti-swelling efficiency (ASE)

Sets of 10 treated wood specimens (15x25x50 mm) and 10 untreated controls were placed into a beaker, submerged with distilled water. Water was replaced every day for a total of 11 days with fresh one. Only boric acid treated specimens were not exposed to water absorption and ASE tests because boric acid is well known that it has no any hydrophobic properties. The samples were weighed and determined dimensions and calculated water absorption values and anti-swelling efficiency according to the following equations (1), (2) after each water changes:

$$WA = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100 \quad (1)$$

$$ASE = [(S_u - S) / S_u] \times 100 \quad (2)$$

Where,

W_2 = wet weight of a wood specimen after wetting with water
W_1 = initial dry weight
S_u = volumetric swelling of untreated wood
S = volumetric swelling of treated wood

2.3 Fungal resistance test

Fungal resistance test of specimens (5x10x30 mm) was performed in petri dishes. Agar plates (Ø = 87 mm, h = 20 mm) containing 25 ml 4 % (w/v) malt agar were inoculated with *Postia placenta* (Fries) Cook sensu J. Eriksson (FPRL 280). A plastic mesh was used to avoid direct contact between the sample and the medium. Four replicates for each treatment and fungus were used. The dishes were incubated at 22°C and 70% RH for 8 weeks. Weight loss for wood specimens caused by decay was calculated according to following equation (3).

$$\text{Weight loss (\%)} = [(Mo - Md)/Mo] \times 100 \quad (3)$$

Where,
Mo = dry weight prior to test
Md = dry weight after the test

2.4. Leaching test

Leaching tests were performed according to American Wood Preservers' Association (AWPA) E-11 standard method before the fungal resistance test. Each set of treated samples was placed into a 250 ml bottle, submerged with deionized water, and subjected to a vacuum to impregnate the blocks with the leaching solution. Water was replaced after 6 hours, 1 day, and 2 days, and every 2 days thereafter for a total of 14 days with fresh one.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The water absorption and the volumetric swelling were determined and compared to untreated samples. Water absorption values of treated and untreated (control) samples are shown in Table 1.

Results shows that all treated groups displayed very low water absorption values compared to untreated samples. Acetic acid addition to linseed oil gave the lower values of water absorption compared to other treatment groups. The lowest water absorption values were obtained treated with boric acid (3%) and acetic acid addition to linseed oil. Acid catalyzed esterification of hydroxylic groups is a well known reactive which might have contributed to the results shown in Table 1 and Figure 1. Sulfuric acid was included in the experimental setup in order to compare a mineral acid with acetic acid used in this study. Addition sulfuric acid to linseed oil did not improve the water absorption results when compared to acetic acid addition to linseed oil.

Anti-swelling efficiency of treated wood specimens depending on the volumetric swelling is shown in Figure 1.The highest anti-swelling efficiency was measured from the wood specimens treated with boric acid (3%) and acetic acid addition to linseed oil (B1). As a measured from the water absortion results, sulfuric acid addition to linseed oil did not affect as acetic acid as on the anti-swelling efficiency results.

Table 1 .Water absorption of treated wood

	Immersion time [h]							
	24	48	72	96	168	192	240	264
Control	62.34 (5.32)	64.15 (5.41)	64.84 (5.48)	68.53 (5.87)	80.61 (7.16)	83.73 (6.86)	86.14 (6.50)	87.39 (6.45)
B1	6.74 (1.27)	8.96 (1.67)	9.48 (2.03)	10.73 (2.22)	12.19 (2.49)	12.32 (2.61)	12.90 (2.70)	13.10 (2.78)
B2	7.18 (1.42)	9.67 (1.70)	10.45 (1.92)	11.94 (2.05)	14.23 (2.31)	14.53 (2.35)	15.43 (2.48)	15.86 (2.59)
B3	10.95 (2.85)	14.31 (3.21)	14.11 (1.60)	15.61 (1.56)	18.46 (1.37)	18.80 (1.29)	20.04 (1.37)	20.44 (1.34)

* Values in parantheses are standard deviations

B1: 3% boric acid + Linseed oil (highest acetic acid content)
B2 : Linseed oil (highest acetic acid content)
B3: Linseed oil (sulfuric acid added)

Table 2. Weight losses in specimens after fungal resistance tests for 7 weeks

		P. placenta	
Concentration		Treated	Control
3% boric acid + Linseed oil (acetic acid)	Leached	10.05 (1.38)	21.46 (6.64)
	Unleached	5.77 (1.78)	40.16 (1.89)
3% Boric acid	Leached	27.17 (6.42)	37.38 (6.02)
	Unleached	2.59 (0.14)	27.91 (12.65)
Linseed oil (acetic acid)	Leached	9.21 (2.06)	26.90 (3.82)
	Unleached	7.25 (3.06)	34.58 (5.55)
Linseed oil with boric acid	Leached	10.85 (0.63)	31.09 (0.49)
	Unleached	4.32 (0.36)	23.67 (3.39)

Decay resistance of test specimens against *P. placenta* is shown in Table 2. According to results, untreated wood specimens were severely decayed by brown rot fungi after 8-week inoculation period.

Unleached wood specimens treated with boric acid were well-protected from degradation by brown-rot fungi. However, high mass losses of specimens treated with boric acid (27%) were determined after 14-day leaching test. This is because of the easily leaching of boron from the wood matrix. Dual impregnation of boron treated specimens with linseed oil greatly retarded the leaching of boron from the wood.

Some monomers, polymers, proteins, and calcium precipitating agent NHA (N'Nnaphthaloylhydroxylamine) were tried to reduce the amount of boron leached from wood (Gezer et al 1999, Kartal and Green 2002, Thevenon et al 1997). According to our decay results, dual impregnation with linseed oil was effective to control of boron leaching.

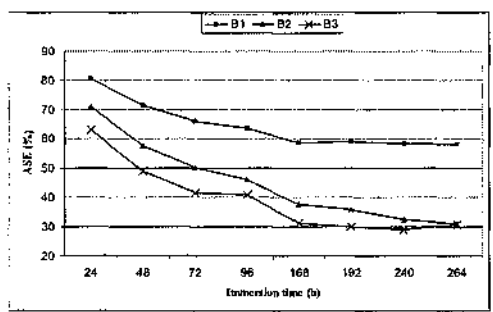


Figure 1. Anti swelling efficiency (ASE) of treated samples.

4 CONCLUSION

This study deals with improving dimensional and biological properties of wood by linseed oil and boric acid treatment. Dimensional and anti-swelling efficiency test results showed that treatment with boric acid (3%) and acetic acid addition to linseed oil improved the water-related properties (i.e. Water absorption and Anti-swelling efficiency). Dual impregnation of boron treatment with linseed oil decreased the leaching of boron.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to the Swedish Research Council for Environment, Agricultural Sciences and Spatial Planning (FORMAS) for financial support.

REFERENCES

AWPA E 11. 2000. Standard method of determining the leachability of wood preservatives, American wood-preservers"association standard.

Gezer ED, Michael JH, Morell JJ, 1999. Effects of Glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives, Wood and Fiber Science, 31 (2), 136-142 pp.

Gezer, E.D., Yıldız U.C., Temiz, A., Yıldız, S., Dizman, E., 2005, Cu, Cr and As distribution in soil adjacent to CCA-treated utility poles in Eastern Blacksea Region of Turkey, Building and Environment 40, 1684-1688.

Jong-Bum Ra, (1999) Diffusion of boron in wood, Ph.D Thesis, Mississippi State Univ. 132 p. Mississippi, USA.

Kartal SN, Green F (2002) Development and application of colorimetric microassay for determining boron-containing compounds. For Prod J 52(6):75-79

Lebow, S., Tippie, M., 2001, Guide for minimising the effect of preservative-treated wood on sensitive environments, General Technical Report, Forest Products Laboratory. FPL-GTR-122.

Paajanen, L., Ritschoff A.C., 2002. Effect of crude tall oil, linseed oil and rapeseed oil on the growth of the decay fungi, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 02-30299, Stockholm, Sweden.

Peylo A, Willeitner H, 1997. Leaching of boron-more than 3 years of field exposure. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 97-30143. Inter.Res.Group on Wood Preserv, Stocholm, Sweden. 7 pp.

Rosenqvist, M., 2000, The distribution of the introduced acetyl groups and a linseed oil model substance in wood examined by microautoradiography and ESEM, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-40169, Stockholm, Sweden.

Sweet M.S. LeVan S.L, White R.H, Tran H.C, De Groot R, 1996. Fire performance of wood treated with combined fire-retardant and preservative systems. Res. Pap. FPL-RP-545. Madison, WI:U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 10p.

Temiz, A., Yıldız U.C., Aydın, I., Eikenes, M., Alfredsen, G., Colakoglu, G., (2005), Surface Roughness and Color Characterictics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test, Applied Surface Science, 250, (1-4), 35-42.

Thevenon MF, Pizzi A, Haluk JP (1997) Non toxic albumin and soja borates as ground-contact wood preservatives. Holz als Roh- Werk-stoff, 55, 293-296

Townsend, T., Dubey, B., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., 2005, Preservative leaching from weathered CCA-treated wood, Journal of Environmental Management 75, 105-113.

Ulvcrona, T., Lindberg, H., Bergsten, U., 2005, Impregnation of Norway Spruce (*Picea abies* L. Karst.) wood by hydrophobic oil and dispersion patterns in different tissues, Institute of Chartered Foresters, 1-12.

Vasishth P, Vasishth R.C, Nicholas D.D, 1990. The effect of boron addition on copper-wood equilibrium. In: Proc. Of the First Inter. Conf. on Wood Protection with Diffusible Preservatives. Nov. 28-30, 1990. Nashville, Tenn. Forest Prod. Res.Soc., Madison, Wis. Pp.35-38.

Yalinkilic M.K., (2000) Improvement of boron immobility in the borate treated wood and composite materials. Ph.D Thesis, Kyoto Univ. 151 p, Kyoto, Japan.

Boron Compounds and Co-Biocides Improve Fixation and Biocidal Properties of Wood Preservatives

F. Pohleven
University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

M. Humar
Institute for Wood Technology of Ljubljana, Dolenjska cesta 42, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

ABSTRACT: Boron based wood preservatives became important active substances for wood protection in the recent time. As boron itself can not ensure sufficient protection against wood destroying organisms and fixation in wood we combine it with other biocides like copper, octanoic acid and ethanolamine. This investigates were performed on wood impregnated with different combinations of boron, copper-ethanolamine and octanoic acid in aqueous solution. Copper fixation was determined according to the modified ENV 1250 standard method, while fungicidal testing were performed according to the mini block procedure and termiticidal effect was determined using dry wood termite *Kalotermes flavicollis*. The results showed that addition of boron increases copper leaching, but on the contrary improves efficacy against wood decay fungi and insects. On the other hand, addition of octanoic acid improves copper and boron fixation, and slightly decreases effectiveness against copper tolerant fungi.

1 INTRODUCTION

Boron compounds are effective as preventives against wood pests, and they can be used to eradicate wood boring insects as well as wood decay fungi, but do not have effectiveness against moulds. Borates form stable complexes with cell components of fungi and insects, inhibit the function of enzymes and influences transport mechanisms from cell to cell. Fortunately, they have a low toxicity to humans and the environment. The toxic effect on warm-blooded animals is extremely low; it is comparable to the common salt (Rainer, 1993). Recent researches indicate that boric acid and borates can damage animal testicles and inhibit the formation of spermatocytes. Teratogenic effects have been observed, also (Unger *et al.* 2001).

The wood preservatives based on boron compounds diffuse well even in woods with low permeability, but excessive concentration leads to crystallisation on the surface (blooming). Leaching resistance is very low; therefore they can be used for preservation of wood used in dry situations or fixation needs to be improved with additives. Most frequently they are used in combination with copper and chromium as CCB salts and in other combinations. Boric acid and borax are poorly soluble in cold water, but solubility rises rapidly with increasing temperature. They are also soluble to a considerable improve in solvents with hydroxyl groups, like as ethanol and glycerol. Polyethylene glycol (PEG) in combination with 1 to 2 percents of boron are used for conservation of wooden objects like the Swedish warship *Wasa*, Viking ships and other waterlogged wood (Unger *et al.* 2001).

Primary, boron compounds are used as flame retardants. Afterwards, they are used in wood protection against wood pests. Because of their weaknesses (leaching, low solving, slow efficient, blooming), they are replaced with newly organic biocides.

But, in the recent time due to harmful for human and environment, the use of classical wood preservatives (CCA, CCB, creosote, PCP, Lindan) have been limited or even banned in the 1990s. However, the situation is currently changing even more with the introduction of the Biocidal Products Directive (BPD). BPD will radically reduce several existing biocides for wood preservatives, thus new more effective and environmentally acceptable formulations needs to be developed. We foresee that importance of boron biocides will increase in future years, again. Therefore, we were interested in development of new formulations with improved efficacy and fixation in wood.

2 MATERIAL AND METHODS

For leaching Norway spruce wood blocks of 1.5 × 2.5 × 5.0 cm and for fungicidal test specimens of 0.5 × 1.0 × 3.0 cm were prepared according to the re-

quirements of the standard ENV 1250 (ECS 1994a) and EN 113 (ECS 1989).

For impregnation of the specimens eleven different copper(II) sulphate, ethanolamine, boron and octanoic acid containing preservative mixtures were prepared. Copper concentration of 1.0% and copper ethanolamine molar ratio (1:6) was set in all of the preservative formulations. For boron source, three different boron compounds were utilized (hydrated sodium borate (Borax) ($Na_2B_4O_7$-$10H_2O$), boric acid (H_3BO_4) and Topbor ($Na_2B_8O_{13}\times4H_2O$)). Copper boron ratio was 1:1 being equal in all boron containing solutions. The concentration of octanoic acid varied from 1:0 to 1:2 copper : octanoic acid molar ratios (Table 1).

Table 1. Different combinations of copper, ethanolamine, boron and octanoic acid in aqueous solution used for impregnation of Norway spruce blocks. Concentration of Cu in solution was 1%. Copper ethanolamine (1:6) and copper boron (1:1) molar ratio was constant.

Ingredients	Abbreviation	Cu:Octanoic acid (molar ratio)	Boron source
Boron	B	-	Borax
Copper/ethanolamine	CuEa	1:0	-
Cu/Ea/octanoic acid	CuEaOa	1:1	-
Cu/Ea/boron	CuEaB	1:0	Borax
Cu/Ea/boron	CuEaH	1:0	Boric acid
Cu/Ea/boron	CuEaT	1:0	Topbor
Cu/Ea/octanoic acid/boron	CuEaOaB	1:1	Borax
Cu/Ea/octanoic acid/boron	CuEaOaH	1:1	Boric acid
Cu/Ea/octanoic acid/boron	CuEaOaT	1:1	Topbor
Cu/Ea/2×octanoic acid/boron	CuEaOa2B	1:2	Borax
Cu/Ea/2×octanoic acid/boron	CuEaOa2H	1:2	Boric acid
Cu/Ea/2×octanoic acid/boron	CuEaOa2T	1:2	Topbor

Spruce wood was vacuum impregnated according to the EN 113 procedure (ECS 1989). The treatment of the wood specimens resulted in a solution uptake of about 400 kg/m^3 (Table 2). Later, the specimens were conditioned for four weeks, the first two weeks in closed chambers, the third week in half closed and the fourth week in open ones. Prior to leaching or fungicidal test, specimens were stored at 25 °C and 65% RH.

Leaching test was performed according to the modified ENV 1250 (ECS 1994a) procedure. In order to speed up experiment, following two modifications were done: instead of five three specimens were positioned in the same vessels and water mixing was achieved with shaking on shaking device instead of magnetic stirrer.

Nine specimens per formulation were put in three vessels to have three parallel leaching procedures. 300 mL of distilled water were added and the vessel with its content was shaking with the frequency of 55 min^{-1}. Water was daily replaced for seven subsequent days. Leachates from the same vessel were collected and mixed together. Afterwards, analysis of the leachate from all individual vessels was performed using atomic absorption (AAS) for copper and induced coupled plasma (ICP) spectroscopy for boron. Percentages of leached copper and boron were calculated from the amount of retained biocides determined gravimetrically and amount of elements in collected leachate.

Fungicidal properties of treated specimens (0.5 × 1.0 × 2.5 cm) were determined according to the mini block procedure (Pohleven *et al.* 2000). Following conditioning, half of the specimens were leached according to the EN 84 procedure for 14 days (ECS 1994b). Conditioned and steam-sterilized specimens were then exposed to three different fungal species copper tolerant brown rot fungus (*Antrodia vaillantii*) (ZIM L037), normal copper sensitive brown rot fungus (*Gloeophyllum trabeum*) (ZIM L018) and white rot fungus (*Trametes versicolor*) (ZIM L057) (Raspor *et al.* 1995). Two treated and one untreated wood specimen were placed on a sterilized plastic grid in each inoculated Petri dish and exposed to fungal decay for eight weeks in the growth chamber (25 °C, RH = 75%). Mass losses were determined

gravimetrically. For comparison, part of the specimens was put into non-inoculated Petri dishes.

Termiticidal properties were tested according to the Becker method (1969) with drywood termite *Kalotermes flavicollis*. The result was expressed as percentage of termite mortality and samples damages.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Leaching

From specimens impregnated with Borax only, in average 57% of boron was exuded after seven days of soaking. Addition of copper and ethanolamine decreased boron fixation. From copper/ethanolamine/boron treated wood blocks 62% of boron was leached. In the case where octanoic acid was added to previous formulation (CuEaOaB) significantly improved boron fixation was achieved. Less than half of retained boron (48%) was determined in leachate. This showed, that octanoic acid improves boron fixation, due to its hydrophobic effect.

Using the same procedure, not more than 3.5% of Cu was leached from any of the specimen impregnated by copper-ethanolamine (CuEa) formulation. Addition of boron to the copper-ethanolamine solution, increases copper leaching, regardless to boron source used (Borax, Topbor, Boric acid). From wood treated with copper-ethanolamine and boron solution (CuEaB, CuEaH or CuEaT) 4.0% of copper was leached, what is almost 15% higher value as observed at specimens impregnated with copper ethanolamine, only. However, in the presence of octanoic acid (CuEaOa), copper leaching of 2.4% was determined, what was 30 to 40% lower in comparison to the specimens impregnated by preservatives without octanoic acid. Similar as at boron, octanoic acid decreased copper leaching as well.

Unfortunately, this data indicates, that addition of boron negatively influences copper fixation. Up to our knowledge we were not able to elucidate the reasons for observed data. Nevertheless, we recovered this defect with addition of octanoic acid which improves copper fixation (Table 2).

To prove positive effect of octanoic acid, some specimens were impregnated by solutions that besides copper, ethanolamine and boron, contain two moles of octanoic acid per one mole of copper (CuEaOa2B, CuEaOa2H and CuEaOa2T). As expected, higher portion of octanoic acid decreases copper leaching even more. We found out, that only 2.2% of copper was leached from those specimens (Table 2). Most probably hydrophobic property of octanoic acid is the basic contribute to decreased copper leaching. Additionally, we expect that by increasing of copper-octanoic acid molar ratio, even lower leaching rates would be achieved.

Table 2. Preservative uptakes and percentages of copper leached from impregnated Norway spruce specimens. Standard deviations are given in the parenthesis.

Ingredients	Preservative uptake [kg/m^3]	Copper leaching [%]	Boron leaching [%]
B	405 (12)	-	57
CuEa	451 (12)	3.5 (0.1)	
CuEaOa	420 (14)	2.4 (0.1)	
CuEaB	440 (20)	4.0 (0.2)	62
CuEaH	437 (25)	4.0 (0.0)	
CuEaT	421 (9)	4.0 (0.1)	
CuEaOaB	350 (19)	3.2 (0.2)	48
CuEaOaH	404 (22)	3.2 (0.1)	
CuEaOaT	380 (12)	2.8 (0.1)	
CuEaOa2B	360 (19)	2.2 (0.2)	
CuEaOa2H	351 (16)	2.6 (0.0)	
CuEaOa2T	390 (18)	2.6 (0.1)	

3.2 Fungicidal efficacy

In the second part of experiment we investigated durability of impregnated specimens against wood decay fungi and termites. For the fungicidal examination, there were two types of specimens exposed; half of them were leached, while the other half remained unweathered. As usually at wood treated with copper-amine preservatives, there are higher mass losses determined at unleached specimens than at leached ones exposed to white rot fungus *Tram-*

etes versicolor. However, it has to be taken into consideration that mass losses of nonleached specimens exposed to *T. versicolor* are not only the results of fungal decay, but the results of leaching and evaporation of ethanolamine, too. Ethanolamine in wood causes depolymerisation of lignin during impregnation, fixation and whenever woods moisture content increases (Claus *et al.* 2004). In the period of fungal exposure, moisture content of impregnated specimens increased significantly, and there were exudates from samples to nutrient medium. Depolymerized wood components therefore diffused from specimens, what resulted in mass losses, which are not result of fungal decay but influences of ethanolamine. When specimens are leached prior to fungal exposure, free ethanolamine and depolymerised wood is removed from wood during leaching procedure, thus detected mass losses are result of fungal decay, only. From mass losses of leached and unleached specimens exposed to *T. versicolor* we noticed that all preservative solution applied were effective against this respective fungus. None of the leached specimens lost more than 2% of their initial mass (Table 3). This result was predictable, due to white rot fungus *T. versicolor* is easily controlled with copper fungicides (Richardson 1993, Humar *et al.* 2005).

Similar results were determined at specimens exposed to brown rot *Gloeophyllum trabeum*, as well. Mass losses determined at unleached specimens were in most of the cases higher compared to leached ones. The reason for this occurrence was the same as at *T. versicolor*. However, most of the leached impregnated specimens exposed to this brown rot fungus were almost not decayed, with exemption of the leached specimens impregnated with aqueous solution of copper-ethanolamine (CuEa), only (Table 3). Those specimens lost almost 10% of their initial mass. This data point out that impregnation with copper-ethanolamine itself is not sufficient to protect wood even against copper sensitive (normal) strains of brown rot fungi. We have to prevent leaching of copper from such impregnated wood or add other co-biocides to preservative. Additionally, mass losses of the specimens impregnated with solutions that besides copper and ethanolamine contain octanoic acid, where significantly lower, as octanoic acid decreases copper leaching and secondly, octanoic acid has fungicidal effect itself (Schmidt 1984; Breeuwer *et al.* 1997). Furthermore, copper leaching from specimens impregnated with copper-ethanolamine and boron solution was even more prominent as from copper-ethanolamine treated specimens, but those specimens were resistant against *G. trabeum* due to fungicidal properties of boron. Therefore, we believe that combination of copper with different biocides is necessary in order to protect wood against brown rot fungus *G. trabeum*.

Copper tolerant fungus *Antrodia vaillantii* was the most aggressive strain used in this experiment. However, unleached specimens were more or less protected against this fungus. On the other hand, at some of the leached specimens even higher mass losses than at control spruce blocks were determined (Table 3). The highest mass loss of almost 30% was noticed at leached specimens impregnated with copper-ethanolamine formulation. These data shown that copper itself, even when combined with alkaline ethanolamine, can not protect wood against copper tolerant wood decay fungi, because copper tolerant fungi are able to acidify even alkaline copper preserved wood. At specimens, that were impregnated with aqueous solution, that besides copper and ethanolamine contains octanoic acid and/or boron, lower mass losses were determined. Furthermore, at specimens impregnated with copper-ethanolamine combined with boron compounds, quite lower mass losses were observed. This data confirmed that boron is more efficient fungicide as octanoic acid. Unfortunately, combination of boron and octanoic acid did not resulted in synergistic effect against copper tolerant strains (Table 3). However, among different boron compounds used in these experiments, the best results were achieved when copper-ethanolamine solution was combined with Topbor.

Table 3. Mass losses of the leached and unleached specimens impregnated with different copper-ethanolamine solutions and exposed to three different wood decay fungi for eight weeks. Standard deviations are given in the parenthesis.

Wood decay fungi / Ingredients	*Antrodia vaillantii*		*Gloeophyllum trabeum*		*Trametes versicolor*	
	Mass loss [%]					
	unleached	leached	unleached	leached	unleached	leached$_a$
CuEa	3.1 (1.2)	29.8 (4.3)	1.2 (1.2)	9.3 (3.3)	2.2 (1.1)	1.0 (0.5)
CuEaOa	1.6 (1.2)	20.9 (4.2)	1.8 (1.4)	1.4 (0.4)	2.8 (1.0)	1.3 (0.2)
CuEaB	1.2 (1.3)	13.4 (4.6)	0.9 (1.2)	0.3 (1.0)	1.2 (1.1)	1.0 (0.3)
CuEaH	-1.0 (1.1)	17.4 (3.2)	0.4 (1.2)	0.6 (0.1)	1.9 (1.2)	0.5 (0.2)
CuEaT	-0.2 (1.1)	13.2 (4.1)	0.5 (1.4)	0.7 (0.2)	1.8 (1.0)	0.7 (0.1)
CuEaOaB	0.3 (1.5)	20.5 (2.3)	2.3 (1.4)	1.5 (0.3)	3.6 (2.0)	1.1 (0.4)
CuEaOaH	0.7 (0.7)	20.7 (2.1)	2.7 (0.9)	1.1 (0.3)	2.9 (1.9)	1.2 (0.2)
CuEaOaT	0.2 (0.7)	16.4 (2.6)	2.1 (0.9)	1.7 (0.4)	3.0 (1.3)	1.3 (0.2)
CuEaOa2B	0.4 (0.5)	20.2 (3.5)	2.4 (0.5)	1.4 (0.3)	2.4 (1.3)	1.5 (0.2)
CuEaOa2H	1.2 (0.4)	24.2 (3.2)	3.5 (1.6)	1.8 (0.2)	5.6 (0.9)	1.5 (0.1)
CuEaOa2T	0.8 (0.4)	14.3 (1.9)	3.2 (0.8)	1.5 (0.3)	3.1 (0.4)	1.2 (0.2)
Control	20.1 (3.7)		32.1 (5.6)		18.4 (4.1)	

3.3 Termiticidal properties

Attack and survival were obvious on the control samples and copper-ethanol treated samples. In generally copper-ethanolamine with co-biocides protected impregnated wood against drywood termite, regarding to the formulation. However, at boron and copper/ethanolamine treated samples termites caused some surface corrosion (Figure 1).

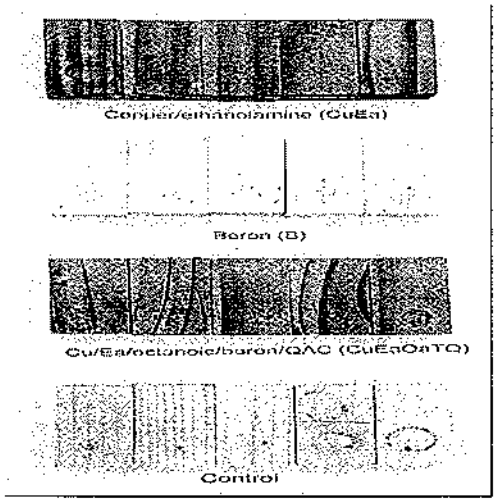


Figure 1. Wood samples exposed to dry wood termite *Kalotermes flavicollis*

3 CONCLUSIONS

Addition of boron to copper-ethanolamine wood preservatives increases leaching of boron and copper from wood. On the other hand, octanoic acid in boron/copper/ethanolamine formulation significantly improves as boron as well as copper fixation in wood, presumably due to its hydrophobic effect. Wood impregnated with copper-ethanolamine and boron formulation (without leaching) is generally resistant against all wood decay fungi tested. Reduction of boron leaching is very important, to ensure efficacy against insects and wood decay fungi, particularly against copper tolerant fungus *Antrodia vaillantii*.

REFERENCES

Becker von G. (1969) Versuche an Holzspanplatten mit Hausbockkäfer-Larven und Termiten. Material und Organismen 2:27-41

Breeuwer P., deReu J.C., Drocourt J.L., Rombouts F.M., Abee T. (1997) Nonanoic acid, a fungal self-inhibitor, prevents germination of *Rhizopus oligosporus* sporangiospores by dissipation of the pH gradient. Applied and Environmental Microbiology 63:178-185

Biocidal Products Directive (98/8/EC) (1998) Official Journal of the European Communities, L 123: 1-63.

Claus I., Kordsachia O., Schröder N., Karstens T. (2004) Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung 58:573–580

European Committee for Standardization (1989) Wood preservatives; Determination of the toxic values against wood destroying basidiomycetes cultured an agar medium. EN 113. Brussels. 14

European Committee for Standardization (1994a) Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. ENV 1250. Brussels. 16

European Committee for Standardization (1994b) Wood preservatives – Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure. EN 84. Brussels. 16

Humar M., Šentjurc M., Amartey S.A., Pohleven F. (2005) Influence of acidification of CCB (Cu/Cr/B) impregnated wood on fungal copper tolerance. Chemosphere 58:743-749.

Pohleven F., Petrič M., Zupin J. (2000) Effect of mini-block test conditions on activity of *Coniophora puteana*. IRG/WP 00-20184, 8

Rainer J.B. (1993) Borates as wood preservatives – an environmental, healty and safety perspective. In: Proceedings of the Second International Symposium on Wood Preservation – The challenge safety-environment. Cannes-Mandelieu , 59-76.

Raspor P., Smole-Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Rogelj I., Hacin J. (1995) ZIM: zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur; Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo, Ljubljana: 98

Richardson B.A. (1993) Wood Preservation, Second edition. London, Glasgow, E & FN Spon: 226

Schmidt E.L. (1984) Influence of aliphatic acids on spore germination of wood decay fungi. The International Research Group for Wood Protection. IRG/WP 84-2224, 5

Unger A., Schniewind A.P., Unger W. (2001) Conservation of Wood Artifacts. Springer-Verlag Berlin, Hedelberg, New York 578

CCA ile Emprenye Edilmiş Odundan Metallerin Geri Kazanımında Çeşitli Bor Bileşiklerinin Kullanımı

The Use of Various Boron Compounds for the Recovery of Metals from CCA-Treated Wood

S. N. Kartal
İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi 34473 Bahçeköy, İstanbul, Türkiye

ÖZET: CCA ile emprenye edilmiş odun atıklarından metallerin geri kazanımında proses maliyetlerinin azaltılması bu tür proseslerin daha ekonomik ve çevreyle dost oluşuna neden olabilecektir. Bor bileşikleri genellikle bu tür proseslerde kullanılan diğer kimyasal maddelerden genellikle daha ekonomiktir. Ayrıca bor bileşikleri metallerin odundan geri kazanımında etkili de olabileceklerdir. Bu çalışmada borik asit, boraks ve DOT kullanılarak CCA ile emprenye edilmiş odun atıklarından bakır, krom ve arsenik elementlerinin geri kazanımı incelemektedir. Çalışmada ekstraksiyon metodu seçilerek, 1, 5 ve 10 gün süre ile odun atık örnekleri borlu bileşiklerde ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Borik asit ve boraks çözeltileri ile odundan metallerin %50'sinden fazlası geri alınabilirken, DOT ile çok daha düşük miktarlarda (%20) geri kazanım sağlanabilmiştir. Borun bakır, krom ve arsenik elemetleri ile yapmış olduğu kompleks ve ayrışma reaksiyonlarının tanımlanması için çalışmalar devam etmektedir.

ABSTRACT: Reducing the cost of remediation processes for CCA-treated wood waste will make the processes more economically and environmentally acceptable. Boron compounds are relatively cheaper chemicals in comparison with various chemicals for chemical extraction. Boron compounds might be effective for removing metals due to their strong oxidizing properties. This study evaluated copper, chromium and arsenic removal from CCA-treated wood using boric acid, borax, and disodium octaborate tetrahydrate at varying concentrations. Remediation processes were performed at 1, 5 and 10 day-intervals using batch-extraction process. Results showed that borax and boric acid were more effective in removing metals from CCA-treated wood compared to disodium octaborate tetrahydrate and distilled water. More than 50% of all metals were removed by boric acid and borax treatments however disodium octaborate tetrahydrate was able to remove nearly 20% of the metals after 10-day process. Further experiments on the reaction mechanism of boron compounds to remove heavy metals from CCA-treated wood are in progress.

1 GİRİŞ

CCA (bakır/krom/arsenik) emprenye maddesi suda çözünen emprenye maddeleri olup emprenye işlemleri sonucu odun yapısı ile reaksiyona girme veya çökelme yolu ile oduna bağlanmakta ve fiksasyon olarak adlandırılan bu reaksiyonlar sonucu yıkanmaya karşı dirençli hale gelmektedir (Lebow 1996). CCA emprenye maddesi uzun yıllar dünyanın hemen hemen her ülkesinde kullanılmasına rağmen, son yıllarda özellikle yapısındaki arsenikin toksisitesi nedeniyle birçok ülkede kullanımı sınırlanmış veya yasaklanmıştır (Townsend et al. 2004). Örneğin çoğu Avrupa ülkesinde ve Japonya'da kullanımı tamamen yasaklanmış olmasına rağmen, ABD'de bina temelleri, telekominikasyon direkleri, otoban konstrüksiyonları ve deniz içi yapılarda kullanılan ağaç malzemenin emprenyesinde kullanılabilmektedir. Buna karşın, insan ve hayvanların direkt temas edebileceği yerlerde örneğin ahşap binalarda, çocuk oyun alanı elemanlarında, bahçe mobilyaları ve piknik masalarında kullanımı tamamen kalkmıştır (Lebow 2004). Emprenye edilmiş ağaç malzemenin ortalama 20-40 yıl arasında hizmet verebileceği göz önünde bulundurulduğunda, her yıl önemli miktarda emprenye edilmiş odun atığı oluşacağı oldukça açıktır. Bunun sonucu olarak CCA gibi maddelerle emprenye edilmiş odun atığının geri dönüşümü, yok edilmesi ve tekrar kullanımı ile ilgili problemler de gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Hizmet ömrünü tamamlamış emprenye edilmiş odunla ilgili en büyük problem, geri dönüşüm işlemleri sırasında çalışan işçilere odundan kaynaklanan emprenye maddesi zararı ile çevreye verilecek kimyasal maddelerdir. Emprenye edilmiş atık odunun tekrar kullanımı veya geri çev-

rimi en uygun metotlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu metotların uygulanamadığı durumlarda ise atığın gömülerek ya da yakılarak yok edilmesi bir çok ülkede yasal zorunlu seçenek olmakta, fakat bu metotlarda da gerekli çevresel önlemler alınmalıdır. Bunların yanında odundan metallerin gerek biyolojik ve gerekse kimyasal yollarla geri kazanımı ile ilgili son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Kartal et al, basımda). Kimyasak ekstraksiyon proseslerine asitler, ağartıcılar, chelat oluşturucu çeşitli maddeler yoğun olarak denenmekte ve fakat bu tür kimyasal maddelerin ekonomik olmayışları yeni kimyasal madde ve proseslerin gelişimine yol açmaktadır.

Bor bileşikleri sabun ve deterjandan tıp, gıda, nükleer enerji ve odun koruma alanına kadar yaygın bir çok endüstride kullanım alanı bulmuş önemli kaynaklardır. Bunun en büyük nedenlerinden biri doğada bol olarak bulunması, ekonomik oluşu ve ekosisteme olan negatif etkilerinin oldukça düşük oluşudur. Borik asit, boraks, DOT (di-sodyum oktoborat tetra hidrat) gibi çoğu bor bileşikleri suda kolay çözünmekte ve çeşitli uygulamalar ve prosesler için sulu çözeltilerinin hazırlanması oldukça kolay olmaktadır. Bazı bor bileşikleri güçlü okside edici özelliklerinden dolayı metallerin geri kazanımında diğer kimyasal maddelerler karşılaştırıldığında daha etkili olabilmektedirler. Bazı araştırmalar sodyum boratın özellikle krom mobilize edilmesinde etkili olmasına karşın, bakır ve arsenik için etkili olamadığını göstermiştir. Bu nedenlerle sodyum borat, sodyum perkarbonat, sodyum hipoklorite and sodyum hidroksit gibi güçlü oksidasyon yeteneğine sahip kimyasal maddeler bakır, krom ve arsenik elementlerinin CCA ile emprenye edilmiş odundan metallerin geri alınımında tercih edilmemektedir.

Sodyum borat kromu mobilize edebilme ve metallerin oduna bağlanma reaksiyonlarını tersine çevirme yeteneğinden dolayı bu tür bileşiklerin CCA ile emprenye edilmiş odundan kullanımına yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Cooper et al 2001). Bu çalışmada borik asit, boraks (sodyum tetraborat) ve DOT çözeltileri CCA ile emprenye edilmiş odundan bakır, krom ve arsenik elementlerinin geri alınmasında kullanılmıştır. Ekstraksiyon %5 konsantrasyondaki çözeltiler ile değişen ekstraksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiş ve odundan metallerin yüzde geri alınım miktarları belirlenmiştir.

2 MATERYAL VE METOD

CCA ile emprenye edilmiş sarı çam (Pinus sylvestris L.) direkleri Toktaş Emprenye ve Ahşap San. A.Ş. (Adana)'den temin edilmiş olup, direkler 21 kg/m^3 retensiyon seviyesinde CCA-C (AWPA Standardları Tip C) emprenye maddesi çözeltisi ile dolu hücre metoduna göre işlem görmüşlerdir. Direklerin diri ve öz odun kısımları ayrılarak sadece diri odundan elde edilen yongalar araştırmada kullanılmıştır. Yongalar daha sonra öğütülerek 40-mesh'lik eleklerden elenmiş ve odun talaşları elde edilmiştir. Elde edilen talaşlar 23°C ve %65 bağıl nem şartlarına sahip klima odalarında klimatize edilmişlerdir.

Metal geri alınımı testleri için 10 g odun talaşı 200 ml %5 konsantrasyona sahip borik asit, boraks ve DOT çözeltileri ile oda şartlarında ektrakte edilmişlerdir. Odun talaşı ve çözeltiler Erlenmayerlere konulmuş ve 100 rpm hızda çalkalanmışlardır. Ektraksiyon süresi 1, 5, ve 10 gün olarak belirlenmiş ve her süre sonunda odun talaşları ekstraksiyondan alınarak bakır, krom ve arsenik analizleri yapılmıştır. Karşılaştırma amacı ile destile su ile de ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

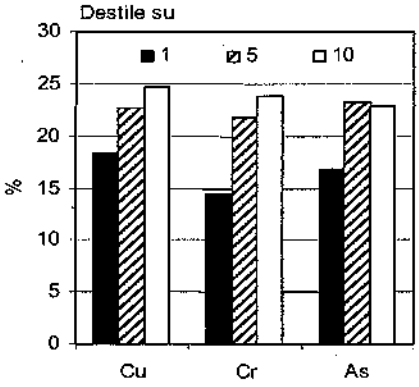
Ekstraksiyon işlemlerinden sonra odun talaşlarından 100 mg örnekler alınmış ve 10 ml nitrik asit içersinde doyurma işlemlerinden sonra sıvı örneklerdeki bakır, krom ve arsenik miktarları ICP Sequential Plasma Spectrometer (ICP-SII SPS 7800, Seiko Intruments, Inc., Japan) ile analiz edilmiş ve odun talaşlarında ekstraksiyon sonrası metal miktarları belirlenmiştir. Ekstraksiyon öncesi CCA ile emprenye edilmiş odun örneklerindeki bakır, krom ve arsenik miktarları yardımıyla yüzde metal ayrılma miktarları belirlenmiştir.

3 SONUÇLAR

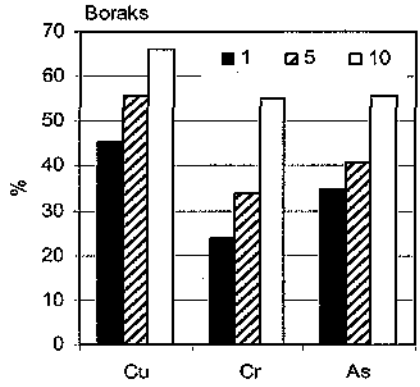
Şekil 1-4, CCA ile emprenye edilmiş odun talaşlarından destile su ve bor ekstraksiyonları sonucu uzaklaşan bakır (Cu), krom (Cr) ve arsenik (As) yüzdelerini göstermektedir. Karşılaştırma amacı ile destile su da ekstraksiyonlarda kullanılmış ve 10 günlük proses sonrası uzaklaşan metal %25'lerin altında kalmıştır. %5 konsantrasyonda borik asit ile yapılan ekstraksiyonlarda CCA ile empreny edilmiş odun talaşlarından metal uzaklaşma oranları yaklaşık %50 olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon süresi uzaklaşan metal oranlarını etkilemiş olduğu gözlemlenmiştir.

Boraks ile yapılan ekstraksiyon işlemlerinin, borik asit ile karşılaştırıldığında metal uzaklaştırılmasında özellikle Cu bakımından biraz daha iyi olduğu belirlenmiş ve uzaklaşan Cu miktarları %60'ları geçmiştir. Cr ve As uzaklaşma yüzdeleri ise 10 günlük ekstraksiyon sonrasında 50'lerin üzerinde bulunmuştur.

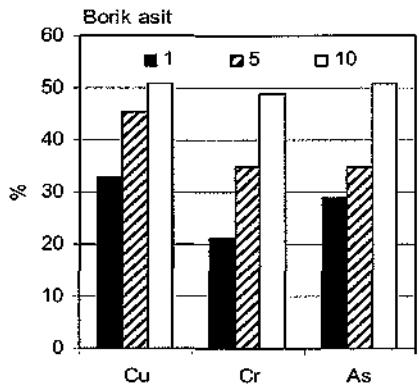
Çalışmada en düşük metal uzaklaşma miktarları DOT ile yapılan işlemlerde gerçekleşmiştir. Cu ve Cr uzaklaşma yüzdeleri destile su ile gerçekleşen değerlerin bile çok altına düştüğü ve DOT'nin Cu ve Cr üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiştir.



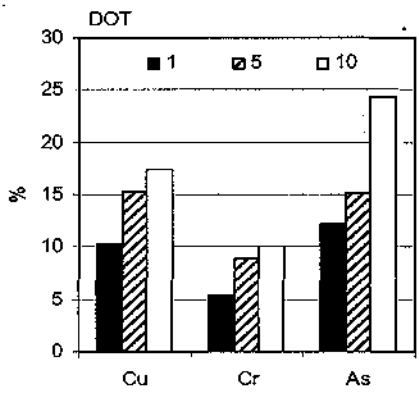
Şekil 1. Destile su ile metal geri alınma yüzdeleri



Şekil 3. Boraks ile metal geri alınma yüzdeleri



Şekil 2. Borik asit ile metal geri alınma yüzdeleri



Şekil 4. DOT ile metal geri alınma yüzdeleri

As miktarları ise destile su elde edilen uzaklaşma miktarları kadar olabilmiştir.

DOT genellikle borik asit ve boraksla karşılaştırıldığında daha bazik özellikler göstermektedir. Bu da bazik özellikler taşıyan organik ve inorganik bileşiklerin asidik karakterli bileşiklerle karşılaştırıldığında daha düşük ektraksiyon kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmalar sitrik asit, formik asit, sülfürik asit, tartarik asit, nitrik asit, okzalik asit, EDTA, NTA gibi asidik karakterli ve chelat oluşturma yeteneğine sahip bileşiklerin CCA ile emprenye edilmiş odundan Cu, Cr, ve As uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu ve %90'ların üzerinde metallerin uzaklaşırılabildiğini göstermiştir (Kazi & Cooper 1998, Kartal 2003, Kartal & Kose 2003, Kartal & Imamura 2003).

4 DEĞERLENDİRMELER

Genellikle alkali çözeltiler Cr lehine uzaklaştırmada öznemli rol oynarken nötral ve asidik çözeltiler Cr ayrılmasında daha az önem taşıdığı bilinmektedir. Öte yandan bu çalışmada boraksın Cr ayrılmasında da rol oynadığı belirlenmiştir. Borlu bileşiklerin diğer kuvvetli asidik karakterli çözücü maddelerle karşılaştırıldığında CCA ile emprenye edilmiş odundan

daha az miktarda metal ayrılması yaptığı bulunmasına rağmen, ikili ekstraksiyon ve sıcaklık artışları ile metal uzaklaştırma oranları artırılabilir. Bunun yanında asidik ve borlu bileşiklerin kombinasyonları ya da borlu sistem ve biyolojik ayrıştırma metodları da beraber kullanılarak ekstraksiyon sistemlerinin maliyetleri azaltılabilir.

KAYNAKLAR

Cooper P.A., Taylor, A.M. & Ung, Y.T. (2001) Effects of deck washes and brighteners on the leaching of CCA components. Forest Products Journal, 51(2): 69-72.

Cooper, P.A. (2003) A review of Issues and Technical Options for Managing Spent CCA Treated Wood. Presented at American Wood Preservation Association (AWPA) Annual Meeting, Boston, Mass., April 2003, 17 pp.

Kartal, S. N. (2003) Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. Waste Management, 23(6): 537-546.

Kartal, S.N. & Imamura, Y. (2003) Chemical and biological remediation of CCA-treated waste wood. Wood Research, 90: 111-115.

Kartal, S.N. & Kose, C. (2003) Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents", Holz alz Roh und Werkstoff, 61(5): 382-387.

Kartal, S.N., Engür, M.O. & Köse, C. (basımda) Emprenye maddeleri ve emprenye edilmiş ağaç malzeme ile ilgili çevre problemleri. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi B Serisi.

Kazi, K.M.F. & Cooper, P.A. (1998) Solvent extraction of CCA-C from out of service wood. The Intl. Res. Group on Wood Preser. D.No.IRG/WP-50107: 1-13.

Lebow, S.T. (1996) Leaching of wood preservative components and their mobility in the environment. Summary of pertinent literature.
General Technical Report, FPL-GTR-93. USDA Forest Service. Forest Products Laboratory, Madison, WI, U.S.A.

Lebow, S.T. (2004) Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential Construction. In: Proceedings of Environmental Impacts of Preservative Treated Wood Conference, February 8-11, 2004, Orlando, FL, USA.

Townsend, T.G., Dubey, B. &d Gabriele, H.S. (2004) Assessing Potential Waste Disposal from Preservative Treated Wood Products. In: Proceedings of Environmental Impacts of Preservative Treated Wood Conference, February 8-11, 2004, Orlando, FL, USA.

Çinko Borat ve Boraks ile Muamele Edilerek Üretilmiş OSB Levhalarının Bazı Teknolojik Özellikleri

Some Technical Properties of OSB Panels Treated with Zinc Borate and Borax

A. Dönmez.& H. Kalaycıoğlu
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği, 61080, Trabzon

ÖZET: Günümüzde kullanım alanı ve paralelinde üretim miktarı artan OSB (Yönlendirilmiş Yongalevha) kullanım ömrünün uzatılabilmesi için çoğunlukla; fungusit, insektisit ve yanmayı geciktirici özelliklere sahip borlu bileşiklerle modifiye edilmektedir. Bu amaçla hazırlanan çalışma; tam kuru yonga ağırlığına oranla %1.5 oranında çinko borat ve boraks ile muamele edilmiş kavak yongalarından fenol formaldehit ile tutkallanarak üretilen OSB levhalarının teknolojik özelliklerinin belirlenmesini kapsamaktadır. Boraks yongalara %5'lik sulu çözelti halinde muamele edilirken, çinko borat yongalara toz halinde karıştırılmıştır. Deney örneklerinin fiziksel özelliklerden, yoğunluk, su alma ve kalınlık artımı, mekanik özelliklerden elastikiyet modülü, eğilme ve yüzeye dik çekme direnci, biyolojik özelliklerden ise çürüklük testi gibi başlıca teknolojik özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında borlu bileşiklerin yongaların bağlanma özelliklerini olumsuz yönde etkilemesinden dolayı levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerinde azda olsa bir kötüleşme gözlenmiştir. Ancak çürüklük testi denemelerinde kullanılan *T.versicolor* mantarına karşı %80'lara varan koruma sağlanmıştır. Çinko borat ve boraksın levhanın kalitesi üzerine etkileri istatistiksel anlamda farksız bulunmuştur. Bununla birlikte boraks'a oranla, çinko boratın sudaki çözünürlüğünün düşük olması ve direkt olarak odun yongasına karıştırılması ek bir proses gerektirmediğinden maliyet açısından bazı avantajlara sahip olup kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

ABSTRACT: Generally, in order to make usage period longer due to its use place of OSB (Oriented Strand Board) which has more usage area and increasing production amount during last years, it is treated boron compounds which have properties of fungicide, insecticide and fire retardant. This study includes the determination of some technological (physical, mechanical and biological) properties of OSB produced from aspen strands treated with zinc borate and borax. Zinc borate and borax were used as 1.5% according to weight of oven dry strand. While borax was treated as 5% aqueous solution, zinc borate treated as powder. According to results, using of boron compounds affected physical and mechanical properties of OSB panels negatively. However, it was determinated that it positively affected decay (to *T.versicolor*) of OSB panels. Zinc borate and borax have almost the same effects on technological properties of OSB. However, rate of borax, zinc borate has more advantage for low solubility in water and need any extra process for using powder.

1 GİRİŞ

Günümüzde endüstriyel anlamda odun esaslı kompozit malzemelerin kullanımı büyük oranda artış göstermiştir. Bu tür malzemeler hem iç hem de dış mekânlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Tıpkı masif malzeme gibi kompozitler içinde degredasyon riskinin yüksek olduğu yerlerde emprenye işlemine gereksinim duyulmaktadır. Çoğu kompozit malzeme için özellikle inorganik boratlar uygun emprenye maddeleridir. Borlu bileşikler, kompozit üretimi sırasında katı partiküller olarak doğrudan odun yongası, odun lifi veya tutkala katılmaktadır. Bu amaçla daha çok çinko borat gibi inorganik borat bileşikleri kullanılmaktadır. Bu bileşiğin daha düşük çözünürlüğünden dolayı yıkanma riski de azaltılmaktadır. Bunun sonucu olarak bu tip kompozit malzemeler dış şartlarda kullanım için daha uygun hale gelmekte ve dayanıklılığı artmaktadır (Kartal & İmamura, 2004).

Kompozit malzemelerin borlu bileşiklerle emprenyesinde dikkat edilecek en önemli özellik malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine olabilecek etkileridir. Bor ağaç malzemede, biyolojik zararlılara karşı direnci arttırmasının yanı sıra malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine olumsuz etkiye sahiptir (Ayrılmış vd., 2005, Tsunado vd., 2002). Genel olarak borlu bileşiklerin

bu olumsuz etkileri az olmakla birlikte, kullanılacak tutkal türünün borlu bileşiklerle uyumlu olması gerekmektedir (Dönmez & Kalaycıoğlu, 2004). Fiziksel özellikler, özellikle kalınlığına şişme ve su alma değerinde kullanılan bor miktarına paralel olarak artış gözlenmektedir. Bor bileşiklerinin malzemenin fiziksel özellikleri üzerine etkisi de farklıdır. Yapılan çalışmalarda çinko boratın, kalsiyum borata ve DOT(disodyum oktaborat tetrahidrat)'a göre malzemenin fiziksel özellikleri üzerine daha az olumsuz etkiye sahip olduğu kanısına varılmıştır (Lee, 2003). Bu olumsuz etkinin nedeni ise, kullanılan tutkal ile ağaç malzemenin asiditesinin gerçekleşen bağlanmaya etkisidir. Bazı durumlarda borik asit veya sodyum boratlar fenol formaldehit tutkalı ile kimyasal uyumsuzluklar göstermektedir. Bununla birlikte çinko boratlar veya susuz boraks başarılı bir şekilde fenol formaldehit ile kullanılabilmektedir (Laks & Palardy, 1993, Dönmez & Kalaycıoğlu, 2005). Öte yandan polimerik tipte difenil metan diizosiyanat tutkalları çoğu bor bileşeni ile uygun bağlanmalar yapmakta ve kompozit malzeme üretiminde güvenli bir şekilde kullanılabilmektedir. Bu çalışmanın amacı; fenol formaldehit tutkalı kullanılarak, çinko borat ve boraks çözeltisi ile muamele edilmiş kavak yongalarından üretilen OSB levhalarının başlıca teknolojik özelliklerinde meydana gelen değişmelerin belirlenmesidir. Bu amaçla KTÜ Araştırma Fonunca desteklenen 2004-113.002.2 no'lu proje kapsamında elde edilen veriler kullanılmıştır.

2 MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Ağaç Malzeme: KTÜ kampüsündeki bakım kesimlerinden elde edilen melez kavak (*Populus x euroamericana* cv.) odunlarından Orman Fakültesi, Yongalevha Pilot Tesisinde üretilen yongalar kullanılmıştır.

Tutkal: Polisan A.Ş. tarafından üretilmiş POLİFEN47 kodlu % 47'lik fenol formaldehit kullanılmıştır.

Kimyasallar: Borax ($Na_2B_4O_7 10H_2O$) %5'lik çözelti halinde ve Büyük Mıhçılar Bor Teknolojileri sanayi grubundan elde edilen BMWP 2335 tipi çinko borat toz halinde kullanılmıştır.

2.2 Metot

2.2.1 Kimyasallarla Muamele

Deneme levhalarının üretiminde kullanılan çinko borat kurutulan yongaya toz halinde karıştırılarak muamele edilmiştir.

Deneme levhalarının üretiminde kullanılan boraks ise, %1.5 tam kuru yonga ağırlığına oranla %5'lik çözeltisi hazırlanarak kurutulan yongaların üzerine püskürtülerek muamele edilmiştir. Bu amaçla tek enjektörlü, 6 kg/cm^2 basınca dayanıklı ve beş adet karıştırma koluna sahip tutkallama makinesi kullanılmıştır. Makinede karıştırma kolları motora bağlı bir milin dönmesiyle hareket ederek, yongaları karıştırırken, üst enjektörden makine içerisine sevk edilen boraks çözeltisi yongalar üzerine püskürtülmüştür. Muamele işlemi nedeniyle yonga rutubetinin %20'lere kadar arttığı belirlenmiştir. Yüksek rutubet tutkallamayı olumsuz yönde etkilediğinden yongalar %3 rutubete kadar kurutma fırınında kurutulmuştur.

2.2.2 Levha Taslağının Hazırlanması

OSB levhalar, 3 tabakalı, 400 x 400 x levha kalınlığı mm boyutlarda ve 0.65 g/cm^3 yoğunlukta üretilmişlerdir. Tam kuru yonga ağırlığına oranla %1.5 oranında çinko borat ve %5'lik boraks çözeltisi kullanılan ve kontrol örnekleri olmak üzere toplam 3 grup levha üçer tekrarlı olarak üretilmiştir.

Levha taslağının hazırlanmasında 40 x 40 cm boyutlarında elektrostatik serme düzeneği ve 1.8 cm'lik kalınlık takozları kullanılmıştır. Dış tabaka yongaları boyuna yönde serilirken, orta tabakanın serilmesinde şekillendirme çerçevesi 90° açılı döndürülerek yongaların enine yönde yönlenmesi sağlanmıştır. Levha taslağı, 149 °C pres sıcaklığı, 9 dakika süre ve 24-26 kp/cm^2 basınç altında preslenmiştir.

Yongaların tutkallanmasında tutkal miktarı tam kuru yonga ağırlığına oranla %9 fenol formaldehit tutkalı kullanılmıştır. Tutkallamada homojen bir tutkal dağılımı olması için karıştırma süresi 5 dakika olarak ayarlanmıştır.

Üretilen levhalar sıcaklığı 20±2 °C ve bağıl nemi %65±5 olan klima odasında üç hafta süreyle klimatize edilmişlerdir. Klimatize edilen levhalar belirtilen TS-EN standartlarına uygun olarak test edilmiş ve çinko borat ve boraks kullanımının; özgül ağırlık (TS EN 323/1, 1999) , rutubet miktarı (EN 322, 1993), kalınlık artımı (TS EN 317, 1993), su alma (ASTM-D1037, 1978), eğilme direnci ve elastikiyet modülü (EN 310, 1993), yüzeye dik çekme direnci (EN 319, 1993) ve beyaz çürüklük mantarı (EN 113, 1997) üzerine etkileri belirlenmiştir.

2.2.3 Çürüklük Testi

Mantar çürüklük testi EN–113 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. 15 x 25 x 50 mm ebatlarında 4'er adet test ve kontrol örneği hazırlanmıştır. 1 litre saf suya 48 g malt extract–agar çözeltisi konularak, 121°C'de, 1.1 atm basınçta 20 dakika süreyle sterilize edilmiştir. Ardından, çözelti her bir kollekültür şişesine yaklaşık 100cc oranında aktarılmış, şişelerin ağızları pamukla sıkıca kapatılmış ve tekrar 20 dakika süreyle sterilize edilmiştir. Daha sonra besin ortamları *Tramates-versicolor* mantar kültürleriyle aşılanmıştır. 20±2°C sıcaklık ve %65±5 bağıl nem şartlarında yaklaşık 10 gün süreyle mantar misellerinin besin ortamlarını sarması beklenilmiştir. Daha sonra, önceden tam kuru ağırlıkları belirlenmiş

ve %12 rutubete getirilmiş test ve kontrol örneklerinin sterilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Her bir kollekültür şişesine sterilize edilen cam sehpalar ve sehpaların üzerine de aynı varyasyona ait bir test ve bir kontrol örneği yerleştirilmiş, aynı işlem her varyasyon için 4 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra kollekültür şişeleri 20±2°C sıcaklık ve %65±5 bağıl nem ortamındaki steril klima dolabına yerleştirilmiştir (EN 113, 1997).

Seçilen mantarın saldırısına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıplarının yaklaşık 6 haftalık bir inkübasyon süresi sonunda test edilmesi amaçlanmıştır. Fakat iklimlendirme dolabındaki bağıl nem şartları sağlanamadığı için aralıklı olarak yapılan kontroller sonrası bu süre 8 ay kadar uzatılmıştır.

3 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1 Fiziksel Özellikler

Deneme levhalarının fiziksel özelliklerine ait; ortalama (x), standart sapma (S) ve varyasyon değerleri (V) ile varyans analizi sonucu yapılan Duncan Testi sonuçları Çizelge1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Fiziksel Özelliklere İlişkin Değerler ve Duncan Testi Sonuçları

LG		Fiziksel Özellikler					
		Yoğunluk (g/cm³)	Rutubet (%)	Su Alma (%)		Kalınlık Artımı (%)	
				2h	24h	2h	24h
K	X	0.651(a)	7.96(a)	55.4(a)	69.1(a)	9.0(a)	12.1(a)
	V	0.00	0.02	1.50	1.37	0.39	0.45
	S	0.02	0.08	5.61	5.52	1.76	2.00
ÇB	X	0.641(b)	7.98(c)	55.9(a)	75.9(b)	11.1(b)	14.4(a)
	V	0.01	0.04	1.50	1.37	0.76	0.85
	S	0.03	0.18	9.81	9.39	3.38	3.85
BX	X	0.656(ab)	7.97(b)	65.2(b)	77.9(b)	15.5(c)	20.2(b)
	V	0.01	0.03	1.50	1.37	0.29	1.28
	S	0.02	0.12	5.40	4.49	0.73	3.25

n: 30 Adet alınmıştır. LG: Levha Grupları, K: Kontrol Levha Tipi, ÇB: Çinko Borat ile Üretilen Levha Tipi, BX: Boraks ile Üretilen Levha Tipi, a, b, c: Homojen gruplar

3.1.1 Yoğunluk

Levhalarının üretim öncesi planlanan yoğunluk değerlerine uygunluğunun belirlenmesi için yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 2' de verilmiştir.

Çizelge 2. Yoğunluk Miktarına Ait Varyans Analizi Sonuçları

VK	KT	SD	KO	Fh	p
Gruplar Arası	0.004	2	0.002	3.612	0.033
Gruplar İçi	0.033	57	0.001		
Toplam	0.037	59			

VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi
KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, p: Önem Düzeyi

Deneme levhalarının üretiminde yoğunluğun 0.65 g/cm³ olması planlanmıştır. Kontrol levhaları ve boraks ile üretilen levhalar planlanan değerden yüksek çıkarken, çinko borat ile üretilen levhalarda planlanan yoğunluk değerine yakın sonuçlar vermiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre %5 hata payı ile çinko borat ve boraks kullanımının levha yoğunluğu üzerine azda olsa etkisi olduğu belirlenmiştir.

3.2 Rutubet Miktarı

Deneme levhalarının rutubet miktarına ait Basit varyans analizi sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Rutubet Miktarına Ait Varyans Analizi Sonuçları

VK	KT	SD	KO	Fh	P
Gruplar Arası	3.678	2	1.839	118.594	0.000
Gruplar İçi	0.884	57	0.016		
Toplam	4.562	59			

VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi
KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, P: Önem Düzeyi

Varyans analizi sonuçlarına göre %5 hata payı ile çinko borat ve boraks kullanımının levhanın rutubeti üzerine etkili olduğu belirlenmiştir.

3.3 Kalınlık Artımı

Deneme levhalarının kalınlık artımına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Kalınlık Artımına Ait Varyans Analizi Sonuçları

VK	KT	SD	KO	Fh	P
Suda Bek.Süresi (SBS)	475.159	1	475.159	260.639	0.000
İnteraksiyon (SBS*BBT)	11.379	2	5.690	3.121	0.052
Hata	103.914	57	1.823		

BBT: Bordu Bileşik Türü VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, P: Önem Düzeyi

Suda bekletme süresi arttıkça levhaların kalınlık artış oranları artmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre %5 hata payı ile çinko borat ve boraks kullanımının levhanın kalınlık artışı oranlarına herhangi bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

3.4 Su Alma

Levhalarının üretim öncesi planlanan su alma değerlerine uygunluğunun belirlenmesi için yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 5' de verilmiştir.

Çizelge 5. Su Alma Miktarlarına Ait Varyans Analizi Sonuçları

VK	KT	SD	KO	Fh	P
Suda Bek.Süresi (SBS)	6613.28	1	6613.28	2695.81	0.000
İnteraksiyon (SBS*BBT)	162.069	2	81.03	33.03	0.000
Hata	139.831	57	2.45		

BBT: Borlu Bileşik Türü VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, P: Önem Düzeyi

Suda bekletme süresi arttıkça levhaların kalınlık artış oranları artmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre levhanın su alma miktarı üzerinde, suda bekletme süresinin ve çinko borat ve boraks kullanımının %5 hata payı ile önemli olduğu belirlenmiştir.

3.2 Mekanik Özellikler

Deneme levhalarının mekanik özelliklerine ait; ortalama (X), standart sapma (S) ve varyasyon değerleri (V) ile varyans analizi sonucu yapılan Duncan Testi sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Mekanik Özelliklere İlişkin Değerler ve Duncan Testi Sonuçları

LG		Mekanik Özellikler		
		ED (N/mm^2)	EEM (N/mm^2)	YDÇD (N/mm^2)
K	X	22.03(a)	2400.75(a)	0.55(a)
	V	0.77	91.36	0.01
	S	3.30	408.58	0.06
ÇB	X	19.15(b)	2329.88(a)	0.32(c)
	V	0.55	96.65	0.01
	S	2.47	432.24	0.06
BX	X	18.12(b)	2397.17(a)	0.39(b)
	V	0.85	73.12	0.01
	S	3.80	327.01	0.06

n: 20 Adet alınmıştır. LG: Levha Grupları. K: Kontrol Levha Tipi, ÇB: Çinko Borat ile Üretilen Levha Tipi, BX: Boraks ile Üretilen Levha Tipi, a, b, c: Homojen gruplar, ED: Eğilme Direnci, EEM: Eğilmede Elastikiyet Modülü YDÇD: Yüzeye Dik Çekme Direnci

3.2.1 Eğilme Direnci

Deneme levhalarının eğilme dirençlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 7. Eğilme Direnç Değerlerine Ait Basit Varyans Analizi Sonuçları

VK	KT	SD	KO	Fh	P
Gruplar Arası	164.437	2	82.218	7.847	0.001
Gruplar İçi	597.253	57	10.478		
Toplam	761.69	59			

VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, P: Önem Düzeyi

Varyans analizi sonucuna göre levhanın eğilme direnci üzerine çinko borat ve boraks kullanımının %5 hata payı ile etkili olduğu belirlenmiştir.

3.2.2 Eğilmede Elastikiyet Modülü

Deneme levhalarının eğilmede elastikiyet modülü değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Elastikiyet Modülüne Ait Varyans Analizi Sonuçları

VK	KT	SD	KO	Fh	P
Gruplar Arası	63757.177	2	31878.588	0.208	0.813
Gruplar İçi	8753343.43	57	153567.429		
Toplam	8817100.61	59			

VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, P: Önem Düzeyi

Varyans analizi sonucuna göre levhanın eğilmede elastikiyet modülü üzerine çinko borat ve boraks kullanımının %5 hata payı ile herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

3.2.3 Yüzeye Dik Çekme Direnci

Deneme levhalarının yüzeye dik çekme direnç değerlerine ait basit varyans analizi sonuçları Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9: Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Varyans Analizi Sonuçları.

VK	KT	SD	KO	Fh	P
Gruplar Arası	0.56	2	0.28	81.608	0.000
Gruplar İçi	0.196	57	0.003		
Toplam	0.756	59			

VK: Varyans Kaynağı, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması, Fh: F Hesap, P: Önem Düzeyi

Varyans analizi sonucuna göre levhanın yüzeye dik çekme direnci üzerine çinko borat ve boraks kullanımının %5 hata payı ile etkili olduğu belirlenmiştir.

3.3 Çürüklük Testi

Deneme levhalarının çürüklük testi sonrası meydana gelen ortalama ağırlık kaybı, standart sapma ve varyasyon değerleri ve Duncan testi sonuçları Çizelge 10'da verilmiştir. Denemeler 4 örnek üzerinde yürütülmüştür.

Çizelge 10. Deneme levhalarının çürüklük testi sonrası meydana gelen ortalama ağırlık kaybı yüzdeleri ve Duncan Testi sonuçları

Levha Grubu	X (%)	V	S
Kontrol	16.03 (b)	3.95	1.97
Çinko Borat	2.44 (a)	0.15	0.07
Boraks	2.03 (a)	0.30	0.15

Sonuçlara göre çinko borat ve boraks kullanımı levhanın çürüklük test sonrası oluşan ağırlık kaybını önemli oranda düşürmüştür.

4 SONUÇLAR

Genel olarak borlu bileşiklerin odun esaslı levhalarda kullanımının, biyolojik dayanımı arttırmasının yanı sıra; mekanik ve fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkilediği daha önceki birçok çalışmada belirtilmiştir (Dönmez, 2005; Wu & Lian, 2004). Borlu bileşik kullanımının oluşturduğu bu olumsuz etkiyi minimumda tutmak amacıyla çinko borat ve boraksın düşük oranda uygulanabilirliği ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlara ve yapılan istatistiklere bakıldığında;

%1.5 oranında çinko borat ve boraks kullanılarak üretilen levhaların yoğunluk değerleri arasında belirgin bir farklılık bulunmamıştır.

Borlu bileşik kullanımının levha rutubet miktarına etki etmediği belirlenmiştir.

Boraks ve çinko borat levhanın kalınlık artışı değerlerini arttırmıştır. Bunun nedeni boraksın zamanla suda çözünmesine bağlı olarak, yongaların ıslanması ve levhanın geçirgenliğini arttırması sonucu suyun levhaya daha kolay girmesi olabilir. Çinko borat inorganik bir tuz olmasına rağmen oluşumunda borik asit bulunmaktadır. Çinko borat, üretim sırasında içerisinde az da olsa suda kolayca çözünebilen borik asit içeriyor olabilir. Ayrıca yonganın kurutulma sıcaklığının ve preslenme şartlarının etkisiyle, levha içerisindeki iç bağlanmanın yetersiz olması ve bunun da kalınlık artışı değerlerini arttırması söz konusu olabilir.

Çinko borat ve boraksın eğilme direnci üzerine etkileri arasında fark bulunmamıştır.

Çinko borat ve boraks kullanımının levhanın eğilmede elastikiyet modülü üzerinde etkileri istatistiksel olarak farksız çıkmıştır.

Borlu bileşiklerin yüzeye dik çekme direnci üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni fenol formaldehitin borlu bileşiklerle reaksiyona girerek sertleşme süresini kısaltması, sıcaklığın levhanın orta tabakasına ulaşma süresi ile buhar difüzyonu yetersizliği ve bu yüzden tutkalın yonga yüzeylerine yeterince tutunamaması olabilir.

Borlu bileşiklerin kullanımı levhalarda %80'lere varan koruma sağlanmıştır. Boraksa göre çinko borat %4 daha iyi koruma sağlamıştır. Sonuçlar incelendiğinde literatür ile uyum sağladığı görülmektedir. Ayrılmış ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, OSB levhalarının borlu bileşikler ile muamele edilmesiyle çürümeye karşı (*T. versicolor*) direncini belirlemişler, en yüksek ağırlık kaybını kontrol örneklerinde %16.23 olarak elde etmişlerdir. Borlu bileşiklerde ise önemli bir ağırlık kaybı olmadığını belirtmişlerdir (Ayrılmış vd., 2005). Lloyd' a göre bor bileşikleri mantarlarda hüf ve sporların anormal gelişimine ve üreme sırasında gametlerin ayrılmasında başarısızlığa neden olarak mantar gelişmesini durdurmaktadır. Aynı zamanda oksit formunda ko-enzimler bor iyonlarının hedefi olarak mantar organizmasının metabolik sistemini de bozmaktadırlar (Lloyd vd., 1998). Yamaguci'ye göre bor iyonları biyolojik olarak hücre çeperinden kolaylıkla nüfuz edebilmekte ve oluşturduğu komplekslerle yaşayan organizmalarda açlık etkisi oluşturarak toksik özellik kazanmaktadır (Yamaguchi, 2003).

Sonuçlara bakıldığında Çinko borat ve boraksın levhanın kalitesi üzerine etkileri bakımından belirgin farklılıklar bulunmamıştır. Bununla birlikte boraks'a oranla, çinko boratın sudaki çözünürlüğünün düşük olması ve direkt olarak odun yongasına karıştırılması ek bir proses gerektirmediğinden maliyet açısından bazı avantajlara sahip olup kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

Ayrılmıs, N., Kartal, S.N., Laufenberg, T.L., Winandy, J.E., White, R.H., 2005, Physical and Mechanical Properties and Fire, Decay, and Termite Resistance of Treated Oriented Strandboard. Forest Product Journal. 55(5), 74-81.

DeHoop, N., Dunn, M., Shupe, T., Smith R., Vlosky, R. ve Wu, Q., 2002, Value-added Forest Products: Opportunities for Growth, The Magazine of Louisiana Agricultural Experiment Station, 45(4), 25-44.

Dönmez, A., 2005, Bazı Borlu Bileşiklerle Muamele Edilmiş Melez Kavak (*Populus Euroamericana* Cv.) Yongaları ve Kraft Lignin Fenol Formaldehit Tutkalı Kullanılarak Üretilen Yönlendirilmiş Yongalevhaların (OSB) Teknolojik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü(KTÜ Araştırma Fonu 2004-113.002.2 no'lu projesi), 134 s.Trabzon.

Dönmez, A., Kalaycıoğlu, H., 2004, Mechanical and Physical Properties of Particleboard Produced from Aspen Strands Treated with Boric Acid and Borax, 2nd International Boron Symposium, 23-25 September, Eskişehir, Proceedings of Symposium, 351-356.

Dönmez, A., Kalaycıoğlu, H., 2005, Ladin Symposium, Physical and mechanical properties of OSB made from oriental spruce and aspen strands with treated zinc borate,II., 970-978, 22-25 October, Trabzon.

Laks, P.E., Palardy, R.D.,1993, Properties and Process Considerations for Preservative-containing Waferboards. International Union of Forestry Research Organizations (IUFRO) Symposium on The Protection of Wood-Based

Composite Products, Forest Product Society, Orlando, Proceedings of Symposium, 12-17.

Lee, S., 2003, Fundamental Properties of Borate-Modified Oriented Strandboard Manufactured from Southern Wood Species, Doctor of Philosophy in The School of Renewable Natural Resources, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.

Lloyd, J.D., 1998, Borates and Their Biological Applications, The International Research Group on Wood Preservation 29th Annual Meeting, June Maastricht, Netherlands, Proceedings of Symposium, 14-19.

Tsunoda, K., Watanabe, H., Fukuda, K., and Hagio, K., 2002, Effects of Zinc Borate on the Properties of Medium Density Fiberboard. Forest Products Journal, 52(11/12), 62-65.

Wu, Q., ve Lian, K., 2004 Durability Analysis of Structural Oriented Strandboard Made with Borate-Modified Wood Flakes, Louisiana State University's Agricultural Center.

Yamaguchi, H., 2003, Silicic Acid: Boric Acid Complex as Wood Preservatives,. Wood Science Technology, 37, 287-297.

Bazı Borlu Bileşiklerle Muamele Edilerek Üretilmiş Liflevhaların Spektrofotometrik Yöntemle Renk Değişimlerinin Belirlenmesi

Determination of Color Changes of Fiberboard, Produced by Treatment with Some Boron Compounds, by Spectrophotometric Method

D.Ustaömer, M.Usta & S.Boran
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Lif ve Kağıt Tek. Trabzon, Türkiye

ÖZET: Son zamanlarda, giderek önem kazanan odun esaslı levha ürünlerinin kolay yanabilmeleri, biyotik zararlıların saldırılarına düşük dayanım göstermeleri gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Odun esaslı levhaların son kullanım yerleri düşünüldüğünde, bu olumsuz özellikleri gidermek oldukça önem taşımaktadır. Borlu bileşikler bu sakıncaları gidermek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin; odun esaslı levhaların biyotik zararlılara ve yanmaya karşı dayanımını artırdığı, bazı mekanik özelliklerini ise azalttığı bilinmektedir. Bu çalışmada; odun lifleri, %1 ve %3 konsantrasyonlarda borik asit, boraks ve sodyum perborat tetrahidrat ile muamele edilmiş, muamele edilen bu liflerden liflevhalar üretilmiş ve borlu bileşiklerin bu levhaların renk değişimi üzerine etkisi CIE L*a*b metodu kullanılarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, bor bileşikleri kullanılarak üretilen liflevhaların renklerinin kimyasal madde ve konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği ve özellikle, sodyum perborat tetrahidrat ile muamele edilerek üretilen liflevhaların renklerinin kontrol levhasının renginden daha açık olduğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT: Recently wood based panels, which are increasingly getting importance, have some disadvantages such as flammability and low resistance against to attack of biotic detrimental. It is rather important to decrease the disadvantages for the last utilization places of wood based panels. Boron compounds generally are used to eliminate these drawbacks. It is known that boron compounds increase retardance to fire and biotic detrimental of wood based panels, however they reduce some mechanical properties of wood based panels. In this study, the wood fibers were treated with 1% and 3% concentrations of boric acid, borax and sodium perborate tetrahydrate and the fiberboards were produced from treated fibers. The effect of boron compounds on the colour change of fiberboards were determined by using CIE L*a*b methods. As a result of this study, it was determined that colour of fiberboards produced by using boron compounds changed depend on chemicals and chemical concentrations. It was found that especially, colour of the fiberboards treated with sodium perborate tetrahydrate were lighter than colour of control fiberboard.

1 GİRİŞ

Liflevha, bitkisel lif ve lif demetlerinin doğal yapışma ve keçeleşme özelliklerinden yararlanılarak veya ilave yapıştırıcı madde kullanılarak oluşturulan levha taslağının kurutulması ya da preslenmesi sonucu elde edilen, ağaç malzemeye alternatif bir levha ürünüdür (Eroğlu H., Usta M.,2000). Özellikle dünyada ki endüstriyel gelişmeye bağlı olarak ağaç malzemenin kullanım alanının artması ve böylece bol bulunan odun hammadde kaynaklarının büyük ölçüde azalmaya başlamasıyla masif ağaç malzemeye alternatif olarak geliştirilen levha ürünlerinin kullanım alanları da giderek artmaya başlamıştır. Liflevhaların yapısını odun veya diğer ligno-selülozik maddeler ile tutkal, ve çeşitli amaçlar için ilave edilen bazı kimyasal maddeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla, levha üretiminde kullanılan odun türü, tutkal, kimyasal maddeler vb., üretilen levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir(Suchsland O., Woodson E. G., 1986).

Odun ve odun esaslı tüm levha ürünleri gibi liflevhalar da olumlu özelliklerinin yanısıra oldukça kolay yanabilmekte ve tutuşabilmekte mantar ve termit saldırılarına kolaylıkla maruz kalabilmektedirler. Bu olumsuz özelliklerin azaltılması amacıyla, levha ürünlerinin borlu bileşiklerle muamele edilerek kullanılması yönünde sayısız birçok çalışma bulunmaktadır (Ayrılmıs vd., 2005). Borun yanmayı geciktirici etkisinin yanı sıra fungisit ve insektisit özellikleri de bulunmaktadır. Bor esaslı odun koruyucularının yukarıdaki özelliklerinden başka diğer olumlu yönleri; insan ve hayvanlar için nispeten daha az zararlı olmaları, renksiz ve kokusuz olmalarıdır. Odun ve odun esaslı levha ürünlerinde kullanılan birçok yanmayı geciktirici kimyasal madde ve bu maddelerin farklı uygulama yöntemleri vardır (Alma M. H., 2001). Yanmayı geciktirici etki gösteren borlu bileşiklerin levha üretiminde kullanılması sonucunda levhaların mekanik ve fiziksel özelliklerinde olumsuz etkiler meydana gelmekte, direnç özellikleri de düşüş göstermektedir (Ayrılmış vd., 2005). Ayrıca, borlu bileşiklerle üretilen levhalarda ve muamele edilen odun esaslı materyallerde; kullanılan borun yapısal özelliğine bağlı olarak, bazı yüzeysel değişimlerde görülmektedir(Ayrılmış vd., 2006).Bu değişimlerden birisi de renk değişimidir. Borlu bileşiklerden bazılarının temizleyici, beyazlatıcı ve ağartıcı özelliklere sahip olması nedeniyle yaygın kullanım alanı bulduğu bilinmektedir (Anonim 1). Özellikle sodyum perborat kullanılarak kağıt üretiminde ağartma işlemleri yapılmaktadır (Varennes vd.,1996). Odun ve odun esaslı levhaların rengi; tutkal türüne, kimyasal madde türüne, modifikasyon işlemlerine ve çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmekte ve bu değişim çeşitli yöntemler yardımıyla belirlenmektedir (Serin O., Z., 2005). Bu yöntemlerin içerisinde en yaygın olarak kullanılan renk değişim yöntemi CIE L*a*b sistemidir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Örnek

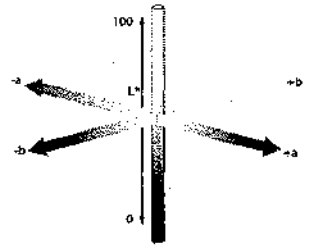
Bu çalışmada hammadde olarak, Ordu Çamsan A.Ş' den temin edilmiş %80 çam-%20 kayın lif karışımı kullanılmıştır.

2.2. Deney

Çalışma sırasında yanmayı geciktirici özellikleri nedeniyle tercih edilen borik asit, boraks ve sodyum perborat tetrahidrat tam kuru lif ağırlığına oranla %1 ve %3 konsantrasyonlarda alınarak Çamsan A.Ş'den temin edilen liflerle muamele edilmiş ve muamele edilen lifler üre formaldehit tutkalı kullanılarak 25x25x1 cm ebatlarında levha taslağı olacak şekilde serme işlemine geçilmiştir. Hazırlanan levha taslakları laboratuar tipi tek katlı preste preslenerek levha haline getirilmiştir.

Borlu bileşiklerin levha yüzeyinde meydana getirdiği renk değişimlerini belirlemek amacıyla L*a*b değerleri ISO 2470 (1977) standardına göre Minolta CM-2600d spektrofotometresi yardımıyla ölçülmüştür. Renk ölçümünde CIE L*a*b* sistemi tercih edilmiştir.

CIE L*a*b renk sistemi üç boyutlu bir modelle temsil edilir, algılanan renk farklılıkları renk değeri olarak ölçülmüş uzaklıklara denk gelir. a ekseni yeşilden (-a) kırmızıya (+a) ve b ekseni maviden (-b) sarıya(+b) doğru gider. Aydınlık (L) aşağıdan yukarıya gidildikçe azalır. Renkler rakamsal değerlerle ifade edilir (Anonim 2, 2006). L*a*b renk sistemi bir zıt renk sistemi olup renklerin açık-koyu, kırmızı-yeşil ve sarı-mavi olarak algılanması esasına dayanmaktadır. L* açık renklilik, a* ve b* ise kromatik koordinatları göstermektedir. a* ve b* değerleri renk yönünü göstermektedir. (Boardman vd ., 1992).



Şekil 1. CIE L*a*b renk sistemi(Anonim 3)

+a*	Kırmızı yönü
-a*	Yeşil yönü
+b*	Sarı yönü
-b*	Mavi yönü

ΔE : Renk değişimi
ΔL: Açık renk farkını temsil etmektedir.

Merkez ise renksizdir. a* ve b* değerleri artarken renk noktası merkezden dışa doğru sapmakta ve rengin doygunluğu artmaktadır (Yeo vd., 2002).

Bu çalışmada; yanmayı geciktirici etkileri sebebiyle, günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan borik asit, boraks, sodyum perborat tetrahidrat ile muamele edilerek üretilmiş liflevhaların yüzeyinde meydana gelen renk değişimleri incelenmiştir.

Kontrol örneklerini esas alarak hesaplanan renk değişimi(ΔE*) spektrofotometreden okunarak tespit edilmiştir.

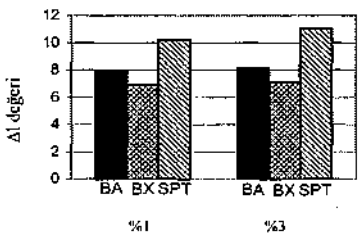
3 BULGULAR VE İRDELEME

Boraks, borik asit ve sodyum perborat tetrahidratın %1 ve %3 konsantrasyonları ile muamele edilerek üretilen levhalara ve kontrol levhasına ait ortalama renk değişimleri belirlenmiş ve bu değerler ilgili Şekil 2, 3, 4, 5 ve Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1.Boraks, borik asit ve sodyum perborat tetrahidratın %1 ve %3 konsantrasyonları ile muamele edilen deney örneklerinin renk değişim değerleri.

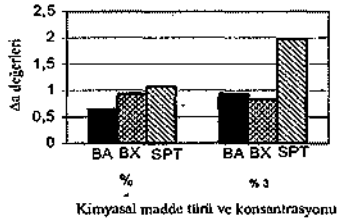
%1								
	K	BA	BX	SPT		BA	BX	SPT
L*	44,33	52,23	51,26	54,53	ΔL	7,9	6,93	10,2
a*	9,93	10,58	10,87	11	Δa	0,65	0,94	1,07
b*	21,17	25,27	25,19	27,1	Δb	4,1	4,02	5,93
					ΔE	9,1	8,01	10,93
%3								
	K	BA	BX	SPT		BA	BX	SPT
L*	44,33	52,46	51,41	55,36	ΔL	8,13	7,08	11,03
a*	9,93	10,87	10,76	11,9	Δa	0,94	0,83	1,97
b*	21,17	25,57	25,29	27,6	Δb	4,4	4,12	6,43
					ΔE	9,59	8,47	11,6

K:Kontrol, BA: Borik Asit, BX: Boraks, SPT:Sodyum perborat tetrahidrat



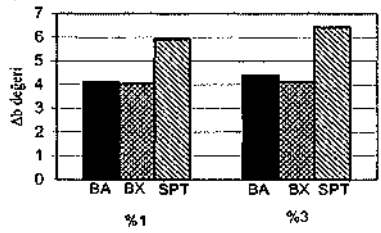
Şekil 2. Kimyasal madde türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama "L" değerleri (ΔL)

Kimyasal madde ilave edilmeksizin üretilen kontrol levhasının "L" değeri 44,33 olarak belirlenmiştir. Kontrol değerine oranla farkı temsil eden en yüksek ΔL değeri, çizelge 1 ve şekil 2'dende görüldüğü üzere sodyum perborat tetrahidrat ile muamele edilen deney örneklerinden elde edilmiştir. Bu değerler %1 konsantrasyon için 10,2; %3 konsantrasyon için ise 11,03 olarak bulunmuştur. Bu madde ile muamele edilerek üretilen levhalarda, konsantrasyon artışına bağlı olarak, ΔL değerlerinde pozitif yönde bir artış gerçekleşmiştir. Şekil 1'deki renk düzlemi incelendiğinde aydınlık bölgeye doğru bir yaklaşım gözlenmiştir. Çizelge 1'de görülen tüm "L" değerleri incelendiğinde, kimyasal maddelerle muamele edilerek üretilmiş tüm levha örneklerin "L" değerlerinin artış gösterdiği ve tüm levha örneklerinin kontrol örneğine kıyasla daha açık renge sahip olduğu belirlenmiştir.



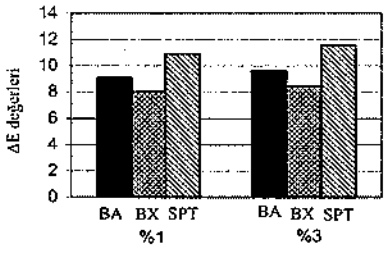
Şekil 3. Kimyasal madde türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama "a" değerleri (Δa)

Farklı konsantrasyonlarda kullanılan kimyasal maddelerle üretilen levha örneklerinin kontrol örneğine göre farkları, çizelge 1 ve şekil 3'te verilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde, a değerlerinin tümünün pozitif yönde olduğu ve kontrol örneğinin değerine oranla kimyasal madde ve konsantrasyona bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Δa değerinde ki en fazla değişim sodyum perborat tetrahidratın kullanılması durumunda elde edilmiştir. Bu değerler, % 1 konsantrasyon için 1,07 ve %3 konsantrasyon için 1,97 olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Kimyasal madde türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama "b" değerleri (Δb)

Şekil 1'den görüldüğü üzere +b değeri sarı yönü –b yönü ise mavi yönü temsil etmektedir. Şekil 4 ve çizelge 1 incelendiğinde, tüm b değerlerinin pozitif yönde artış gösterdiği görülmektedir. Çizelge 1'den görüldüğü üzere sodyum perborat tetrahidaratın %1 konsantrasyonda kullanılması durumunda 5,93; %3 konsantrasyonlarda kullanılması durumunda 6,43 olarak bulunan değerler en yüksek Δb değerleridir. Buna göre sodyum perborat tetrahidrat ile muamele edilerek üretilen levhaların renklerinin kontrol levhasına oranla daha sarı olduğu bulunmuştur.



Şekil 5. Kimyasal madde türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama ΔE değerleri

ΔE değerleri örneklerdeki toplam renk değişiminin belirleyicisidir. Şekil 5 ve çizelge 1'deki değerler incelendiğinde; kontrol levhası referans alınarak yapılan ölçümlerin sonucunda, en fazla renk değişikliğinin, sodyum perborat tetrahidrat ile elde edildiği görülmektedir. Şekil 5'ten görüldüğü üzere, renk değişimi, kimyasal maddeye bağlı olarak belirgin şekilde artış göstermektedir.

4 SONUÇLAR

Borlu bileşikler; odun esaslı levhalarda yanmayı geciktirici, mantar ve böcek zararlılarına karşı dayanımı artırıcı özellikler kazandırmaları amacıyla kullanılmaktadır. Bu bileşikler levhaların olumsuz özelliklerini giderirken; mekanik, fiziksel ve bazı yüzey özelliklerini de etkilemektedir. Bu çalışma, bazı borlu bileşiklerle muamele edilerek üretilmiş liflevhalarda bu bileşiklerin, levhaların yüzeylerinde meydana getirdikleri renk değişimlerini belirlemek için yapılmıştır. Bu amaçla; BA, BX ve SPT ile muamele edilerek levhalar üretilmiş ve bu levhaların yüzeylerinde kontrol levhasına kıyasla meydana gelen renk değişimleri spektrofotometre yardımıyla tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde ; BA, BX ve SPT ile muamele edilerek üretilen levhaların yüzeylerinde, kimyasal madde türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak renk değişmelerinin meydana geldiği, renk düzlemi incelendiğinde bu değişimin aydınlık bölgeye doğru yönlendiği görülmektedir.

Levha ürünleri özellikle de MDF açısından renk koyuluğu aslında tercih edilmeyen bir durumdur. Özellikle açık renkli ürünlerin tercih edildiği ortamlar için, koyu yüzeyli materyallere istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla ekstra işlemler yapmak gerekli olabilmektedir. Ancak bu işlemler hem zaman alıcı olmakta hem de ilave maliyet gerektirmektedir. Çalışma sonucunda özellikle sodyum perborat tetrahidrat kullanılarak üretilen levhaların renklerinin, kontrol levhasına oranla oldukça açık renkte olduğu bulunmuştur. Bu madde ile elde edilen etkinin, diğer iki maddeye oranla daha fazla olması muhtemelen, perboratların yapıları gereği ağartıcı etkiye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak; yanmayı geciktirici, böcek ve mantar zararlılarına dayanımı artırıcı etkileri bilinen bu maddeler aynı zamanda uygulandıkları materyallerin yapılarını etkilemekte ve dolayısıyla bu materyallerin renklerinde değişmelere neden olmaktadır.

KAYNAKLAR

Alma M. H., Acemioğlu B., Türkiye'nin Bor Kaynakları, Kullanım Yerleri Ve Orman Ürünleri Endüstrisi, Fen ve Mühendislik Dergisi 2001, Cilt 4, Sayı 2

Anonim1.http://science.ankara.edu.tr/~kavusan/borpage/kulmain.html

Anonim2.http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Color_model&redirect

Anonim3.http://www.epson.com.tr/whatsnew/tecno/colore/cap3.htm

Ayrılmış, N., Kartal, S.N., Laufenberg, T.L., Winandy, J.E., White, R.H., 2005, Physical and Mechanical Properties and Fire, Decay, and Termite Resistance of Treated Oriented Strandboard. Forest Product Journal. 55(5), 74-81.

Ayrılmış, N., Korkut S., Tanrıtanır E., Winandy E. J., Hiziroglu S., Effect of various fire retardants on surface roughness of plywood, building and environmental, 2006

Boardman, B.E., Senft, J.F., McCabe, G.P ve Ladisch, C.M., 1992. Calorimetric Analysis in Grading Black Walnut veneer, Wood and Fiber Science

Eroğlu H., Usta M.,Liflevha Üretim Teknolojisi, KTÜ, 2000

Hasmin R., Murphy R.J., Dickinson D.J., Dinwoodie J. M., The mechanical properties of boards treated with vapor boron, Forest Products Journal, Vol:44, No

Levan SL, Kim JM, Nagel RJ, Evans JM. Mechanical properties of fire-retardant-treated plywood after cyclic temperature exposure. Forest Products Journal 1996;46.

Serin O.Z., Çeşitli Kimyasal Maddelerle Yapılan Modifikasyonun Orta yoğunluktaki Liflevhanın (MDF) özelliklerine etkisi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, doktora tezi, Haziran 2005

Suchsland O., Woodson E. G., Fiberboard Manufacturing Practices in the United States., United States Department of Agriculture, Forest Service, Agriculture Handbook . No.640

Varennes S., Daneault C., and Parenteau M., 1996, bleaching of thermo mechanical Pulp with sodium Perborate, Tappi Journal , Vol.79, No:3, p:245-250

Yeo,H., Smith, W.B. ve Hana, R. B:, 2002. Determination of Surface Moisture content of wood Utilizing a Calorimetric Technique, Wood and Fiber Science,34,3,419-424

Borlu Bileşiklerle Muamele Edilen Ağaç Malzemede Higroskopisite Seviyelerinin Belirlenmesi

Hygroscopicty Levels of Wood Treated with Boron Compounds

E. Baysal, H. Şimşek, H. Toker, M. Çolak, O. N. Yiğitbasi
Muğla Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Kötekli, 48000, Muğla

ÖZET: Bu çalışma, borlu bileşiklerle muamele edilen sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odununda higroskopisite seviyelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında borlu bileşiklerden borik asit (BA), boraks (BX) ve borik asit ve boraks karışımının %1, %2, %3 , %4, %5 ve %6'lık sulu çözeltileri kullanılmıştır.Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, borik asit ve boraks karışımının % 1'lik sulu çözeltisi ile emprenye edilen sarıçam odunu deney örneklerinde, en düşük higroskopisite değeri elde edilmiştir. Çalışmada borik asit ve boraks karışımının % 6'lık sulu çözeltisi higroskopisiteyi en fazla artıran madde olmuştur.

ABSTRACT:This study was designed to determine hygroscopicity levels of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) treated with some boron compounds. In this study, aqueous solutions as 1 %, 2%, 3%, 4 %, 5 %, and 6 % of boric acid (BA), borax (BX) and a mixture of boric acid and borax were used..According to the results, the lowest hygroscopicity level of Scots pine was obtained impregnated with 1% aqueous solution of a mixture of boric acid and borax. The hygroscopicity level of Scots pine was the highest treated with 6 % aqueous solution of a mixture of boric acid and borax.

1 GİRİŞ

Odun hammaddesi organik bir materyal olması dolayısıyla, uygun koşullar altında bakteriler, mantarlar, böcekler ve oyucu deniz organizmaları gibi biyolojik faktörler tarafından tahrip edilmektedir. Bunu önlemek ve odunun ömrünü uzatmak için koruyucu kimyasal maddelerle muamele (emprenye) edilmesi odunun kullanım yerinde ömrünün uzatılması bakımından kaçınılmaz olmaktadır (1–3).

En yaygın bilinen emprenye maddeleri kreozot, CCA (bakır, krom, arsenik) ve PCP (Pentaklorofenol)'dür. Çevre koruma derneklerinin baskısıyla CCA ve kreozotun kullanımı yakın bir geçmişte, PCP ise çok daha önceleri birçok ülkede yasaklanmıştır. Bu maddelerin ekolojik dengeyi bozdukları ve insan ve diğer canlıların sağlıklarını tehdit ettiğine ilişkin çok ciddi araştırma sonuçları bulunmaktadır (4–5). Odun koruyucu kimyasal maddeler içerisinde suda çözünen tuzlar grubunda yer alan bor bileşiklerinin, dünyadaki en yüksek rezerv oranının Türkiye'de bulunması nedeniyle, ülkemiz emprenye endüstrisinde öncelikle ve özellikle üzerinde çalışılması gereken konu olduğu bildirilmektedir (6).

Borlu bileşikler, biyolojik zararlılara karşı yüksek etkinlikleri, suyla çözünerek kolayca uygulanabilmeleri, oduna difüzyon yetenekleri, ucuz ve temini kolay olması, memelilere karşı ihmal edilebilecek derecede düşük zehirlilik etkileri ve yanmaya karşı ahşabın direncini önemli ölçüde artırmaları nedeniyle günümüzde güncellik kazanmışlardır (7–10). Bununla birlikte dış ortamda yağmur etkisiyle kolayca odundan yıkanmaları nedeniyle kullanımları yanlızca iç mekânlarda sınırlı kalmıştır (11). Odun koruma amaçlı inorganik tuzların büyük çoğunluğu higroskopiktir, yani yüksek bağıl nemli ortamlarda havadaki rutubeti absorblayarak odunun denge rutubet miktarını yükseltirler.

Yalınkılıç ve diğ., kızılçam odununda monoamonyum fosfat ve Pyresote'un higroskopisiteyi maksimum derecede artırdığını bildirmişlerdir (12).

Kadita ve diğ., *Fagus crenota* ve *Chamaecyparis-obsusa* odunlarını alkol ile emprenye işlemine tabi tutmuşlar. Bu maddelerin her iki odun türünde de higroskopiyi önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir (13).

Baysal ve diğ., sarıçam odununu çeşitli ticari emprenye maddeleri, borlu bileşikler , polietilen glikol ve su itici maddelerle muamele etmişler ve

çalışma sonucunda emprenye maddelerinin Sarıçam odunun higroskopisitesinde meydana getirdiği değişimleri gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda, sarıçam odununda higroskopisiteyi en çok artıran maddeler PEG-400, Amonyum sülfat, diamonyum fosfat, Tanalith-CBC olurken, PEG-400 dışında hiçbir uygulama sarıçam odununda, kontrole oranla higroskopisitede artışa sebep olmamıştır (14).

Hafizoglu ve diğ., borax ile muamele ettikleri douglas odunu deney örneklerinde higroskopisite değerini kontrol örneğine kıyasla % 3.81(+) artış olarak olarak bildirirlerken; borik asit ve boraks karışımı(7:3; ağırlık: ağırlık) ile muamele edilen deney örneklerinde kontrol örneğine kıyasla % 4.98 (-) azalma meydana geldiğini bildirmişlerdir (6).

Bu çalışma, borik asit ve boraks'ın çeşitli sulu çözeltileri ile emprenye edilen sarıçam odununda higroskopisite seviyelerinin belirlenmesi amaçlarına yönelik olarak gerçekleştirilmiştir.

2 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Araştırma kapsamında kullanılan deney örnekleri Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odunundan hâzırlanmıştır. Bu amaçla Bolu Orman Bölge Müdürlüğü'nden TS 345 (15)'e göre temin edilen tomrukların kesit yüzeylerine renklenmeyi önleyici (ANTIBLUE) maddesi uygulanmıştır.
Deney örneklerinin emprenyesinde kullanılan borlu bileşikler ETİBANK Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilmiştir.

2.2 Yöntem

2.2.1 Deney Örneklerinin Hazırlanması

Deney örnekleri TS 345 (15) 'e göre radyal yönde kesilen prizmalardan 2 x 2 x 50 cm boyutlarına indirgenen çubuklardan hazırlanmıştır. Bu çubukların emprenyesinden sonra 2 x 2 x 2 cm boyutlarında deney örnekleri kesilerek, işleme hazır hale getirilmiştir.

Tüm deney örnekleri emprenye öncesi ve sonrasında emprenye deney planında belirtilen rutubet derecelerine kadar iklimlendirme odasında bekletilmiş veya etüvde 50 °C'yi geçmeyen sıcaklıklarda kurutulmuştur.

2.2.2 Deney Örneklerinin Emprenyesinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma kapsamında borlu bileşiklerden borik asit (BA), Boraks (BX) ve borik asit ve boraks karışımı (1:1; ağırlık: ağırlık) kullanılmış olup, daha sonra kullanılan emprenye maddelerinin %1, %2, %3, %4 , %5 ve % 6'lık sulu çözeltileri hazırlanarak deneylere hazır hale getirilmiştir.

2.2.3 Emprenye Yöntemi

Deney örneklerinin emprenyesi, ASTM 1413–76 (16) standardından belirtilen koşullarda cam ara vakum tutuculu metal bir düzenekte gerçekleşmiştir. Yöntemde 760 mm Hg^{-1} basınca eşdeğer ön vakumun 60 dk süreyle uygulanmasının ardından 60 dk süreyle atmosferik basınçta örnekler çözelti içerisinde difüzyona bırakılmıştır. Örneklerin emprenye öncesi ve sonrası ağırlıkları ölçülmüş, emprenye sonrası kg/m^3 ve tam kuru odun ağırlığına oranla (t.k.o.a.o.) emprenye maddesinin tutunma oranları (retensiyon)'nın belirlenmesi için örnekler deney öncesi rutubet derecesine kadar kurutulmuştur. kg/ m^3 ve % retensiyonlar aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

Retensiyon (R) = G*C/V x 10 (kg/ m^3)
$G: T_2 - T_1$
T_2: Emprenye sonrası örnek ağırlığı (g)
T_1: Emprenye öncesi örnek ağırlığı(g)
C: Çözelti konsantrasyonu (%)
V: Örnek hacmi (cm^3)

2.2.4 Deney Örneklerinin Higroskopisitesinin Belirlenmesi

Deney örneklerinin higroskopisite ölçümleri ASTM D 3201–86 (17) standardına göre yapılmıştır. Standarda göre örnekler 7 gün süreyle %90 ±3 bağıl nem ve 27 ±2C sıcaklığın olduğu ortamda bekletildikten sonra ağırlıkları belirlenmiş ve aşağıdaki formül uyarınca emprenyelerde kullanılan kimyasal maddelerin odunun higroskopisitesinde neden oldukları değişim yüzdeleri hesaplanmıştır:

$$\text{Rutubet artışı (RA) \%} = \frac{R_{son} - R_{ilk}}{R_{ilk}} \times 100$$

$$\text{Higroskopisite değişimi \%} = \frac{R_A \text{ (test)} - R_A \text{ (kontrol)}}{R_A \text{ (kontrol)}} \times 100$$

R_{son} : Emprenye sonrası örnek rutubeti (%)
R_{ilk} : Emprenye öncesi örnek rutubeti (%)

3 BULGULAR

Borlu bileşiklerden borik asit, boraks ve her iki borlu bileşiğin karışımlarının sulu çözeltileri ile emprenye edilen deney örneklerinin emprenye sonrası elde edilen retensiyon miktarları Tablo 1'de, kontrol örneğine oranla elde edilen higroskopisite değişim değerlerine ilişkin elde edilen değerler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Deney Örneklerinin retensiyon miktarları (kg/m^3)*

Borlu Bil.	Konsantrasyon (%)					
	% 1	% 2	%3	% 4	% 5	% 6
Borik asit	1.48	3.15	5.69	8.15	8.37	10.18
Boraks	1.62	4.17	5.60	8.66	9.88	10.23
Borik asit + Boraks	2.12	3.83	5.91	9.29	9.51	12.57

* 5 örneğin ortalamasını yansıtmaktadır.

Tablo 2. Borik asit, boraks ve borik asit ve boraks karışımları ile muamele edilen deney örneklerinin kontrole oranla elde edilen higroskopisite değişim değerleri*

Borlu Bil.	Konsantrasyon (%)					
	% 1	% 2	%3	% 4	% 5	% 6
Borik A.	(-)4.71	(-)2.86	(+)6.30	(+)7.45	(+)7.64	(+)8.67
Boraks	(-)2.68	(+)3.93	(+)5.32	(+)6.60	(+)8.77	(+)9.2
Borik A. + Boraks	(-)10.33	(+)3.29	(+)4.95	(+)6.19	(+) 7.05	(+) 10.39

* 5 örneğin ortalamasını yansıtmaktadır

Çalışmada en yüksek retensiyon değeri BA+BX'in % 6'lık sulu çözeltileri ile emprenye edilen deney örneklerinde 12.57 kg/m^3 ile elde edilmiştir. Bunu sırasıyla boraks ve borik asit'in % 6'lık çözeltileri ile emprenye edilen deney örnekleri izlemiştir. Çalışmada borlu bileşiklerin konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak da elde edilen retensiyon miktarında artışlar kaydedilmiştir. Borik asit'in % 1'lik sulu çözeltisi ile muamele edilen deney örneklerinde % (-)4.71 ve % (-)2.86, Boraks ile muamele edilen deney örneklerinde % (-)2.68 ve Borik asit ve boraks karışımı ile muamele edilen deneye örneklerinde % (-)10.33 ile deney örneklerinin higroskopisitesinde kontrol örneğine oranla düşüşler kaydedilmiştir. Buna göre deney örneklerinin, kontrol örneğine oranla higroskopisitesini en çok azaltan madde BA+BX'in %1'lik çözelti olurken; bunu sırasıyla borik asit'in %1 ve %2'lik çözeltileri ile Boraks'ın % 1'lik çözeltileri izlemiştir. Buna göre yukarıda sözü edilen borlu bileşiklerin dışında kalan tüm diğer borlu bileşiklerin sulu çözeltilerinde sarıçam odunu deney örneklerinin higroskopisitelerinde artışlar kaydedilmiştir. Borik asit ve boraks karışımının % 6'lık çözeltisi ile muamele edilen deney örneklerinde kontrol örneğine oranla % (+)10.39 ile higroskopisitede en yüksek artış kaydedilmiştir.

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma çeşitli borlu bileşiklerle muamele edilen sarıçam odunu deney örneklerinde higroskopisite oranlarının bulanık mantık yardımıyla belirlenmesi ve borlu bileşiklerin, ağaç malzemede higroskopisiteyi artırıcı muhtemel etkilerinin tespit edilmesi amaçlarına yönelik olarak hazırlanmıştır.

Çalışma sonuçlarına göre; deney örneklerinin %1 ve %2 gibi düşük konsantrasyonlarda, kontrol örneğine oranla higroskopisite üzerinde azalmaya sebep olurken; daha yüksek konsantrasyonlarda kontrol örneğine oranla deney örneklerinin higroskopisite değerlerinde artışa sebep oldukları tespit edilmiştir. Çalışmada higroskopisiteyi en çok artıran madde BA+BX'ın % 6'lık sulu çözeltisi olurken; deney örneklerinin higroskopisitesini kontrol örneğine oranla en fazla azaltan madde BA+BX'ın %1'lik sulu çözeltileri olmuştur.

Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre; genel olarak borlu bileşiklerin, % 2'nin üzerinde sulu çözeltileri ile muamele edilen deney örneklerinin higroskopisitelerinde artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, borlu bileşiklerin ağaç malzemeyi biotik zararlılara karşı koruması, ağaç malzemenin yanmasını geciktirici etkileri ve çevreyle dost kimyasallar olması nedeniyle borlu bileşiklerin odun koruma endüstrisinde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar son yıllarda yoğunlaştırılmıştır (6,18–19). Ayrıca, ülkemizin bor rezervleri bakımından, dünyada ilk sırada yer alması bu bileşiklerin, önemini özellikle ülkemiz açısından daha da artırmaktadır. Bu amaçla, borlu emprenye maddelerinin, ağaç malzemenin higroskopisitesinde meydana getirdiği olumsuzlukların önüne geçilerek odun koruma endüstrisinde borlu bileşiklerin yaygın olarak kullanımının sağlanması büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, borlu bileşiklerin kullanım yerinde en büyük sakıncalarından sayılan emprenye işleminden sonra ağaç malzemenin higroskopisitesinde meydana getireceği muhtemel artışların önlenmesi amacı ile ikincil olarak çeşitli su itici maddelerle emprenye edilerek kullanılması tavsiye edilebilir. Ayrıca, daha az higroskopik borlu bileşiklerin geliştirilerek odun koruma endüstrisinde kullanımlarının sağlanması ile ilgili çalışmalara gidilmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Levan, S.L., J.E. Winandy. Effects of fire retardant treatments on wood strength. Wood and Fiber Science, 22: 113-131, 1990.
2. Richardson, B. Wood preservation, the construction pres. Lancester, England, 234 p, 1987.

3. Wilkinson, J.G. Industrial timber preservation. Rentokil Ltd., Research and Development Division Associated Business Press, London, 532 p, 1979.
4. Yalınkılıç, M.K., E. Baysal, Z. Demirci. Bazı Borlu Bileşiklerin ve Su İtici Maddelerin Kızılçam Odununun Yanma Özellikleri Üzerine Etkileri, Tr. J. Agriculture and Forestry, 21 , pp. 423-431, 1997.
5. Bozkurt, A., Y. Göker, N. Erdin. Emprenye Tekniği, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayınları, 3779/4 25, 429 s., 1993.
6. Hafızoğlu, H., M.K. Yalınkılıç, Ü.C.Yıldız, , E. Baysal, H. Peker, Z. Demirci. Türkiye Bor Kaynaklarının Odun Koruma (Emprenye) Endüstrisinde Değerlendirilmesi, TÜBİTAK TOAG 875 Nolu Projesi, 377 s., 1994.
7. Thevenon , M.F., A. Pizzi, J.P. Haluk. Non Toxic Albumin and Soja protein Borates as Ground Contact Wood Preservatives. Holz. Roh-Werkstoff 55: 293-296, 1997.
8. Williams, L.H. Potential Benefits of Diffusible Preservation For Wood Protection: An Analysis With Emphasis on Building Protection Proc. of First Int. Conf. on Wood Protection With Diffusible Preservatives, 28-30 Nov. Nashville, Tennessee, pp. 29-34, 1980.
9. Arthur, L.T., K. Quill . Commercial flame reterdant applications of boron compounds. Proc . of the Flame Retardant's 92 Conference, Wesminster, London 22-23, Jan. Elsevier Applied Science, London and NewYork, pp. 223-237, 1992.
10. Murphy, R.J. Historical Perspective in Europe. Proc. of First Int. Conf. On Wood Protection With Diffusible Preservatives 28-30 Nov. Nashville Tennessee, pp. 9-13, 1990.
11. Yalinkiliç. M.K. Improvment of boron immobility in the borate-treated wood and composite materials,, Ph.d Thesis , Kyoto University, 151 pp, 2000.
12. Yalınkılıç, M.K., E. Baysal, Z. Demirci. Bazı borlu bileşiklerin ve su itici maddelerin kızılçam odununun higroskopisitesine etkileri. Pamukkale Üniv. ,Müh.Bil. Dergisi, 1(2-3): 161-168, 1995
13. Kadita, S., Nakato, K., Influences of some extracting treatment on the hygroscopicity of wood,. Wood Research, Kyoto No. 2 (9-21), 1949.
14. Baysal, E., H. Peker, M. Çolak. Çeşitli emprenye maddeleri ile muamele edilen sarıçam odununda retensiyon ve higroskopisite miktarları. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2005.
15. TS 345. Ahşap emprenye maddelerinin etkilerinin muayene metodları", 1974.
16. ASTM D 1413-76. Stantdard test method of testing wood preservatives by laboratory soilblock culture. Annual Book of ASTM Standard 452-460, 1976.
17. ASTM D 3201-86. Standard test method for hygroscopic properties of fire retardants. Wood and Wood-Based Products. Annual Book of ASTM. Standards, 458-459, 1986.
18. Yalınkılıç, M.K., Y. Imamura, M. Takahashi, Z. Demirci, A.C. Yalınkılıç, Biological, mechanical and thermal properties of compressed wood polymer composite (CWPC) pretreated with boric acid. Wood and Fiber Science, 31, 2, 151-163, 1999.
19. Yalınkılıç, M.K., Y. Imamura, M. Takahashi, A.C. Yalınkılıç. In situ polymerization of vinyl monomers during compressive deformation of wood treated with boric acid to delay boron leaching. Forest Products Journal 49, 2, 43-51, 1999.

Ahşap Koruma ve Örnek Bir Araştırma: CCA ve CCB ile Emprenye Edilen Uludağ Göknarı (*Abies bornmulleriana* Mattf.) ve Doğu Ladini (*Picea orientalis* L.) Türlerinin Geçirgenliklerinin Karşılaştırılması

Wood Preservation – Boron Compounds and Case Study: Comparison of Permeabilities of Wood Types Impregnated by CCA and CCB

İ. Usta
Hacettepe Üniversitesi, Ağaçişleri Endüstri Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe - Ankara

ÖZET: Suda çözünen yüzlerce basit tuz ve çok bileşikli koruyucu emprenye maddesi bulunmakla birlikte bunlar içerisinde borlu bileşiklerin ayrı bir önemi olduğu için, bu bildiride öncelikli olarak bor bileşiklerinin ahşap koruma uygulamalarındaki kullanılışı hakkında genel bilgi verilmiş ve vakum/basınç yöntemine göre dolu hücre prensibi dahilinde bakır-krom-arsenik/bor ile emprenye edilen iki iğne yapraklı ağaç türünün geçirgenlik düzeylerinin karşılaştırıldığı örnek araştırma tanıtılmıştır. Bu örnek araştırmada; suda çözünen emprenye maddelerinden Tanalith-C (CCA:bakır-krom-arsenik) ve Wolmanit-CB (CCB:bakır-krom-bor) ile emprenye edilen Uludağ göknarı (*Abies bornmulleriana* Mattf.) ve Doğu ladini (*Picea orientalis* L.) türlerinin geçirgenliği, koruyucu sıvının mevcut ağaç malzeme hücre boşlukları tarafından içerilme miktarı (absorpsiyon) bakımından incelenerek rutubet miktarı, koruyucu emprenye sıvısı, ağaç türü ve sıvı akış yönü bağlamında karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçları; her iki koruyucu sıvı bakımından absorpsiyon miktarının ağaç malzeme kuru iken en yüksek düzeyde elde edildiğini, buna karşın ahşabın rutubetli halde emprenye edilmesi durumunda ise en iyi absorpsiyonun özellikle CCB ile işleme tabi tutulduğunda gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca, söz konusu bu örnek araştırma ile, Uludağ göknarının koruyucu sıvı içerilme miktarı açısından daima daha yüksek değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, sıvı akışının her iki ağaç türü için anatomik yönlere göre bir kıyaslaması yapıldığında, kombine > boyuna > teğet > radyal şeklinde bir apsorbsiyon sıralamasının olduğu ve bunun her koşulda bu şekilde sıralandığı belirlenmiştir.

ABSTRACT: Although there are hundreds of different water-borne simple salt and multi-component preservatives currently on the market throughout the world, boron compounds appeared to be very great importance to the wood treatment. In this article, therefore, the usage of boron compounds in an attempt to define the general principles was discussed according to the published literature, and the results of the case study, which was carried out on the treatability of different wood species with copper-chromium-arsenic/boron, were emphasized. In this case study: Uludag fir (*Abies bornmulleriana* Mattf.) and Eastern spruce (*Picea orientalis* L.) were treated with water-borne salts such as Tanalith-C (CCA:Copper-Chromium-Arsenic) and Wolmanit-CB (CCB:Copper-Chromium-Boron) by vacuum-pressure process according to the full-cell impregnation method. The results were analysed for the percentage of void volume filled with preservative (VVF%) related to the moisture content of wood, preservative type, wood species and the flow path. It was seen that the fluid uptake was observed to be higher in either wood material which both had the less moisture content and the greater in CCB treatment among the moist materials. It was also found that Uludag fir always showed the greatest VVF%. The descending order of the liquid absorption level which appeared to be stable for all cases as follows: combine > longitudinal > tangential > radial.

1 AHŞAP KORUMA

Ahşap (başka bir deyişle ağaç malzeme), insanların kullandığı çeşitli yapı malzemeleri içerisinde, en eski ve kullanım alanları bakımından en yaygın olan malzemelerden biridir. Bununla birlikte, ahşabın doğal haldeki dayanıklılığı (kullanım yerindeki değişik çevresel faktörlere karşı gösterdiği doğal dayanma süresi) yeteri kadar uzun olamamaktadır. Bunda, ahşabı tahrip ederek özelliğini bozan çeşitli biotik (bitkisel, hayvansal) ve abiotik (fiziksel, kimyasal, mekanik) zararlıların rolü vardır (Eaton & Hale, 1993). Dolayısıyla, geniş ölçüde ahşabı tahrip eden her türlü biotik ve abiotik zararlılara karşı ağaç malzemenin gerekli şekilde korunması (emprenye edilmesi) kaçınılmaz bir gerçek olarak ortadadır.

Ahşap Koruma terimi, TS 343'de "ahşabın ve her çeşit mamullerinin özelliklerini bozan veya tahrip

eden zarar ve zararlılara karşı girişilen her türlü önleyici veya kurtarıcı işlemler" şeklinde tanımlanmıştır. Bu tanımda yer alan "zarar" ifadesi, ahşap özelliklerinin kullanılma amacına göre çeşitli etkenler nedeniyle olumsuz yönde etkilenmesi durumu olarak betimlenmiştir.

Ahşabın ve her çeşit mamullerinin özelliklerini bozan veya tahrip eden zarar ve zararlılar aşağıdaki gibi tanıtılabilir (Nicholas, 1973a; Tsoumis, 1991).

Ahşap; bitkisel (çeşitli çürüklükler yapan mantarlar) ve hayvansal (böcekler, termitler, deniz suyu içerisinde yaşayan oyucu midye, limnoria ve chelura gibi) zararlılar karşısında yeterince dayanıklı değildir ve bunların etkileri karşısında kısa bir süre içerisinde çürür.

Fiziksel faktörlerden ateş ve rutubete karşı emniyetli değildir. Yüksek sıcaklık; ahşabın tutuşmasına sebep olurken, yüksek rutubetlilik; böcek ve mantar gibi organizmaların ahşapta yaşayabileceği ortamı sağlar.

Kimyasal faktörlerden; metal, asit ve bazı kimyasal maddelerin korozyon, bozuşturma, renk değiştirme gibi olumsuz etkileri karşısında dirençli değildir ve bunlar karşısında yapısal olarak yıkımlanma eğilimi gösterir.

Mekanik faktörlerden; basınç, sürtünme, şok ve çarpma olayları karşısında oldukça hassastır ve bunların etkisine bağlı olarak ahşapta yüzeysel aşınma, deformasyon (şekil değiştirme) ve kırılma oluşabilir.

Ağaç malzemeyi tahrip eden her türlü zarar ve zararlıya karşı ahşabın korunarak servis ömrünün uzatılmasını sağlamak amacıyla geliştirilmiş çok sayıda koruma yöntemi ve koruyucu madde mevcuttur. Bu çerçevede, etkin ve tutarlı bir koruma elde etmek için basınç uygulamayan ve uygulayan emprenye yöntemleri olmak üzere iki temel kategoride koruyucu işlemler gerçekleştirilirken, basınç uygulamayanlarda difüzyon ilkesine, basınç uygulayanlarda ise dolu veya boş hücre prensibine göre emprenye yapılmaktadır (Bozkurt vd. 1993).

1.1 Koruyucu sıvılar

Ahşap koruma uygulamaları, farklı tarzlarda düzenlenmiş kimyasal koruyucular kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda, ahşap koruma için kullanılan emprenye maddeleri; yağlı (yağda çözünen), organik çözücülü ve suda çözünen tuzlar şeklinde üç temel grupta ele alınmaktadır (Nicholas, 1973b). Bunlardan, suda çözünen tuzlar; temiz, kokusuz ve üzeri boyanabilir bir yüzeyin gerçekleştirilmesi açısından göreceli olarak oldukça iyi sonuçlar verdiği için, özellikle son yıllarda daha yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak; arsenik, bakır, bor, çinko, fluorür, krom vb metalik bileşimler içeren suda çözünen tuzların çoğu, yanmayı geciktirici kimyasal maddelerle birlikte çözündürülebilme özelliğine de sahip olduklarından, yanma tehlikesi bulunan yerlerde kullanılacak ahşabın korunmasında da oldukça önemlidirler (Richardson, 1993).

Suda çözünen emprenye maddeleri, değişik amaçlar doğrultusunda birkaç metalik tuzun kombinasyonu ile oluşturularak, koruma özellikleri farklı şekillerde sağlanmaktadır. Bunun için aşağıdaki gibi değişik formülasyonlar geliştirilmiş ve koruyucu tipleri oluşturulmuştur (Nicholas, 1973b; Richardson, 1993):

ACA (Amonyaklı Bakır Arsenik)
ACZA (Amonyaklı Bakır Çinko Arsenik)
ACC (Asit Bakır Kromat)
BFCA (Bor/Fluorid/Krom/Arsenik)
CCA (Bakır/Krom/Arsenik)
CCB (Bakır/Krom/Bor)
CZC (Kromlu Çinko Klorür)
FCAP (Fluor/Krom/Arsenik/Fenol)
PAS (Pentaklorfenol/Amonyak/Solvent)

Suda çözünen tuzların; yıkanmaya karşı dayanıklılık, tutuşmaya karşı dirençlilik, biotik zararlılara karşı etkinlik, ağaç malzeme liflerine bağlanabilirlik gibi öne çıkan bazı karakteristik özellikleri mevcuttur (Nicholas, 1973b).

Richardson (1993)'ın belirttiği gibi, CCA (bakır/krom/arsenik) koruyucularının ihtiva ettiği arsenik muhteviyatının çevre temizliği ve insan sağlığı açısından ortaya çıkardığı olası muhtemel zararlar nedeniyle, çeşitli araştırmalar yapılarak suda çözünen çevre dostu yeni emprenye maddesi formülasyonları üzerinde çalışılmıştır. Bu bağlamda, arseniğin bor ile değiştirilmesi ile oluşturulan CCB (bakır/krom/bor) formülasyonu üzerinde özellikle durulmuştur.

1.2 Bor bileşikleri

Suda çözünen tuzlar içerisinde borlu bileşiklerin ahşap koruma uygulamalarında ayrı bir önemi vardır. Bor, suda yüksek oranda çözünebilme özelliğine sahip olduğundan ve alev durdurucu özelliği nedeniyle uzun yıllardan bu yana çeşitli ahşap koruyuculardа aktif madde olarak kullanılmaktadır. Eaton & Hale (1993)'e göre; göreceli olarak daha güvenli ve çevre dostu kabul edilen bor, özellikle böcek zararlarına karşı kullanılmakla birlikte, mantar tahribatına karşı da oldukça etkili bir koruyucudur.

Değişik emprenye uygulamaları çerçevesinde geliştirilen borat bağlama sistemleriyle ilgili olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, her ne kadar buhar-vakum döngüsünden sonra yaş haldeki tomrukların boratlarla basınç altında işlenebilme potansiyelinin bulunduğu tespit edilse de (Barnes & Williams, 1988), 46:54 oranında borik asit (H_3BO_3) ve boraks (disodyum tetraborat, $Na_2B_4O_7.10H_2O$) karışımından hazırlanmış disodyum oktoborat tetrahidrat ($Na_2B_8O_{13}.4H_2O$) içeren borlu koruyucuların difüzyon yöntemiyle ahşaba daha iyi nüfuz ettiği belirlenmiştir (Tamblyn, 1985). Eaton & Hale (1993)'in bahsettiği gibi, bunun için, yaş haldeki tomruk parçaları sulu bir oktaborat solüsyonu içerisine kısa bir süre daldırılıp çıkartıldıktan

sonra istife alınarak, ahşabın yavaş bir şekilde kuruması için üzeri plastik örtüler ya da tarpolin (branda) ile iyice örtülür. Bu işlemde kullanılan solüsyonun içerisinde bulunan suyun, ağaç malzemenin kendi bünyesindeki suya göre daha yüksek düzeyde yoğunluğa sahip olması, iki taraf arasında osmotik basınç olarak tanımlanan bir basınç farkını oluşturacağı için, liflere bağlanmaya hazır durumda bulunan emprenye çözeltisinin mümkün olabildiğince ağaç malzemenin derinliklerine doğru iyice nüfuz etmesi açısından oldukça elverişli bir ortam oluşturmaktadır. Ancak bor bileşikleri, ahşabın kullanıldığı yerlerde rutubete maruz kalması halinde ağaç malzeme liflerine yeterli düzeyde tutunamayarak akmaktadır. Dolayısıyla, bor bileşikleri kullanılarak emprenye edilmiş ahşabın, yapılarda su-basman seviyesi üzerinde kullanılması daha güvenli olmaktadır.

Eaton & Hale (1993)'e göre, bor bileşikleri; gama-HCH ve sodyum pentaklorofenat ile birlikte kullanılarak özellikle geniş yapraklı ağaçlarda görülen renklenme problemine karşı bir ajan olarak denenmiştir. Buna ek olarak, tri-heksilen glikol borat gibi organik solventler içerisinde çözünebilen bor glikol esterleri ve mono-etilen glikol içerisinde hazırlanan boratlar ile gerçekleştirilen bazı tedavi edici işlemler üzerinde çalışılmıştır. Bu bağlamda, ahşap koruma ile tedavi edici işlemlerde kullanılan bor bileşenlerinin geliştirilerek kullanılması durumu Dickinson & Murphy (1989) tarafından etraflıca incelenmiştir. Burton vd (1990) ise, ahşabın buharlaştırılmış organoboratlar ile bir ön işlemden geçirilmesi yöntemini tanıtmıştır.

2 ÖRNEK ARAŞTIRMA

Bu çalışma, 28-29 Nisan 2005'de Ankara'da yapılan 1. Ulusal Bor Çalıştayı'nda sunulan bildirinin (Usta, 2005) revize edilmiş versiyonudur.

2.1 Giriş

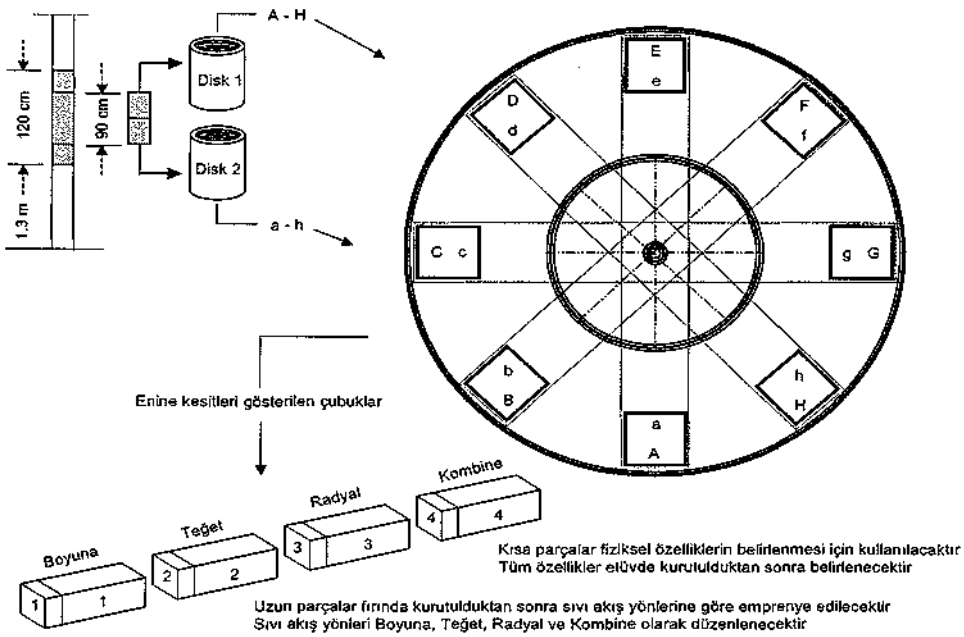
İnsanlık tarihinin başlangıcından beri değişik amaçlar doğrultusunda kullanılagelen ağaç malzemenin doğal dayanıklılık süresi; mantar ve böcek gibi biotik, rutubet ve korozyon gibi abiotik çevresel zararlıların olumsuz etkileri nedeniyle uzun olamamaktadır. Bu nedenle, her türlü zararlılara karşı ağaç malzemenin en uygun emprenye yöntemi uygulanarak korunması ve servis süresinin arttırılması gerekmektedir. Bu bağlamda, uygulanan emprenye yöntemlerinden beklenildiği gibi yeterli düzeyde etkili sonuçlar alabilmek için, genelde karmaşık bir yapıya sahip olan sıvı emprenye maddelerinin (ağaç malzeme içerisindeki akışını oluşturan) hidro-dinamik etmenlerin etkisine ait bütün özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir (Flynn, 1995). Bununla birlikte, ağaç malzemenin yapısal özellikleri; boy artımı ve yaş çoğaltımı gelişim evreleri çerçevesinde boyuna, teğet ve radyal yönlerde farklı niceliktedir. Öyle ki, bu üç anatomik niceliğin kendine özgü işlevsel ve etkisel davranış niteliklerinin olması, koruyucu sıvıların ağaç malzeme içerisindeki akış şekillerini ve dolayısıyla koruyucu sıvının ağaç malzeme tarafından içerilmesi düzeyini (absorpsiyonu) doğrudan etkilemektedir (Comstock, 1970). Eaton & Hale (1993)'e göre; bir emprenye işleminin başarısı, emprenye maddesinin ağaç malzeme içerisine olabildiğince derine girmesi ve dengeli bir dağılış göstermesine bağlı bulunduğu için, heterojen bir yapıya sahip olan ağaç malzemenin üç anatomik yön açısından emprenye olma özelliklerinin öngörülen koruma öncesinde belirlenerek, koruma işleminin buna uygun düzenlenmesi gereklidir.

Söz konusu bu çalışmada; ahşabın kullanım yerinde özelliklerini bozan ve/veya onu tahrip eden her türlü zarar ve zararlılara karşı koyarak olabildiğince uzun bir süre kullanılabilmesi için yapılan emprenye uygulamalarından vakum/basınç prensibine göre gerçekleştirilen dolu-hücre yönteminin suda çözünen tuzlardan Tanalith-C (CCA: bakır-krom-arsenik) ve Wolmanit-CB (CCB: bakır-krom-bor) kullanılarak karşılaştırmalı olarak örneklenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, Konukçu (1998)'ya göre kapsadıkları yayılış alanı açısından Türkiye ormancılığında oldukça önemli yer tutan iğne yapraklılardan Uludağ göknarı (*Abies bornmulleriana* Mattf.) ve Doğu Ladini (*Picea orientalis* L.) türleri seçilmiştir. Bu iki yerli ağaç türü doğal dayanıklılık özellikleri bakımından dayanıksız türler grubuna girdiği için (Ilhan, 1976'a göre dayanıklılık süresi: 5-10 yıl), kullanılmadan önce mutlaka emprenye edilerek yeterli bir düzeyde korunması gerekmektedir (Bozkurt vd. 1993). Oysa, bunların emprenye edilebilmeleri anatomik yapıları nedeniyle diğer türlere göre oldukça güçtür (Ilhan 1976'a göre emprenye maddesinin nüfuz derinliği: 3-6 mm) ve bu da çoğu kez istenilen düzeyde yeterli bir koruma sağlanamamasına neden olmaktadır.

Dolayısıyla, gerçekleştirilen bu çalışma ile; emprenye maddesinin liflere paralel (boyuna) yöndeki ve liflere dik (teğet, radyal) yönlerdeki akma performansının (ağaç malzemenin bu yönlerdeki geçirgenlik düzeyinin) farklı uygulama yönergeleriyle adı geçen iki iğne yapraklı ağaç türü için belirlenmesi ve yeterli düzeyde korumayı sağlayacak ideal vakum/basınç uygulama yönergesinin genel perspektif kapsamında oluşturulması amaçlanmıştır.

2.2 Materyal ve metod

Bu çalışmada kullanılan ağaç malzeme, her iki tür için daha önce gerçekleştirilen bir deneyden geriye kalan tomruklardan elde edilmiştir. Deney malzemesinin elde edilmesi amacıyla, 30 yaşındaki birer adet Uludağ göknarı ve Doğu ladini ağacı göğüs seviyesinden (toprak yüzeyinden yaklaşık 130 cm yükseklikten) kesilmiş ve yere bakan ucundan 120 cm'lik kısım alınmış ve bunun ortada kalan 90 cm'lik bölümü bu çalışmada kullanılmıştır. Deney malzemesi Şekil 1'deki gibi hazırlanmıştır.



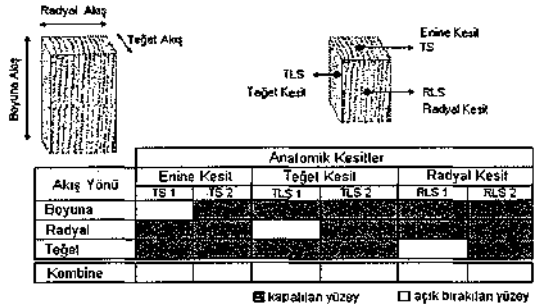
Şekil 1. Deney parçalarının hazırlanması

Gövdeden alınan tomruk iki eşit uzunlukta kesilerek Disk 1 ve 2 olarak tekerlek haline getirildikten sonra enine kesitleri üzerinde kuzey-güney ile doğu-batı doğrultusunda, arada kalan yüzeyler de verevine olacak şekilde 25 mm kalınlıkta tahta formatında çizildi. Sonra, her bir tahtanın kabuğa bakan tarafından yaklaşık 5 mm içerden kenar çizgisine dik açıda bir sınır çizgisi çizilerek, her bir tahtanın dış tarafta kalan ucunda 25 mm genişlikte parçalar oluşturuldu. Böylelikle her bir tekerlek üzerinde 25 x 25 mm enine kesitli toplam 8 adet çubuk işaretlenmiş oldu. Bu çubuklar, ağacın yetişme yerindeki konumuna göre güneyden başlayarak A – H (Disk 1 için) ve a – h (Disk 2 için) biçiminde kodlanıp tanımlandı ve kabaca kesildikten sonra enine kesiti 20 x 20 mm net ölçüye getirildi. Bunların ucundan yaklaşık 5 cm kadar bir artık parça bırakıldıktan sonra birbirini takip ederek önce kısa (10 mm) ve sonra uzun (50 mm) olacak şekilde dörder adet parça kesildi. Böylelikle her bir ağaç türü için bir tekerlekten 32'er adet (toplamda ise her bir tür için 64'er adet) kısa (10x20x20 mm) ve uzun (50x20x20 mm) deney parçası üretildi.

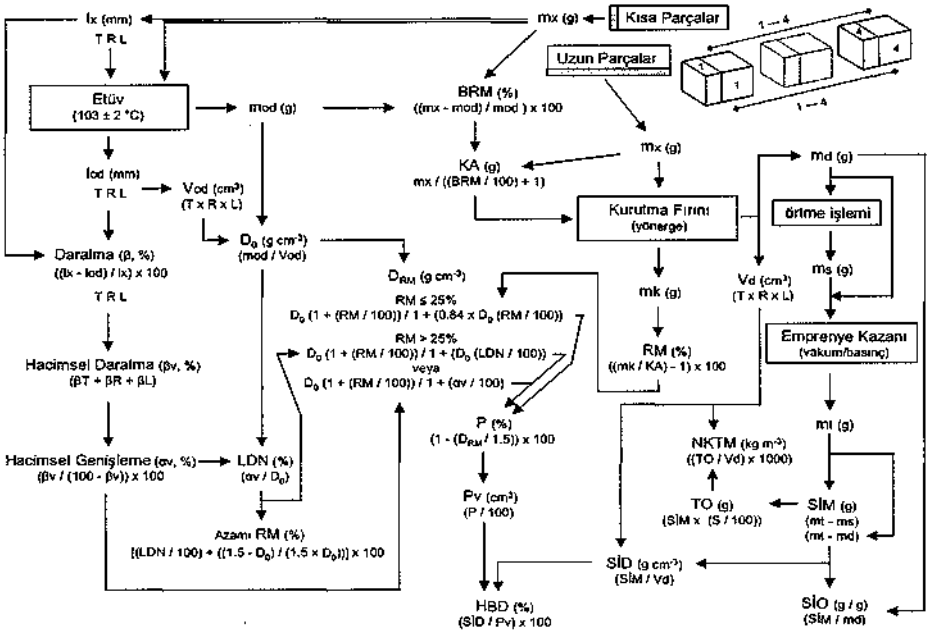
Kısa parçalar fiziksel özelliklerin belirlenmesi amacıyla ayrılırken, uzun parçalar sıvı akış yönlerine göre geçirgenliğin belirlenmesi amacıyla ayrıldı. Bu bağlamda, uzun parçalar çubuktan alındıkları yere göre Şekil 2'de gösterildiği gibi sıvı akış yönünün düzenlenmesi açısından boyuna, teğet ve radyal yönler ile kombine olacak şekilde kodlandı. Bunun ardından, her iki ağaç türünün uzun parçalarından ABCD ve abcd kodlular son rutubet miktarı % 15'e kadar, EFGH ve efgh kodlular ise % 50'ye kadar kurutulmak üzere tanımlandı. Bu araştırmada, koruyucu emprenye sıvısının anatomik yönlere göre akışının belirlenmesi amaçlandığı için, uzun parçaların bazı yüzeyleri istenilen akış yönüne göre su geçirmez örtücü bir gereçle kapatıldı (Şekil 2). Yüzey örtme işlemi, uzun parçalar fırında kurutulup iklimlendirme odasına alındıktan sonra gerçekleştirildi.

Uzun parçalar, Pursiow (1974)'un getirisi doğrultusunda Pratt (1986)'ın geliştirtiği kurutma yönergesi dahilinde farklı rutubet miktarlarına kadar kurutulduktan sonra, ağırlıkları tartılarak, Banks (1970)'ın belirttiği gibi boy, teğet ve radyal yönlerdeki geçirgenlik değerini göstermek üzere yüzeyleri solvent içerikli özel bir boya ile örtüldü Boyama işleminden sonra tekrar tartılan Disk 1 ve Disk 2 parçaları birbirinden ayrıldı. Her iki grup da vakum/basınç değerleri düşürülmüş aynı yönerge çerçevesinde emprenye işlemine tabi tutulurken, Disk 1 parçaları CCA, Disk 2 parçaları CCB ile emprenye edildi: 30 dakika süreli ve –0.84 bar (640 mmHg) vakum değeri altında yapılan ön vakum işlemi, %3 konsantrasyonda sıvı yüklenimi, 5 dakika süreli 2 bar (29 psi) basınç değeri altında uygulanan basınç işlemi (son vakum yapılmadı).

Gerekli tüm hazırlıklar tamamlandıktan sonra, tüm kısa ve uzun parçalar Usta & Hale (2004) tarafından geliştirilmiş şematik rehber uyarınca gerekli deneylere tabi tutuldular (Türkçe'ye çevrilmiş şematik rehber Şekil 3'de gösterilmiştir).



Şekil 2. Emprenye parçalarının sıvı akış yönlerine göre düzenlenmesi (Usta, 2001). Yönlere göre geçirgenlik için; enine, teğet ve radyal kesitlerin birer yüzeyi açık bırakıldı. Kombinede ise hiç bir yüzey kapatılmadı.



Şekil 3. Deneylerin gerçekleştirilmesinde kullanılan şematik rehber (Usta & Hale 2004). Kısaltmalar ve tanımlamalar (alfabetik sıraya göre): BRM (%), kurutma öncesi başlangıç rutubeti; D_0 (g cm^{-3}), tam kuru özgül ağırlık; D_{RM} (g cm^{-3}), belirli rutubet miktarına bağlı özgül ağırlık (RM≤25%, eşit ve/veya küçük % 25 rutubet miktarı, RM>25%, rutubet miktarı % 25'den büyük); HBD (%), koruyucu emprenye sıvısının ağaç malzemedeki mevcut hücre boşlukları tarafından içerilmesi yüzdesi; KA (g), ağaç malzemenin kurutulduktan sonraki tahmini kuru ağırlığı; LDN (%), lif doygunluğu noktasındaki rutubet miktarı; lod (mm), tam kuru haldeki uzunluk; lx (mm), yaş haldeki uzunluk (T, teğet yön; R, radyal yön; L, boyuna); md (g), emprenye öncesi ağırlık; mk (g), kurutma işlemi sırasındaki ağırlık; mod (g), tam kuru haldeki ağırlık; ms (g), sıvı akış yönü için yüzey kapatma işlemi yapılmış parçanın ağırlığı; mt (g), emprenye sonrası ağırlık; mx (g), yaş haldeki ağırlık; NKTM (kg m^{-3}), emprenye sıvısının kuru bir toz olarak ağaç malzeme içerisine yüklendirilmiş net miktarı; P (%), ağaç malzeme içerisindeki hücre boşluğu oranı (porosite); Pv (cm^3), ağaç malzeme içerisindeki toplam hücre boşluğu miktarı; RM (%), mevcut rutubet miktarı; S (%), emprenye sıvısının konsantrasyonu; SİD (g cm^{-3}), parça hacmine göre belirlenmiş emprenye sıvısı içerilme düzeyi; SİM (g), emprenye sıvısının ağaç malzeme tarafından içerilme miktarı; SİO (g/g), emprenye sıvısının ağaç malzeme tarafından içerilme oranı; TO (g), emprenye sıvısının konsantrasyonuna bağlı kuru tuz oranı; Vd (cm^3), fırında kurutulan parçanın hacmi; Vod (cm^3), tam kuru haldeki parçanın hacmi.

2.3 Bulgular

Uygulanan herhangi bir emprenye işlemiyle ağaç malzemeye yüklendirilmesi öngörülen koruyucu sıvının içerilme düzeyi, ağaç malzeme fiziği çerçevesinde değerlendirildiğinde; ağaç türü, özgül ağırlık, porosite, rutubet miktarı gibi unsurların etkisi ve/veya yönlendirmesi ile biçimlenir. Bu faktörlerin olası muhtemel etkileri, ağaç malzeme koruma uygulamalarında hedeflenen başarı potansiyeline niceliksel olarak yansır ve neden-sonuç ilişkisini belirginleştirir. Başka bir deyişle, ağaç malzeme fiziği kapsamında irdelenen bu özelliklerin koruma uygulamalarına doğrudan ve/veya dolaylı etkileri olduğu için, bunların birbirini ne şeklide yönlendirmekte olduğu tutarlı bir biçimde betimlenerek yorumlandığı zaman, sıvı absorpsiyonu miktarı anlamlı ve eşdeş uygulamalar açısından geçerli bir niteliğe dönüşebilir. Dolayısıyla, emprenye sıvısının absorpsiyonu üzerindeki etkisi kapsamında, farklı rutubet miktarlarında emprenye edilen Uludağ göknarı ve Doğu ladini türlerinin mevcut fiziksel özellikleri belirlenerek değerlendirildi. Çizelge 1'de gösterilen bu özelliklere bakıldığında, iki ağaç türü arasında fiziksel özelliklerin sayısal verileri bağlamında önemli düzeyde farklılığın bulunmadığı ve bunların belirgin olarak birbirinden ayrılmadığı tespit edilmiştir.

Bu durum, emprenye deneyi sonuçlarının değerlendirilmesi açısından ele alındığında, farklı rutubet miktarında ve değişik koruyucu sıvılar ile işleme tabi tutulan ancak fiziksel özellikleri kısmen olsa da eşdeş bir yapı gösteren iki farklı türün özümseyeceği sıvı düzeyi açısından önemlidir.

Çizelge 1 değerlendirildiğinde, ağaç türlerinin lif doygunluğu noktasında ulaşabileceği rutubet miktarı (LDN) değeri ile azami rutubet miktarının hesaplanmasında kullanılan hacimsel genişleme yüzdesi, diğer bazı yumuşak türlerle kıyaslandığında hem Uludağ göknarı hem de Doğu ladini türünde yüksek çıkmıştır (Bozkurt & Göker 1987). Hacimsel genişlemenin fazla olması, LDN değerini arttırıcı bir rol oynadığı için her iki türün LDN değeri yüksek bir düzeyde gerçekleşmiş ve olası muhtemel sıvı absorpsiyonu bağlamında önemli bir etmen olarak öne çıkmıştır. Siau (1971)'e göre LDN değerinin yüksek olması, ağaç malzeme hücre boşluklarına koruyucu sıvı içerilmesi performansını arttırıcı bir etki yapacağından, her iki ağaç türü için tüm sıvı akış yönlerinde göreceli seviyede yüksek bir absorpsiyon beklentisi kaçınılmazdır. Bu hipotez, her ne kadar Çizelge 1'de gösterilen azami rutubet miktarı değerleri ile pekiştirilmiş olsa da, yapılan emprenye işlemi sonunda ağaç malzeme tarafından içerilen koruyucu sıvı miktarı bakımından farklı bir şekilde ortaya çıkabilir ve/veya beklentinin dışında/ötesinde başka bir sonuç oluşabilir.

Çizelge 1. Ağaç türlerinin fiziksel özellikleri (değerler her bir tür için 64 adet parçanın ortalaması olarak verilmiştir)

Ağaç türleri	Do	Daralma (%)				Genişleme	LDN	RM
	(g cm^{-3})	T	R	L	hacimsel	(%)	(%)	(%)
Uludağ göknarı	0,416	8,5	3,6	1,1	13,2	15,2	36,7	210,7
Doğu ladini	0,430	7,9	3,8	1,2	12,8	14,7	34,3	201,3

Do (g cm^{-3}), tam kuru özgül ağırlık; T, teğet yön (yıllık halka çevrimi yönü); R, radyal yön (öz ışını doğrultusu); L, boyuna yön (liflere paralel yön); LDN (%), lif doygunluğu noktasındaki rutubet miktarı; RM (%), ağaç malzemenin ulaşabileceği azami rutubet miktarı. Genişleme yüzdesi hacimsel değeri göstermektedir..

Emprenye işlemi öncesinde belirlenen bu değerler, esasen tam kuru haldeki özgül ağırlık (Do) değeri çerçevesinde düşünülmelidir. Çünkü, Do değeri bilinen bir ağaç malzemenin belirli rutubet miktarındaki özgül ağırlığı -rutubet miktarının % 25'den büyük veya küçük olması durumuna göre- tam kuru özgül ağırlık değerine bağlı bir nicelik olarak değişmektedir (Tsoumis, 1991).

Bu çalışma, %15 ve %50 rutubet miktarında bulunan iki farklı ağaç türünün suda çözünen CCA ve CCB sıvılarıyla emprenye edilmesi şeklinde düzenlendiği için, deney malzemelerinin farklı rutubet miktarında sahip olacağı özgül ağırlık değerlerinin Çizelge 1'de gösterilen Do ile ilişkilendirilerek rutubetli haldeki porosite (hücre boşluğu) oranlarının belirlenmesi gereklidir. Bu çerçevede, test edilen ağaç türlerinin absorpsiyon performanslarının değerlendirilebilmesi için gerekli olan belirli rutubet miktarındaki özgül ağırlık değerleri ve porosite oranları Çizelge 2'de verilmiştir. Buna göre, rutubet miktarının artmasına bağlı olarak ağaç malzeme özgül ağırlığının belirgin bir şekilde artmasına karşılık, rutubetli haldeki özgül ağırlık değerindeki mevcut porosite yüzdesinin ise azaldığı görülmüştür. Usta & Hale (2004)'e göre, rutubet miktarının artmasıyla porosite yüzdesinin azalması, olası muhtemel sıvı absorpsiyon performansını düşürücü bir etki göstereceği için oldukça önemlidir. Çizelge 2, ayrıca emprenye işlemine tabi tutulan Uludağ göknarı ve Doğu ladini türlerinin, HBD% (koruyucu emprenye sıvısının ağaç malzemedeki mevcut hücre boşlukları tarafından içerilmesi yüzdesi) ve NKTM (ağaç malzeme içerisine yüklendirilmiş emprenye sıvısının net kuru tuz miktarı) değerlerini de kapsamaktadır. Bu çizelge, koruyucu emprenye sıvısının ağaç malzeme hücre boşlukları tarafından içerilme miktarı açısından incelendiğinde; rutubet miktarı, emprenye sıvısı, ağaç türü, akış yönü ilişkisi kolaylıkla anlaşılacaktır.

Bunların birbiriyle nasıl ilintili olduğu ve birbirini nasıl etkilediği çubuk grafiği üzerinde ayrıca gösterilmiştir (Şekil 4).

Çizelge 2. CCA ve CCB ile farklı rutubetlerde emprenye edilen Uludağ göknarı ve Doğu ladini türlerinin porosite yüzdesi ve koruyucu sıvı absorpsiyon miktarı

Ağaç Türü	Basınç (bar)	Akış Yönü	RM (%)	D_{RM} (g cm^{-3})	P (%)	HBD (%)	NKTM Kg m^{-3})
Uludağ Göknarı	CCA	Kombine	14,5	0,443	70,5	80,6	11,4
		Boyuna	15,1	0,430	71,4	74,1	10,4
		Teğet	14,5	0,443	70,5	60,4	8,5
		Radyal	15,4	0,415	72,3	27,1	3,9
	CCB	Kombine	50,0	0,549	63,4	68,7	8,7
		Boyuna	49,8	0,527	64,9	58,7	7,8
		Teğet	48,3	0,522	65,2	47,9	6,3
		Radyal	50,8	0,531	64,6	20,1	2,6
	CCA	Kombine	15,6	0,468	68,8	89,0	12,3
		Boyuna	15,4	0,463	69,1	81,9	11,1
		Teğet	15,0	0,458	69,5	71,2	9,9
		Radyal	15,9	0,463	69,2	31,3	4,3
	CCB	Kombine	49,2	0,553	63,1	73,6	9,3
		Boyuna	49,6	0,553	63,1	69,9	9,1
		Teğet	49,2	0,557	62,8	52,1	6,6
		Radyal	50,0	0,549	63,4	24,8	3,2
Doğu Ladini	CCA	Kombine	14,8	0,452	69,9	70,4	9,8
		Boyuna	15,2	0,437	70,8	67,0	9,5
		Teğet	15,4	0,433	71,1	49,5	7,0
		Radyal	15,2	0,427	71,5	18,4	2,6
	CCB	Kombine	50,0	0,532	64,5	52,0	6,7
		Boyuna	50,4	0,534	64,4	48,6	6,3
		Teğet	50,8	0,537	64,2	36,7	4,7
		Radyal	50,0	0,535	64,3	10,3	1,3
	CCA	Kombine	14,9	0,487	67,5	80,3	10,9
		Boyuna	14,9	0,474	68,4	78,4	10,7
		Teğet	14,8	0,484	67,8	65,0	8,8
		Radyal	15,0	0,460	69,4	23,8	3,3
	CCB	Kombine	50,0	0,584	61,0	69,2	8,5
		Boyuna	49,6	0,585	61,0	67,0	8,2
		Teğet	49,2	0,567	62,2	53,3	6,6
		Radyal	49,2	0,573	61,8	19,6	2,4

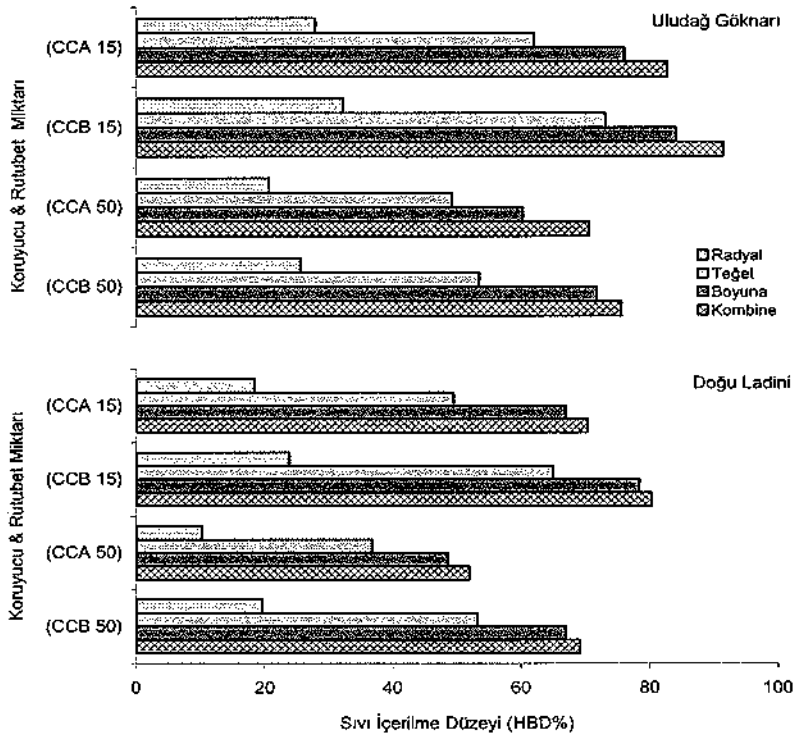
CCA: (Tanalith-C, Bakır-Krom-Arsenik); CCB (Wolmanit-CB, Bakır-Krom-Bor): RM (%), azami rutubet miktarı; D_{RM} (g cm^{-3}), belirli bir rutubet miktarına bağlı özgül ağırlık; P: (%), ağaç malzeme içerisindeki hücre boşluğu oranı (porosite); HBD (%), emprenye sıvısının ağaç malzeme hücre boşluklarınca içerilmesi yüzdesi; NKTM (kg m^{-3}), emprenye sıvısının kuru bir toz olarak ağaç malzeme içerisine yüklendirilmiş net miktarı.

Şekil 4 üzerinde rutubet miktarı ve emprenye sıvısı karşılaştırması yapıldığında, Çizelge 2'de HBD% olarak tanıtılan sıvı absorpsiyon miktarının ağaç malzeme kuru iken en yüksek düzeyde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Buna karşın, ağaç malzemenin rutubetli olarak emprenye edilmesi halinde hem CCA hem de CCB absorbsiyonunda her üç yönde de kısmi bir azalmanın gerçekleştiği ve özellikle liflere dik yöndeki geçirgenliğin daha da azaldığı belirlenmiştir. Bu bağlamda, her iki ağaç türünün de rutubetli halde emprenye edilmesi durumunda, en iyi absorpsiyonun özellikle CCB ile işleme tabi tutulduğunda elde edildiği belirlenmiştir.

Ağaç türleri bakımından bakıldığında, Uludağ göknarının koruyucu sıvı içerilme performansının daha iyi olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, Doğu ladininin liflere dik yöndeki (özellikle radyal yöndeki) sıvı geçirgenliğinin oldukça zayıf bir nitelikte bulunduğu ve koruyucu sıvı içerilme miktarının çok düşük olduğu tespit edilmiştir.

Geçirgenlik düzeyinin (sıvı akışı performansının) anatomik yönlere göre kıyaslaması yapıldığında (ağaç malzeme hücre boşluklarının koruyucu sıvı ile doldurulması yüzdesi bağlamında) HBD% değerlerinin her iki ağaç türünde de boyuna > teğet > radyal biçiminde sıralandığı ve bunun her koşulda bu

şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Benzer sıralamanın, ağaç malzeme içerisine yüklendirilmiş net kuru tuz miktarı (NKTM) değerlerinde de aynı biçimde gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4. Farklı rutubet miktarlarında CCA ve CCB ile emprenye edilen Uludağ göknarı ve Doğu ladini türlerinin liflere paralel (boyuna) ve dik (teğet, radyal) yönlerdeki ve kombine koruyucu sıvı içerilme düzeyleri (HBD%).

2.4 Değerlendirme

Farklı rutubet miktarı altında CCA ve CCB ile emprenye edilen Uludağ göknarı ve Doğu ladini türlerinin liflere paralel (boyuna) ve liflere dik (teğet, radyal) yönlerdeki koruyucu sıvı içerilme miktarı, daha önce yapılan çalışmaların ışığında değerlendirilmiş ve ağaç türleri için anatomik faktörler, emprenye maddeleri için ise genel özellikler açısından tartışılmıştır.

2.4.1 Sıvı akış yönlerinin etkisi

Deneysel bulguların daha önce Wardrop & Davies (1961) tarafından iğne yapraklı ağaçlar için yapılan deneylerdeki bulgularla eşgüdümlü olduğu görüldü. Örneğin; bu çalışmada HBD% olarak tanıtılan geçirgenlik düzeyinin hem Uludağ göknarı hem de Doğu ladini türünde liflere paralel (boyuna) yönde daha yüksek bir seviyede gerçekleştiği ve liflere dik yönlerden radyal yönde ise oldukça az bir düzeyde kaldığı belirlendi. Ancak, her iki türün özgün yapıları nedeniyle, geçirgenlik düzeyinin sayısal değerleri türler bazında farklı ortaya çıktı.

Fiziksel özellikleri birbirine benzer bir nicelik göstermekle birlikte, emprenye işlemiyle hedeflenen koruyucu sıvı absorpsiyon miktarının her iki türde farklı düzeylerde gerçekleşmesi, bu alanda yapılan öteki çalışmaların ışığında açıklanabilir. Örneğin; Petty (1970)'e göre, boyuna ve teğet yönlerdeki geçirgenlik düzeyi, daha çok traheid hücrelerinin doğasına, özellikle açık ve/veya aspirasyona uğramış (kapanarak tıkanmış) kenarlı geçitlerin boyutları ile bunların sayısına, radyal yönde ise öz ışını paranşim hücrelerine, bunları birbirine bağlayan basit geçitlerin yapısına bağlıdır. Kombine olarak ağaç mal-

zeme geçirgenliği üzerine oldukça karmaşık bir etkide bulunan bu unsurlar, sıvı akış yönlerinin ideal bir şekilde düzenlendiği ağaç malzemenin emprenye edilmesi ve mikroskobik analizlere tabi tutulması halinde belirginleşmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada kullanılan türlerin her üç anatomik yöndeki bileşenlerinin mikroskobik olarak incelenerek belirlenmesi ve sıvı akış yönlerine olan niceliksel etkilerinin irdelenmesi gereklidir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan türlerin her ikisi birden emprenyesi güç türler sınıfına girdiği halde, koruyucu sıvı içerilme miktarının tüm akış yönlerinde Doğu ladininde daha az seviyede gerçekleşmesi, anatomik yapı bakımından bu türün Uludağ göknarına kıyasla zor işlenen bir karaktere sahip olduğunun göstergesi olarak yorumlanabilir.

2.4.2 Rutubet miktarının etkisi

Emprenye edilerek korunacak herhangi bir ağaç malzemenin rutubet miktarı ile koruyucu sıvı içerilme performansı arasındaki ilişkiler, bugüne kadar yapılan bir çok çalışmada kapsamlı bir biçimde incelenmiş ve rutubet miktarının emprenye kalitesini etkileyen bir faktör olduğu belirlenmiştir. Bu konuyla ilgili yapılan değerlendirmelere değişik kaynaklardan ulaşılabilir. Örneğin; Siau 1971; Flynn 1995; Usta & Hale 2004.

Bu çalışma, koruyucu sıvı içerilme performansı bakımından uygun/ideal rutubet miktarının belirlenmesine yönelik özel bir amacı gütmemekle birlikte, araştırmada kullanılan ağaç türlerinin kendileri için belirlenen LDN değerleri üzerinde ve altında olmak üzere iki farklı rutubet miktarında ıslak ve kuru formasyonda hazırlandıktan sonra emprenye edilmeleri sayesinde, mevcut rutubet miktarının her üç yöndeki sıvı absorpsiyonuna olan etkisi karşılaştırmalı olarak tespit edildi. Elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında, daha önceki çalışmalarla ortaya çıkartılan genel durumun bu çalışmada da mevcut olduğu ve koruyucu sıvının içerilme düzeyinin hem Uludağ göknarında hem de Doğu ladininde lif doygunluğu noktasındaki rutubet miktarlarında (özellikle ağaç malzeme kuru iken) gerçekleştiği görüldü. Bu durumun her iki türde de aynı şekilde bulunması, diğer ağaç türlerinin de emprenye edilmeden önce mutlaka kurutulması gerektiğini öne çıkarmaktadır. Bununla birlikte, dolu-hücre yöntemine göre emprenye edilecek her ağaç türü için hangi rutubet miktarının sıvı absorpsiyonu bağlamında daha uygun olduğunun belirlenmesine yönelik araştırmaların yapılması ve ideal değerlerin ortaya çıkartılması gereklidir.

2.4.3 Emprenye maddelerinin etkisi

Bu çalışmada kullanılan Tanalith-C ve Wolmanit-CB emprenye maddeleri, sırasıyla CCA (Bakır-Krom-Arsenik) ve CCB (Bakır-Krom-Bor) gruplarından olan ve korunması öngörülen ağaç malzemenin kullanım yerlerine göre değişik konsantrasyonlarda suda çözündürülerek koruyucu sıvı haline getirilen tuzlardır (Bozkurt vd. 1993). Genel karakteristik özellikleri farklı olduğu halde, her iki koruyucu da farklı derişim (konsantrasyon) seviyelerinde vakum/basınç uygulamalarının tamamında kullanılmaya elverişlidir. Ancak, Eaton & Hale (1993)'in de açıkladığı gibi, CCA ve CCB'nin endüstriyel amaçlı ağaç malzeme koruma uygulamalarındaki tercih edilme biçimleri farklı kapsamlarda olabilmektedir. Örneğin; CCA grubu lif doygunluğu noktasındaki rutubet miktarı altında kurutulmuş ağaç malzemenin emprenyesi için basınç uygulayan yöntemlerde (özellikle dolu hücre yönteminde), CCB grubu ise taze haldeki (veya çok rutubetli) ağaç malzemenin emprenyesi için difüzyon prensibine göre düzenlenmiş yöntemlerde (özellikle batırma yönteminde) kullanılmaktadır. Bunda elbette CCB grubundaki koruyucu emprenye maddelerinin geçirgenliklerinin yüksek olmasının ve ısıtılmaları halinde nüfuz olabilme özelliklerinin artma eğilimi göstermesinin oldukça büyük bir payı vardır. Bununla birlikte, CCB grubunun yeterli düzeyde ağaç malzemeye fikse olamaması (bağlanamaması), yağmur altında kalan veya ıslak ortamda konuşlandırılan ağaç malzemeden yıkanarak akıp gitmesine neden olmakta ve CCB emprenyeli malzemenin böcek ve mantar gibi biotik zararlılara karşı olan direncini (dayanıklılığını) önemli ölçüde düşürmektedir. Bu nedenle, CCB etkinliğinin arttırılabilmesi için yıkanmanın ya tamamen önlenmesi ya da en az seviyeye indirgenmesi gereklidir.

Bu bağlamda, gerçekleştirilen bu çalışma ile elde edilen sonuçların oldukça önemli bir gösterge biçiminde değerlendirilmesi gerektiği söylenebilir. Her iki koruyucu sıvının aynı test yönergesi dahilinde vakum-basınç tekniğine göre dolu-hücre yönteminde kullanılması ile emprenye edilen Uludağ göknarı ve Doğu ladini türlerinde CCB'nin daha iyi içerildiği belirlendi. Bu deneysel sonuca göre, CCB grubunun dolu-hücre yöntemleriyle ağaç malzemeye fiksasyonunun (bağlanmasının) arttırılabilirliği olanaklıdır, ancak bunun mutlaka başka benzer çalışmalarla da sınanması gereklidir. Bunun için vakum-basınç değerleri farklılaştırılmış çeşitli test yönergeleri geliştirilerek, CCB grubundan değişik konsantrasyonlarda hazırlanan koruyucu sıvılar ile kapsamlı araştırmalar yapılmalıdır.

TEŞEKKÜR

Örnek araştırmanın gerçekleştirilmesinde ve bulguların değerlendirilmesinde yaptığı katkılardan dolayı University of Wales, Bangor öğretim üyelerinden sayın Dr. Mike D.C. Hale'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Banks, W.B. (1970). Some factors affecting the permeability of Scots pine and Norway spruce. *Journal of the Institute of Wood Science*, 5 (1): 10-17.

Barnes, H.M., Williams,L.H. (1988). Pressure treatment of a partially seasoned domestic hardwood with a polyborate. Forest Products Journal, 38(10): 37-38.

Bozkurt, A.Y., Göker, Y. (1987). *Fiziksel ve mekanik ağaç teknolojisi*. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları, No: 3445/388, İstanbul, (374 s.).

Bozkurt, A.Y., Göker, Y., Erdin, N. (1993). *Emprenye tekniği*. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları, No: 3779/425, İstanbul, (429 s.).

Burton, R., Bergervoet, T., Nasheri, K., Vinden, P., Page, D. (1990). Gaseous preservative treatment of wood. International Research Group on Wood Preservation, Document No: IRG/WP/3631.

Dickinson, D.J., Murphy, R.J. (1989). Development of boron wood based preservatives. Annual Convention of British Wood Preservation Association: 35-44.

Comstock, G.L. (1970). Directional permeability of softwoods. *Wood and Fiber*, 1 (4): 283-289.

Dinwoodie, J.M. (1981). *Timber: its structure, properties and utilisation*. 6th ed. MacMillan Press Ltd., London, (410 pp).

Eaton, R.A., Hale, M.D.C. (1993). *Wood: decay, pests and protection*. Chapman and Hall Ltd., London, (546 pp).

Flynn, K.A. (1995). A review of the permeability, fluid flow, and anatomy of spruce (*Picea* spp.). *Wood and Fiber Science*, 27 (3): 278-284.

İlhan, R. (1976). Investigations of the treatability of various commercially significant Turkish timbers. *The International Research Group on Wood Preservation*, IRG/WP/370E.

Konukçu, M. (1998). *Statistical profile of Turkish forestry*. State Planning Organisation, Ankara, (43 pp).

McQuire, A.J. (1970). *Radial permeability of timber*. PhD Thesis, University of Leeds, (123 pp).

Nicholas, D.D. (1973a). Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Volume 1: Degradation and protection of wood. *Syracuse University Press*, New York (380 pp).

Nicholas, D.D. (1973b). Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Volume 2: Preservatives and preservative systems. *Syracuse University Press*, New York (402 pp).

Petty, J.A. (1970) *The relation of wood structure to preservative treatment: the wood we grow*. Society of Forestry Britain, University Press, Oxford, (35 pp).

Pratt, G.H. (1986). *Timber drying manual*. 2nd ed. (revised by CHL Tumun). Building Research Establishment Report, Aylesbury, (152 pp).

Purslow, D.F. (1974). *Methods of applying wood preservatives*. H.M. Stationery Office, London, (26 pp).

Richardson, B.A. 1993. *Wood Preservation*. 2nd edition. E & FN Spon, Chapman and Hall Ltd., London (226 pp).

Siau, J.F. (1971). *Flow in Wood*. Syracuse University Press. London, (131 pp).

Tamblyn, N.E. (1985). Treatment of wood by diffusion. In: Preservation of Timber in the Tropics. (Edit by W.P.K. Findlay, Martinus Nijhoff/Junk (121-140).

Tsoumis, G.T. (1991). *Science and technology of wood: structure, properties, utilisation*. Van Nostrand Reinhold, New York, (494 pp).

TS 343 (1977). Ahşap Koruma (Terimler ve Tanımlar). Türk Standardları Enstitüsü, Ankara (10 s.).

Usta, I. (2001). Absorption Differences of Corsican Pine and Sitka Spruce Treated with Tanalith-C. *Technology (Journal of Zonguldak Karaelmas University)*, (1-2): 95-102.

Usta, I., Hale, M.D. (2004). A novel guide for determination of the physical properties of wood including kiln drying and full-cell preservative treatment. *The International Research Group on Wood Preservation*, IRG/WP 04-20298.

Usta, I. (2005). Farklı ağaç türlerinin CCA ve CCB ile emprenye edilebilirliği. 1. Ulusal Bor Çalıştayı, 28-29 Nisan 2005, Ankara, 67-74.

Wardrop, A.B., Davies, G.W. (1961). Morphological Factors Relating to the Penetrations of Liquids into Wood. *Holzforschung*, 15 (5): 129-141.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Bor Bileşiklerinin Kağıt Endüstrisindeki Kullanımları

Using of Borates in Pulping Industry

N.Yılgör
Forestry Faculty, Istanbul University, Istanbul, Turkey

B.Bujanovic
Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA

J.Cameron
Western Michigan University, Kalamazoo, MI, USA

ÖZET: Siyah çözeltiden taze beyaz çözeltinin geri kazanılması oldukça karmaşık bir yöntem olmasına karşın, geleneksel kraft yönteminin en önemli aşamasını oluşturmaktadır. Kimyasal geri kazanma yönteminin en karmaşık bölümünü özellikle kostikleştirme işlemi oluşturmakta olup, burada gerçekleştirilen işlemler önemli kapital ve enerji harcamalarını gerektirmektedir. Otokostikleştirme işlemi ile geri kazanma fırınında sodyum meta boratın kullanılmasıyla sodyum karbonattan karbon dioksid uzaklaştırılmakta ve sodyumhidroksit oluşmaktadır. Bu yöntemle, kostikleştirme işlemi elimine edilmiş olmaktadır.Böylece önemli bir ekipman ve enerji tasarrufu mümkün olmaktadır. Kısmi otokostikleştirme teknolojisi ise otokostikleştirmenin prensiplerine dayalı olarak gerçekleşen bir teknoloji olup, çözünme tankı içerisindeki eriyiği kısmen kostikleştirmekte böylece kostikleştirme ve yakma ünitelerindeki proses yükünü azaltmış olmaktadır. Kısmi otokostikleştirme teknolojisinin kostikleştirme ve hamur hazırlama prosesleri için önemli yararlar sağlayabileceği anlaşılmıştır.

ABSTRACT: Although the regeneration of black liquor to fresh white liquor is a complex process, it is an important part of conventional kraft recovery process. Especially, the lime cycle is the most complex part of the chemical recovery and leads to high capital and energy costs due to operation of the lime kiln. Autocausticizing technology is based on the removal of carbon dioxide (CO_2) from sodium carbonate (Na_2CO_3) by the action of sodium metaborate ($NaBO_2$) in the recovery boiler and the production of sodium hydroxide (NaOH) in the dissolving tank. According to this process, lime cycle can be eliminated. Therefore, significant equipment and energy savings could be possible. Partial borate autocausticizing is a technology that uses the principals of borate autocausticizing to partially causticize the smelt in the dissolving tank to decrease the process load on the recausticizing and lime re-burning plant. It seems that partial borate autocausticizing can provide benefits in causticizing and pulping processes.

1 INTRODUCTION

The pulp and paper industry is one of the largest and fastest growing industries in developing countries. Pulp and paper production has tremendously expanded and will continue to increase in the near future. However, the industry is very capital-intensive with small profit margins, which tends to limit experimentation, development of new techniques into the mills. It is also under pressure increasingly strict environmental regulations.

There are mainly two methods to produce pulp and paper called mechanical and chemical methods. While mechanical pulping process gives high-yield pulps, it results in paper with poor strength and poor brightness stability. The process also needs intensive electrical energy. These disadvantages limit the use of such pulps in many grades of paper. Chemical pulping methods, compared with mechanical pulping, result in stronger paper but give low yields. During chemical pulping, wood chips are cooked in aqueous solutions to remove lignin which is one of the main components of wood beside cellulose and hemicelluloses. As acid pulping methods, such as sulfite or bisulfite, give weaker paper when compared with the alkaline pulping processes, the alkaline process is commonly utilized on an industrial scale.

2 THE KRAFT PULPING PROCESS

The Kraft pulping is the dominant alkaline pulping process because of low demands on wood species and wood quality, and results in excellent pulp strength properties and the black liquor regeneration. Therefore, it will keep its importance in the future. The process name is derived from German *kraft*, meaning strong and it was developed by Carl Dahl in 1884 and now is used for about 80% of produc-

tion volume of paper in the world. The kraft process, also known as sulfate process, uses caustic sodium hydroxide and sodium sulfide as the active pulping chemicals. The spent pulping liquor, called black liquor containing the reaction products of lignin solubilization (from wood) and pulping chemicals is concentrated and burned in the recovery furnace to yield an inorganic smelt of sodium carbonate and sodium sulfide. The smelt is dissolved to form green liquor which is treated with lime and causticized, the final step in regeneration of the pulping liquor (Figure 1).

The regeneration of black liquor to white liquor containing the pulping chemicals sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulfide (Na_2S) is an important and economieally necessary part of the kraft process. Because the white liquor directly affects the pulping rates and pulp quality, it is very important to produce white liquor of high and uniform quality in the causticizing plant, which is the final step of the chemical recovery system.

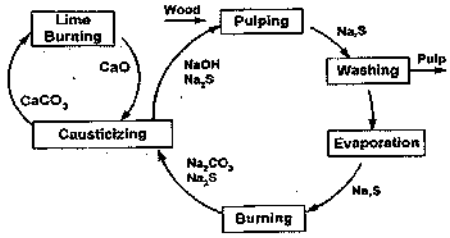


Figure 1. Conventional kraft recovery process

The white liquor is produced in the causticizing plant where green liquor and burnt-lime (CaO) are mixed. The two reactions that take place during causticizing are shown below as reactions 1 and 2.

At first, the lime (calcium oxide) is slaked and calcium hydroxide is formed. It is called the slaking reaction (Reaction 1).

Reaction (1):

$$CaO_{(s)} + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2\,(s)$$

lime *water* *slaked lime*

In the second reaction which is called the causticizing reaction, the calcium hydroxide formed is used to causticize the sodium carbonate in the green liquor (Reaction 2).

Reaction (2):

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + Ca(OH)_{2\,(s)} \leftrightarrow 2OH^-{}_{(aq)} + CaCO_{3(s)}$$

green liquor *slaked lime* *white liquor* *lime mud*

In this reaction, calcium carbonate (lime mud) and sodium hydroxide (white liquor) are formed. Calcium hydroxide is produced again in the reaction of calcium oxide and water (Reaction 1).

In the kraft process, it is very important to produce clean and high quality white liquor in the causticizing plant which is the final step of recovery cycle, so the kraft process is based on efficient reuse and circulation of chemicals. Calcium carbonate ($CaCO_3$) is the product of causticizing reaction and slaked lime is regenerated from calcium carbonate by incineration to yield calcium oxide (CaO) and carbon dioxide (CO_2) and then by slaking calcium oxide with water (Fengel & Wegener 1984; Gullichsen & Fogelholm 2000).

The incineration is a process with a large energy requirement, usually from natural gas, and if calcium hydroxide could be generated from a less complex process, significant energy and capital equipment savings would be possible. The replacement of calcium hydroxide with other chemicals that cause the expulsion of carbon dioxide from a smelt without addition of any other chemicals has to be later separated; therefore lime regeneration process is not further needed (Janson 1977).

3-AUTOCAUSTICIZING PROCESS

Autocausticizing based causticizing processes are non-conventional causticizing processes based on the use of amphoteric salts to release carbon dioxide (CO_2) directly from sodium carbonate (Na_2CO_3) in the kraft furnace. Sodium hydroxide (NaOH) is then generated directly in the green liquor dissolving tank. Processes that form caustic directly reduce or eliminate the lime cycle, and suggests the elimination of the slakers, causticizers and the lime kiln (Janson 1977; Janson 1979; Janson 1980).

There are some compounds that may be used as autocausticizing agents such as sodium salts of boric, phosphoric and silicic acids, and aluminum hydroxide. The most promising of the autocausticizing process is boron-based autocausticizing. Borate based autocausticizing to causticize smelt directly was first suggested by Johnson (Janson 1977, 1979).

Janson (1977,1979) has proposed that borate autocaustization proceeds as shown reactions 1, 2 below:

Reaction (1):

$$2NaBO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_4B_2O_5 + CO_2$$ } Furnace

Reaction (2):

$$Na_4B_2O_5 + H_2O \rightarrow 2NaOH + 2NaBO_2$$ } Dissolving tank

The reaction stoichiometry suggested by Janson requires a relatively large ratio of sodium metaborate to sodium hydroxide. According to Janson's

stoichiometry, one mole of sodium metaborate is required to generate one mole of sodium hydroxide. Moreover, further observations demonstrated that the addition of borate to the black liquor had the potential to increase the black liquor viscosity and decrease its heating value (Janson 1979; Janson 1980) Understanding of the required amount of sodium metaborate would not be economically attractive and the addition of borate to the black liquor would cause some problems in evaporation due to increasing viscosity of black liquor, the borate based autocausticizing process did not find valuable to pursue.

Actually, Stora Enso Kotka mill was the first mill trial which was conducted with borate autocausticizing proposed (using Janson chemistry) by Janson. When the mill started using the process in 1982, they met two important problems (likely due to the high level of sodium borates present), which decreased the pulp yield and increased the black liquor viscosity. Therefore, borate autocausticizing was believed to be difficult to implement and this technology was not valuable to pursue (Björk et al. 2005).

At the end of 1990's, Tran et al. (1999) re-examined the borate autocausticizing reactions and they discovered that the chemistry of borate autocausticizing was different from that proposed by Janson. They independently have worked and concluded that borate autocausticizing proceeds through the reaction of sodium metaborate and sodium carbonate in the furnace to form trisodium borate (Na_3BO_3) and generate carbon dioxide (CO_2), (Reaction 3). The Na_3BO_3 reacts with the water in the smelt dissolving tank to form sodium hydroxide and regenerate sodium metaborate (Reaction 4).

Reaction (3):

$$NaBO_2 + Na_2CO_3 \leftrightarrow Na_3BO_3 + CO_2 \} \text{Furnace}$$

Reaction (4):

$$Na_3BO_3 + H_2O \leftrightarrow 2NaOH + NaBO_2 \} \text{Dissolving Tank}$$

Reactions 3 and 4 showed that stoichiometry requires half as much borate to produce the same amount of caustic as the stoichiometry proposed by Janson (Reactions 1, 2). In other word, when the recovery boiler smelt is hydrolized in the dissolving tank, each mole of Na_3BO_3 forms two moles of caustic and converts into sodium metaborate according to Reaction 4 (Tran et al. 1999).

If autocausticizing supplies all of the required hydroxide, it is called autocausticizing and in this case the calcining/causticizing process is eliminated. Tran et al.(1999) proposed that partial autocausticizing is also possible with borates. Partial borate autocausticizing is a technology that uses the principles of borate autocausticizing to partially causticize the smelt (green liquor) in the dissolving tank to decrease the process load on the recausticizing and lime reburning plant (Kochesfahani & Bair 2002).

In a partial borate autocausticizing application, sodium borate are added to the kraft liquor at substoichiometric levels to allow incremental increase in the causticizing capacity of the liquor cycle. According to partial autocausticizing, a small portion of the sodium hydroxide required in the digester comes from the autocausticizing reaction. The remainder is supplied by conventional lime recausticizing process. The technology does not require capital investment so it can be an attractive alternative to mills that are limited by the capacity of the lime recausticizing plant (Kochesfahani & Bair 2002; Kochesfahani et al. 2003) (Figure 2).

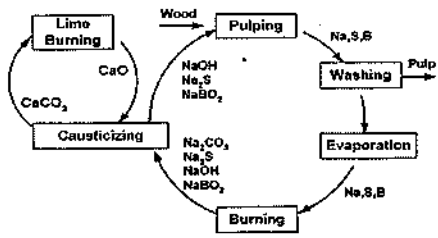


Figure 2. Partial borate autocausticizing

Based on this new understanding, partial autocausticizing has recently been performed in a number of mill trials. These trials confirmed the new chemistry as proposed by Tran, Cameron and coworkers. Laboratory works show that the main advantages of borate based autocausticizing are increased causticizing efficiency, and supplement causticizing and calcining capacity.

With the confirming of new stoichiometry which was proposed by Tran at al.(1999), borate-based autocausticizing became an interesting research area for the scientists, Borax Company and paper mills. Paper and Printing Science and Engineering Department at Western Michigan University received a support from U.S. Borax Company and The U.S. Department of Energy to study borate-based autocausticizing and the department offers both Masters and Doctoral Degrees pursuing research in papermaking, pulping and chemical recovery.

Although borate autocausticizing can replace part or all of the causticizing/calcining cycle, the project which was conducted by Western Michigan University focused on partial autocausticizing. (Figure 2) It seems an easy technique to apply the process to mills which have limited causticizing/calcining capacity.

Bujanovic et al. (2002, 2003, 2004) studied the effects of borate on pulping rate, yield and pulp properties. The pulping experiments were performed using black spruce (*Picea mariana*), birch (*Betula papyrifera*) and mapple (*Acer saccharum*) woodchips. In order to understand the effect of sodium metaborate corresponding to 35% borate-autocausticizing, pulping experiments were performed in the same conditions. It was understood that the delignification path of birch, maple, and spruce in kraft and kraft-borate pulping was essentially the same. While the use of sodium metaborate corresponding to 35% autocausticizing did not affect the chemical properties of the samples, it was observed that in the presence of sodium metaborate,-i.e. kraft pulping with mill autocausticized white liquor and kraft-borate pulping-, increased screened pulp yield at the same kappa number for spruce. It was not observed similar effect in kraft-borate pulping (35% autocausticizing level) of hardwoods (birch and maple). It was found that the addition of borate at 35% autocausticizing level did not retard kraft pulping and the reject levels decreased and were about 0.6% lower with kraft-borate pulping at the same autocausticizing level than with kraft pulping in spruce. It is one of the significant results that borate based autocausticizing pulping has the potential to increase softwood yield (Bujanovic et al. 2002; Bujanovic et al. 2003; Bujanovic et al. 2004).

According to Genco and Kochesfahani (2002), the pulping of western hemlock with mill conventional and autocausticized (autocausticizing level of 10%) liquors, it is necessary to increase about 8% the H-factor to achieve a kappa number of 30. Genco and Kochesfahani (2002) emphasized that at a given kappa number, a higher H-factor was required for the pulp cooked using autocausticized liquor compared to that cooked using the conventional liquor and pulping with mill prepared autocausticizing white liquor led to a pulp with about 3 to 5% lower viscosity when compared to the pulp produced using conventional mill white liquor. They explained that performing slightly longer H-factor did not cause any appreciable change in wet zero span tensile strength.

The pulping studies of western hemlock and spruce in the addition of sodium metaborate corresponding to 10% and 35% autocausticizing, respectively, showed that in pulping of different wood species at the different levels of autocausticizing, different levels of sodium metaborate in the pulping liquor varied in the effect on delignification rate and this effect seemed independent of wood species. The results also suggested that sodium metaborate had a potential to protect cellulose in kraft pulping (Bujanovic et. al. 2004).

Beside the pulping experiments, the decarbonizing furnace reactions, the effect of borate on the causticizing reactions, the effect of the borates on black liquor properties were also worked at Western Michigan University. The aim of working furnace reactions was to get information on the stoichiometry and effect of the rate controlling parameters of the decarbonization reaction between sodium metaborate and sodium carbonate. The obtained results confirmed the proposed stoichiometry and it was understood that the reaction began in the solid state with approximately 50% of the sodium metaborate converted before a molten system was obtained. Since the reaction has relatively high activation-energy, it is necessary a high bed temperature to achieve good commercial conversion. The decarbonizing furnace reactions were found to start at about 600°C and dependent on temperature and the removal of the carbon dioxide (Yusuf & Cameron 2001; Cameron et al. 2002).

When the autocausticizing rate and equilibrium were compared for the conditions with and without borate autocausticizing, it was found that with borate autocausticizing, the green liquor would be partially causticized and would contain sodium metaborate. The results showed that partial autocausticizing started with an initial higher causticizing efficiency, and this stayed higher until the reaction reaches equilibrium. It is very difficult to reach equilibrium for the mill operations, so the use of partial borate autocausticizing has a potential to produce a higher causticizing efficiency. Partial borate autocausticizing should also result in an increase in lime mud-settling rate due to the reduced number of calcium carbonate particles in the lime mud (Cameron et al. 2002).

It is clear that the addition of borate increases inorganic load of black liquor and results in high boiling point and viscosity of the black liquor. Bujanovic and Cameron (2001) have concluded that the boiling point rise of due to borate is relatively small for partial borate autocausticizing and the analysis of liquor from borate pulping shows that a large fraction of borate complexes with the lignin fractions from the pulping reactions.

Although eight North American borate autocausticizing trials have been conducted and trials have been technically successful, only one is currently running. The first European full-scale partial borate autocausticizing trial commenced in November 2002 at the Stora Enso Norrsundet mill and it has been running successfully since that time. The results obtained from the mill trial showed that the addition of sodium borate to the liquor cycle was effective in producing caustic directly and thus reducing the total amount of lime in the cycle. The increasing in pulp yield and the fact that there were no negative effects on pulp quality were the results obtained from the trials which were confirmed by the laboratory works. Since it is the first mill evidence,it is an important data from the Norrsundet mill trial that supports that

sodium metaborate could enhance pulp yield (Björk et. al. 2005).

It was also observed that the effects on the recovery boilers were quite positive for steam production. When the black liquor solids flow at the concentrator and recovery boiler were compared, it was seen that the electrostatic precipitator dust load decreased about 50%. One of the most significant points is that there has been no sign of increased corrosion or cracking in the recovery boilers, evaporators, digersters and other equipment (Björk et. al. 2005).

It was stated that the total lime requirement was reduced by about 7% while the autocausticizing level averaged around 9-11% during the period of working Stora Enso Norrsundet mill trial (Björk et. al. 2005).

4 CONCLUSIONS

The benefits of partial borate autocausticizing could be categorized as recausticizing benefits and pulping benefits.

The recausticizing benefits are:

- A significant decrease in lime purchases and lime mud disposal
- A decrease in fuel consumption of the lime kiln/calciner
- The use of partial borate autocausticizing has the potential to produce a higher causticizing efficiency
- There is no evidence found out that addition of borate caused any corrosion effect in the recovery boilers, evaporators, digesters and other equipment

The pulping benefits are:

- The delignification rate in kraft and kraft-borate pulping is essentially the same, it means addition of borates to the cooking liquor does not retard delignification
- The lower alkali charge and/or higher pulp yield at the digester are significant results obtained by laboratory studies and recent mill trials
- The presence of sodium metaborate in the pulping liquor has no effect on the pulp quality and properties
- While the addition of sodium metaborate results in an increase in yield with softwoods, a similar increase in yield is not observed for hardwoods.

REFERENCES

Björk, M., Sjögren, T., Lundin, T., Rickards, H., and Kochesfahani, S. H. 2005. Partial borate autocausticizing trial increases capacity at Swedish mill. Tappi. J. 4 (9):15-19

Bujanovic,B.,Cameron,J.,2001. Effect of Sodium Metaborate on the Boiling Point Rise of Slash Pine Black Liquor, Ind.Eng. Chem. Res. 40(11):2518- 2524

Bujanovic,B., Cameron,J., and Yilgor,N., 2002. Some Properties of Kraft and Kraft-Borate Pulps of Different Wood Species, 2002 Tappi Fall Technical Conference,San Diego

Bujanovic, B., Cameron,J., and Yilgor,N., 2003.Comparative Studies of Kraft and Kraft-Borate Pulping of Black Spruce, Journal of Pulp and Paper Science (JPPS),29(6):190-196

Bujanovic,B.,Yilgor,N.,Cameron,J.,andAravamuthan R.2004.Chemical Characterization of Birch,Maple and Spruce Kraft and Kraft-Borate Pulps", Journal of Pulp and Paper Science (JPPS),30(7):183-190

Cameron,J.,Anbalagan,M.,and Subbaiyan,P.R., 2002. Effect of Partial Borate Autocausticizing on the Causticizing Rate and Equilibrium, 2002 TAPPI Fall Technical Conference, San Diego

Fengel,D.,Wegener,G., 1984.Wood- Chemistry, Ukrastructure,Reactions,Walter de Gruyter, Berlin New York

Genco,J.M., Kochesfahani,S.H., 2002. Kraft Borate Lab. Cooks With Varying Sulfidity 2002 TAPPI Fall Conference & Trade Fair

Gullichsen, J. and Fogelholm,C-J., 2000Chemical Pulping Papermaking Science and Technology Finland

Janson,J., 1977. The use of unconventional alkali in cooking and bleaching, Paperi ja Puu 59 (6-7):425-429

Janson,J., 1979 .Autocausticizing alkali and its use in pulping and bleaching Paperi ja Puu 61(8):495-504

Janson,J., 1980. Pulping Processes based on autocausticizable borate, Svesk Paperstidn 63;392-395

Kochesfahani,S.H.,Fazlul,A., Blackwell,B., 2003. Cost Saving Opportunities With Partial Borate Autocausticizing TAPPI Fall Technical Conf. 849-861

Kochesfahani,S.H.,Bair,C.M., 2002. Partial Borate Autocausticizing Technology". 2002 TAPPI Engineering/Pulping Conference, San Diego, CA

Tran,H.,Mao,X., Cameron,J.,Bair,C.M., 1999. Autocausticizing of Smelt With Sodium Borates, Pulp & Paper of Canada 100 (9): 35-40

Yusuf, Z. and Cameron,J.,2001.Decarbonization of Sodium Carbonate with Sodium Metaborate", International Chemical Recovery Conference, Whistler, BC, June 2001

Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarından Soda-Oksijen-Perborat (SOP) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi

Determination of Soda-Oxygen-Perborate (SOP) Pulping Conditions of Wheat Straw (Triticum aestivum L.)

E. E. Kalyoncu, H. Kırcı & E. Peşman
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Lif ve Kağıt Tek. Trabzon, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada soda-oksijen pişirme çözeltisine ilave edilen sodyum perboratın hamur özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Soda-oksijen-perborat yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi için gelecek vaat eden hammadde olarak görülen buğday samanı kullanılmıştır. Yapılan çalışma kapsamında soda-oksijen yönteminin optimum koşulları belirlenmiş, ardından belirlenen optimum koşullar altında tam kuru oduna oranla aktif oksijen cinsinden %0,25, %0,5, %1 ve %2 oranlarında sodyum perborat ilavesinin delignifikasyon ve proses seçiciliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak soda-oksijen pişirmesine sodyum perborat ilavesiyle elde edilen kağıt hamurlarının kappa numarasında azalış, parlaklık ve viskozite değerlerinde ise artış gözlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, the effects of sodium perborate addition to soda-oxygen pulping liquor on properties of the pulp were investigated. Wheat straw was used as raw material for soda-oxygen-perborate pulping because of being a promising non-wood material for pulp and paper industry. In the extent of this study, optimum soda-oxygen pulping conditions were determined and the effect of sodium perborate on delignification and process selectivity was examined. In optimum soda-oxygen process conditions, four pulping experiments were conducted using 0.25%, 0.5%, 1% and 2% as active oxygen charge to oven dry straw. The results of this study demonstrated that sodium perborate addition to soda-oxygen pulping liquor was reduced the kappa number of pulp, improved the brightness and the viscosity compared to soda-oxygen pulp.

1 GİRİŞ

Ekin sapları, yüksek büyüme oranları ve farklı cinsteki hamur türlerine kolay adaptasyon sağlama özelliklerinden dolayı çok önemli bir yere sahiptir ve kağıt endüstrisinde değerlendirilebilecek en önemli hammaddelerden birisidir. Buğday sapı, kağıt yapımında en uygun tahıl hammaddesi olarak görülmektedir (Atchison 1993).

Bu nedenle, diğer yıllık bitkilere göre daha iyi hamur özellikleri verdiğinden ve ülkemizde oldukça yaygın olduğundan, bu çalışmada hammadde olarak buğday sapı kullanılmıştır.

Son yıllarda çevre kirlenmesine karşı tepkilerin artması ve çevrenin korunmasına yönelik aktiviteler, kükürtsüz kağıt hamuru üretim yöntemlerine olan ilgiyi arttırmıştır. Buğday saplarının ince ve geçirgen bir yapıya sahip olmaları, odun yongalarına uygun olmayan tek kademeli soda-oksijen yöntemi ile pişirilmesini sağlamıştır. Ayrıca ekin saplarında doğal olarak bulunan silikatların, oksijenin karbonhidratlar üzerine olan atağını önleyerek koruyucu etki yapması, dolayısıyla ilave koruyucu bir madde kullanımını gerektirmemesi, soda-oksijen hamurlarının oldukça açık renkli olması bu yöntemin bazı teknik ve ekonomik avantajlarını oluşturmaktadır (Deniz 1994).

Bu çalışmada bir çok farklı kullanım yerinin yanı sıra kağıt hamuru üretiminde sodyum perboratın bir katkı maddesi olarak soda-oksijen pişirmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sodyum perborat sulu çözeltide hidrojen perokside ayrışmakta ve pişirme ortamına perhidroksi iyonu vermektedir. (Hofman 1992). Aktif oksijen kaynağı olan perboratların selüloz için etkili bir ağartıcı olduğu daha önce yapılan çalışmalarla da desteklenmiştir (Yılmaz 2002).

Kırcı ve çalışma arkadaşları sodyum perboratın oksijen delignifikasyonu etkinliğini geliştirmesi üzerine yaptıkları çalışmada %1 oranda aktif oksijen içeren sodyum perborat ilavesiyle delignifikasyon oranının %45 den %58'e çıktığını ve

hamur parlaklığında gözle görülebilen gelişmeler kaydedildiğini belirtmişlerdir (Kırcı vd. 2004).

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Materyal

Buğday sapı, poroz ve gözenekli yapısı nedeniyle pişirme işlemi sırasında penetrasyon problemi çıkarmayan, önemli bir hammaddedir (Eroğlu 1980). Her yıl yenilenmesi ve ülkemizde oldukça geniş üretim alanına sahip olması hammadde olarak kullanımını çekici hale getirmektedir. Çalışmada Kastamonu civarından temin edilen ekmeklik buğday *(Triticum aestivum L.)* sapları kullanılmıştır.

2.2 Metot

Pişirme işlemleri 15 lt kapasiteli, 25 kg/cm^2 basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrikle ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her bir deney için 500 gr tam kuru sap kullanılmıştır (Kırcı vd. 2004).

Pişirme sonunda kazandan alınan siyah çözelti örneğinin önce pH değeri ölçülmüş ardından 0,1M HCl nötralizasyonu yapılarak pH metre yardımıyla alkali tüketim miktarı bulunmuştur. Pişen materyal 150 mesh elek üzerinde siyah çözelti uzaklaşıncaya dek bol su ile yıkanmıştır. Kimyasal maddeler yıkama ile uzaklaştırıldıktan sonra hamur, laboratuar tipi disintegratörde 10 dakika süre ile açılmış, ardından yarık açıklığı 0,15 mm olan sarsıntılı vakum eleğinde elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Elek artığı kurutulduktan sonra tam sap ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tespit edilmiştir. Elenen hamur sıkılmış, rutubet dağılımı dengelemek için polietilen torbalara konmuş ağzı kapalı bir şekilde 24 saat bekletilmiştir. Hamur rutubeti TAPPI 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır.

Soda-oksijen pişirmesi için optimum koşulları belirleyebilmek amacıyla deney parametreleri Çizelge 1'deki gibi sabit tutulmuş sadece süre 20-40-60-80 ve 120 dakika olacak şekilde değiştirilerek beş farklı pişirme gerçekleştirilmiştir. Soda-oksijen pişirmesi için belirlenen optimum pişirme parametrelerinin ardından soda-oksijen-perborat (SOP) pişirmesi için aktif oksijen cinsinden en uygun sodyum perborat oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla deney parametreleri yine aynı şekilde sabit tutulmuştur. Sodyum perboratın hamura oranı aktif oksijen cinsinden %0,25-0,5-1-2 olacak şekilde değiştirilerek dört farklı pişirme daha gerçekleştirilmiştir. Her iki pişirmeye ait deney planı Çizelge 1'de yer almaktadır.

Çizelge1. Soda-Oksijen ve Soda-Oksijen Perborat pişirmelerine ait deney planı

	İşlem Koşulları	
	Soda-Oksijen	Soda-Oksijen-Perborat (SOP)
O_2 basıncı, bar	7	7
NaOH Oranı, %	16	16
Perborat (AO cinsinden) oranı, %	-	0,25-0,5-1-2
Süre, dak	20-40-60-80-120	80
Sıcaklık, °C	120	120
Çözelti/Sap	5/1	5/1

Hamurların viskozitesi SCAN-CM 15:88, kappa numarası TAPPI T 236 cm-85 parlaklık değeri ISO 2470 standardına göre belirlenmiştir.

3 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

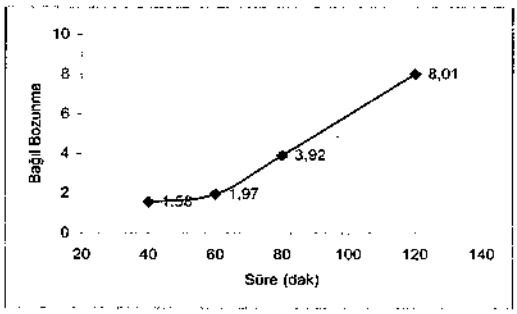
3.1 *En Uygun Soda-Oksijen Pişirmesi Koşullarının Belirlenmesi*

Buğday sapından soda-oksijen yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşulunu belirlemek için daha önceki çalışmalar (Eroğlu 1980, Usta 1985, Deniz 1994) dikkate alınarak pişirme sıcaklığı 120 °C, buğday sapına oranla pişirmede kullanılan alkali miktarı %16, oksijen basıncı 7 kg/cm^2 tutulup pişirme süresi değiştirilerek yapılan 5 adet pişirmeye ait sonuçlar Çizelge-2'de gösterilmiştir.

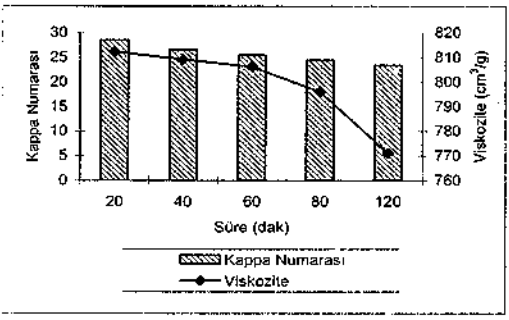
Optimizasyonda hedef elenmiş hamur verimi ve hamur viskozitesinde önemli bir kayba neden olmadan en düşük kappa numarasına erişilen pişirme süresinin tespitidir. Yukarıda açıklandığı gibi birbiri ile çelişen bu değerleri birlikte dikkate almak gereklidir. Bu amaçla bağıl bozunma indisi eğrisinin seyrine göre karar verme oldukça mantıklı bir yaklaşım olacaktır. Buğday sapından soda oksijen yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde pişirme sıcaklığı, çözelti sap oranı, alkali oranı sabit tutulup pişirme süresinin artırılması ile hesaplanan bağıl reaksiyon indisindeki değişim Şekil 1'de görüleceği üzere bir parabol şeklinde olup eğrinin büküm noktası 60-80 dakikaya karşılık gelmektedir. Şekil 2'de gösterilen hamur viskozitesi ve kappa numarasındaki değişim de bu sonucu desteklemektedir. Bunun anlamı, pişirme süresinin 80 dakikanın üzerine çıkarmanın delignifikasyon açısından dikkate değer bir avantaj sağlamadığı ancak hamur viskozitesindeki kaybı hızlandırdığıdır.

Çizelge 2. Soda-oksijen pişirmesine ait bulgular

Deney No	Süre (dak.)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Siyah Çözelti PH	Alkali Tüketimi (%)	Kappa Numarası	Hamur Viskozitesi (cm^3/gr)	Parlaklık (ISO)	Bağıl Bozunma (Δy/ΔK)
1	20	39,28	10,28	10,04	75,46	28,48	812,22	34,63	-
2	40	41,77	8,83	10,09	76,42	26,54	809,16	35,86	1,58
3	60	44,35	7,77	10,03	77,73	25,44	806,22	36,14	1,97
4	80	44,42	7,04	10,19	83,05	24,41	796,04	37,96	3,92
5	120	45,46	5,54	9,95	88,09	23,36	771,19	40,39	8,01



Şekil 1. Pişirme süresine bağlı bağıl bozunma indisindeki değişim



Şekil 2. Pişirme süresine bağlı hamur viskozitesi ve kappa numarasının değişimi

Elenmiş hamur veriminde 60 dakikanın ötesinde polisakkarit bozunmasına bağlı bir kayıp olmaması, genelde yüksek olan elek artığının sürenin artışına paralel defibre olarak elenmiş verime katılması ile açıklanabilir.

Çizelge-2 incelendiğinde sürenin artışı ile alkali tüketiminin artışı ve ortamdaki oksijenin lignindeki kromoforik gruplarla verdiği reaksiyonun devam etmesi nedeniyle hamurun parlaklık değeri de artmıştır. Ancak pişirme süresi 80 dakikanın üzerine çıkarıldığında hamurdaki bozunmaya bağlı viskozite kayıplarının artacağı, dolayısıyla o hamurdan yapılacak kağıtların sağlamlık değeri düşeceğinden en uygun süre olarak 80 dakikanın seçilmesi uygun olacaktır. Pişirme süresinin artışına bağlı olarak hamur viskozitesinin azalması benzer çalışmalarda da görülmektedir (Deniz 1994).

3.2 Soda-Oksijen Pişirmesine Perborat İlavesinin Hamur Özellikleri Üzerine Etkisi

Çalışmanın ikinci aşamasında buğday saplarının soda-oksijen yöntemiyle pişirilmesinde belirlenen en uygun koşulda pişirme çözeltisine aktif oksijen cinsinden tam kuru buğday sapına oranla %2'ye kadar belirli miktarlarda sodyum perborat monohidrat ilave edilerek 4 adet pişirme daha yapılmış olup elde edilen sonuçlar Çizelge-3'de gösterilmiştir.

Çizelge incelendiğinde, perborat miktarının artışı ile delignifikasyon derecesi ve hamur parlaklığı artmakta; alkali tüketimi, hamur viskozitesi ve bağıl bozunma indisi azalmaktadır.

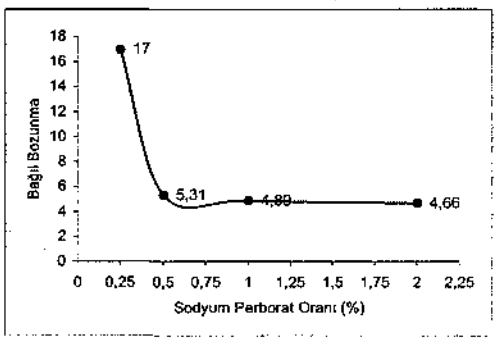
Soda-oksijen delignifikasyonunun koşulları sabit tutulup pişirme ortamındaki perborat konsantrasyonu artırıldığında hamur veriminde önemli bir atış meydana gelmektedir. Şekil 3'ten de açıkça görüldüğü üzere hamura oranla yalnızca %1 oranında aktif oksijen içeren perborat ilavesiyle pişirmede kullanılan sapa oranla %3,6 gibi önemli bir verim artışı kaydedilmiştir ki bunun esas nedeni pişirme ortamındaki perhidroksil gruplarının artışına bağlı olarak polisakkarit zincirindeki indirgen uçların aldonik asit uç gruplarına dönüşerek polisakkarit zincirini stabilize etmesine, bunun da polisakkaritleri soyulma reaksiyonlarına karşı korumasına bağlanabilir (Hafizoğlu 1982). Verim artışını sağlayan diğer muhtemel etken de delignifikasyon artışına bağlı olarak kimyasal defibrasyona uğramış liflerin kısmen hamur verimine katılmasıdır.

Pişirme işleminin ardından kazandan dışarı boşaltılan siyah çözeltinin alkali tüketiminin azalması perborat ilavesi ile pişirme kazanına daha fazla alkalinin girişi ile açıklanabilir. Bu olayı siyah çözeltinin pH derecesindeki artış teyit etmektedir. Dolayısıyla kimyasal maliyetlerini azaltmak için perborat ilavesi artırıldıkça çözeltiye ilave edilen sodyum hidroksit miktarı azaltılabilir.

Çizelge 3. Soda-oksijen-perborat (SOP) pişirmesine ait bulgular

Deney No	Perborat Oranı (% AO)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Siyah Çözelti pH	Alkali Tüketimi (%)	Kappa Numarası	Hamur Viskozitesi (cm^3/gr)	Parlaklık (ISO)	Delignifikasyon Derecesi (%)	Bağıl Bozunma ($\Delta\eta/\Delta K$)
1	0,00	44,42	7,04	10,19	83,05	24,41	796,04	37,96	0,00	-
2	0,25	45,64	6,11	10,37	82,07	24,27	793,66	39,96	0,57	17,00
3	0,50	46,28	5,79	10,43	79,58	22,34	785,05	43,53	8,48	5,31
4	1,00	48,03	5,27	10,47	75,56	21,12	779,95	43,61	9,38	4,89
5	2,00	47,39	4,35	10,54	68,39	19,12	771,39	48,16	21,67	4,66

Pişirme ortamındaki perboratın bozunması ve oluşan perhidroksil iyonları ile sisteme daha fazla aktif oksijenin girmesi sonucu meydana gelen yükseltgen ortam polisakkarit oksidasyonuna bağlı hamur viskozitesinde bir miktar kayba neden olsa da delignifikasyonun artışı nedeniyle bağıl bozunma indisinin azalmasına neden olmaktadır. Yani polisakkaritlerin bozunma hızına göre delignifikasyonun hızı daha yüksektir (Şekil 4). Şekil 4'den görüleceği üzere bağıl bozunma indisinin %0,5 perborat ilavesi ile önemli ölçüde düştüğü ve oranın %2'ye çıkarılması ile pek fazla değişmemektedir. Diğer taraftan perboratın maliyeti de dikkate alındığında en uygun perborat miktarının %0,5 olarak seçilmesi daha mantıklı gözükmektedir.



Şekil 4. Aktif oksijen cinsinden sodyum perborat oranına bağlı olarak bağıl bozunmadaki değişim

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Buğday samanından tek kademeli soda-oksijen yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde pişirme ortamına perborat ilavesi ile daha seçici bir delignifikasyonun yanında daha yüksek verimli hamur üretmek mümkündür. Buğday samanı kullanılarak daha önce belirlenmiş optimum koşulda soda-oksijen yöntemiyle yapılan pişirmeye aktif oksijen cinsinden yalnızca %0,5 perborat ilavesi %1,4'lük küçük bir viskozite kaybına karşılık elenmiş verimde %4.2, delignifikasyon derecesinde %8,5, hamur parlaklığında ise %14,7 lik bir artış meydana getirmiştir. Daha fazla miktarda perborat kullanılması hem işlemin ekonomisini olumsuz yönde etkileyecek hem de kağıt hamurunun viskozitesini düşürerek polisakkarit bozunmasını artıracaktır.

Ancak soda-oksijen-perborat (SOP) pişirmesinin ticari uygulamada kabul görmesi her şeyden önce pişirme ortamına ilave edilen perboratın çözelti geri kazanma döngüsüdeki kimyasal dengelere etkisi ve ilave perborat maliyetinin hamur verimi ve kalitesindeki artışla ne ölçüde dengelen-diğinin ekonomik analizinin yapılması ile açıklığa kavuşturulması gerekir.

KAYNAKLAR

Atchison, J.E. & McGovern, J.N. 1993; History of paper and the importance of non-wood plant fibers. In F. Hamilton & B.Leopold, eds. Paper and paper manufacture Vol 3. Secondary fibers and non-wood pulping, p.3. Atlanta, GA, USA, Tappi Press.

Deniz, İ. 1994; Buğday (Triticum aestivumL.) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O_2-NaOH Kağıt Hamurları Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Eroğlu, H. 1980, O_2-NaOH Yöntemiyle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Sayı: 2, Cilt: 2, 544-47, Trabzon.

Hafizoğlu, H. 1982, Orman Ürünleri Kimyası, Cilt: I, Trabzon.

Hofman, J., Just, G., Pritzkow, W., 1992; Journal of Prakt. Chem.334:293.

ISO 2470 , International Organization for Standardization, International Standard, Paper and Board- Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness), Second Edition, 1977-02-15.

Kırcı, H., Peşman, E., Kalyoncu, E. E. "Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Kademesinin Sodyum Perborat Monohidrat ile Takviye Edilmesi" II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir-Türkiye.

Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, s. 1486, Stockholm-Sweden.

Tappi Standarts, 1979; Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pulp and paper Industry, 1, Dunwoody Park, Atlanta, Georgia, USA.

Usta, M., 1985; Soda-Oksijen Yöntemiyle Çavdar (Secale cereale J.) Saplarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Yılmaz, A. 2002; Her Derde Deva Hazinemiz: Bor, Tubitak Bilim Dergisi, Mayıs 2002.38-48

Taş Mekanik Kağıt Hamurunun Sodyum Perborat ile Ağartılması

Bleaching of Stone Ground Wood Pulp with Sodium Perborate

E. Peşman, H. Kırcı & E. E. Kalyoncu
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Lif ve Kağıt Tek. Trabzon, Türkiye

ÖZET: Son yıllarda, çevresel baskıların ve yasal yaptırımların giderek artması sonucu kağıt hamurunun ağartılmasında alternatif ağartıcıların kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada mekanik kağıt hamurunun ağartılmasında, alternatif bir ağartıcı olan sodyum perboratın peroksit yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bilindiği gibi sodyum perboratlar, hidrojen peroksit gibi perhidroksi iyonu verebilen ve ayrıca katı halde taşınıp depolanabildiği için hidrojen peroksidin oluşturduğu bazı sorunlara neden olmayan etkili bir oksijen bazlı ağartıcıdır. Çalışma kapsamında Giresun Milda kağıt fabrikasından temin edilen taş mekanik kağıt hamurları kullanılmıştır. Ağartma işleminde hidrojen peroksit ve sodyum perborat, tam kuru hamura oranla %0.5, %1.0, %1.5, %2.0 ve %2.5 aktif oksijen içerecek şekilde kağıt hamuruna uygulanmıştır. Ağartma işleminin ardından hamurların peroksit tüketimleri, parlaklıkları ve renk değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak perboratların da hidrojen peroksit gibi mekanik hamurun ağartılmasında etkili bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir.

ABSTRACT: Recent environmental concerns and government regulations are continuously forcing the pulp and paper industries into the environmentally friendly applications, therefore many studies realized for alternate bleaching agents. In this study, the possibility of using sodium perborate for bleaching of SGW (Stone Ground Wood) pulp instead of hydrogen peroxide was investigated. Sodium perborate can give perhidroxyl ion like hydrogen peroxide and can be transported or stored at solid form thus it doesn't lead any problems like hydrogen peroxide. In this study SGW (Stone Ground Wood) pulps which obtained from Giresun Milda Pulp and Paper mill were bleached with 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 2.5% sodium perborate and hydrogen peroxide as active oxygen charge to oven dry pulps. After bleaching, the brightness, color value and peroxide consumption of pulps were compared. The results indicate that sodium perborate can be utilized effectively like hydrogen peroxide for bleaching of SGW pulps.

1 GİRİŞ

Günümüzde çevresel baskılar ve ağartılmış kağıda olan talebin artmasıyla çevre dostu yeni alternatif ağartıcılar üzerine olan ilgi önemli derecede artmıştır. Bu alternatif ağartıcılardan birisi de oksijen bazlı bir ağartıcı olan sodyum perborattır.

Taşlı liflendiricilerde elde edilen mekanik hamur, ısıl ve kimyasal işlemlere maruz kalmadığı için elde edilen hamurun rengi doğrudan odunun rengine bağlıdır. Verim genellikle %96'nın üzerindedir ve üretim maliyetleri oldukça düşüktür. Fakat odunda bulunan bütün kimyasal bileşenleri içermesinden dolayı mekanik hamurlardan üretilen kağıtların renk kararlılığı düşüktür. Çünkü lignin ve ekstraktiflerin çeşitli etkilerle renkli hale gelme olasılığı selüloz ve hemiselülozlardan daha fazladır. Bu yüzden genellikle kısa süre içerisinde kullanılıp atılan, gazete, dergi, katolog vb kağıtların üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanında mekanik hamur liflerinden yapılan kağıtlar özellikle gazete kağıdı basımında son derece uygundur. Ayrıca kimyasal hamurlarla belli oranlarda karıştırılarak kaliteli kitap ve baskı kağıtlarının yapımında da kullanılabilmektedir (Kırcı, 2003).

Mekanik hamurun ağartılmasında yaygın olarak kullanılan ağartma kimyasalları ditiyonit ve hidrojen peroksittir. Bu ağartıcılar ile ibreli ağaçlar en fazla 70-80 ISO parlaklığına kadar ağartılabilmektedir (Kırcı, 2003). Sodyum perborat da hidrojen peroksit gibi mekanik hamurun ağartılmasında kullanılabilecek alternatif bir ağartıcıdır (Kırcı vd., 2004).

Meshcherova ve arkadaşları sodyum ve potasyum perborat ile iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen kraft hamurlarının ağartılması üzerine çalışmışlar ve potasyum perborat kullanımının peroksite göre parlaklık ve direnç özelliklerinde daha fazla olumlu

etkide bulunduğunu belirlemişlerdir (Meshcherova vd., 1982)

Kırcı ve çalışma arkadaşları ise kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu kademesini % 0,5 aktif oksijen içeren sodyum perborat ile takviye ederek sınırlı olan delignifikasyon derecesini % 46'dan %53'e çıkarmışlardır (Kırcı vd., 2004).

Sodyum perborat tetrahidrat ile yapılan bir diğer çalışmada ise termomekanik kağıt hamurları kullanılmış ve parlaklık yaklaşık %60 ISO parlaklığından %70 ISO parlaklığına kadar çıkarılmıştır (Varennes vd., 1996)

Yapılan bu çalışmada yüksek verimli taş mekanik kağıt hamurlarının ağartılmasında sodyum perboratın hidrojen peroksit yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Örnek

Çalışmaya konu olan taş mekanik kağıt hamurları Giresun Milda Kağıt Fabrikasından temin edilmiştir. Ağartılmamış mekanik hamurlar ladin odunundan üretilmiş ve parlaklık değeri yaklaşık % 49, 64 ISO olarak tespit edilmiştir.

2.2 Deney

Çalışma kapsamında 20 gr tam kuru ağırlığı olan taş mekanik kağıt hamurları ilk olarak %0.4 EDTA ile %3 lük konsantrasyonda 15 dakikalık süre boyunca 60°C sıcaklıktaki su banyosunda ön işleme uğratılmıştır. EDTA ile ön işlemin amacı, ağır metal iyonlarının zararlı etkilerini en aza indirmektir (Michalowski, 1993). Ön işlemin ardından hamurlar hidrojen peroksit ve sodyum perborat ile polietilen poşetler içerisinde su banyosunda ağartma işlemine uğratılmıştır. Ağartma koşulları çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Taş mekanik kağıt hamurunun ağartma koşulları

	Hidrojen peroksit	Sodyum Perborat
Reaktif miktarı (% Aktif Oksijen)	0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5	0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5
Hamur (Tam kuru g)	20	20
Konsantrasyon	10	10
NaOH (%)	2.0	2.0
Sodyum silikat (%)	3.0	3.0
$MgSO_4$ (%)	0.05	0.05
EDTA (%)	0.4	0.4
Süre (dak)	60	60
Sıcaklık (C°)	80	80

Ağartma işlemlerinin birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için kullanılan reaktifler aktif oksijen cinsinden hesaplanmıştır. Hidrojen peroksit %47, sodyum perborat monohidrat %15, sodyum perborat tetrahidrat ise yaklaşık %10,5 aktif oksijen içermektedir.

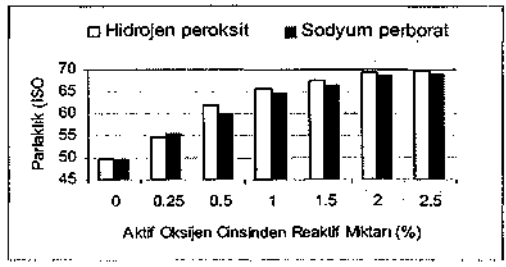
Ağartma işleminin ardından hamurların konsantrasyonu %1'e seyreltilmiş ve pH değeri 5,5 olana kadar sodyum metabisülfit ilave edilerek nötralize edilmiştir.

Çalışma kapsamında ayrıca tüketilen peroksit miktarını belirlemek için % 1 aktif oksijen içeren sodyum perborat ilavesi ve diğer şartlar aynı kalacak şekilde süre 15, 30, 45 ve 60 dakika olarak değiştirilerek ağartma işlemi tekrarlanmıştır. Tüketilen peroksit miktarı iyodimetrik titrasyon ile tespit edilmiştir.

Optik özellikleri belirlemek için kağıt hamurları Rapid Köthen test aletinde 70±2 g/m^2 gramajında kağıt haline getirilmiştir. Kağıt örneklerinin parlaklık değerleri ISO 2470-1977 (E) standardına, L,a,b, değerleri ise Tappi T524 om-86 standardına göre Minolta CM-2600d spektrofotometresinde ölçülmüştür.

3 BULGULAR ve İRDELEME

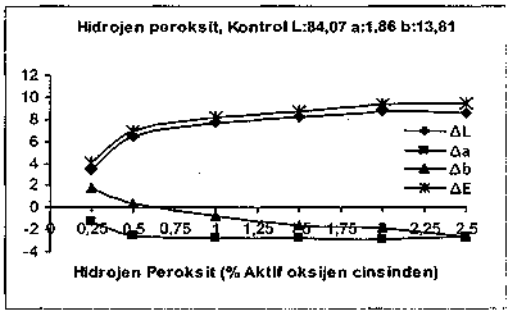
Mekanik hamurların ağartılmasında hidrojen peroksit kullanımı ticari olarak yaygındır. Bununla birlikte hidrojen peroksidin kullanılması ve depolanması için özel ekipmanlara ve ilave kimyasallara ihtiyaç duyulmaktadır (Dence ve Reeve, 1996). Hidrojen peroksit etkisini sadece alkali koşullarda gerçekleştirdiği için ortama ayrıca alkali ilavesi gerekmektedir (Varennes vd., 1996). Sodyum perborat da hidrojen peroksit gibi perhidroksi iyonu verebilen etkili bir oksijen kaynağıdır. Sodyum perborat, alkali ve hidrojen peroksidin kombine olarak yer aldığı bir bileşik olarak tanımlanabilir.



Şekil 1. Hidrojen peroksit ve sodyum perborat oranının kağıt hamuru parlaklığına etkisi

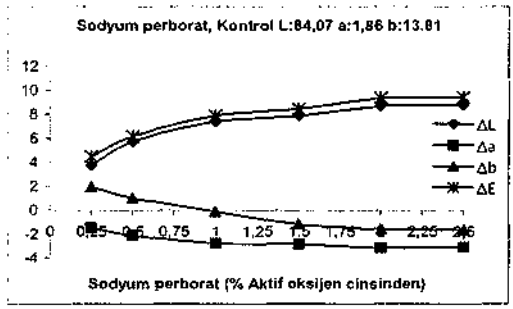
Şekil 1'de hidrojen peroksit ve sodyum perboratın kağıt hamuru parlaklığına etkisi görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi perborat ve peroksit oranlarının artırılması ile hamur parlaklığı artmaktadır. %1 aktif oksijen içeren hidrojen peroksit ağartması ile parlaklık %49,64'den %65,64 ISO parlaklığına yaklaşık 16 birim artmıştır. Sodyum perboratla ise %64,79'a yaklaşık 15,15 birim artmıştır. Elde edilen sonuçlardan sodyum perboratın peroksitle aynı etkiyi gösterdiği görülmektedir. %2,5 aktif oksijen içeren perborat ağartması ile parlaklık %69,1 ISO parlaklığına kadar artırılmıştır.

Çalışma kapsamında ayrıca ağartmaya uğratılan hamurların "L,a,b" değerlerine de bakılmıştır. Şekil 2'de hidrojen peroksit ile ağartılan hamurların "L,a,b" değerlerinin kontrol hamuruna göre farkları görülmektedir.



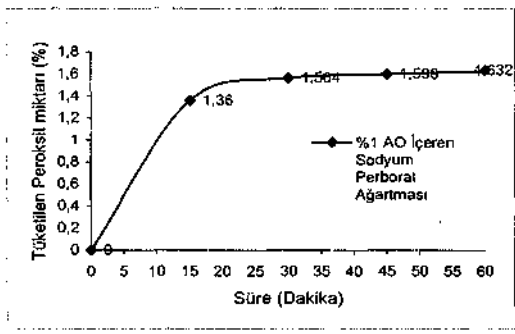
Şekil 2. Hidrojen peroksitin, hamurun "L,a,b" renk değerlerine etkisi

"L" değeri hamurun parlaklığını, "a" değeri yeşilden sarıya, "b" değeri ise maviden sarıya doğru renk değişimini vermektedir. "a" değerinin negatif olması yeşil rengi, pozitif olması kırmızı rengin varlığını belirtmektedir. "b" değerinin negatif olması mavi rengi, pozitif olması ise sarı rengi belirtmektedir. Mekanik hamurlarda genellikle sarı renk baskın olduğundan bir kalite göstergesi olarak sarılık değeri oldukça önemlidir. Şekilden görüldüğü gibi ağartma yapılmamış hamurun "L" değeri 84,07, "a" değeri 1,86, "b" değeri ise 13,81 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre orijinal hamurda ağırlıklı olarak sarı rengin hakim olduğunu söyleyebiliriz. Hidrojen peroksit oranının artırılması ile birlikte hamurun sarılığı azalmaktadır. % 1 aktif oksijen içeren hidrojen peroksit ağartması ile sarılık değeri 0,69 azalarak 13,12 ye gerilemiştir. %2,5 aktif oksijen içeren hidrojen peroksit ile 2,65 azalarak 11,16 değerini almıştır. Şekil 3 de ise sodyum perborat ağartması sonucu elde edilen hamurların "L,a,b" değerleri görülmektedir.



Şekil 3. Sodyum perboratın, hamurun "L,a,b" renk değerlerine etkisi

Grafik incelendiğinde perborat ağartması ile de hamurun sarılık değerinin azaldığı görülmektedir. Ancak %1 aktif oksijen içeren perborat ile sarılık değeri sadece 0,07 oranında azalmıştır. %1 oranından sonra ise sarılık değeri daha fazla oranda azalış göstermiştir. Sodyum perborat ağartmasında sarılık değerinin hidrojen perokside göre daha yüksek çıkmasının nedeni, ilave edilen ekstra alkali miktarı olduğu düşünülmektedir. Hidrojen peroksit, zayıf asidik özellik göstermekte ve reaksiyonların etkili bir şekilde yürüyebilmesi için alkaliye ihtiyaç duymaktadır. Bunun yanında sodyum perborat daha fazla alkali özellik gösterdiği için ekstra alkali ilavesine ihtiyaç duymamaktadır. Fakat şartların karşılaştırılabilir olması için sodyum perborat ağartmasında da %2 oranında NaOH kullanılmış ve bu ekstra alkali miktarının hamurun sararmasına neden olduğu düşünülmektedir.



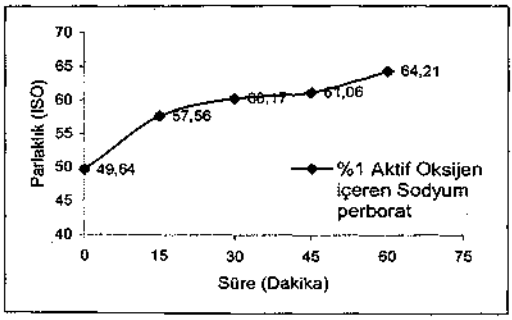
Şekil 4. Reaksiyon süresinin, tüketilen peroksit miktarına etkisi

Ayrıca çalışma kapsamında, %1 aktif oksijen içeren sodyum perborat ağartmasının süreye göre, peroksit tüketimi ve parlaklık değerleri de belirlenmiştir.

Peroksit tüketimleri şekil 4'te, parlaklık değerleri ise şekil 5'te verilmiştir.

Şekil 4'ten görüldüğü gibi peroksit tüketimi ilk 15 dakika boyunca hızlı bir şekilde artarken 30 dakikalık reaksiyon süresinden sonra tüketim yavaşlamıştır.

Parlaklık değeri ise beklenildiği gibi ağartma süresine bağlı olarak artmaktadır. Parlaklık, 30 dakikada %49,64'ten 60,17'ye çıkarken 60 dakika sonra ise %64,21'e çıkmıştır.



Şekil 5. Reaksiyon süresinin, hamur parlaklığına etkisi

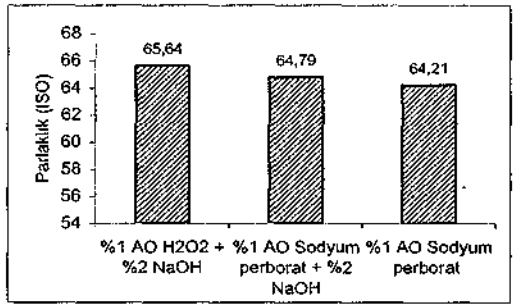
Çalışma sırasında elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu sodyum perboratın hidrojen peroksit yerine mekanik hamurun ağartılmasında etkili bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir. Buna karşın kullanılan reaktifin ticari uygulanabilirliği açısından maliyeti de oldukça önem taşımaktadır. Çizelge 2'de mekanik hamurun ağartılması için kullanılan reaktiflerin yaklaşık olarak maliyet değerleri verilmiştir.

Çizelge 2. Kullanılan kimyasal maddelerin maliyetleri (Varennes[1] 1996, Yiğitoğlu Kimya[2] (Degusa) 2006, Eti Bor[3] 2006)

Kimyasal maddeler	Maliyetleri $/kg
Sodyum silikat (41°Be)	0,1819[1]
Magnezyum sülfat	0,3527[1]
Sodyum hidroksit (%50)	0,3478[1]
Hidrojen peroksit (%50)	0,3500[2]
Sodyum perborat tetrahidrat	0,4200[3]
Sodyum perborat monohidrat	0,7100[3]

% 1 aktif oksijen içeren hidrojen peroksit ve sodyum perborat ağartmaları için tüm şartları eşit alırsak, sodyum perborat ağartması ton başına yaklaşık 59,53$ iken hidrojen peroksit ağartması 34,46$ tutmaktadır.

Bununla birlikte sodyum perborat ağartmasında alkali kullanımına gerek yoktur. Alkali olmaksızın da şekil 6'da görüldüğü gibi aynı parlaklık derecesine ulaşılmaktadır. Böylece perborat ağartmasının maliyeti yaklaşık 45,62$'a kadar düşürülebilir. Fakat yine de aradaki fark endüstriyel



Şekil 6. %1 aktif oksijen içeren peroksit+%2NaOH, perborat+%2NaOH ve yalnız perborat ağartmalarının parlaklık değerleri

uygulanabilirlik açısından oldukça yüksektir (11,16$). Aslında maliyetteki bu durum perborat üretiminde zaten hidrojen peroksidin yaklaşık %30 oranında kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu olumsuz özelliğe rağmen gelecekte sodyum perborata olan talebin artması ve yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi ile maliyetler daha da aşağıya çekilebilir.

4 SONUÇLAR

Çalışma sonucunda sodyum perboratların ilave alkali kullanımına gerek kalmadan hidrojen peroksit gibi mekanik kağıt hamurlarının ağartılmasında kullanılabileceği görülmektedir. Sadece %1 aktif oksijen içeren sodyum perborat mono hidrat ile parlaklık %15 ISO kadar artırılabilmektedir. Ayrıca perboratların katı halde depolanabilmeleri, kolayca bozunmamaları ve peroksidin yol açtığı sorunlara neden olmaması da önemli avantajları olarak sıralanabilir. Bununla birlikte sodyum perborat aktif oksijen cinsinden perokside göre oldukça pahalı bir reaktiftir. Alkali tasarrufu ile birlikte bile arada ton başına yaklaşık 11.16$'lık önemli bir fark bulunmaktadır. Bu da perboratın ticari olarak kağıt hamuru ağartılmasında kullanılabilirliğini engelleyen en önemli faktördür. Gelecekte yeni üretim tekniklerinin kullanılması ve ülkemizde üretilen sodyum perboratın maliyetinin düşmesi ile perboratların, alternatif bir kullanım alanı olarak

mekanik hamurların ağartılmasında da değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Anonim, 2006, Etibor A.Ş. ve Yiğitoğlu Gıda, Kimyevi Maddeler San. ve Tic. Ltd. Şti

Dence, C.W. ve Reeve, D.W., 1996, Pulp Bleaching Principles and Practice, Atlanta, Tappi Pres.

ISO 2470-1977(E), International Organisation for Standardization, International Standard ISO 2470, Paper and Board – Mesurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness)

Kırcı, H., 2003, Kağıt Hamuru Endüstrisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın No:72, Trabzon

Kırcı, H., Peşman, E. ve Kalyoncu, E.E., 2004, Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Kademesinin Sodyum perborat monohidrat ile Takviye Edilmesi II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye

Meshcherova, N.A., Stromskii, S.V. ve Chupka, E.I., 1982, Bleaching Softwood Kraft Pulp with Perborates, Khim. Drev. 3:36.

Michalowski, R., 1993, Control of Metal Ions Through Use of Chelating Agents, Tappi Journal, Vol.76. No: 7, p265-266

Tappi T524 om-86, 1992, L,a,b, 45°0° Colorimetry of White and near White Paper and Paperboard, Tappi Test Methods, Tappi Pres, Atlanta, Vol. 2.

Varennes, S., Daneault, C., ve Parenteau, M., 1996, Bleaching of Thermomechanical Pulp with Sodium Perborate, Tappi Journal, Vol.79, No:3, p245-250

Pamuk Saplarından Kraft-Sodyum Borhidrür($NaBH_4$) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi

Cotton Stalk Pulping with Kraft-Sodium Borohydride Process

A. Tutuş
KSÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü, 46100 Kahramamaraş

ÖZET: Bu çalışmada, pamuk saplarından kraft-sodyum borhidrür($NaBH_4$) yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde sodyum borhidrürün hamur verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Optimum hamur üretim koşullarını belirlemek için 11 adet pişirme denemesi yapılmıştır. En yüksek elenmiş hamur verimi ekonomiklikte göz önüne alındığında; sülfidite %20, aktif alkali oranı %30, sıcaklık 140 °C, pişirme süresi 100 dakika, $NaBH_4$ oranı % 1 ve çözelti/sap oranı 4/1 olarak alınmış 10 nolu pişirme deneyinde elde edilmiştir. Sonuç olarak sodyum borhidrürün elenmiş hamur verimini ortalama %1-7 oranında artırdığı tespit edilmiştir.

ABSTRACT: In this study, the effect of sodium borohydride ($NaBH_4$) added kraft pulp was produced from cotton stalks, and its effect on pulp yield was investigated. 11 trials were performed for determination of optimum pulping condition. As a results of the data obtained, optimum kraft-sodium borohydride pulping condition (10^{th} trial) of cotton stalks were as follows; sulphidity charge on oven dry (o.d) raw material: 20%, active alkali charge (o.d raw material): 30% , sodium borohydride charge (o.d raw material): 1%, cooking temperature: 140 °C, time at maximum temperature: 100 minute, liquor to stalks ratio: 4/1. In conclusion, addition of $NaBH_4$ to kraft pulping process increased the screened pulp yield between 1% and 7%.

1 GİRİŞ

Ülkemiz yüzölçümünün yaklaşık %26'sını oluşturan 20.763.247 ha kısmı ormanlık alan olarak sınıflandırılmış olsada bunun %18'inin tam anlamıyla orman fonksiyonunu yerine getirmediği bilinmektedir. Günümüz verilerine göre ülkemiz orman kaynakları iç piyasanın ihtiyaç duyduğu orman ürünleri sanayi için gerekli olan hammaddeyi sağlayamamaktadır. Kağıt ve karton endüstrisi de bu nedenlerden dolayı ciddi derecede hammadde sıkıntısı çeken ve büyük miktarlarda döviz ödeyerek dış kaynaklı hammaddeye bağımlı hale gelen bir orman endüstrisi koludur.

Kağıt üretimi için odun hammaddesi eksikliği, onun yerine geçebilecek potansiyel hammadde kaynakları araştırmalarını zorlamış ve tarımsal atıklar bu alanda pek çok araştırmanın konusu olmuştur. Ekin saplarının açık strüktürü ve düşük lignin içeriği bu hammaddeleri kimyasal pişirme yöntemlerine ve klorsuz ağartma tekniklerine çok uygun kılmaktadır. Buradan anlaşılacağı üzere pamuk sapı gibi diğer tarımsal atıkların ülkemizdeki ekonomik ve sosyal değeri çok büyüktür. Bu atıkların kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde kullanılmasının yaygınlaştırılmasıyla hem dışa bağımlılık azaltılacak, hem de pamuk üreticisine ilave bir gelir kaynağı sağlanmış olacaktır (Eroglu ve Tutus, 2004).

GAP Bölgesi'nin sulu tarıma açılmasıyla bölgede üretilen tarımsal ürünlerin miktarında artış başlamıştır. 1995-2000 yılları arasında toplam buğday ekim alanında belirgin bir değişim olmamasına rağmen pamuk ekim alanında %155'lik artış gerçekleşmiştir. Devlet İstatistik Enstitüsü 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kağıt Sanayi Özel İhtisas Komisyonu tarafından GAP Bölgesi sınırları içerisinde, mevcut tarımsal atıkların değerlendirilme-sine yönelik üç adet kağıt fabrikası kurulması önerilmektedir (Anonim, 2000). Ülkemizdeki diğer yıllık bitki sapları ile karşılaştırıldığında %10 ununa tekabül eden pamuk sapı üretimi yıllık yaklaşık 5 milyon ton olup bu kadar önemli potansiyelden bugüne kadar endüstriyel olarak kağıt hamur ve kağıt üretimi yapılamamıştır (Anonim, 2003).

Kağıt hamuru üretimi ile ilgili araştırmalarda bu zamana kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyum borhidrür ve sodyum perborat olduğunu belirtmektedir. Bunların sudaki çözeltileri biraz alkalen olup alkalen koşullarda oldukça stabildir (Hafızoğlu, 1982).

Vizkozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkalen çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde

karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Aynı zamanda borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkalen çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop, 1996). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir. Sodyum borhidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Ligninin renk gruplarına etkisi nedeniyle sodyum borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary, 1997). Sülfat pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyum borhidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyona karşı koruyarak kağıt hamurunun elenmiş verimini ve dolayısıyla kağıdın fiziksel direnç özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir. Alkali pişirme ortamında selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi görerek işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır (Hafızoğlu, 1982; Tutuş, 2004; Istek ve ark. 2005).

Sodyum borhidrür güçlü bir indirgendir. $NaBH_4$ aşağıdaki Şekil 1 de reaksiyonda görüldüğü gibi pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurur. Böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalma önlenmiş olur. Bu reaksiyon sadece selülozda değil hemiselülozda da meydana gelir. Soyulma reaksiyonu pişirme esnasında sıcaklığın 80-100 °C'ye ulaşmasıyla başlar. Sıcaklığın 150°C'yi geçmesiyle bu kez zincir alkali hidrolize maruz kalır (Hafızoğlu, 1982). Soyulma reaksiyonunda monomerler indirgen uçtan birer birer koparken, alkali hidrolizde ise zincirin ortasından soyulma reaksiyonuna göre daha büyük kopmalar meydana gelir.

Bu araştırmada, pamuk saplarından kraft-sodyum borhidrür yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde sodyum borhidrürün hamur verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Optimum hamur üretim koşullarını belirlemek için 11 adet pişirme denemesi yapılmıştır. Her bir pişirme sonunda elde edilen kağıt hamurlarının elenmiş verim, elek artığı ve toplam verimleri belirlenmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılmış olan pamuk sapları Kahramanmaraş Tarımsal Araştırma ve Geliştirme Merkezinden (TAGEM) alınmıştır.

2.2 Metod

Öncelikle pamuk sapları içerisinde bulunan yabancı ot ve diğer kirlilikler elle temizlendikten sonra tüm örneği temsil eden saplar kesici bir aletle 4-5 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. Tablo 1'deki deney planı esas alınarak, pişirme işlemleri 15 litre kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm^2 basınca dayanıklı, dakikada 4 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosuyla sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuar tipi döner kazanda yapılmıştır. Kazana, hammadde doldurma ve boşaltma elle yapılmış olup her pişirmede tam kuru 300 gr. tam kuru örnek kullanılmıştır. Pamuk saplarının kimyasal analizi ve lif morfolojisi ile elenmiş verim, elek artığı ve toplam verimlerin belirlenmesinde Tappi test metotları kullanmıştır (Anonim, 1998).

3 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

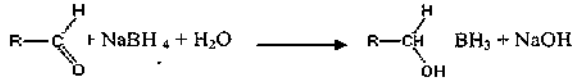
Bu çalışmada kullanılan pamuk saplarının morfolojik özellikleri ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 ve 2'de verilmiştir. Pamuk sapının morfolojik özellikleri ve kimyasal analizleri odunla karsılaştırıldığında önemli bir farlılık görülmemektedir. Söz konusu sonuçlardan hareketle pamuk sapının kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygun bir hammadde olduğu anlamına da gelmektedir.

Tablo 1. Odun ve pamuk sapının morfolojik özellikleri

TÜRLER	Lif uzunluğu (mm)	Lümen çapı (µm)	Lif genişliği (µm)
İbreli Ağaç	3-7	15-30	32-43
Yapraklı Ağaç	0.7-2	13-25	20-40
Pamuk sapı	0.81	16.75	24.98

Tablo 2. Odun ve pamuk sapının kimyasal analizi

TÜRLER	Holoselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Pentozan (%)
İbreli Ağaç	63-74	55-61	25-32	0.2-0.5	8-13
Yapraklı Ağaç	76-85	58-64	17-26	0.2-1	18-25
Pamuk sapı	75.6	45.48	18.24	2.52	25.55



Şekil 1. Selülozun indirgen ucundaki karbonil grubunun karboksil grubuna indirgenmesi

Tablo 3'de görüldüğü gibi pamuk saplarından kraft pişirme yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde öncelikle bir tanesinde sülfidite oranı %30, aktif alkali oranı: %21, pişirme suresi:100 dakika, pişirme sıcaklığı: 160 °C olan bir adet klavuz pişirme yapılmıştır. Bu pişirme şartları sabit alınarak $NaBH_4$ oranları % 0.5, 1 ve 1.5 seklinde artırılarak 3 adet Kraft-$NaBH_4$ pişirmesi yapılmıştır. Daha sonra elenmiş verimlerdeki düşüşler dikkate alınarak sülfidite oranı %20, aktif alkali oranı: %30, pişirme süresi:100 dakika, pişirme sıcaklığı: 160 °C şeklinde değiştirilerek bir adet daha klavuz pişirme yapılmıştır. Bu pişirme şartları sabit alınarak $NaBH_4$ oranları % 0.5, 1 ve 1.5 seklinde artırılarak 3 adet Kraft-$NaBH_4$ pişirmesi yapılmıştır. Yukarıdaki pişirme koşulları ayni kalmak koşulu ile sadece sıcaklık değeri 140 °C'ye çekilerek 3 tane daha Kraft-$NaBH_4$ pişirmesi olmak üzere toplam 11 adet pişirme yapılmıştır.

Yukarıdaki pişirme koşullarında esas olarak $NaBH_4$'in kraft pişirme yönteminde hamur verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Kraft pişirme yöntemi kraft-$NaBH_4$ seklinde modifiye edilerek değişik pişirme koşullarında elde edilen hamurlara ait elenmiş verim, elek artığı ve toplam verim değerleri tüm pişirme koşulları ile birlikte toplu olarak Tablo 3'de verilmiştir.

Yukarıdaki Tablo' da klavuz olarak kabul edilen 1 nolu pişirmede yüksek sulfidite (%30) ve düşük aktif alkali (%20) oranlarında toplam verim %30.40, 5 nolu pişirmede düşük sülfidite (%20) ve yüksek aktif alkali (%30) oranlarında toplam verim %34.43 olarak gerçekleşmiş ve %11.70 daha yüksek bulunmuştur. 1 nolu pişirme sabit olarak alınıp $NaBH_4$ ilave oranları % 0.5, 1 ve 1.5 olarak artırıldığında elenmiş verim sırasıyla %32.28, 34.81 ve 33.17 olarak, 5 nolu pişirme sabit olarak alınıp $NaBH_4$ % 0.5, 1 ve 1.5 olarak artırıldığında elenmiş verim sırasıyla %36.25, 39.30 ve 38.90 olarak bulunmuştur. Yine ayni tabloda 9 nolu deneyde diğer koşullar ayni olmak şartıyla sıcaklık değeri 140 ^{0}C' ye düşürülmüş ve ayni $NaBH_4$ (% 0.5, 1 ve 1.5) oranlarında pişirmeler yapılmıştır. En yüksek elenmiş verim 10 nolu pişirmede %40.50 olarak bulunmuştur.

Tablo 3'de 3 nolu pişirme ile 10 nolu pişirme karşılaştırıldığında elenmiş verim %14 daha yüksek bulunmuştur. Buradan hareketle pamuk sapında yüksek sülfidite (%30), sıcaklık (160 ^{0}C) ve düşük aktif alkali (%20) yerine, düşük sülfidite (%20), sıcaklık (140 ^{0}C) ve yüksek aktif alkali (%30) oranlarını tercih etmek özellikle elenmiş verimde önemli oranda bir artışa neden olmuştur.

Tablo 3. Pamuk saplarından kraft-$NaBH_4$ yöntemiyle elde edilen hamurlara ait verim degerleri.

Pişirme No	PİŞİRME ŞARTLARI					Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	ToplamVerim (%)
	Sülfidite (%)	Aktif Alkali (%)	Süre (dak.)	Sıcaklık (^{0}C)	$NaBH_4$ (%)			
1	30	20	100	160	-	30.40	3.12	33.52
2	30	20	100	160	0.5	32.28	2.17	34.45
3	30	20	100	160	1	34.81	1.89	36.70
4	30	20	100	160	1.5	33.17	1.85	35.02
5	20	30	100	160	-	34.43	2.25	36.68
6	20	30	100	160	0.5	36.25	3.05	39.30
7	20	30	100	160	1	39.30	2.70	42.00
8	20	30	100	160	1.5	38.90	2.68	41.58
9	20	30	100	140	0.5	37.25	3.15	40.40
10	20	30	100	140	1	40.50	3.01	43.51
11	20	30	100	140	1.5	39.17	2.94	42.11

Çözelti / sap oranı : 4/1 olarak sabit alınmıştır.

Tablo 3'de kraft (sülfat) pişirmesinde ortama katalizör olarak ilave edilen $NaBH_4$, karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyona karşı koruyarak kağıt hamurunun elenmiş verimini artırmış ve dolayısıyla bu artış kağıdın fiziksel direnç özelliklerinide artırdığı anlamına gelmektedir. Sodyum borhidrür ilavesi ile alkali pişirme ortamında selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi görerek işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır (Hafızoğlu, 1982; Tutuş, 2004).

Kraft yönteminde hamur verimi üzerine sodyum borhidrürün($NaBH_4$) etkisi baslıklı bir araştırmada kavak odunu hammadde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada sülfidite %26, aktif alkali %16, sıcaklık 170 ^{0}C, pişirme suresi 3 saat olarak sabit alınıp, pişirme ortamına %3 oranında $NaBH_4$ ilave edildiğinde elenmiş verimi %6.4 oranında daha yüksek bulunmuştur (İstek ve ark., 2005).

Yine buğday saplarından sülfat-sodyum borhidrür yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde optimum pişirme koşullarının belirlenmesi baslıklı çalışmada pi-

şirme ortamına ilave edilen %1.5 oranındaki $NaBH_4$ elenmiş verimi yaklaşık %6 oranında artırmıştır (Tutus ve Alma, 2005).

Yukarıdaki çalışmalarda göz önüne alındığında kraft yönteminde pişirme ortamına ilave edilen $NaBH_4$ elenmiş ve dolayısıyla toplam verimi artırmaktadır.

4 SONUÇ VE ÖNERİLER

Sülfat yönteminde pişirme ortamına belirli oranlarda ilave edilen sodyum borhidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak selüloz ve hemiselülozun degradasyonunu önlediği için verim artışı sağlanmıştır.

Ayrıca daha önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi $NaBH_4$ ilavesi karbonhidratlarda soyulma reaksiyonunu önlemiş, lif-lif bağ yapma ve dolayısıyla fiziksel direnç özelliklerini artırmıştır. Lifler daha fazla esnekleşmiş ve mukavemet değerleri yükselmiş ve hamurun bireysel lif haline gelme özelliği artmıştır.

Bor cenneti olan ülkemizde üretimi henüz yapılamayan sodyum borhidrür daha düşük maliyetlerle üretilse kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemlerinin bir çoğunda kolaylıkla kullanılacak ve kullanımı hızla yaygınlaşacaktır.

KAYNAKLAR

Anonim; 2003. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, *Tarımsal Yapı ve Üretim*, Ankara.

Anonim; 2000. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: *Kağıt Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu* . Ankara: DPT,. (DPT. 2525 - ÖİK. 541). ISBN 975-19-2550-9.

Anonim; 1998. *TAPPI Test Methods*. Standard Methods for Pulp and Paper, Technical Association of Pulp and Paper Ind., TAPPI Press, Atlanta.

Eroglu, H., Tutus, A; 2004. The History and Current Status of Paper and Paperboard Industry in Turkey, *APPITA Journal*, Vol:57, Number:4, Australia, pp: 268-273.

Hafızoğlu., H; 1982. *Orman Ürünleri Kimyası*, KTÜ Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No. 52, Trabzon, s: 100-101.

Istek, A., Eroglu., H., Ozkan, I. and Gulsoy, S. K; 2005. The Effect of Sodium Borohydride ($NaBH_4$) on Kraft Pulp Yield, Workshop, Novel Technologies in Pulp and paper Industry, First International Workshop, Kahramanmaras (in press).

Leary, G., Wong, D and Giampaolo; 1997. The Bleaching of Mechanical Pulps with Oxygen and Borohydride, vol:51, Germany, pp: 445-451.

Lierop, B. V., A. Skothos, and N. Liebergott; 1996. The technology of chemical pulp bleaching, Chapter 5., Ozone delignification, 323-340. *Pulp Bleaching: Principles and Practice* (Eds: Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve, Atlanta, 868 pp.

Örs, N., Behmenyar, G., Özdemir, S.S., Boyacı San, F.G. ve Bahar, T; 2002. Hidrojen Üretimi ve Depolama, *TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi*, MKTAE.1.02.007.

Tutus, A; 2004. Buğday Saplarından Soda-Oksijen-Antrakinon(SOAQ) Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Hidrojen Peroksit ve Sodyum Borhidrür ile Ağartılması, *II.Uluslararası Bor Sempozyumu*, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir, s: 345-350.

Tutuş, A., Alma, M. H; 2005. Bleaching of wheat straw SOAQ pulps with Hydrojen Peroxide and Sodium Borhydride, *I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, Poster sunum, Ankara, s: 399-403.

Borik Asit Katkısının Anortit Oluşumuna Etkisinin İncelenmesi

The Investigation of Boric Acid Addition on the Formation of Anortite

S.B. Gürel & Ö.F. Emrullahoğlu
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Turkey
K. Öztürk

ÖZET: Bu çalışmada borik asit katkısının anortit ($CaO\ Al_2O_3\ 2SiO_2$) oluşumuna etkisi incelenmiştir. Karışımlarda kaolen, mermer tozu, alümina ve borik asit kullanılmıştır. Çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada anortit reçetesi hazırlanmış ve kuru olarak öğütülmüştür. Ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında borik asit içeren karışımlar hazırlandıktan sonra preste şekillendirilmiştir. İkinci aşamada şekillendirilmiş numuneler 950, 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Üçüncü aşamada ise sinterlenen numunelere su emme, üç nokta eğme dayanımı testleri ve SEM - XRD tekniği ile de mikroyapı ve faz analizleri yapılmıştır.

ABSTRACT: In this study, boric acid addition on the formation of anortite was investigated. Kaolin, alumina, marble powder and boric acid were used in the mixtures. Experimental studies essentially consist of three steps. In the first step, anortite recipes containing 0, 1, 2 and 3 % (w/w) boric acid were prepared and dry milled and then shaped at uniaxial dry pres, In the second step, the samples were sintered at 950, 1000 and 1100 °C. In the third step, water absorption, three point bending strength tests and microstructure and phase analysis using XRD-SEM techniques were applied to the sintered samples.

1 GİRİŞ

Elektronik sanayindeki son gelişmeler çok hızlı bilgisayarların, kompakt elektronik ve yüksek frekanslı cihazların kullanılması yönündedir. Bu tür cihazlarda kullanılan devre altlıklarının düşük dielektrik sabitine ve dielektrik kayıplarına ve yüksek elektrik yalıtkanlığa, düşük ısıl genleşme katsayısına ve düşük pişme sıcaklığına sahip olması istenmektedir.

Elektronik endüstrisinde devre altlığı olarak alümina kullanılmıştır. Alümina yüksek dielektrik sabitine (K=9) sahip olması nedeni ile devrelerde sinyal gecikmesine sahip olmaktadır (Gdula,1971). Alümina seramiklerinin 1500 °C gibi yüksek sıcaklıkta sinterleme gerektirmeleri nedeni ile alümina altlık üzerine yerleştirilen iletken malzeme devrelerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması gerekmektedir. Bu tür malzemelerin yüksek elektrik direncine sahip olmaları nedeni ile sinyallerde gecikme olmaktadır. Bu nedenle son senelerde Cu, Ag, Au, Ag-Pd gib düşük ergime sıcaklığına sahip iletkenlerin kullanımına olanak sağlayacak düşük pişme sıcaklığı, düşük dielektrik sabiti ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahip malzemelerin geliştirilmesi hızlanmıştır. Geliştirilen ilk malzemelerden birisi kordiyerit ve kordiyerit esaslı cam seramikler olmuştur (Knickerbocker 1993). Malzeme olarak kordiyeritin seçilmesinin nedeni, kordiyeritin yüksek frekans bölgelerinde düşük dielektrik sabitine, yüksek elektriksel yalıtkanlığa ve silisyuma yakın düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmasıdır.

Düşük ısıl genleşme katsayısı ($4{,}82\ 10^{-6}$), alüminadan düşük dielektrik katsayısı (1 MHZ 'de 6,2) sebebi ile elektronik endüstrisinde altlık olarak kullanıma uygun malzemelerden birisi anortit ($CaO\ Al_2O_3\ 2SiO_2$) polikristalin seramiklerdir (Gdula 1971, Ismail 1992). Anortit seramiklerin altlık malzemesi olarak kullanılabilmesi için Cu, Ag ve Au gibi iletgen metallerle birlikte pişirilebilmesi gerekmektedir. Çok pahalı ve kompleks proseslerden olan sol-gel ve cam seramik gibi üretim yöntemleri yerine (Ismail 1992, Samuneva 1998), kaolen ve çok ince taneli kalsit kullanılarak 1000 °C de anortit üretimi mümkündür. Bir çalışmada (Kobayaşhi 1994) kaolen ve 1,5 mikron tane boyutuna sahip kalsit kullanılarak % 94 teorik yoğunluğa sahip anortit seramikleri 1000 °C altında gerçekleştirilmiştir. Aynı çalışmada 12 mikron incelikte kalsit kullanıldığında 1100 °C de % 54 teorik yoğunluk elde edilmiştir.

Bu çalışmada kaolen, alümina, mermer tozundan anortit üretiminde borik asit katkısının etkisi araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Çalışmada kullanılan hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan mermer tozu (d_{90}= 45 μm) Afyon Reis Mermer Fabrikası filtre pres boşalım noktasından alınmıştır. Büyük bir bölümü $CaCO_3$ olan atık az miktarda dolomit ve silisli bileşikler de içermektedir. Alümina (d_{90}= 60 μm) Seydişehir Alüminyum Tesislerinden, borik asit, Etibank Bandırma Asit Borik İşletmeleri Müessese Müdürlüğünden, kaolen ise Efes Seramik A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri

	S.A	B.K	M.T	B.A
SiO_2	0.02	51,00	0.24	-
Al_2O_3	97.59	33,50	-	-
Fe_2O_3	0,017	0,80	0.02	-
CaO	-	0.15	49,53	-
MgO	-	0.25	2,21	-
Na_2O	0.42	0.15	-	-
K_2O	-	1.0	-	-
TiO_2	0.079	0,25	-	-
B_2O_3	-	-	-	56.30
A.Z.	1.98	11.90	48	43.70

S.A. ; Seydişehir Alüminası, B.K; Bulgar Kaoleni, M.T.; Mermer Tozu, B.A.;Borik Asit.

2.2 Bileşim hazırlama ve şekillendirme

Ham maddeler etüvde 110 °C 'de kurutulduktan sonra anortit oluşumu için gerekli miktarlarda tartım alınarak bu karışıma bileşim içindeki borik asit oranı % 0, 1, 2 ve 3 olacak şekilde üç farklı oranlarda borik asit eklenmiştir. Karıştırma işlemi porselen değirmende 70 d/d hızla 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sırasında az miktarda alümina bilye kullanılmıştır. Bu karışımlar % 5 oranında nemlendirilmiş, granüle edilmiş daha sonra tek etkili hidrolik preste 65 kg/cm^2 'da, 6cmx0.90cmx0.76cm boyutlarında şekillendirilmiştir

2.3 Sinterleme

Numuneler Protherm marka kamara tipi elektrikli fırında 950, 1000 ve 1100 °C 'de 300 °C/h ısıtma hızı ile 2 saat sinterlenmiştir.

2.4 Numunelere uygulanan testler

Sinterlenmiş numunelerin kuru, su emmiş ve su içerisindeki ağırlıklarından hareketle su emme, görünür porozite ile birim hacim ağırlığı ve görünür yoğunluklar hesaplanmıştır. Numuneler ayrıca üç nokta eğme dayanımı testine de tabi tutulmuştur. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri Shimadzu XRD 6000 , SEM analizleri de LEO 1430VP 'de cihazında gerçekleştirilmiştir.

3 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

3.1 Su emme deney sonuçları

Su emme ve gözenek % 'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi Çizelge 2 'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Su emme deney sonuçları

	B_2O_3	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
	(%)	950	1000	1100
Su emme (%)	0	30.91	26.24	28.54
	1	30.39	25.34	29.54
	2	27.15	24.18	28.36
	3	24.49	21.24	25.66
Görünür gözenek (%)	0	45.07	40.11	42.07
	1	45.12	39.18	44.06
	2	41.47	37.71	42.73
	3	37.52	33.21	39.83
Kapalı gözenek (%)	0	2.11	4.57	4.48
	1	1.14	4.85	1.94
	2	3.23	5.83	2.73
	3	7.02	10.23	3.96
Toplam gözenek (%)	0	47.18	44.68	46.55
	1	46.26	44.03	46.00
	2	44.70	43.54	45.46
	3	44.54	43.44	43.80

Çizelge 2. de verilen toplu sonuçlar incelendiğinde; sinterleme sıcaklığı 950 °C 'den 1000 °C 'ye yükseldiğinde su emme, görünür gözenek ve toplam gözenek değerlerinde azalma buna karşılık kapalı gözenek değerlerinde artışların olduğu, sinterleme sıcaklığının 1100 °C 'ye çıkarılması ile ise su emme, görünür gözenek, toplam gözenek değerlerinde tekrar yükselme ve kapalı gözenek değerlerinde ise azalma olduğu anlaşılmıştır. Bu deney sonuçlarına göre 1100 °C de numunelerde faz değişikliklerinin olduğu, gaz çıkışı veya sıkışması nedenleri ile de numunelerin gözenek miktarında artışın meydana geldiği düşünülmektedir. XRD analiz sonuçları 950 °C'de kuvars, 1000 °C 'de kuvars ve gehlenit, 1100 °C 'de gehlenit ve kuvars pik şiddetlerinin azaldığı, anortit fazının hakim faz olarak ortaya çıktığını göstermiştir.

Katkı miktarı arttıkça, su emme, görünür gözenek ve toplam gözenek değerlerinde azalma buna karşılık kapalı gözenek değerlerinde ise artışlar olmuştur.

3.2 Yoğunluk ve üç nokta eğme dayanım sonuçları

Birim hacim ağırlığı, görünür yoğunluk ve üç nokta eğme dayanımı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi Çizelge 3 'de sunulmuştur.

Çizelge 3. Yoğunluk ve üç nokta eğme dayanımı sonuçları

	B_2O_3	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
	(%)	950	1000	1100
BHA (gr/cm^3)	0	1.46	1.53	1.48
	1	1.48	1.55	1.49
	2	1.53	1.56	1.51
	3	1.53	1.56	1.55
Görünür Yoğ. gr/cm^3	0	2.66	2.55	2.55
	1	2.71	2.54	2.67
	2	2.61	2.50	2.63
	3	2.45	2.34	2.58
Üç nokta eğme dayanımı (kg/cm^2)	0	44.38	127.7	122.9
	1	78.07	106.1	102.8
	2	97.28	126.7	130.8
	3	115.7	137.1	133.3

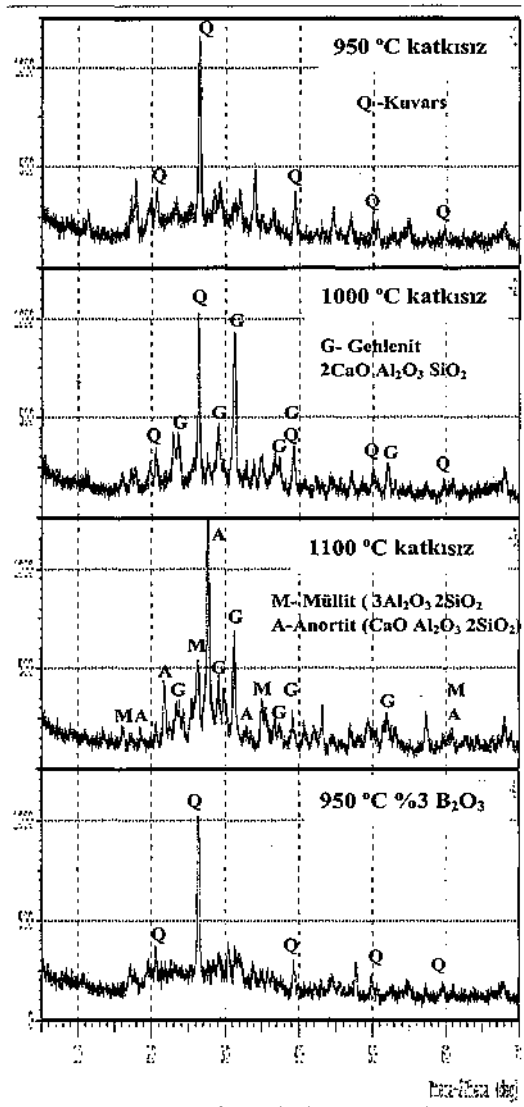
Çizelge 3'te verilen toplu sonuçlar incelendiğinde; sinterleme sıcaklığı 950 °C 'den 1000 °C 'ye yükseldiğinde birim hacim ağırlığı değerlerinin arttığı, 1100 °C'de ise tekrar azaldığı görülmektedir. Görünür yoğunluk değerlerinde ise sinterleme sıcaklığı arttıkça önce azalma sonra artma olmuştur. En yüksek birim hacim ağırlığı değerlerine 1000 °C sinterleme sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta kapalı gözenek miktarının diğer iki sinterleme sıcaklığına göre yüksek olması nedeni ile görünür yoğunluk burada en düşük çıkmıştır.

Üç nokta eğme dayanımı değerleri sinterleme sıcaklığı arttıkça bir değer dışında artış göstermiştir. Katkı miktarı arttıkça 950 °C sinterlenen numunelerin üç nokta eğme dayanımı değerleri artarken, 1000 °C 1100 °C 'de sinterlenen numunelerde ise önce azalma sonra düzenli artışlar meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre borik asit katkısı dayanım değerlerinde artışa neden olmuştur.

3.3 XRD faz analiz sonuçları

950, 1000, 1100 °C'lerde sinterlenmiş katkısız, 950 °C'de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunelerin XRD paternleri Şekil 1'de verilmiştir.

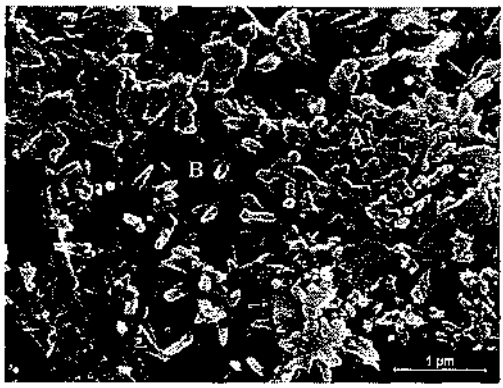
Şekil 1'de verilen XRD paternleri incelendiğinde 950 °C'de kuvars+cam fazı, 1000 °C 'de kuvars+ gehlenit+cam fazlarının bulunduğu, 1100 °C 'de ise gehlenit ve kuvars pik şiddetlerinin azaldığı, anortit fazının hakim faz olarak ortaya çıktığını göstermiştir.



Şekil 1. 950, 1000, 1100 °C'lerde sinterlenmiş katkısız ve 950 °C'de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunelerin XRD paternleri .

3.4 SEM-EDX faz analiz sonuçları

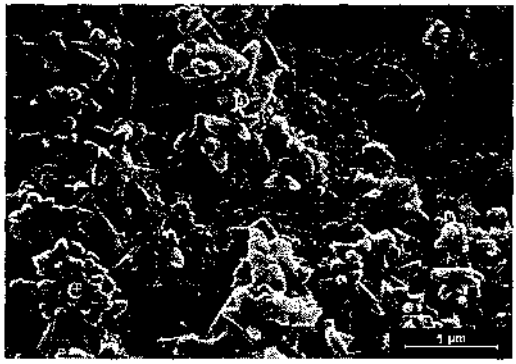
1000 °C'de sinterlenmiş % 1, % 2, % 3 borik asit katkılı ve 1100 °C'de sinterlenmiş katkısız numunelerin SEM görüntüleri ve EDX analizleri Resim 1, 2, 3 ve 4 de, EDX analizleri de Çizelge 4, 5, 6 ve 7 de verilmiştir.



Resim 1. 1000°C'de sinterlenmiş % 1 borik asit katkılı numunenin SEM fotoğrafı

Çizelge 4. 1000°C'de sinterlenmiş % 1 borik asit katkılı numunenin EDX analizi

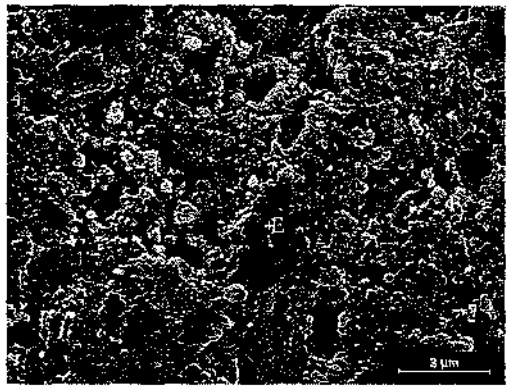
Elem.%	O	Si	Al	Ca	K
A	68,25	14,76	13,74	2,33	0,91
B	66,84	15,89	14,76	1,44	1,07



Resim 2. 1000°C'de sinterlenmiş % 2 borik asit katkılı numunenin SEM fotoğrafı

Çizelge 5. 1000°C'de sinterlenmiş % 2 borik asit katkılı numunenin EDX analizi

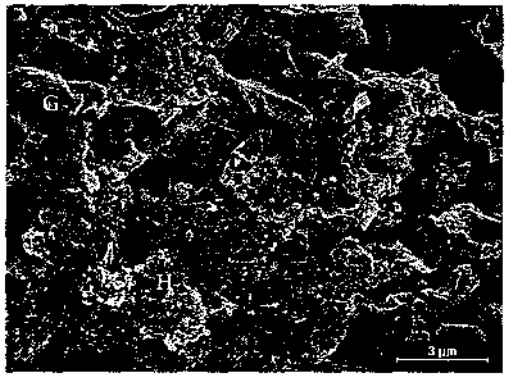
Element %	O	Al	Ca
C	72,54	26,24	1,22
D	77,98	18,77	3,26



Resim 3. 1000°C'de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunenin SEM fotoğrafı

Çizelge 6. 1000°C'de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunenin EDX analizi

Elem.%	O	Si	Al	Ca	K
E	71,72	12,07	12,03	2,17	0,72
F	87,00	7,05	3,99	1,58	0,38



Resim 4. 1000°C'de sinterlenmiş % 2 borik asit katkılı numunenin SEM fotoğrafı

Çizelge 7. 1000°C'de sinterlenmiş % 2 borik asit katkılı numunenin EDX analizi

Elem.%	O	Si	Al	Ca	K
G	69,38	15,10	11,03	3,87	0,61
H	73,96	0,99	23,46	-	1,59

4 SONUÇLAR

Sinterleme sıcaklığı 950 °C 'den 1000 °C 'ye yükseldiğinde su emme, görünür gözenek, toplam gözenek ve görünür yoğunluk değerlerinde azalma buna karşılık kapalı gözenek, birim hacim ağırlığı ve üç nokta eğme dayanımı değerlerinde ise artışların olduğu,

Sinterleme sıcaklığının 1100 °C 'ye çıkarılması ile ise su emme, görünür gözenek, toplam gözenek ve görünür yoğunluk değerlerinde tekrar yükselme ve kapalı gözenek, birim hacim ağırlığı ve üç nokta eğme dayanımları azalma olduğu anlaşılmıştır.

Bu deney sonuçlarına göre 1100 °C de numunelerde faz değişiklikleri, gaz çıkışı veya sıkışmasının olduğu bunun da numunenin gözenek miktarında artışa ve mukavemet değerlerinde de azalışa sebep olduğu anlaşılmaktadır.

Borik asit miktarı artışı numunelerin kapalı gözenek, birim hacim ağırlığı ve üç nokta eğme dayanımı değerlerinde artışa, su emme, görünür gözenek, toplam gözenek, ve görünür yoğunluk değerlerinde ise azalışa sebep olduğu özellikle 900 °C 'deki sinterlemede % 3 oranında borik asit katkısının üç nokta eğme dayanımını 3 katına çıkardığı görülmektedir.

Borik asit katkısız numunelerin XRD analiz sonuçları ;

950 °C'de kuvars + cam fazı,

1000 °C 'de kuvars + cam + gehlenit,

1100 °C 'de müllit + anortit + gehlenit + cam fazlarından oluştuğunu göstermiştir.

950 °C de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunenin XRD analizi sonucunda, katkısızda olduğu gibi anortit fazının henüz oluşmadığı fakat kuvars fazı miktarının azaldığı, buna karşılık cam fazı miktarında biraz artış olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Gudula R.A., 1971. Anortite ceramic dielectrics, *Am. Ceramic Soc. Bull.* Vol. 50(6), pp.555-557

Ismail M.G., Arai H., 1992. Sol-gel synthesis of B_2O_3 doped anortite and characterization, *J. Ceramic Soc. Jap.* Vol. 100(12), pp.1385-1389

Kinickerbocker S.H., Kumar A.H., Herron L.W., 1993. Cordierite glass ceramics for multilayer ceramic packing , *Am. Ceramic Soc. Bull.* Vol. 72(1), pp.90-95

Kobayashi Y., Kato A., 1994. Low fabrication of anortite ceramics J. *Am. Ceramic Soc.*, Vol. 77(3), pp.833-834

Samuneva B, Ivanova Y., Djambaski P., Stefanova S., Dimitriyev Y., Lucas M.D., 1998. Phase formation in gels of the apatite –anortite system , *J. Sol-gel* SCI and Tech, Vol. 13 pp.255-259

Sumi K., Kobayashi Y., Kato F., 1999. Low temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide addition *Am. Ceramic Soc. Bull.* Vol. 82(3), pp.783-785

Boraks Atıklarının Hızlı Pişirim Porselen Karo Cam-Seramik Sırlarının Son Özelliklerine Etkisi

Effects of Borax Wastes on The Final Properties of Fast Fired Porcelain Tile Glass-Ceramic Glazes

B. Karasu, G. Kaya , M. Taykurt & A. Çakır
Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26480, Eskişehir
T. Kavas
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, ANS Kampüsü, Afyon

ÖZET: Yer karosu ve porselen karo (granit) gibi kaplama malzemeleri kullanıldıkları ortamlarda (hastane, lokanta, alışveriş merkezi vb.) yüksek oranda aşınma kuvvetlerine maruz kalmaktadır. Böylesi alanlarda tercih edilen karoların sırları yeterince sert değilse, ürün kısa sürede aşınmakta ve kullanılamaz hale gelmektedir. Son yıllarda porselen karoya olan ilginin giderek artması bu karolara uygun özellikte sert sırların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. ZrO_2-CaO-MgO-SiO_2 (ZrCMS) ve CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) sistemlerine ait cam-seramik malzemeler çok sert olmalarının yanı sıra, aşınma ve yüzey çizilmelerine karşı da yüksek dayanım sergilemektedirler.

Bu çalışmayla, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi konsantratör ve türev tesisi atıklarının ZrCMS ve CMAS cam-seramik sistemlerinde değerlendirilerek yüksek aşınma dayanımlı firitlerin üretilmesi, sonrasında geliştirilecek firit esaslı sırlarla son dönemde Avrupa'da olduğu gibi ülkemizde de çok popüler hale gelen porselen karo bünyelerin kaplanması amaçlanmıştır. Atıkların CaO, MgO, SiO_2 ve B_2O_3 içermesi belirtilen cam seramik sır sistemlerinde değerlendirilmelerini mümkün kılmaktadır. Böylesi bir geri dönüşüm hem atıkların depolanma problemlerinin ve zararlı çevresel etkilerinin önüne geçilmesine hem de son ürün maliyetinin azaltılmasına yol açacaktır.

ABSTRACT: Coating materials such as floor and porcelain (granite) tiles are subjected to high wearing forces in places like hospitals, restaurants, shopping centers, etc. If glazes are not hard enough, product will become unusable and worn out well before its expected service life. In recent years upsurge of interest in porcelain tile make it necessary to develop hard glazes with convenient properties. Glass-ceramic materials, which belong to ZrO_2-CaO-MgO-SiO_2 (ZrCMS) and CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) systems, are rather hard and indicate high resistant to wear and scratches.

In this study, production of high wear resistant frits via evaluation of concentrator and derivative wastes of Eti Mine Works Genel Management Kirka Boron Company in ZrCMS and CMAS glass-ceramic systems, and then coating porcelain tile bodies with glazes prepared by using these frits, which are so popular both in our country and Europe in recent years, are mainly aimed. Wastes are enabled to be used in declared glass-ceramic glaze systems due to their CaO, MgO, SiO_2 and B_2O_3 content. Such a kind of recycling will lead to both discouraging their harmful environmental effects and storage problems and diminishing final product's cost.

1 GİRİŞ

Cam seramikler, özel bileşimli camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, elde edilen kristal fazların miktar ve dağılımlarına bağlı olarak camlardan daha yüksek mekanik mukavemete, darbe-aşınma direncine, yüksek refrakterlik özelliğine ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahip çok kristalli malzemelerdir (Höland & Beall 2002, Lewis 1989, Strnad 1986). Cam seramik sistemlerinin geleneksel sırlara göre üstün kabul edilen yüksek yumuşama noktası, uygulanan altlığı

iyi kaplama yeteneği, düşük ısıl genleşme katsayısı, kimyasallara ve aşınmaya karşı yüksek dayanım gibi özellikleri cam seramikleri alternatif sır sistemleri haline getirmektedir. Hızlı pişirimin uygulandığı porselen karolarda yüksek kristalleşme oranına sahip sır sistemlerinin seçilmesi gerekmektedir.

CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) sistemi cam seramikleri çok yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip olup ana kristalin fazı anortittir ($CaAl_2Si_2O_8$) (Quinterio vd. 2002, Karasu vd. 2006, Karasu & Kaya 2004).

ZrO_2-CaO-MgO-SiO_2 (ZrCMS) cam seramik sisteminin ana kristalin fazları diopsit ($CaMgSi_2O_6$) ve zirkon ($ZrSiO_4$)'dur. Bu sistem cam-seramikleri de yüksek sertlik ve aşınma direnci sergilemektedirler (Quinterio vd. 2002, Karasu vd. 2006, Kaya &Karasu 2004).

Boraks, sır bileşiminde yer alan kuvvetli bir ergiticidir. Viskoziteyi ve yüzey gerilimini düşürerek çizilmeye, çatlaklara ve sır olgunlaşmadan önce yüzey lekelenmelerine karşı direnç sağlar. Asit borik ve boraks suda çözündüğü için sırda kullanılmadan önce firitleştirilmelidir. Firit, daha önceden yüksek sıcaklıkta ergitilmiş ve homojenize edilmiş bir bileşen olduğundan içinde yer aldığı sır sistemine düşük sıcaklık sıvı fazı avantajı sağlar ve ergime sıcaklığını düşürür. Sırın olgunlaşmasının kısa bir zamanda gerçekleştiği böylesi sistemlerde kolayca pürüzsüz ve parlak bir yüzey elde edilir (Taylor & Bull 1980).

Borik asit, opak firit reçetesi hazırlanırken tercih edilen en önemli hammaddelerden biridir. Fakat fiyatının yüksek olması yaygın kullanımını sınırlandırmaktadır. Üretim maliyetlerini düşürmek için borik aside alternatif hammadde arayışları gündeme gelmiş, bor atıklarının seramik sektöründe değerlendirilmesini mümkün kılacak bir çok çalışma yapılmış ve halen yapılmaktadır (Karasu vd 2004a, b, Karasu vd. 2002a, b, c, d, e, Karasu, basımda, Kaya & Karasu, basımda).

Mevcut çalışmada CMAS ve ZrCMS cam seramik sistemlerinde boraks türev ve konsantratör atıkları değerlendirilmeye çalışılıp böylesi bir düzenlemenin son ürün üzerinde ki etkileri araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu aşama, atıkların kurutulup öğütülmesi, oksit kompozisyonlarının belirlenmesi, firit reçetelerinin hazırlanıp ergitilmesi, sır hazırlama, sırlı porselen karoların hem laboratuar hem de endüstriyel koşullarda pişirilmesi ve karakterizasyonunu içermektedir.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi'nden sağlanan türev ve konsantratör tesisi atıkları 110 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra laboratuar tipi halkalı öğütücüde tane boyutu 150 µm'den küçük olacak şekilde öğütülmüştür. Elde edilen örneklerin kimyasal analizleri Çanakkale Seramik Fabrikası'nda yapılmıştır (Çizelge 1-2).

Çizelge 1. Konsantratör tesisi atığının kimyasal bileşimi.

Oksitler	Ağırlıkça %	Oksitler	Ağırlıkça %
SiO_2	19.97	B_2O_3	14.30
Al_2O_3	2.44	TiO_2	0.05
Na_2O	7.50	Fe_2O_3	0.50
K_2O	2.34	SrO	1.05
CaO	11.37	A.K.*	26.73
MgO	13.75		

A.K.* : Ateş Kaybı

Çizelge 2. Türev atığının kimyasal bileşimi.

Oksitler	Ağırlıkça %	Oksitler	Ağırlıkça %
SiO_2	17.31	B_2O_3	5.87
Al_2O_3	0.34	TiO_2	-
Na_2O	2.86	Fe_2O_3	0.33
K_2O	5.05	SrO	1.30
CaO	17.55	A.K.*	31.42
MgO	17.97		

A.K.* : Ateş Kaybı

CMAS ve ZrCMS sistemleri için seçilen Seger formüllerinde (Çizelge 3) türev ve konsantratör atıkları standart reçeteyi bozmadan 0,05-0,2 mol aralığında kullanılmıştır.

Çizelge 3. CMAS ve ZrCMS sistemleri için seçilen başlangıç Seger formülleri.

Oksitler	CMAS	ZrCMS
CaO	0,5-0,6	0.3-0,5
MgO	0.2-0,3	0.55
K_2O	0,05-0.1	-
B_2O_3	0-0,20	0-0,20
ZnO	-	0-0,1
Al_2O_3	0,3-0,4	-
SiO_2	1,2-1,5	1,2-1,5
ZrO_2	-	0-0,1

Hassas biçimde tartılan atık ve hammaddeler homojen bir yığın elde etmek üzere karıştırılmış ve 200 gr kapasiteli alümina esaslı porselen krozelerde, laboratuar tipi Protherm marka cam ergitme fırınında 1450 °C de 1 saatte ergitilmiştir. Eriyik soğuk suyun içine boşaltılmış ve firit elde edilmiştir.

Hazırlanan firitler etüvde 105 °C'de 2 saat kurutulduktan sonra ağırlıkça % 95 firit, yüzdürücü olarak % 5 kaolen ve optimum miktarda su eklenerek 60 dakika alümina bilyeli değirmenlerde

yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası sır çamurunun elek bakiye, viskozite ve litre ağırlık değerleri belirlenmiştir. Hazırlanan sırlar 90 µm elekten geçirildikten sonra Toprak Seramik Eskişehir Porselen Karo Fabrikası'ndan temin edilen kurutulmuş karoların yüzeyine püskürtme yöntemiyle uygulanıp sırlı karolar 105 °C'de 2 saat kurutulmuştur. Kurutulan porselen karolar laboratuar tipi hızlı pişirim fırınında maksimum sıcaklık 1205 °C olacak şekilde 50 dakikada pişirilmiştir. Görsel incelemeler sonucunda iyi yüzey özelliklerine sahip olan sırlara ait çalışmalar laboratuar koşullarında tekrar edilmiş ve aralarından seçilenleri Toprak Seramik Eskişehir Porselen Karo Fabrikası'nda endüstriyel koşullarda denenmiştir.

Sırlarda atık miktarına bağlı olarak oluşan fazların belirlenmesi için $Cu_{K\alpha}$ radyasyonu kullanılarak Rigaku Rint 2000 serisi difraktometre ile X-ışınını kırınım (XRD) analizi yapılmıştır.

Mikroyapı değişimi ve oluşan kristal fazların belirlenmesinde Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve buna bağlı bir X-ışını spektrometresinden (EDX-LINK ISIS 300) faydalanılmıştır.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

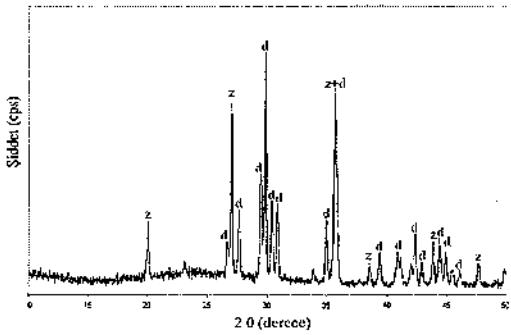
3.1 ZrCMS sistemi

Türev ve konsantratör tesisi atıkları seçilen reçetelerde farklı miktarlarda B_2O_3, CaO ve MgO kaynağı olarak kullanılmıştır.

ZrCMS sisteminde, standart reçeteye bağlı kalınarak konsantratör atığının MgO kaynağı olarak ağırlıkça % 22,8 kullanılmasıyla MgO'in % 24,4'ünü CaO kaynağı olarak ağırlıkça % 21,8 kullanıldığında da CaO'in % 19'unu karşıladığı tespit edilmiştir.

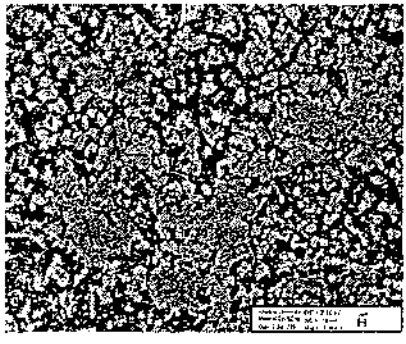
Türev atığı ise ağırlıkça % 51,3 ile MgO'in % 77,5'ini, ağırlıkça % 51,45 ile de CaO in % 76'sını karşılamaktadır. Atığın artan miktarlardaki kullanımı standart Segerdeki (Çizelge 3) B_2O_3 miktarının aşılması yüzünden uygun değildir.

Yapılan denemeler sonucunda ZMT-65 kodlu MgO'in ağırlıkça % 65'inin türev atığından sağlandığı firit ile hazırlanan sırın kristalizasyon, yüzey özellikleri ve matlık açısından en iyi sır olduğu görülmüştür. XRD analizleri sonucu ZMT-65'deki ana kristal fazlarının diopsit ve zirkon olduğu Şekil 1.'den görülmektedir.

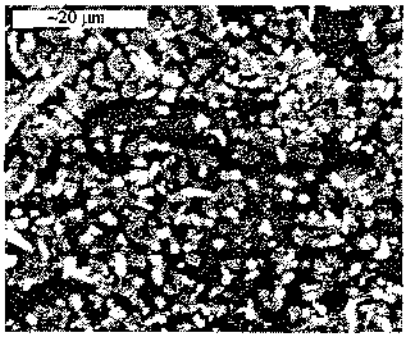


Şekil 1. ZMT-65 firit esaslı sırın XRD paterni, d: Diopsit ($CaMgSi_2O_6$), z: Zirkon ($ZrSiO_4$).

ZMT-65 firit esaslı sırın SEM fotoğraflarından homojen, yüksek diopsit kristalizasyonuna sahip ve porozitesiz bir sır tabakasının oluştuğu açıktır (Şek. 2-3).

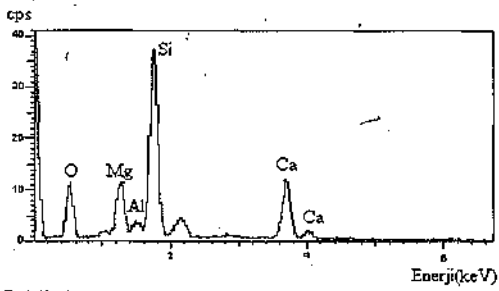


Şekil 2. ZMT-65 firit esaslı sırın SEM fotoğrafı.

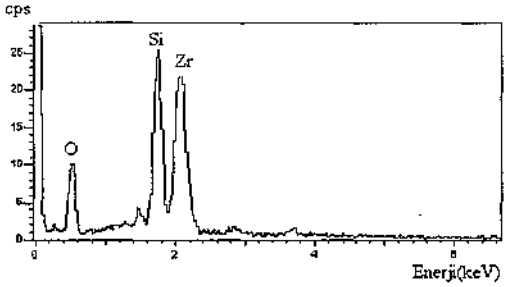


Şekil 3. ZMT-65 firit esaslı sırın kesitten alınan SEM fotoğrafı (koyu gri taneler diopsit ve beyaz taneler zirkondur).

ZMT-65 firit esaslı sırda oluşan kristallerden alınan EDX analizleri tanelerin zirkon ve diopsit olduğunu belirlemiştir.



Şekil 4. ZMT-65 firit esaslı sırdaki koyu gri tanelerden alınan EDX analizi.



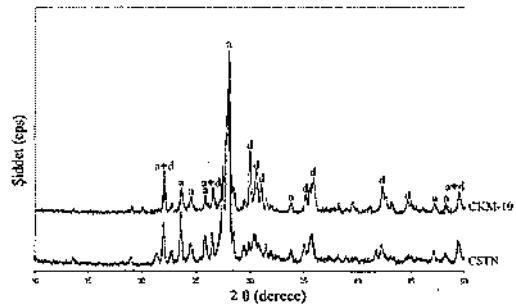
Şekil 5. ZMT-65 firit esaslı sırdaki beyaz tanelerden alınan EDX analizi.

3.2 CMAS sistemi

Standart Seger formülüne bağlı kalınıp konsantratör atığının CaO kaynağı olarak ağırlıkça % 22,30 kullanılmasıyla reçetedeki K_2O ve B_2O_3 gereksiniminin tamamı karşılanmaktadır (CKC-16). Türev atığından ise CTC-36 kodlu reçeteyle maksimum ağırlıkça % 32,24 faydalanılabilmiştir.

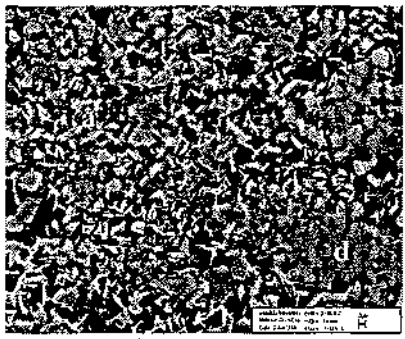
MgO'in ağırlıkça % 10'unu sağlamak üzere ağırlıkça % 3,96 oranında konsantratör atığı içeren CKM-10 sır kompozisyonu matlık açısından en iyi sonucu vermiştir.

Standart (CSTN) ve CKM-10 reçetesine ait XRD grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Atık kullanımı ile anortit kristallerine ait pik şiddetlerinde azalma diopsit piklerinde ise artma görülmüştür. Atığın yüksek miktarlarda CaO, MgO ve SiO_2 içeriyor olması yeni diopsit kristallerinin oluşumunu mümkün kılmaktadır.

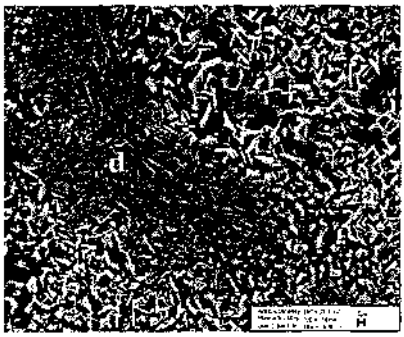


Şekil 6. CSTN ve CKM-10 firit bazlı sırların XRD paternleri, d: Diopsit, a: Anortit.

Sırlara ait SEM fotoğrafları incelendiğinde her iki sırda da yüksek kristalizasyonun meydana geldiği görülmektedir (Şek. 7-8). Ayrıca, bu analizler konsantratör atığı kullanıldığında CMAS cam-seramik sisteminde diopsit konsantrasyonunun arttığını doğrulamaktadır.



Şekil 7. Standart (STN) sır reçetesine ait SEM fotoğrafı, d: Diopsit, a: Anortit.



Şekil 8.CKM-10 firit bazlı sırın SEM fotoğrafı, d: Diopsit, a: Anortit

4 GENEL SONUÇLAR

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi'nden sağlanan türev ve konsantratör tesisi atıkları CMAS sisteminde herhangi bir sır hatasına sebep olmaksızın değerlendirilebilmektedir.

CMAS sisteminde CKM-10 kodlu reçetede konsantratör tesisi atığının kullanılmasının matlığı arttırıcı etkisi olduğu belirlenmiştir.

ZrCMS sistemine ait ZMT-65 firit esaslı sırın olgunlaşma kabiliyetinin iyi olduğu ve hızlı pişirim porselen karoların sırlanmasında kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Elde edilen bu olumlu sonuçlar ışığında; seramik sektöründe oldukça fazla oranda kullanılan belli başlı oksitlerin atıklardan temin edilmesi yoluyla üretim maliyetlerinde önemli bir azalma kaydedilecek ve atıkların ülke ekonomisine önemli katma değer sağlayacak ürünler haline dönüştürülmesi mümkün olacaktır.

Ayrıca, atıkların endüstride kullanılması ile önümüzdeki yıllarda ortaya çıkabilecek olası önemli depolama sorunları da aşılmış olacaktır.

TEŞEKKÜR

Çalışmada kullanılmak üzere bor atıklarını sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi, atıkların kimyasal analizinin yapılmasında Çanakkale Seramik Fabrikası ve ham bünyelerin temin edilmesi ve endüstriyel pişirimin gerçekleştirilmesinde gösterdikleri katkıdan dolayı Toprak Seramik Eşkişehir Porselen Karo Fabrikası yetkililerine teşekkür ederiz.

TÜBİTAK'a 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında 105M351 numaralı projeye verdikleri finansal destekten dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Höland, W., Beall, G. 2002. *Glass-Ceramic Technology*. Westerville: The American Ceramic Society.

Karasu B., G. Kaya, & Taykurt, M. 2006. The Effects of Borax Wastes on the Final Properties and Microstructure of Fast Fired CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) Glass-Ceramic System Porcelain Tile Glazes. *Abstract Book of the 9th International Ceramic Processing Science Symposium*, p. 24.

Karasu, B. & Kaya, G. 2004. Glass-Ceramic Glazes in the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) System for Porcelain Tiles. *Abstract Book of Austceram & The 3rd International Conference on Advanced Materials*, pp. 103-104.

Karasu B., Kaya, G. & Taykurt, M. 2006. The Use of Borax Wastes in the Fast Fired ZrO_2-CaO-MgO-SiO_2 (ZrCMS) Glass-Ceramic System Porcelain Tile Glazes. *Abstract Book of the 9th International Ceramic Processing Science Symposium*, p. 25.

Kaya, G. & Karasu, B. 2004. ZrO_2-CaO-MgO-SiO_2 (ZrCMS) System Glass-Ceramic Glazes Suitable for Porcelain Tiles. *Abstract Book of Austceram & The 3rd International Conference on Advanced Materials*, pp. 301-302.

Karasu, B., Kaya, G. & Kozulu, R. 2004. Utilisation of Concentrator Wastes of Etibor Kirka Borax Company in the Recipe of An Opaque Frit Used for Wall Tile Glazes as An Acid Boric Replacement. *Key Eng. Mater.* 264-68: pp. 2505-08.

Karasu, B., Kaya, G. & Karalar, M. 2004. Use of Concentrator Wastes of Etibor Kırka Borax Company in Soft Porcelain Opaque Glazes as An Alternative Fluxing Agent. *Key Eng. Mater.* 264-68: pp. 2497-2500.

Karasu, B., Kaya, G., Yurdakul, H., & Topkaya, A. 2002. The Efforts on Utilization of Borax Solid Wastes in Wall Tile Bodies. *Abstract Book of 104th Annual Meeting & Exposition of the American Ceramic Society*, p. 274.

Karasu, B., Kaya, G. & Kozulu, R. 2002. Evaluation of Etibank-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey in Wall Tile Glazes. *Abstract Book of 104th Annual Meeting & Exposition of the American Ceramic Society*, p. 275.

Karasu, B., Kaya, G., & Kozulu, R. 2002. Characterization of Opaque Wall Tile Glazes Containing Etibor-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey. *Proceedings of International Ceramic Congress and Exhibition, Austceram 2002*, pp. 191-192.

Karasu, B., Kaya, G. & Kozulu, R. 2002. Use of Borax Concentration Waste in Wall Tile Glazes as A Replacement of K-Feldspar. *Proceeding of the 1st International Boron Symposium*, pp. 193-197.

Karasu, B., Kaya, G. & Yurdakul, H. 2002. Effect of the Etibor Kırka Borax Company's Concentration and Derivation Wastes on the Properties of Wall Tile Body. *Proceeding of the 1st International Boron Symposium*, pp. 224-228.

Karasu, B., Kaya, G. & Özdemir, Ö. 2006. Use of Borax Solid Wastes in Floor Tile Glazes. *Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice* (basımda).

Kaya, G., Karasu, B., Karacaoğlu, E. 2006. Utilizing of Borax Solid Wastes in Tile and Brick Bodies. *Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice* (basımda).

Lewis, H. M. 1989. *Glasses and Glass-Ceramics*. New York : Chapman and Hall.

Quinterio, E., Boschi, A. O., Leonelli, C., Manfendini, T. & Siligardi, C. 2002. Glass Ceramic Systems Compadible with the Firing Conditions Used in the Ceramic Tile Industry. *7. World Congress on Ceramic Tile Quality*, p. 301 311.

Strnad, Z. 1986. *Glass-Ceramic Materials*. Amsterdam: Elsevier.

Taylor, J.R. & Bull, A. C. 1980. *Ceramics Glaze Technology*. UK: Pergamon Press.

Kolemanitin Frit Katkılı Ham Seramik Sır Üretiminde Kullanımı

Reducing the Amount of Frit in Glaze Production by Using Colemanite

E. Özder
Kütahya Porselen Ar&Ge Laboratuarı, Kütahya, Türkiye

Y. Erdoğan, A. Olgun
Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kütahya, Türkiye

M.S.Zeybek
Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye

ÖZET: Ülkemizin önemli cevherlerinden olan kolemanit ve diğer bor bileşikleri çeşitli endüstri dallarında kullanılmaktadır. Öz kaynaklarımızdan olan kolemanitin endüstrimizdeki kullanım alanını genişletmek, bor ve bor minerallerinin kullanıldığı alanların çeşitliliğini artırılması, kaynaklarımızın verimli olarak değerlendirilmesi açısından, gerekmektedir. Bu çalışmada ; Emet-Hisarcık yöresinden alınan kolemanit belirli oranlarda, sır reçetesine girilip sırda ergitici olarak kullanılmıştır. Düşük sıcaklıklarda erimeyi kolaylaştıran kolemanit ham sır yapımına olanak sağlamaktadır. Genellikle düşük sıcaklıklarda sır içerisinde yüksek oranlarda frit kullanılmaktadır. Frit hazırlama işlemi ayrı bir proses gerektirdiği için sır maliyetlerini yükseltmektedir. Kolemanitin sır içerisinde ergitici olarak kullanılması sırdaki kullanılan frit oranın düşürülmesine olanak sağlamış, böylece sır maliyeti aşağıya çekilmiştir.Üretimde kullanılabilecek özellikleri gösteren fritle hazırlanmış bir sır referans olarak kabul edilmiştir. Yapılan çalışmalar ve testlerde, hazırlanan reçeteler, referans sır ile mukayese edilmiştir. Frit kullanılarak hazırlanmış sır ile aynı özellikleri gösteren, içerisinde daha az frit bulunduran ham sır yapılmıştır.

ABSTRACT: Colemanite and other boron compounds which are the important sources of our country, can be used in various branches of industry. In the aspect of evaluating one of our own source colemanite efficiently is a necessity and can be possible by enlarging the usage area and increasing variety of usage area of boron and boron compounds in our industry.In this research, colemanite from Emet-Hisarcık area is added in transparent glaze recipe as fluxing in certain amounts. Preparation of glaze without frit can be possible by using colemanite because colemanite forms fusion at low temperatures. Frit production is another process and increases the glaze cost. Frit content of the glaze is decreased by using colemanite as fluxing agent , so glaze cost decreased in this research.Glaze which shows the properties needed for production, is accepted as reference. In tests and works done, recipes prepared are compared with the reference glaze. Glaze without frit is made and it shows the same properties as seen in glaze with frit (reference).

1 GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık olarak % 70'ine sahip olan ülkemizde ne yazık ki bor mineralinin endüstriyel açıdan kullanımı rezervlerimizle orantılı değildir. Rezervlerimizin daha verimli değerlendirilmesi konusunda bilimsel çalışmalar gün geçtikçe çoğalmaktadır. Bu bilimsel çalışmalardan elde edilen bilgilerle endüstrimiz bor rezervlerimizi değerlendirme konusunda ileriye doğru adımlar atacaktır.

Seramik sanayisinde bor minerali frit hazırlama aşamasında ergitici olarak kullanılmaktadır. Fritli sırlarda yüksek oranda katkı maddesi olarak frit kullanılmaktadır. Fakat frit hazırlama işlemi ayrı bir süreç gerektirdiğinden sır içerisinde direkt kullanılan hammaddelere kıyasla daha masraflı olmaktadır. Bu durum sır yapımında maliyeti yukarı çekmektedir. Seramik sırları konusunda yapılan çalışmalarda bor, borlu bileşikler ve bor atığının ham sırlarda kullanılabilirliği araştırılması gerekliliği üzerinde durulmuştur (Gerede,2002).

B_2O_3 genellikle sıra frit halinde katılır, frit yapımında borik oksit kaynağı olarak suda çözünebilen boraks ve borik asit halinde kullanılmaktadır. Borik oksit suda çözünmeyen kolemanit minerali kullanılarak da sır yapımında kullanılabilir (Fraser,1998).

Bor bileşiklerinden olan bor oksitin hazırlanan sır üzerine etkisi incelenmiştir. Bor Oksitin Mullit Bazlı Yer Karosu Cam-Seramik Sırlarında $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Sistemine Etkisi Al_2O_3 yerine artan oranlarda eklenen B_2O_3'ün başlangıç camında sinterleşme ve mullitde kristallenmesinin araştırılmıştır (Francisco, 2005).

'Bor İçeren Fritlerin Kaolin-Vollastonit Karışımlarında Anortit Oluşumuna Etkisi' adını taşımaktadır. Bu çalışmada bor içeren fritlerin kaolin-Vollastonit karışımla-

rında anortit oluşumunu araştırmak için bor içeren dört farklı frit kompozisyonu Seger formülüne göre hazırlanmıştır.Anortit oluşum sıcaklığı 100°C düşmektedir (Baran, 2003).

Eti Kırka Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi çalışmasında Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atığının geleneksel duvar karosu opak sır reçetelerinde, sır bileşimindeki ergitici eleman potasyum feldspatın yerine kullanılıp kullanılamayacağı ve opak frit reçetelerinde B_2O_3 sağlayan asit boriğin yerini alıp alamayacağı araştırılmıştır. Reçetelerden elde edilen sırların gerek olgunlaşma açısından gerekse duvar karosu bünyelerine uygulanıp pişirilmelerinden sonra yapılan standart testler bakımından tatminkar olduğu dolayısıyla, boraks konsantratör atığının duvar karosu sır reçetesinde K-feldspatın ve frit reçetesindeki asit boriğin yerini alabileceği görülmüştür (Kozulu,2003).

Kolemanitin termal etkileşimi üzerine yapılan bir diğer çalışmada 'Kolemanitin Termal Bozunması'dır. Bu çalışmada kolemanit mono kristallerinin termal bozunması termal, X-ışınları, IR ve optik mikroskop metotları ile normal ve yüksek sıcaklıklarda araştırılmıştır. Araştırmalar göstermiştir ki termal bozunma kristalin hacmi boyunca meydana gelmektedir ve iki bağımsız aşamaya bölünmektedir (Paulik, 2003).

Bu çalışmada, kolemanit hammaddesi kullanılarak şeffaf sır üretimi araştırılmıştır. Sır reçeteleri hazırlanırken belirli oranda da frit hammaddesi kullanılmıştır. Böylece sır üretiminde kullanılan frit oranı düşürülerek sırın maliyetinin düşürülmesi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda sır hazırlama üzerinde durulmuş, bünye ile ilgili özellikler üzerinde durulmamıştır. Araştırma sonucu referansla aynı özellikleri gösteren sırın referans yerine kullanılabileceği düşünülmüştür.

Çalışmada ; yüksek parlaklık, otoklav ve ısıl şok testlerine dayanıklı, göz ile yapılan muayene sonucunda düzgün yüzeye sahip seramik sırın referans yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2 MALZEMF VE METOD

Bu çalışmada Emet-Hisarcık yöresi kolemanit cevheri frit katkılı ham(soğuk,fritsiz) sır yapımında, % 1, 3, 5, 7, 9 oranlarında kullanılarak Kütahya Porselen Earthenware massesi ile uyumu incelenmiştir. Kolemanit ergitici madde olarak kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde seramik ana ham maddeleri olan kaolen, kuvars, albit, mermer, dolomit, frit, baryum karbonat, çinko oksit Kütahya Porselen stok sahasından elde edilmiştir. Kolemanit Kütahya Emet-Hisarcık yöresinden elde edilmiş, zenginleştirilmiş cevherdir. Bu çalışmada kullanılan albit Aydın yöresinden elde edilmiştir. Sır çalışmasında kullanılacak ham maddelerin % nem oranları ve Tane Boyut Dağılım Çizelge 2-1'de belirlenmiştir.1 mikron, 10 mikron ve 22 mikron değerleri numune tanecikleri elendiği varsayılan eleklere ait değerlerdir. Bu elek değerlerine karşılık gelen sonuçlar eleğin altında kalan değerlerdir. Ham maddelerin kimyasal analizleri X-Işınları Florasans Spektrofotometre (XRF) cihazında , otoklav testi Otoklav Cihazında, Dilatometre testi Kütahya Porselen Laboratuarı Netzesh Dilatometre Cihazında (DTA) yapılmıştır.Kimyasal analizlerde safsızlıklar gözönünde bulundurulmaktadır.

Çizelge 2-1. Hammaddelerin nem ve tane boyut dağılım değerleri

Hammadde	Nem (%)	1 μ	10 μ	22 μ	d (0,9)
Kuvars	0,43	5,4	81,82	99,47	12,557
Kaolen	0,91	7,4	72,96	94,24	17,458
Mermer	0,16	7,4	60,63	92,79	19,845
Dolomit	0,16	6,4	46,11	81,90	26,869
Frit	0,11	4,3	36,47	59,93	51,769
Kolemanit	0,59	6,4	46,56	74,65	36,570
Albit	0,15	8,6	75,28	97,00	67,035
Çinko Oksit	0,30	16,5	82,65	92,62	18,096
Baryum	0,23	7,0	92,70	99,95	8,990

Çizelge 2-2a. Hammaddelerin kimyasal analizi

Hammadde	Kuartz	Kaolen	Albit	Mermer	Dolomit
SiO_2	98,92	47,89	68,55	-	-
Al_2O_3	0,36	36,61	20,15	-	-
Fe_2O_3	0,06	0,66	0,08	-	0,04
CaO	0,14	0,17	0,28	0,03	30,24
MgO	0,08	0,31	0,20	55,72	22,40
Na_2O	0,06	0,14	10,11	0,80	-
K_2O	0,16	2,42	0,24	-	-
TiO_2	0,05	0,06	0,28	-	-
SO_3	-	0,17	-	-	-
B_2O_3	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZrO_2	-	-	-	-	-
Ateş zayiatı	0,14	11,57	0,11	42,65	46,49

Çizelge 2-2b. Hammaddelerin kimyasal analizi

Hammadde	Baryum Karbonat	Çinko Oksit	Kolemanit	Frit
SiO_2	0,27	-	6,20	57,81
Al_2O_3	0,24	-	1,71	8,79
Fe_2O_3	0,04	-	0,42	0,16
CaO	0,10	-	26,22	13,94
MgO	0,02	-	0,78	0,92
Na_2O	0,14	-	0,05	0,55
K_2O	0,07	-	0,39	3,23
TiO_2	-	-	0,05	0,08
SO_3	-	-	0,13	0,13
B_2O_3	-	-	42,00	6,00
ZnO	-	99,40	-	7,90
BaO	76,50	-	-	0,03
ZrO_2	-	-	-	0,04
Ateş zayiatı	21,67	0,20	22,02	0,10

Çizelge 2-3a. Reçetelerin hammadde oranları

%	R_{A1}	R_{A2}	R_{A3}	R_{A4}	R_{A5}
Kuvars	15,4	15,1	14,7	14,5	14,1
Kaolen	8,5	8,4	8,2	8,0	7,9
Albit	16,4	16,1	15,8	15,5	15,1
Kolemanit	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
Mermer	6,8	6,6	6,5	6,3	6,2
Dolomit	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4
Çinko Ok-	6,2	6,0	5,9	5,8	5,7
Baryum	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Frit	41,0	40,2	39,4	38,4	37,6

Çizelge 2-3b. Reçetelerin hammadde oranları

%	R_{B1}	R_{B2}	R_{B3}	R_{B4}	R_{B5}	R_{B6}
Kuvars	22,3	22,0	21,4	21,0	20,5	20,0
Kaolen	10,7	10,4	10,2	10,0	9,8	9,6
Albit	18,1	17,7	17,4	17,0	16,6	16,3
Kole-	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0
Mermer	5,3	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8
Dolomit	10,7	10,4	10,2	10,0	9,8	9,6
Çinko	-	-	-	-	-	-
Baryum	-	-	-	-	-	-
Frit	31,9	31,3	30,7	30,0	29,4	28,7

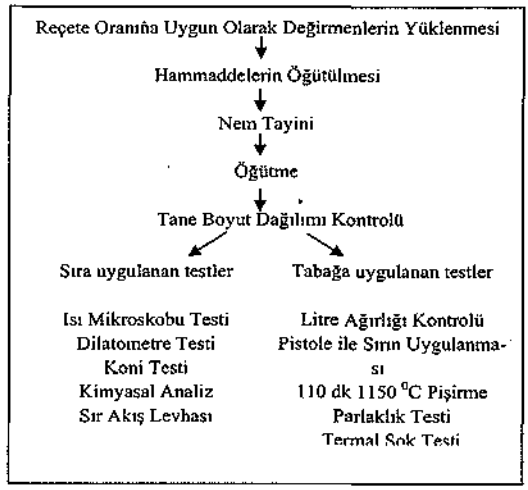
2.1 Kolemanitin sır hammaddesi olarak kullanılabilir hale getirilmesi

Tane boyutunu düşürmek amacıyla kolemanitin sulu öğütmesi yapılmıştır. Değirmende 3 kg' lık öğütücü alümina bilye kullanılarak 3 kg kolemanit 4 L su ilave edilerek, 48 saat süreyle öğütülmüştür. Daha sora sulu bulamaç 60 dyn'lik elekten geçirilip etüvde 110 ^{0}C'de kurutulmuştur. Elde edilen öğütülmüş kuru kolemanit nem absorplama riskini önlemek amacıyla poşetle stoklanmıştır.

2.2 Sırın hazırlanması

Reçete oranlarına uygun olarak öğütülmüş kolemanit ve diğer hammaddeler hassas olarak tartılmıştır. Her bir reçete karışımı 300 g'lık jet değirmenlere doldurulmuş,300 g kuru madde, 200 ml su, 0,90 g Tripoli Fosfat (TPF) ve 0,45 g Carboxy Methyl Cellulose (CMC) ilave edilip 1,5 saat süreyle öğütülüp 63 μ (100 dyn)' luk elekten geçirilmiştir.

Şekil 2-1'de yapılan deney ve çalışmalar bir şema şeklinde özetlenmiştir.



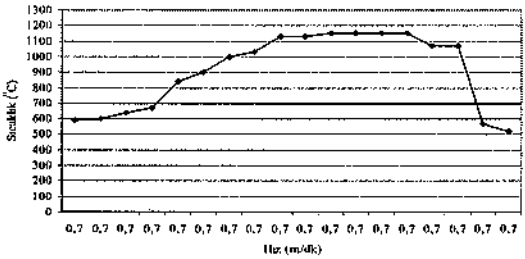
Şekil 2-1. Deney akım şeması

Sırın öğütülmesi prosesi, katı hammaddelerin ön kırılması, daha ince tanecikler halinde öğütme işlemi ve etüvde kurutulma aşamalarını içerir. Hammaddeler reçete oranında karıştırıldıktan sonra karışımın jet değirmenlerde öğütülmesi işlemi ile devam eder. Öğütme prosesinde amaç, sadece kaba parçaların boyut küçülmesi değil, kullanılacak üretim şekline uygun tane boyutunda elde edilmesidir (Çiner,1980).

Seramik süreçlerin en önemli unsurlarından birisi başlangıç hammaddelerinin nitelik ve özelliklerinin kontrol edilmesidir. Tane boyut dağılımı malzemelerin yapıya bağlı fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Baykara,1996).

2.3 Sırın Pişirilmesi

Sırlanan tabaklar Şekil 2-2' de sıcaklık eğrisi verilen ve sabit hızla ilerleyen endüstriyel roller fırında 110 dakika boyunca pişirilmiştir. Pişirme işlemi sırasında belirli sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir.



Şekil 2-2. Fırın Sıcaklık Eğrisi

2.3 Sır Uyumu, Sırın Ergime Davranışı ve Pişmiş Ürünün Özelliklerini Belirlemek İçin Yapılan Testler

Koni Testi; Referans sır ile diğer sırların ergime davranışlarını karşılaştırmak için yapılır (Arcasoy,1983). Koni testinde 25 mm yüksekliğinde ve 30 mm çapında koniler hazırlanmıştır. Koniler şeklindeki alçı kalıp içerisine öğütülmüş bulamaç halindeki sır dökülerek oluşturulmuştur. Hazırlanan koniler 1150 ^{0}C'de 110 dk süreyle ergime davranışı gösterene kadar pişirilmiştir.

Koni testi % 1, 3, 5, 7, 9, 11 oranlarında kolemanit ilavesi ile hazırlanan R_A ve R_B serisi sırları ile dökülen konilere uygulanmıştır.

Termal şok testi; sırlanmış tabakların ısı şokuna dayanıklılığını ölçmek için uygulanan bu testte; tabaklar etüve yerleştirilip sıcaklık 150 ^{0}C'ye çıkarılmıştır. Etüv 150 ^{0}C sıcaklığa ulaştığında tabaklar 30 dakika etüv içinde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda, tabaklar, içine sirküle eden çeşme suyu bulunan banyo içerisine aniden atılarak şok edilmiştir. Tabaklar su sıcaklığına ulaştığında anilin boya ile çatlak kontrolü yapılmıştır.

TS EN 10850'ye göre yapılan Termal Şoka Dayanıklılık Tayini % 1, 3, 5, 7, 9, 11 oranında kolemanit ilavesi ile hazırlanan R_A ve R_B serisi sırlarla sırlanıp pişirilmiş toplam 11 adet earthenware tabağa uygulanmıştır (TS 1850,2004).

Otoklav testi; otoklavda çatlamaya dayanıklılık tayininde en az 500 kPa bir gaz basıncı elde edebilen cihaza yerleştirilen numuneler 500 kPa basınçta 2 saat süreyle tutulmuştur. Test sonucunda tabakaların sırlı yüzeyi anilin boya ile kontrol edilmiştir. Teste tabi tutulan numunelerin sır ve renginde değişiklik olmamalıdır(ASTM C-55493,1999).TS EN 10850' ye göre yapılan Otoklavda Çatlamaya Dayanıklılık Testi % 1, 3, 5, 7, 9, 11 oranında kolemanit ilavesi ile hazırlanan R_A ve R_B serisi sırlarla sırlanıp pişirilmiş earthenware tabaklara uygulanmıştır.

2.4 Kolemanit içerisindeki % B_2O_3 miktarının titrimetrik tayini

Bor, genellikle B_2O_3 veya B üzerinden hesaplanır. Numunelerdeki bor, uygun metotlarla orto borik asite dönüştürülür. Çözeltideki orto borik asit H_3BO_3 ; mineral asitlerinin nötralleştirilmesinden sonra uygun pH aralığında, indikatörler veya pH metre yardımıyla, poli alkol ilavesinden sonra ayarlı NaOH ile titre edilir(Kimya&Sanayi,1972). Kolemanitin içerisindeki B_2O_3 miktarı TS 1317 Standart Test Metoduna uygun şekilde deneysel olarak tespit edilmiştir. (TS 1317,1999).

2.5 Pb ve Cd tayini

Numuneler TS EN 1388-1 Standart Test Metoduna uygun olarak test edilmiştir (TS EN 1388-1,1999).

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

Sır pişirimi esnasında gaz çıkışları sırın gelişmeden sonraki soğuma aşamasına rastlarsa veya gaz çıkışı fazla olan maddeler kullanılırsa sır yüzeyinde iğne deliği meydana gelir (Sacmi, 1994).

3.1 Yoğunluk, elek bakiyesi, uygulanan sır miktarı değerleri

% 1, 3, 5, 7, 9, 11 oranında kolemanit ilavesi ile oluşturulan R_A ve R_B serisi toplam 11 reçetenin deney uygulamaları sırasında ortaya çıkan değerlerden bazıları Çizelge 3-2'de verilmiştir.

Çizelge 3-1. Reçetelerin % B_2O_3 ve kolemanit miktarı, sır yoğunluğu, tabağa uygulanan sır miktarı

Reçete	Kolemanit Miktarı (%)	B_2O_3 Miktarı (%)	Yoğunluk (g/L)	Tabağa Uygulanan Sır Miktarı (gr)
R_{A1}	% 1	2,88	1499	39
R_{A2}	% 3	3,67	1495	40
R_{A3}	% 5	4,46	1503	41
R_{A4}	% 7	5,25	1500	40
R_{A5}	% 9	6,04	1500	42
R_{B1}	% 1	2,34	1501	40
R_{B2}	% 3	3,14	1497	39
R_{B3}	% 5	3,94	1499	40
R_{B4}	% 7	4,74	1502	41
R_{B5}	% 9	5,54	1498	41
R_{B6}	% 11	6,34	1500	42

3.2 Reçetelerin tane boyut dağılımı analizi sonuçları

Çizelge 3-2. Reçetelerin tane boyut dağılım değerleri

Reçete	1 µ	10 µ	22 µ	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
R_{A1}	11,45	74,96	96,45	0,914	5,167	15,751
R_{B1}	8,59	75,28	97,00	1,100	5,380	15,304
R_{B5}	8,66	76,17	97,10	1,094	5,223	15,072

3.3 Kimyasal analiz sonuçları

% 1, 3, 5, 7, 9,11 oranında kolemanit ilavesi ile oluşturulan R_A ve R_B serisi toplam 11 reçetenin tayin edilen oksit miktarları Çizelge 3-3 a,b' de verilmiştir.

Çizelge 3-3a. Reçetelerin kimyasal analiz sonuçları

%	Referans	R_{A1}	R_{A2}	R_{A3}	R_{A4}	R_{A5}
SiO_2	56,82	54,37	53,39	52,42	51,45	50,47
Al_2O_3	11,57	10,12	9,95	9,78	9,62	9,44
Fe_2O_3	0,21	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17
CaO	12,56	10,94	11,25	11,56	11,86	12,17
MgO	0,86	1,33	1,32	1,31	1,30	1,29
Na_2O	1,96	1,91	1,87	1,84	1,80	1,76
K_2O	1,70	1,60	1,58	1,55	1,53	1,50
TiO_2	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
B_2O_3	5,40	2,88	3,67	4,46	5,25	6,04
ZnO	7,11	9,36	9,17	8,98	8,79	8,61
BaO	0,03	0,78	0,78	0,78	0,78	073
SO_3	0,13	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
AZ	1,25	6,10	6,43	6,76	7,08	7,40

Çizelge 3-3b. Reçetelerin kimyasal analiz sonuçları

%	Refer-	R_{B1}	R_{B2}	R_{B3}	R_{B4}	R_{B5}	R_{B6}
SiO_2	56,82	58,15	57,09	56,05	54,99	53,94	52,90
Al_2O_3	11,57	10,45	1,27	10,10	9,92	9,74	9,57
Fe_2O_3	0,21	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19
CaO	12,56	11,00	11,31	11,62	11,92	12,23	12,53
MgO	0,86	2,82	2,77	2,73	2,69	2,65	2,61
Na_2O	1,96	2,03	1,99	1,95	1,91	1,87	1,83
K_2O	1,70	1,37	1,35	1,33	1,31	1,29	1,27
TiO_2	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
B_2O_3	5,40	2,34	3,14	3,94	4,74	5,54	6,34
ZnO	7,11	2.52	2.47	2,42	2,37	2.32	2,27
BaO	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SO_3	0,13	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,01
AZ	1,25	8,76	9,02	9,30	9,56	9,82	10,09

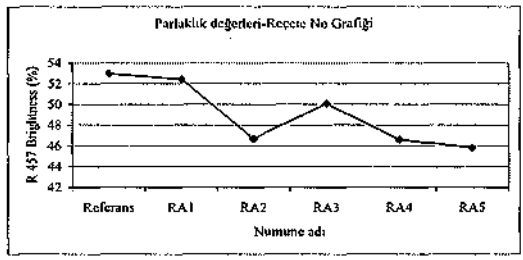
Kolemanit içerisindeki % B_2O_3 miktarı titrimetrik metotla analiz edilmiştir. Deneysel olarak kolemanitten % 42 oranında B_2O_3 tayin edilmiştir. Kolemanitteki teorik % B_2O_3 miktarı % 51 olarak hesaplanmıştır.

3.4. Kolorimetre analizi sonuçları

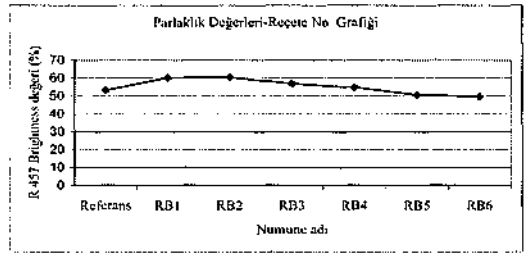
R_{B6} reçetesinin yüzeyi çok bozuk olduğu için ölçülmemiştir.

Çizelge 3-4. % B_2O_3 miktarı, renk ve parlaklık değerler tablosu

Numune Adı	% B_2O_3	CIE Beyazlık		E 313 Beyazlık	E 313 Sarılık	R 457 Parlaklık (%)
Refer-	5,40	-0,59	-8,21	8,69	22,49	52,95
R_{A1}	2,88	-2,84	-8,44	7,02	23,11	52,42
R_{A2}	3,67	-	-	-2,47	26,94	46,69
R_{A3}	4,46	-	-9,03	2,41	24,81	50,07
R_{A4}	5,25	-	-	-2,06	26,74	46,59
R_{A5}	6,04	-	-	-3,43	27,29	45,81
R_{B1}	2,34	-22,0	-7,25	24,53	17,28	60,18
R_{B2}	3,14	21,4	-6,48	24,01	17,37	60,36
R_{B3}	3,94	13,4	-7,80	18,66	19,08	56,77
R_{B4}	4,74	5,03	-8,77	12,04	21,47	54,77
R_{B5}	5,54	-6,57	-9,56	4,36	24,20	50,57



Şekil 3-4a. R_A kodlu reçetelerin ve referansın parlaklık değerleri



Şekil 3-4b. R_B kodlu reçetelerde değişen kolemanit miktarı ile değişen parlaklık değerlerini gösteren grafik

3.5 Koni testi sonuçlar

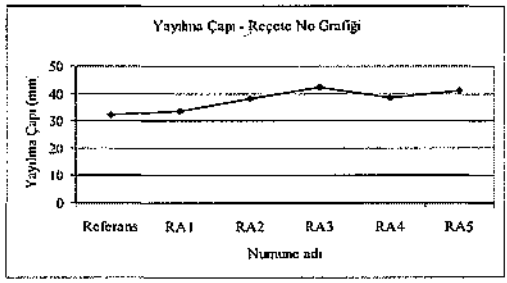
Hazırlanan reçetelerden oluşturulan koniler 1150 ^{0} C' de Şekil 2-2'de belirtilen rejimde pişirilmiş ve yayılmalarını ölçülüp çizelge haline getirilmiştir.

Çizelge 3-5a. Pişirilen sır konilerinin yayılma çapları

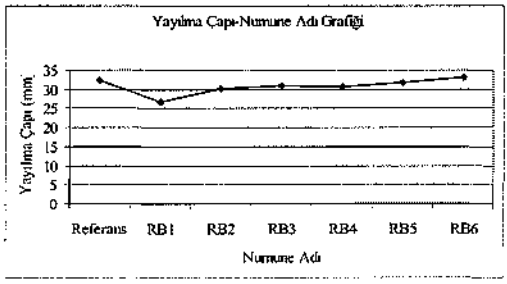
Numune Adı	Referans	R_{A1}	R_{A2}	R_{A3}	R_{A4}	R_{A5}
Yayılma Çapı (mm)	32,3	33,5	38,1	42,3	38,4	40,9

Çizelge 3-5b. Pişirilen sır konilerinin yayılma çapları

Numune Adı	Referans	R_{B1}	R_{B2}	R_{B3}	R_{B4}	R_{B5}	R_{B6}
Yayılma Çapı(mm)	32,3	26,6	30,1	31,0	30,7	31,8	33,2



Şekil 3-5a R_A reçetelerinin yayılma çapları



Şekil 3-5b. R_B Reçetelerinin yayılma çapları

3.6 Otoklav ve termal şok test sonuçları

Çizelge 3-6. Pişirilmiş sırlı tabakların otoklav ve termal şok testi sonuçları

Numune Adı	Otoklav Test Sonucu	Termal Şok Test Sonucu
Referans	Sağlam	Sağlam
R_{A1}	Sağlam	Sağlam
R_{A2}	Sağlam	Sağlam
R_{A3}	Çatlak	Çatlak
R_{A4}	Sağlam	Sağlam
R_{A5}	Sağlam	Sağlam
R_{B1}	Sağlam	Sağlam
R_{B2}	Sağlam	Sağlam
R_{B3}	Sağlam	Sağlam
R_{B4}	Sağlam	Sağlam
R_{B5}	Sağlam	Sağlam
R_{B6}	Çatlak	Çatlak

3.7 Sır akış testi sonuçları

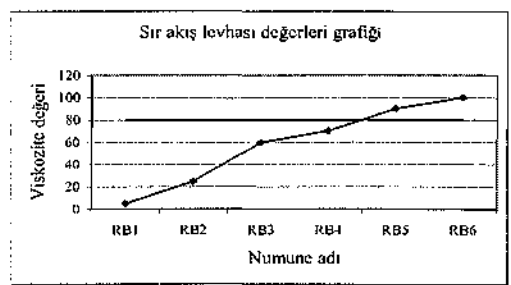
Sır akış levhasından elde edilen değerler artan kolemanit miktarı ile doğru orantılı bir şekilde artış göstermiştir. R_{A3}, R_{A4} ve R_{A5} sırları maksimum değer olan 100 mm değerinin üzerinde aktığı için ölçülememiştir.

Çizelge 3-7a. R_A reçetelerini sır akış değerleri

Numunenin adı	Referans	R_{A1}	R_{A2}	R_{A3}	R_{A4}	R_{A5}
Viskozite Değeri (mm)	80	95	100	> 100	> 100	> 100

Çizelge 3-7b. R_B reçetelerini sır akış değerleri

Numunenin Adı	Referans	R_{B1}	R_{B2}	R_{B3}	R_{B4}	R_{B5}	R_{B6}
Viskozite Değeri (mm)	80	5	25	60	70	90	100



Şekil 6.3. R_B Sır reçetelerinin akışları

3.8 Dilatometre analizi sonucu

Yüzey görünümü açısından referansa uygun bulunan R_{A1} sırının ve bünyenin dilatometre ölçümleri DIL Netzsch 409 EP marka dilatometre cihazı ile yapılmıştır. 20-400 ^{0}C'de çamurun alfa değerinin $91,9x10^{-7}$ $1/^0$C sırın alfa değerinin $93.3x10^{-7}$ $1/^0$C olduğu tespit edilmiştir. Otoklav ve Termal Şok testlerinden ve dilatometre analizi sonucundan sır ve çamurun uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

3.9 Isı mikroskobu sonuçları

Hazırlanan sır reçetelerinden elde edilen bulamaç kurutulup küçük küpçükler haline getirildikten sonra Model Misura 3, Expert System Solutions, Modena, Italy marka ısı mikroskobunun düzenli ısıtılan fırınında ısıya maruz bırakılmıştır. Sıcaklıkla beraber küpçükte meydana gelen değişimler ve sıcaklıkları Çizelge 3-9'da verilmiştir.

Çizelge 3-9. Isı mikroskobu sonuçları

Numune Adı	Sinterleşme (^{0}C)	Yumuşama (^{0}C)	Küre (^{0}C)	Yarı Küre (^{0}C)	Erime (^{0}C)	Isı Muamelesi (^{0}C/dk)
Ref-	930	965	111	1165	1225	50
R_{A1}	1010	1065	111	1130	1205	50
R_{A2}	855	1055	109	1125	1175	50
R_{A3}	850	920	107	1105	1160	50
R_{A4}	945	1000	100	1050	1105	50
R_{A5}	875	985	990	1015	1065	50^0
R_{B1}	1080	1140	118	1335	1285	50^0
R_{B2}	985	1055	118	1200	1260	50
R_{B3}	900	1105	116	1180	1250	50
R_{B4}	880	1080	114	1180	1250	50
R_{B5}	865	1040	113	1145	1210	50
R_{B6}	865	1045	111	1130	1200	50

3.10 Pb ve Cd Analizi Sonuçları·

Sofra eşyasını olarak kullanılan tabakların yüzeyinin kaplayacak olan sırın yapımında yiyeceklerle temasında insan sağlığına zarar verdiği bilinen Pb ve Cd içeren hammaddeler kullanılmamıştır. Reçetede ve referanta kullanılan fritin, sırlı tabaklara yapılan analiz sonucunda, Pb ve Cd içermediği tespit edilmiştir. Pb ve Cd analizi Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazında yapılmış, numuneler 0,001ppm hassasiyetle okunmuştur.

Düşük sıcaklıklarda kullanılan sırların hazırlanmasında yüksek oranda frit kullanılmaktadır. Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda hazırlanan sırların frit oranını düşürerek maliyeti aşağıya çekmek ve

Kütahya Emet-Hisarcık yöresinde zengin kaynakları bulunan kolemanitin endüstrimizde kullanım alanını artırmak amaçlanmıştır. Kolemanit sır reçetesinde eritken malzeme olarak kullanılmıştır. Hazırlanan şeffaf sır reçetesinde % 40 oranında frit kullanılarak sır maliyeti düşürülmüştür. Reçetelerde elde edilen sonuçlar referans numune ile kıyaslanmıştır.

Tabak üretimi için hazırlanan sırlar değerlendirilirken göz önünde bulundurulan en önemli özellikler otoklav ve termal şok test sonuçları, sırın parlaklığı ve yüzeyin düzgünlüğüdür. Sır yüzeyinin düzgün olarak tanımlanabilmesi için sır açığı, sır akıntısı gibi büyük hataların yanında sır yüzeyinin pinhole (iğne deliği), portakal kabuğu (yumurta kabuğu) görünümü vermemesi gerekmektedir. Referans olarak seçilen fritli sır bu üç önemli kriterde tabak üretiminde kullanılabilecek değerleri göstermektedir. Bu çalışmada hazırlanan reçeteler öncelikli olarak bu üç kriter ele alınmıştır. R_{A1} ve R_{B5} reçetelerinin bu üç temel kriteri karşıladığı tespit edilmiştir. R_{A1} reçetesinin gösterdiği özelliklerin referansa daha yakın olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada R_A ve R_B reçeteleri hazırlanırken, reçetelerin kendi içinde, kolemanit oranı % 1, 3 ,5, 7, 9, 11 oranlarında değiştirilirken diğer hammaddeler sabit tutulmuştu.

Parlaklık Değerleri; parlaklık analizi sonuçları incelendiğinde R_{B1}, R_{B2}, R_{B3} reçetelerinin referansa göre yüksek değerler verdiği görülmüştür. Bunun nedeni sırın gelişememesinden kaynaklanan opak beyaz yüzey oluşumudur. Bu serideki reçetelerde kuvars oranı yüksek tutulmuştur fakat eritken miktarı % 9 oranına çıkarıldığında yüzey gelişmiştir. Sır yüzeyinin beyaz renkli oluşu parlaklık değerini beyazlığa bağlı olarak artırmaktadır. Bu durum beyazlık değerlerinin verildiği çizelge incelendiğinde R_B serisinin artan beyazlık değerinden de fark edilmektedir. Ayrıca sırlı tabaklar çıplak gözle incelendiğinde gelişmemiş yüzey kolaylıkla fark edilebilmektedir.

R_{A1} reçetesinde referans alınan yüzeye çok yakın bir parlaklık ve yüzey görüntüsü elde edilmiştir. Artan kolemanit miktarı ile beraber R_{A2}, R_{A3}, R_{A4}, R_{A5} reçetelerinde sır yüzeyinde kaynamadan kaynaklanan kabarcıklar oluşmuştur. Kaynamış yüzey parlaklık değerini düşürmüştür. R_A serisindeki % 1 kolemanit katkısı içeren sır reçetesi yüzey görüntüsü açısından referansa en yakın olandır.

Sır Akış Değerleri; sır akış levhalarında R_A serisi reçetelerin akışları referans ile kıyaslanmıştır. Referans 85 mm akarken bu serideki reçetelerde R_{A1} reçetesi 100 mm akmıştır. Diğer R_A serisi sırları 100 mm üzerinde akmıştır.

R_B serisi reçetelerinin kuvars miktarı R_A serisi reçetelerine kıyasla yüksektir bu yüzden akışlar bu seride düşük değerlerle başlamış referans değerine % 9 kolemanit ilavesi ile ulaşmıştır. Sır akış levhalarında R_B serisi reçetelerin sır akış değerleri

incelendiğinde gelişmemiş yüzey gösteren R_{B1}, R_{B2}, R_{B3}, R_{B4} reçetelerinin referansa göre az aktığı kendi aralarında eritken malzeme olan kolemanit arttıkça sır akış değerlerinin arttığı görülmüştür. Burada referansa en yakın sır akış değeri 90 mm ile R_{B5} reçetesidir. Referans 85 mm akış göstermiştir.

Her iki reçete serisinde de kolemanit miktarı değiştirilerek referansa yakın sır akış değeri oluşturulmaya çalışılmıştır. Sır akış değerleri incelendiğinde, en uygun sır reçetelerinin R_{A1} ve R_{B5} reçeteleri olduğu görülmektedir.

Koni Testi; koni testinde R_A ve R_B serisi reçetelerinin referans sır ile yayılmaları kıyaslanmıştır. Sır akış değerlerinde olduğu gibi artan kolemanit oranı ile beraber yayılma çapları artış göstermiştir. Referans sırın yayılma çapı 32 mm' dir.

R_A serisinde artan ergitici miktarı kaynamaya neden olduğu için yayılmalar dairesellikten sapma göstermiştir, bu nedenle yayılma çapları düzenli bir artış göstermemiştir. Şekil 3.5.a R_A serisi sır reçetelerinin koni test sonuçları görülmektedir.

R_B serisinde yayılma çapı kolemanit miktarı artırılarak referansın yayılma çapı ile aynı değere ulaştırılmıştır. R_{B5} reçetesi 32 mm çapında yayılma göstermiştir, bu değer referansınki ile aynıdır.

Isı Mikroskobu Test Sonuçları; ısı mikroskobundan referans için belirlenen erime sıcaklığı 1225 ^{0}C'dir. R_A ve R_B serisindeki sır reçeteleri için tespit edilen erime sıcaklıkların değerlendirildiğinde R_{A1} reçetesi ve R_{B5} reçetelerinin referansla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Büyük yüzey gerilimine sahip sırlar ısı mikroskobunda küçük sınır açısı göstermektedirler. Referansın yüzey gerilimi 370,89 olarak hesaplanmıştır. Reçeteler arasında en yüksek yüzey gerilimine sahip olan 359,19 değeriyle R_{A1} reçetesidir. Yüzey ile yapılan açı değerleri de R_{A1} reçetesinin yüzey gerilim değerini doğrulamaktadır.

Burada sırın sinterleşme, yumuşama, küre, yarı küre ve erime aşamalarında yüzey ile yaptığı açı aynı şartlarda pişirilen referans numune ile kıyaslanmıştır. Sır akış değerleri, yayılma çapı,ve parlaklık değerlerine göre referansa yakın bulunan R_{A1} reçetesi yüzeyle yaptığı açı değerleri de referansa yakın bulunmuştur.

Çizelge 3-10 Isı Mikroskobu Yüzey Açı Değerleri (^{0})

Numune Adı	Sinterleşme	Yumuşama	Küre	Yarı Küre	Erime
Referans	94	96	56	86	114
R_{A1}	94	96	75	86	113

Sır ve bünye uyumu;yukarıda elde edilen sonuçlar doğrultusunda referansa uygun bulunan R_{A1} sırı ve bünye doğrusal genleşme katsayıları dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. 20-400 ^{0}C'de bünyenin alfa değerinin $91,904 \times 10^{-7}$ 1/^{0}C sırın alfa değerinin 93.291×10^{-7} 1/^{0}C olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerin birbirine yakın olmaları sır ve bünyenin uyumlu olduğu göstermektedir. Otoklav ve Termal Şok testleri de sır ve bünye uyumunu destekleyen sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak bu araştırmada elde edilen sır ile referans sırın maliyetleri değerlendirildiğinde sır maliyetinin % 32 oranında düşürülmüştür.

4 KAYNAKLAR

Arcasoy, A., 1983, *Seramik Teknolojisi*,Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, 203, 204, 206, 210, 213, 214, 217, 218, 220 s

ASTM C-55493,1999, Standard Test Method For Crazing Resistance of Fired Glazed Ceramic Whitewares by a Thermal Shock Test Method.

Baran, B., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu T., Önal, M., 2003, The Effect of Boron Containing Frits on the Anorthite Formation Temperature in Kaolin–Wollastonite Mixtures, Journal of the European Ceramic Society, Volume 23, Issue 12, 2061-2066 pp.

Baykara, T., 1996, İleri Seramikler Tübitak Marmara Araştırma Merkezi 1992-1995 Çalışmaları ve Ulusal Bir Değerlendirme, *III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt-2 Mühendislik Seramikleri*, 3 s

Bor Titrasyonlarına Kısa Bir Bakış, Kimya ve Sanayi, 1972, 12s.

Çiner, N.A., 1980. *Seramiklerde Üretim Yöntemleri*. Ankara, 25 s.

Francisco J. T., Esther R. S., and Javier, A., 2005, Effect of Boron Oxide on the Microstructure of Mullite-Based Glass-Ceramic Glazes for Floor-Tiles in the CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 System, Journal of the European Ceramic Society, In Press.

Fraser,H., 1998, Glazes For The Craft Potter, The American Ceramic Society, 26 s.

Gerede, E. ve Taşbaşı, Ş., 2002. Eti Kırka Boraks İşletmesi Konsantre Katı Atıklarının Fritleştirilerek Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi. Lisans Tezi Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü 46 s

Kozulu, R., 2003, Etibor Kırka Boraks Atığının Duvar karosu Sırlarında Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 37-38 s.

Paulik, J., Paulik, F., Stoch, L., Thermal Decomposition of Colemanite, Thermochimica Acta, Volume 126, 307-318 pp

Sacmi R&D Centre Kütahya Porselen Know-How, 1994, 281 s.

TS 1317 Sanayide Kullanılan Ham Sodyum Borat Volumetrik Metotla Sodyum Oksit ve Bor Oksit Miktarı Tayini, 1974, 2 s.

TS EN 1388-1 Gıdalarla Temas Eden Madde ve Mamüller- Silikat Yüzeyler- Bölüm 1: Seramik Kaplardan Açığa Çıkan Kurşun ve Kadmiyum Tayini, Şubat 1999.

Türk Standardı TS 10850 Porselen Sofra Eşya Standardı, 2004, 8 s

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Borik Asit Katkısının Kordiyerit Üretimine Etkisi-Enjeksiyon Kalıplama

Effect of Boric Acid Addition on The Production of Cordierite-Injection Moulding

C.B. Abi, B.Akdemir & Ö.F.Emrullahoğlu
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye
L. Deveci & A. Demirer

ÖZET: Bu çalışmada kordiyerit oluşumu üzerine borik asit katkısının etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada ağırlıkça % 81.51 kaolen % 11.89 sinter magnezya % 6.60 alümina içeren kordiyerit reçetesi hazırlanmış daha sonra bu karışıma ağırlıkça % 15 oranında vaks katılarak enjeksiyon kalıplama makinesinde karıştırılmıştır, Bu karışıma ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında borik asit katılarak hazırlanan dört farklı reçete enjeksiyon kalıplama makinesinde şekillendirilmiştir. İkinci aşamada vaks'ı uzaklaştırılan numuneler üç farklı sıcaklıkta (1100, 1200, 1300 °C) iki saat süre ile sinterlenmiştir. Üçüncü aşamada ise sinterlenmiş numunelere pişme küçülmesi, su emme, üç nokta eğme dayanımı testleri uygulanmış, XRD ve SEM ile de faz analizleri ile mikroyapı incelenmiştir.

ABSTRACT: In this paper, effect of boric acid on cordierite formation was investigated. Experimental studies essentially consist of three steps. In the first step, cordierite recipe containing 81,51 % kaoline, 11,89 % dead burned magnesia, and 6,60 % alumina (w/w) was prepared, added 15 % wax and then mixed in the injection moulding machine. Four recipes were prepared containing 0, 1, 2 and 3 % (w/w) boric acid and then shaped at injection moulding machine. In the second step, the samples removed wax were sintered at different temperatures (1100, 1200 and 1300 °C). In the third step, firing shrinkage, water absorption, three point bending strength tests and microstructure and phase analysis using XRD-SEM techniques were applied to the sintered samples.

1 GİRİŞ

Kordiyerit esaslı malzemeler ($2MgO\ 2Al_2O_3\ 5SiO_2$) düşük termal genleşme katsayısının ($2x10^{-6}$ °C^{-1}, $6x10^{-6}$ °C^{-1}) ve mükemmel şok direncinin istendiği yerler için uygun malzemelerdir. Bu malzeme yaygın olarak refrakter ürünler, elektroseramikler, ateşe dayanıklı seramikler ve kataliz taşıyıcılarda kullanılmaktadır. Kordiyeritin düşük dayanımı, termal genleşme katsayısını artırmasına rağmen müllit katkısı ($3Al_2O_3\ 2SiO_2$) ile karşılanmaktadır. Müllit iyi termal şok direnci olan mükemmel bir refrakter malzeme olup termal genleşme katsayısı $5,4x10^{-6}$ °C^{-1} 'dir. Bu nedenle kordiyerit–müllit kompozit malzemesi 1300 °C servis sıcaklığı altında yüksek termal ve mekanik dayanım gösterir (Nora, 2004). Kordiyeritin sahip olduğu düşük ısıl genleşme kat sayısı birtakım katyon ilaveleriyle daha da azaltılabilir. Hegzagonal boşluklara yerleşerek katyon ısıl genleşme katsayısını $2x10^{-6}$/K değerinden 0.4 x 10^{-6}/K değerine kadar düşebilir.

Doğal kordiyerit, kimyasal formülü $(Mg, Fe)_2\ Al_4\ Si_5\ O_{18}\ nH_2O$ olan bir magnezyum alümina silikat mineralidir. Kordiyerit minerali mikroskop altında cam gibi görünümü ile kuvarsa çok benzer fakat dilinimli olduğundan kuvarstan kolayca ayırt edilebilir. Mineralin içinde ayrıca zirkon kristallerine ve silimanit iğnelerine rastlanır. Kordiyeritin polimorfizma gösteren üç kristal formu olup bunların üçü de lifi yapıdadır. Bunlardan ortorombik α-formu doğada bulunan, sentetik olarak elde edilen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan tek kordiyerit formudur. α- kordiyerit düşük sıcaklıklarda küçülme ve yüksek sıcaklıklarda ise çok az bir genleşme gösterir. Yarı kararlı hekzagonal formu μ- kordiyerit (İndiyalit) düşük sıcaklıklarda oluşur ve genleşme katsayısı yüksektir. Bu form 925-1150 °C arasındaki sıcaklıklarda kararlı α- formuna dönüşür. Üçüncü form olan β-kordiyerit ancak özel koşullarda, 830 °C' nin altında elde edilir. Bu sıcaklığın üzerinde β-formu da α- formuna dönüşür.(Ceramic Industry, 1995).

Kordiyeritin elektriksel özellikleri oldukça iyidir. Elektriksel direnci 10^{16} ohm .cm, dielektrik sabiti 4-6, dielektrik mukavemeti 9,1 kV/mm'dir. Bu nedenle elektrik yalıtımında kullanılan ideal bir malzemedir.

Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi yoğun ürün üretim tekniklerinden birisi olup şimdi yüksek ölçü hassasiyeti olan küçük ve karmaşık şekilli ürünlerin üretilmesinde kullanılmaya başlanmıştır (Toy 1993, Mandels 1994, Karataş 1996, Palacı 1996, a,b, Reed 1999).

Kordiyerit üretiminde sinterleşmeye yardımcı madde olarak B_2O_3 ve P_2O_5 kullanılmaktadır (Linghong 2003). Bu çalışmada kordiyerit oluşumu üzerine borik asit katkısının etkisi araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Deneylerde kullanılan malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan sinter magnezya KÜMAŞ A.Ş 'den, alümina Etibank Seydişehir Alüminyum Fabrikasından, Mısır kaoleni Ankara Seramik'den, borik asit Etibank Bandırma Tesislerinden ve vaks İzmir Öztil Kimya Sanayi'nden temin edilmiştir.

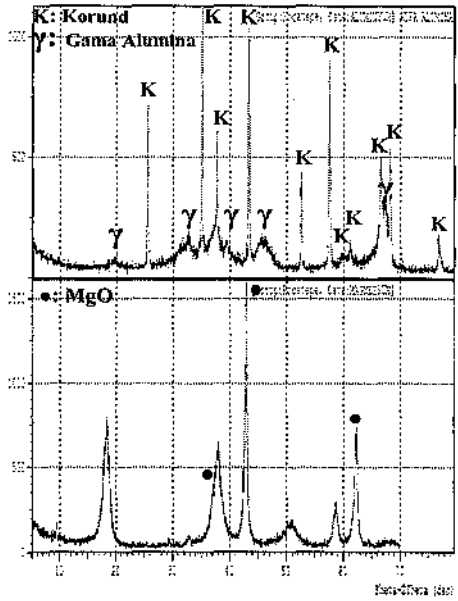
Çizelge 1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Sinter MgO	Seydşhr. Alümina	Mısır Kaoleni	Borik asit
SiO_2	1.11	0.020	54.11	
Fe_2O_3	0.41	0.027	1.09	
Al_2O_3	0.01	97.59	28.89	
CaO	1.90	-	0.75	
MgO	96.47	-	0.36	
Na_2O		0.40	0.01	
K_2O			0.08	
TiO_2	-	-	2.35	
SO_4	-	-	0.65	
B_2O_3				56.25
SO_4				3000 ppm
Cl				50 ppm
Fe				1000 ppm
K.K.		1.98	11.40	

2.2 Karışım Hazırlama ve Şekillendirme

Ağırlıkça % 11.88 Kümaş sinter magnezya, % 6.60 Seydişehir alüminası ve % 81.51 Mısır kaoleni ve değişen oranlarda (ağırlıkça % 0, %1, %2 ve %3) borik asit katılarak dört farklı reçete hazırlanmış ve homojenleştirilme amacıyla karıştırılmıştır.

Enjeksiyon kalıplama makinesi tankında ağırlıkça % 15 oranında olacak şekilde önce wax eritilmiş, toz karışımı yavaş yavaş tanka beslenerek plastik karışımlar elde edilmiştir. Karıştırma işlemi 125 °C'de 8 saat süre ile normal atmosferde, 2 saat süre de vakum altında gerçekleştirilmiştir. Dispersiyonu sağlamak amacı ile oleik asit de ilave edilmiştir. Bu karışımlar daha sonra 6 atmosfer basınç altında kalıba enjekte edilerek şekillendirilmiştir. Şekillendirme işleminde Teknoser marka düşük basınçlı (max 8 atm.) yarı otomatik enjeksiyon kalıplama makinası kullanılmıştır.



Şekil 1. Sinter magnezya ve Seydişehir alüminasının XRD paternleri

2.3 Wax uzaklaştırma ve sinterleme

Şekillendirilen numuneler alümina toz içine gömülü halde elektrikle ısıtılan kuyu fırında 160 °C'de bir gece bekletildikten sonra sıcaklık 600 °C'ye yükseltilerek bu sıcaklıkta 4 saat bekletilmiş, daha sonra fırın kapatılarak soğumaya bırakılmıştır. Wax'ı uzaklaştırılmış numuneler daha sonra 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Isıtma hızı 5°C/dakika olarak uygulanmıştır.

2.4 Numunelere uygulanan testler

Sinterlenmiş numunelerin kuru, su emmiş ve su içerisindeki ağırlıklarından hareketle su emme, görünür gözenek ile birim hacim ağırlığı ve görünür yoğunlukları hesaplanmıştır. Numuneler ayrıca üç nokta eğme dayanımı testine tabi tutulmuştur. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri Shimadzu XRD 6000 , SEM analizleri de LEO 1430VP 'de cihazında gerçekleştirilmiştir.

3 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

3.1 Su emme sonuçları

Su emme % 'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Su emme % 'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	28.16	23.34	12.98
1	27.25	20.67	15,49
2	24.88	24,92	15.07
3	17.52	31.37	16.86

Çizelge 2.'de verilen sonuçlarda görüldüğü gibi katkısız ve % 1 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değerlerinde giderek azalma, % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerde ise su emme değerlerinde önce artma sonra azalma meydana gelmiştir. 1100 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça su emme yüzdesi azalmıştır. 1200 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça su emme yüzdesi önce azalmış sonra artmıştır. 1300 °C'de sinterlenen numunelerde ise katkılı numuneler katkısız numuneye göre yaklaşık % 20 oranında daha fazla su emmiştir.

3.2 Görünür gözenek sonuçları

Görünür gözenek %' lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 3'de sunulmuştur.

Çizelge 3. Görünür gözenek %'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	44,62	39,07	25,09
1	42,20	34,81	28,76
2	39,52	39,45	28,11
3	29,45	47,34	30,42

Çizelge 3.'de verilen sonuçlarda görüldüğü gibi katkısız ve % 1 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek değerlerinde giderek azalma, % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerde ise görünür gözenek değerlerinde önce artma sonra azalma meydana gelmiştir. 1100 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça görünür gözenek yüzdesi azalmıştır. 1200 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça görünür gözenek yüzdesi önce azalmış sonra artmıştır. 1300 °C'de sinterlenen numunelerde ise katkılı numunelerde katkısız numuneye göre daha yüksek görünür gözenek oluşmuştur.

3.3 Kapalı gözenek sonuçları

Kapalı gözenek değerlerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 4'de sunulmuştur.

Çizelge 4. Kapalı gözenek %'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	1,68	4,19	9,34
1	5,31	7,79	8,26
2	5,62	6,88	8,63
3	13,52	1,43	8,40

Çizelge 4 'de verilen sonuçlarda görüldüğü gibi katkısız, % 1 ve % 2 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça kapalı gözenek miktarlarının giderek arttığı, % 3 borik asit katkılı numunelerde ise kapalı gözenek miktarının önce azaldığı sonra arttığı görülmektedir. 1100 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça kapalı gözenek yüzdesi artmıştır. 1200 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça kapalı gözenek yüzdesi önce artmış, sonra azalmıştır. 1300 °C'de sinterlenen numunelerde ise katkılı numunelerde katkısız numuneye göre daha düşük kapalı gözenek oluşmuştur.

3.4 Toplam gözenek sonuçları

Toplam gözenek %'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 5'de sunulmuştur.

Çizelge 5. Toplam gözenek %'lerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	46,30	43,25	34,42
1	47,51	42,60	37,02
2	45,14	46,33	36,74
3	42,96	48,77	38,81

Çizelge 5 de verilen sonuçlar incelendiğinde katkısız ve %1 katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça toplam gözenek miktarlarının azaldığı, % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunede ise önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Katkı miktarı arttıkça 1100 °C'de sinterlenen numunelerde toplam gözenek miktarının önce arttığı sonra azaldığı, 1200 °C'de sinterlenen numunede ise önce azaldığı sonra arttığı görülmüştür.

3.5 Görünür yoğunluk sonuçları

Görünür yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 6'da sunulmuştur.

Çizelge 6. Görünür yoğunluk değerlerinin (gr/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	2,861	2,747	2,582
1	2,683	2,598	2,608
2	2,678	2,621	2,597
3	2,386	2,877	2,594

Çizelge 6'da verilen sonuçlarda görüldüğü gibi katkısız, % 1 ve % 2 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça kapalı gözenek miktarı arttığı için görünür yoğunluk değerlerinin giderek azaldığı, % 3 borik asit katkılı numunelerde ise görünür yoğunluk değerlerinin önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. 1100 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça kapalı gözenek yüzdesi arttığı için görünür yoğunluk azalmıştır. 1200 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça görünür yoğunluk önce azalmış sonra artmıştır.

3.6 Birim hacim ağırlığı sonuçları

Birim hacim ağırlığı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 7'da sunulmuştur.

Çizelge 7. Birim hacim ağırlığı değerlerinin (gr/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	1,584	1,674	1,931
1	1,548	1,693	1,858
2	1,618	1,583	1,866
3	1,683	1,501	1,805

Çizelge 7'de verilen sonuçlar incelendiğinde katkısız ve % 1 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığı değerleri artış göstermiş, % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerde ise birim hacim ağırlığı önce azalmış sonra tekrar artış göstermiştir. 1100 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça birim hacim ağırlığı değeri önce azalmış sonra artış göstermiştir. 1200 °C'de önce artış sonra düzenli azalış, 1300 °C'de ise sürekli azalış göstermiştir.

3.7 Üç nokta eğme dayanımı sonuçları

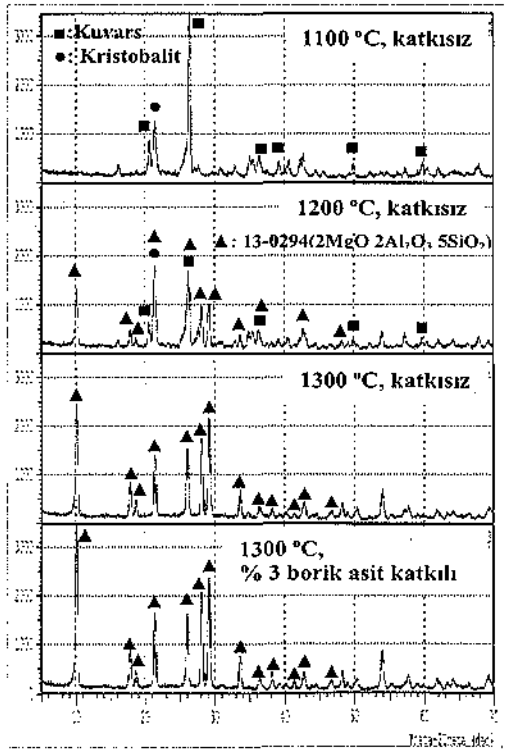
Üç nokta eğme dayanımı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi sonuçları Çizelge 8'de sunulmuştur. Çizelge 8'de verilen sonuçlarda görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça üç nokta eğme dayanımı değerleri katkısız numunelerde önce azalmış, sonra artmış, % 1, % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerde ise artış göstermiştir. 1100 °C'de sinterlenen katkılı numuneler katkısız numuneye göre daha düşük dayanım gösterirken 1200 °C'de sinterlenen numuneler ise daha yüksek dayanım göstermiştir. 1300 °C'de sinterlenen katkılı numunelerde katkısız numuneye göre çok az azalma görülmüştür.

Çizelge 8. Üç nokta eğme dayanımı değerlerinin (kg/cm^2) sinterleme sıcaklığı ve borik asit miktarı ile değişimi

Borik asit	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
(%)	1100°C	1200°C	1300°C
0	99,89	36,60	91,28
1	39,42	42,09	91,47
2	43,87	61,83	87,32
3	40,07	55,28	86,13

3.8 XRD faz analiz sonuçları

1100, 1200 ve 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız ve 1300 °C'de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunelerin XRD paternleri Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. 1100, 1200 ve 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız ve 1300 °C'de sinterlenmiş % 3 borik asit katkılı numunelerin XRD paternleri.

Şekil 2 de verilen XRD paternleri incelendiğinde ;

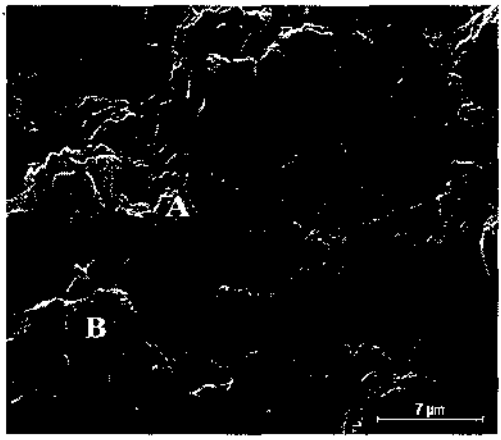
1100 °C'de sinterlenmiş numunenin cam fazı yanında kuvars ve kristobalit fazlarını içerdiği,

1200 °C'de sinterlenmiş numunede kuvars pikinin şiddetinin azaldığı, kristobalit pik şiddetinin arttığı, kordiyerit fazının da oluştuğu görülmektedir.

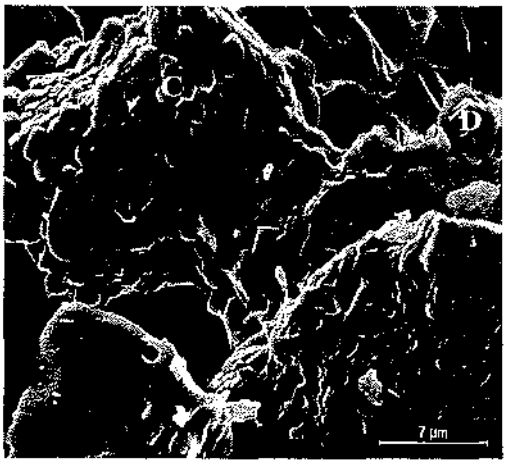
1300 °C'de sinterlenmiş numunenin tamamen kordiyerit fazından oluştuğu, borik asit katkısının kordiyerit pik şiddetinde artışa neden olduğu görülmektedir.

3.9 SEM-EDX faz analiz sonuçları

1200 ve 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız, %1, %2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerin SEM-EDX analizleri Şekil 3-6 'da verilmiştir.

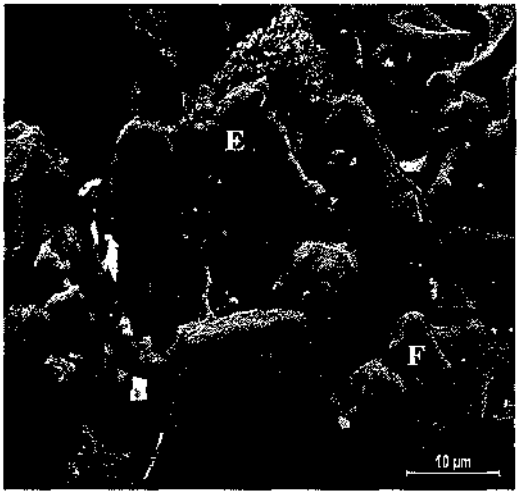


1200 °C , katkısız

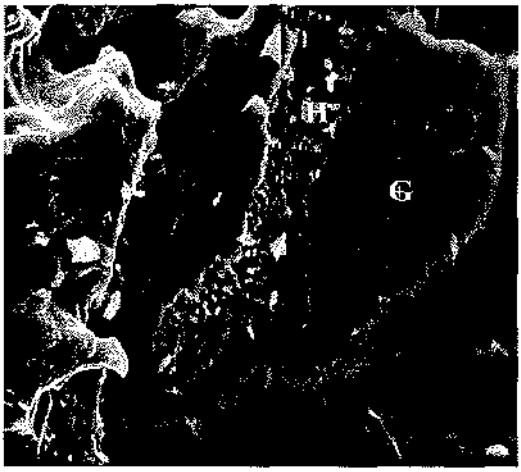


1200 °C, % 1 borik asit katkılı

Şekil 3. 1200 °C'de sinterlenmiş katkısız ve %1 borik asit katkılı numunelerin SEM görüntüleri.



1200 °C, % 2 borik asit katkılı



1200 °C, % 3 borik asit katkılı

Şekil 4. 1200 °C'de sinterlenmiş %2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerin SEM görüntüleri.

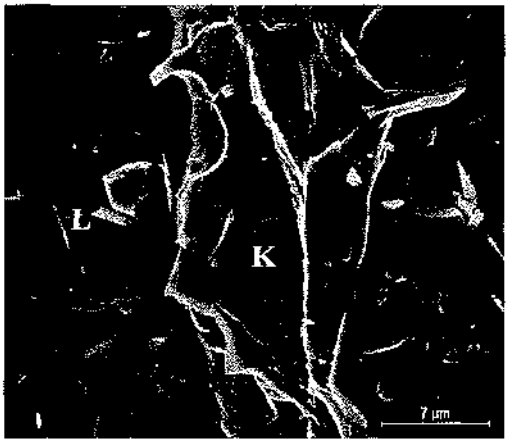
Şekil 3 ve 4 de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 1200 °C'de sinterlenmiş numunelerde borik asit katkı miktarı artışına paralel olarak tane büyümesinin meydana geldiği görülmektedir. Sentetik kordiyerit ağırlıkça % 13,69 MgO, % 34,93 Al_2O_3 ve % 51,36 SiO_2 içermektedir. Çizelge 8-9 da verilen EDX analizleri incelendiğinde; sadece E ve F noktalarındaki tanelerin bileşimlerinin sentetik kordiyerit bileşimine uygun olduğu, diğer noktaların farklı oranlarda MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 içerdiği görülmektedir.

Çizelge 8. 1200 °C'de sinterlenmiş katkısız ve %1 borik asit katkılı numunelerin EDX analizleri

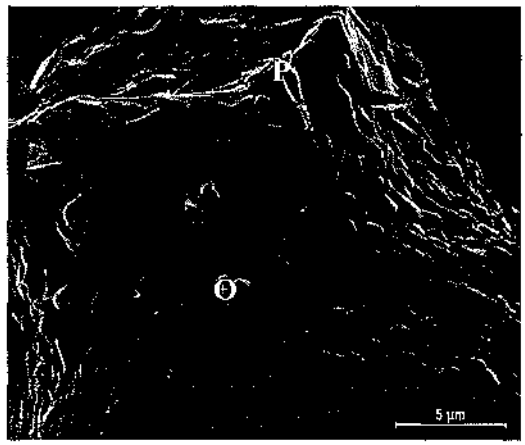
Bileşen %	A katkısız	B katkısız	C %1 B_2O_3	D %1 B_2O_3
Al_2O_3	26,35	21,67	58,41	17,40
SiO_2	34,10	16,67	9,39	53,58
MgO	34,42	11,44	17,14	18,12
CaO	-	0,67	1,19	4,31
Fe_2O_3	3,13	6,57	10,23	1,76
TiO_2	2,00	42,97	1,04	2,14
MnO	-	-	2,60	2,70

Çizelge 9. 1200 °C'de sinterlenmiş % 1 ve %2 borik asit katkılı numunelerin EDX analizleri

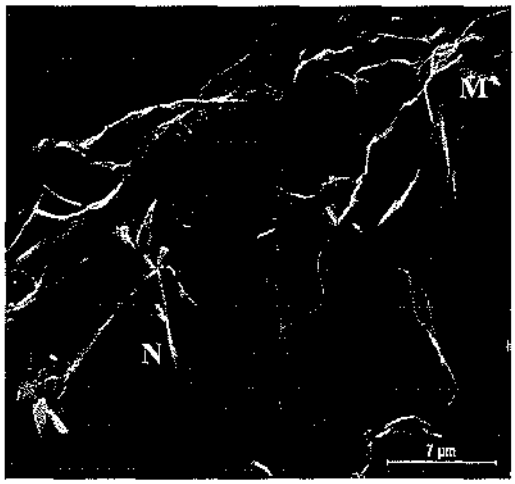
Bileşen %	E %2 B_2O_3	F %2 B_2O_3	G %3 B_2O_3	H %3 B_2O_3
Al_2O_3	36,49	42,74	23,60	36,01
SiO_2	53,94	50,35	41,16	54,43
MgO	9,57	6,91	35,24	9,57
CaO				
Fe_2O_3				
TiO_2				
MnO				



1300 °C, katkısız



1300 °C, % 2 borik asit katkılı



1300 °C, % 1 borik asit katkılı

1300 °C, % 3 borik asit katkılı

Şekil 5. 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız ve %1 borik asit katkılı numunelerin SEM görüntüleri

Şekil 6. 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız ve %1 borik asit katkılı numunelerin SEM görüntüleri

Çizelge 10. 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız ve %1 borik asit katkılı numunelerin EDX analizleri

Bileşen %	K katkısız	L katkısız	M %1 B_2O_3	N %1 B_2O_3
Al_2O_3	42,64	38,26	36,71	31,98
SiO_2	47,76	52,62	53,70	58,91
MgO	9,60	9,13	9,59	9,11

Çizelge 11. 1300 °C'de sinterlenmiş %1 ve % 2 borik asit katkılı numunelerin EDX analizleri

Bileşen %	O %2 B_2O_3	P %2 B_2O_3	R %2 B_2O_3	T %2 B_2O_3
Al_2O_3	76,05	46,92	16,66	20,62
SiO_2	4,57	40,45	66,97	63,76
MgO	19,38	12,63	5,61	7,77
CaO	-	-	10,76	7,86

Şekil 5 ve 6 da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 1300 °C'de sinterlenmiş tüm numunelerde iri tane yapılı fazların bulunduğu görülmektedir. % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerde çok küçük taneli yapılar da görülmektedir. Çizelge 10-11 'de verilen EDX analizleri incelendiğinde sadece K, L ve M noktalarındaki tanelerin bileşimlerinin sentetik kordiyerit bileşimine uygun olduğu, diğer noktaların farklı oranlarda MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 içerdiği görülmektedir.

4 SONUÇLAR

Katkısız ve % 1 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme, görünür ve toplam gözenek %'leri giderek azalırken, % 2 ve % 3 borik asit katkılı numunelerde önce artma, sonra azalma görülmüştür. 1100 °C'de sinterlenmiş numunede katkı miktarı arttıkça su emme ve görünür gözenek %'lei azalmıştır.

Katkısız ve % 1 borik asit katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça kapalı gözenek miktarında artış nedeni ile görünür yoğunluk değerleri azalma göstermiştir.

Üç nokta eğme dayanımı, 1100 °C sinterlenmiş numunelerde katkılı numunelere göre daha yüksek olmuştur. XRD faz analizi sonuçları bu sıcaklıkta katkısız numunede henüz kordiyerit fazının oluşmadığını göstermiştir. Diğer reçetelerde ise kordiyerit fazı oluşumuna paralel olarak dayanım düşmüş olabilir. Bu sıcaklıkta katkılı numnelerde XRD faz analizleri yapılamadığı için üç nokta eğme dayanımı azalması ile oluşan fazlar arasındaki ilişki kurulamamıştır. 1200 °C'de sinterlenen numuneler kristobalit, kuvars, kordiyerit ve cam fazı içerirken, 1300 °C'de sinterlenen numuneler tamamen kordiyerit fazı göstermiştir.

SEM ve EDX analiz sonuçları da kordiyerit fazlarının varlığını doğrulamıştır.

Sonuç olarak borik asit katkısı kordiyerit oluşumunu olumlu yönde etkilemiş ve 1300 °C'de sinterlenmiş katkısız ve borik asit katkılı numunelerin XRD paternlerinde görüldüğü üzere kordiyerit miktarında artış sağlamıştır.

KAYNAKLAR

Ceramic Industry, 1995. Materials Handbook, pp.89 ve 139

Karataş, Ç., Özbilen, S., Sarıtaş, S., 1996. Toz enjeksiyon kalıplamada bağlayıcı giderilmesi, *I. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı*

Linghong L., Heping Z., Chen Xu., 2003. Microstructural development on sol-gel derived cordierite ceramics doped B_2O_3 and P_2O_5 *Materials Science and Engineering B99* pp. 348-351

Mangels J.A., 1994. Low Pressure Injection Moulding, *American Ceramic Society Bulletin Volume 73, No 5*, pp. 37-41,

Nora E. H..,, Alberto N. S., Esteban F. A., 2004. Magnesia–ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties, *Cement and Concrete Research* 34, 157–164

Palaci, Y., Toy, Ç. Baykara,T., 1994. Enjeksiyon Kalıplama ile Şekillendirilmiş Parçadan Bağlayıcı Giderilmesi, *II. Uluslar arası Seramik Kongresi* Bildirileri Kitabı Cilt 2

Palaci,Y., German,R., 1994 Seramik Enjeksiyon Kalıplama İçin Suda Çözünen Bağlayıcı Sistemi *III. Seramik Kongresi* Bildirileri Kitabı Cilt 2

Reed J. S., 1999. Injection Moulding, *Principles of Ceramics processing John Wiley & Sons. Inc.* pp. 477-491

Toy,Ç., Palaci, Y., Baykara,T., 1993. Düşük Basınçlı Enjeksiyon Kalıplama Makinesi ile Tekstil Seramikleri Yapımı, *Uluslarası Metalurji ve Malzeme Kongresi* Bildirileri Kitabı Cilt 1,

Kolemanit Konsantratör Atığı ve Yüksek Fırın Cürufunun Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi

Use of Colemanite Concentrator Waste and Blast Furnace Slag in Cement Production

E. Erdoğmuş
Celal Bayar Üniversitesi Demirci Eğitim Fakültesi, Manisa

Y. Erdoğan, F. Özmal & N. Atar
Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kütahya

U. Avcıata
Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul

O. M. Kalfa
Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara

ÖZET: Endüstriyel atıklar dünyada olduğu gibi ülkemizde de küçümsenemeyecek boyutlarda çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıkların çeşitli alanlarda değerlendirilmesi hem çevre sorunlarını ortadan kaldıracak hem de ülke ekonomisine girdi sağlanacaktır. Bu çalışmada; Kütahya-Emet-Espey yöresindeki kolemanit konsantratör atığı ve Karabük- Demir–Çelik fabrikası atığı olan yüksek fırın cürufunun birlikte çimentoya katkı maddesi olarak ilave edilmesiyle değerlendirilmeleri amaçlanmıştır. Ayrıca bu katkıların çimento üretiminden kaynaklanan enerji giderlerini azaltması ve çimentonun mekanik özelliklerine katkı sağlaması da bu çalışmanın hedefleri arasındadır. Portland Çimentosu klinkerine belirli bir oranda kolemanit konsantratör atığı ile değişen oranlarda yüksek fırın cürufu ilave edilerek katkılı çimentolar elde edilmiştir. Kullanılan katkıların çimentonun priz süresi, hacim genleşmesi, basınç dayanımı gibi özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Çimento karışımlarının fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ilgili Türk Standartlarıyla uyum halindedir. Bu atıkların çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT: As it happens all over the world, in our country too, the industrial waste materials cause serious environmental problems that cannot be underestimated. The use of these wastes will both remove quite many environmental problems and derive benefits for our national economy. What has been aimed with this study is to use the waste materials colemanite concentrator waste from Kütahya Emet Espey, blast furnace slag from Karabük Iron & Steel factory as cement additives to derive benefits. What is more, decreasing energy expenses which happen while producing cement and develop the mechanical features of the cement are also targeted. Doped cements were obtained with colemanite concentrator wastes and different ratios of blast furnace slag addition to Portland cement. The effects of the additives on cement's setting time, volume expansion, compressive strength, were investigated. The physical, chemical and mechanical properties of cement mixtures are in accordance with Turkish Standards. As a result, these wastes can be used as additive materials in cement production.

1 GİRİŞ

Türkiye dünya toplam bor rezervinin %72'lik kısmına sahiptir (Eti Holding A.Ş.2000) ve birinci sırada bulunmaktadır. Ancak, 1,72 milyon ton bor minerali ve bileşiği üretimi ile Amerika birleşik devletlerinden sonra ikinci üretici olarak bilinmektedir (Özdemir & Öztürk, 2003). Türkiye'deki en önemli bor mineralleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir. Ülkemizde ham cevheri konsantratörlerde zenginleştirebileceğimiz 4 bor işletmesi bulunmaktadır. Bu işletmelerde, üretim sırasında milyonlarca ton atık malzeme oluşmaktadır. Bu atıklar büyük bir ekonomik kayıp olduğu kadar, çevre kirliliğine de sebep olan önemli miktarda bor içermektedir. Kolemanit ve tinkal konsantratör atıklarının kimyasal bileşiminde bulunan sekiz oksit (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3, Na_2O, K_2O) çimentonun ve çimento üretiminde

kullanılan diğer katkı maddelerinin de bileşimini oluşturmaktadır (Kula,2000). Katkı maddelerinin kullanılması, çimento üretiminde maliyetlerin düşürülmesi, hammadde kaynaklarından tasarruf sağlanması ve çevre kirliliğinin azaltılması gibi ekonomik ve ekolojik yararlar sağlamaktadır. Bu sebeple, bu atıkların çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılması, son yıllarda pek çok araştırmanın konusu olmuştur (Targan, 2003). Yüksek fırın cüruflu çimentolar ise belirli oranlarda cürufun , Portland çimentosu klinkerine karıştırılarak alçı taşı ($CaSO_4.2H_2O$) ile birlikte öğütülmesiyle elde edilmektedir. Bu çalışmada; Kütahya-Emet-Espey yöresindeki Kolemanit konsantratör atığı ve Karabük-Demir-Çelik fabrikası atığı olan yüksek fırın cürufunun birlikte çimentoya katkı maddesi olarak ilave edilmesiyle değerlendirmeleri amaçlanmıştır.

2 MALZEME VE METOD

Bu çalışmada, klinker, alçıtaşı, kolemanit konsantratör atığı ve yüksek fırın cürufu çimento katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Kullanılan tüm katkı maddelerinin kimyasal analizleri yapılmıştır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Tüm katkı maddelerinin kimyasal analizleri

Kimyasal analizler (kütlece %)	Klinker	Alçıtaşı	Kolemanit atığı	Karabük Cürufu
SiO_2	19,74	-	19,00	58,43
B_2O_3	-	-	18,90	-
Al_2O_3	5,60	0,04	3,73	20,09
Fe_2O_3	3,81	-	1,80	9,77
CaO	64,96	32,03	16,38	3,23
MgO	1,03	0,03	5,35	3,38
SO_3	1,23	40,70	1,39	0,12
K_2O	0,89	0,02	1,98	1,74
KK	0,27	20,15	19,80	-

Deneylerde kullanılan klinkerin mineralojik analizi de yapılmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Klinkerin mineralojik analizi

Mineralojik Analizler	Kütlece(%)
C_3S	51,94
C_2S	17,41
C_3A	8,75
C_4AF	10,95

Üretilen katkılı çimentoların cinsleri ve kodları çizelge 2.3'de verilmiştir. Her karışım için kullanılan her malzemenin kütlece yüzdesi bu çizelgede yer almaktadır. Öğütme süreci için laboratuar tipi bilyalı kare değirmen kullanılmış ve fiziksel testler bu prosesten sonra TS 24'e göre yapılmıştır. Tane boyutu analizi ise 40µm, 90µm ve 200µm boyutlu Alpine Air marka elekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Dayanım testleri için numune hazırlama işlemi oda sıcaklığında yapılmıştır. Numune karışım oranları 450 g çimento içeriği ve 1350 g standart kuma karşılık gelir. Suyun çimentoya oranı (W/C) ise 0,5'tir. Çimento-su karışımları 30 s süre ile düşük hızda karıştırılmıştır. Üzerlerine kum eklendikten sonra fazladan 5 dakika daha karıştırılmıştır.

Çizelge 2.3. Üretilen katkılı çimentoların cinsleri ve kodları

Çimentonun Cinsi	Çimentonun Kodu
Portland Çimentosu	PC
% 6 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KC_6
%11 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KC_{11}
%16 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KC_{16}
%21 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KC_{21}
%26 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KC_{26}
%31 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KC_{31}
%1.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KW_{1,5}$
%2.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KW_{2,5}$
%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KW_{3,5}$
%4.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KW_{4,5}$
%6.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KW_{6,5}$
%8.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KW_{8,5}$
%6 Karabük Cürufu +%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KCKW_6$
%11 Karabük Cürufu +%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KCKW_{11}$
%16 Karabük Cürufu +%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KCKW_{16}$
%21 Karabük Cürufu +%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KCKW_{21}$
%26 Karabük Cürufu +%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KCKW_{26}$
%31 Karabük Cürufu +%3.5 Kolemanit Atığı Katkılı Çimento	$KCKW_{31}$

Her bir karışım için ebatları 40x60x160 mm olan 3 prizmatik kalıp hazırlanmıştır ve bu karışımlar, hazırlanan bu kalıpların içerlerine basınç testlerinin yapılabilmesi için dökülmüştür. Kalıba dökme işleminden sonra numuneler, sıcaklığı 20°C olan ve %90 bağıl neme sahip laboratuarda 24 saat süre ile saklanmış ve daha sonra kalıptan sökülüp su altına yerleştirilmiştir. Harçlar su altında 28 güne kadar beklemeye bırakılmıştır. 2, 7 ve 28. günlerin sonunda TS 24'e göre ilgili testler yapılmıştır.

Çizelge 2.4. Üretilen katkılı çimentoların fiziksel analizleri

Çimento kodu	İncelik 32 µm	90 µm	200 µm	Özgül yüzey (cm^2/g)	Özgül ağırlık (g/cm^3)
PC	25,0	1,83	-	3224	3,13
KC_6	25,5	1,88	-	3169	3,14
KC_{11}	25,0	1,80	-	3148	3,13
KC_{16}	24,9	1,73	-	3127	3,11
KC_{21}	25,1	1,80	-	3106	3,09
KC_{26}	24,9	1,70	-	3084	3,08
KC_{31}	25,4	1,83	-	3062	3,07
$KW_{1,5}$	24,8	1,72	-	2846	2,83
$KW_{2,5}$	24.9	1,80	-	3039	2,82
$KW_{3,5}$	24,8	1,85	-	3246	2,81
$KW_{4,5}$	25,0	1,80	-	3291	2,80
$KW_{6,5}$	24,8	1,74	-	3337	2,79
$KW_{8,5}$	23,5	1,58	-	3395	2,77
$KCKW_6$	25.0	1,83	-	3170	3,15
$KCKW_{11}$	25.1	1,80	-	3148	3,14
$KCKW_{16}$	25.0	1,82	-	3127	3,13
$KCKW_{21}$	25.1	1,83	-	3116	3,11
$KCKW_{26}$	24.9	1,81	-	3102	3,10
$KCKW_{31}$	24.9	1,71	-	3092	3,09

Çizelge 2.5. Üretilen Katkılı Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri

Çimento Kodu	Priz süresi (saat:dakika) Priz Başlangıcı	Priz Sonu	Normal Kıvam Suyu (%)	Hacim Genleşmesi (mm)
PC	3:05	4:05	27,0	0,5
KC_6	2:30	3:50	27,6	0,5
KC_{11}	2:31	3:52	27,0	0,5
KC_{16}	2:30	4:10	26,8	0,5
KC_{21}	2:33	3:50	26,7	0,5
KC_{26}	2:30	4:15	27,1	1,0
KC_{31}	2:30	4:25	27,8	1,0
$KW_{1,5}$	2:30	4:00	26,4	0,5
$KW_{2,5}$	3:00	5:00	26,5	0,5
$KW_{3,5}$	12:00	19:50	26,6	0,5
$KW_{4,5}$	13:00	20:06	26,9	1,0
$KW_{6,5}$	15:07	28:00	27,2	1,5
$KW_{8,5}$	—	—	27,5	2,0
$KCKW_6$	7:50	12:50	27,5	1,5
$KCKW_{11}$	8:20	14:30	27,6	1,5
$KCKW_{16}$	10:50	17:00	280	1,5
$KCKW_{21}$	11:20	17:08	28,1	1,5
$KCKW_{26}$	13:04	18:03	28,3	1,5
$KCKW_{31}$	14:00	19:00	28,5	1,5
TS 10156	>1:00	<10:00	—	—

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

Deneylerde kullanılan klinker özellikleri incelendiğinde, klinkerin kimyasal bileşiminin ve fiziksel özelliklerinin standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir. Serbest kireç miktarının düşük olması klinker için istenilen bir özelliktir. C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, sıvı faz ve modül değerleri de literatürde öngörülen kriterlere uygundur. Bu sonuçlar, denemelerde kullanılan klinkerin üretiminde hammaddelerin uygun bir şekilde karıştırıldığını, öğütüldüğünü ve karışımın iyi bir şekilde pişirildiğini göstermektedir. Çalışmada, çimento karışımlarının inceliği 32 µm' lik elek bakiyesi ağırlıkça % 25,0 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Bu amaçla bilyalı değirmende çimento karışımları öğütülürken ara ara değirmen durdurularak karışımlardan bir miktar alınmış, çimentonun elek bakiyeleri yaklaşık % 25 oluncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Elde edilen çimento hamurlarının priz süreleri incelendiğinde; kolemanit atığı katkılı çimento hamurlarının priz başlangıç değerleri hem standartların hem de PÇ değerlerinin üzerinde çıkmıştır. Bu da bize kolemanit atığının %3,5 den daha fazla olması durumunda priz başlangıç değerlerini olumsuz etkileyeceği sonucuna ulaştırmıştır. Kolemanit atığı ve yüksek fırın curufu katkılı çimento hamurlarının priz süreleri cüruf katkısı arttıkça gecikmiştir.

Çizelge 2.6. Üretilen katkılı çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları

Çimento Kodu	Basınç Dayanımları (MPa) 2 gün	7 gün	28 gün
PC	26,6	38,4	49,2
KC_6	25,1	35,9	47,2
KC_{11}	23,8	33,4	45,7
KC_{16}	22,5	34,8	44,5
KC_{21}	20,6	31,4	43,5
KC_{26}	19,3	30,5	42,8
KC_{31}	17,9	27,8	42,2
$KW_{1,5}$	23,0	36,2	47,4
$KW_{2,5}$	21,4	30,2	45,9
$KW_{3,5}$	19,3	36,1	44,2
$KW_{4,5}$	15,1	25,4	40,8
$KW_{6,5}$	13,1	18,0	36,6
$KW_{8,5}$	0,2	2,6	32,5
$KCKW_6$	18,4	33,7	41,9
$KCKW_{11}$	16,3	27,1	40,9
$KCKW_{16}$	15,5	32,1	40,1
$KCKW_{21}$	15,2	25,6	39,7
$KCKW_{26}$	13,2	24,1	36,4
$KCKW_{31}$	11,0	23,9	35,1

KC ve KW harçlarının basınç dayanımları incelendiğinde; 2, 7 ve 28 günlük değerleri PC' den düşüktür. Bu harçların 28 gün sonunda basınç dayanım değerleri artmıştır. Puzolanik etkiye sahip olan katkıların erken dayanımlarının düşük geç dayanımlarının yüksek olması literatürlerde sıkça karşılaşılan bir durumdur. Yapılan benzer çalışmalarda kolemanit atığının geç dayanımı artırdığı görülmüştür. Kolemanit atığı ve yüksek fırın curufu katkılı çimento harçlarının basınç dayanım değerleri curuf katkısı arttıkça azalmıştır ve sonuçlar TS değerleri ile uyum içerisindedir.

KAYNAKLAR

Erdoğan, Y., Genç, H., and Demirbaş, A., "Utilization of Borogypsum for Cement",Cement and Conc Res.,Vol.22.,841-844, (1992).

Erdoğan, Y., Zeybek, M.S., Demirbaş, A.,"Cement mixes Containing Colemanite Wastes From Concentrator", Cement and Concrete Research Vol. 28 No: 4 605- 609 (1998).

Ghgafoori, N., Cai, Y., 1998. Laboratory-made Roller Compacted Concretes Containing Dry Botom Ash: Part I. Mechanical Properties, ACI Mater. J.95(2) (1998) 121-130.

Kayabalı, K., Buluş, G., 2000. The Usability of Bottom Ash as an Engineering Material When Amended With Different Matrices, Eng. Geol. 56(2000), 293-303.

Kula, İ., 2000. Bor Endüstri Atıklarının Çimento Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi, Sakarya Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Kula I., Olgun A., Erdoğan, Y., Sevinç V., "Effects of colemanite waste, coal bottom ash and fly ash on the properties of cement" Cement and Concrete Research, Vol. 31, 491-494 (2001).

Kula,I., Olgun,A., Sevinç, V., Erdoğan, Y.,"An investigation on the use of tincal ore vaste , fly ash and coal bottom ash as Portland cement replacement materials", Cement and Concrete Research, Vol.32, , 227-232,(2002).

Targan Ş, Olgun A, Erdoğan Y, Sevinc V, "Effects of Supplementary Cementing Materials on the Properties of Cement and Concrete", Cement and Concrete Research, vol. 32, 1551-1558 (2002).

Targan Ş., Olgun A, Erdoğan Y, Sevinc V, " Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement", Cement and Concrete Research, vol. 33, 1175-1182 (2003).

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Bor Atıklı Çimento Harçlarında Yüksek Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

Investigation of High Temperature Effect on Cement Mortars Containing Boron Waste

İ.B. Topçu, A.R. Boğa & A. Demir
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Batı Meşelik, 26480, Eskişehir

ÖZET: Harçlarda ve betonda mekanik özeliklerin yanı sıra uzun süreli servis ömürlerinin olması için dayanıklılığın çok önemli olduğu bilinmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmaların çoğunda bor atıklarının çimento içerisinde kullanılabilirliği ve mekanik özeliklere olan etkileri üzerinde durulmuştur. Bundan dolayı bu çalışmada tinkal üretimi sırasında ortaya çıkan bor atıklarının çimento yerine kullanılması ile üretilen harçların yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılıkları incelenmiştir. Sonuç olarak yüksek sıcaklığın zararlı etkilerine karşı % 3 ve daha düşük oranlarda bor atığı kullanımının yararlı olacağı görülmüştür.

ABSTRACT: It is known that durability is very important for long time service life with mechanical properties in mortar and concrete. Until today, the usage of boron waste in cement and the effects on mechanical properties was mentioned at many studies. Because of this, the durability of mortar, produced by using boron waste replacement of cement, against high temperature was determined at this study. As a result it is useful to use boron waste at 3 % and lower ratios against the harmful effects of high temperature.

1 GİRİŞ

Türkiye dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 63'ne sahip olup yıllık 1.72 milyon ton boraks minerali ve bileşikleri üretimiyle ABD'den sonra dünya ölçeğindeki en büyük bor üreticisidir (Özdemir ve Öztürk, 2003). Etibank Kırka Boraks Tesislerinde her yıl yaklaşık 485 bin ton konsantre tinkal, 320 bin ton boraks pentahidrat ve 60 bin ton susuz boraks üretimi yapılmaktadır (Canbulat, 2004). Üretim esnasında 1. ve 2. kil pestili ve şlam gibi konsantratör atıkları ile elek üstü ve 2. kademe atıkları adı verilen atıklar ortaya çıkmaktadır. Tesiste her yıl 120 bin ton civarında 1. ve 2. kil pestili atığı (KPA) ortaya çıkmakta ve bu malzeme hiçbir şekilde değerlendirilmemektedir. Bu atıklar zamanla çevre kirliliğine yol açmaktadırlar (Uğurlu vd., 2004). Bu atıkların değerlendirilmesi amacıyla çimento ve beton üretimi esnasında katkı malzemesi olarak kullanılmasına yönelik çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bor atıklarının değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar son on yıl içerisinde gelişmeler göstermiştir. Bu çalışmalar çok çeşitli alanlara yayılmıştır. Bir çalışmada boraks ve borik asit üretiminde ortaya çıkan atıkların çimento sanayinde kullanılmasına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışma ile, atıkların değerlendirilebileceği, çimento sanayi için ek hammadde kaynağı olabileceği gösterilmiştir (Elbeyli, 2000). Başka bir çalışmada ise bor atıkları çimento içerisinde ve harç üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada atık katılarak üretilen numunelerle elde edilen dayanımların TS 19 ve TS 26'da istenilen çimento dayanımlarını sağladığı görülmüştür (Erdoğan ve Zeybek, 1996, Topçu ve Boğa, 2004).

Bir başka çalışmada ise tinkal üretimi sırasında ortaya çıkan 1. ve 2. kil pestili atığının klinkere değişik oranlarda katılarak atığın çimentodaki fiziksel ve kimyasal etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada % 1 atık kullanılması halinde yüksek basınç dayanımları elde edilmiştir. Atık miktarının % 5 oranında kullanılması halinde ise çimento norm dayanımlarından daha yüksek dayanımlar elde edilmiştir (Özdemir ve Öztürk, 2003). Boncukcuoğlu vd.'nin yaptığı çalışmada tinkal ve kolemanit üretiminde ortaya çıkan atık malzemeleri çimento içerisinde kullanılarak basınç dayanımlarında artışlar, radyoaktif geçirimlilikte de azalmalar belirlenmiştir (Boncukcuoğlu vd., 2002). Yaptıkları başka bir çalışmada ise kolemanit üretiminde ortaya çıkan atık malzemeleri çimento içerisinde doğal alçıtaşı yerine kullanarak çimento, harç ve betonda priz süresini uzatmışlardır (Boncukcuoğlu vd., 2002). Diğer çalışmalarda ise kolemanit ve tinkal üretiminde ortaya çıkan atıkların çimento içerisinde uçucu kül, doğal puzolan ve taban külü ile kullanarak üretilen çimentoların özelikleri

araştırılmıştır (Oruç vd., 2004). Bu katkı maddelerinin çimentoda kullanımı ile priz süresinin geciktiği, bentonitin erken yaşlarda dayanımı arttırdığı ve doğal puzolanında aynı olumlu etkiyi gösterdiği görülmüştür (Targan vd., 2002; Targan vd., 2004; Kula vd., 2002).

Boraks tesislerinde kolemanit ve tinkal üretimi sırasında ortaya çıkan atıkların çimento ve beton teknolojisinde katkı malzemesi olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar gün geçtikçe yoğunlaşmaktadır. Bor atıklarının belli oranlarda çimento ve beton içerisine katılması sonucunda çimento ve betonun mekanik özeliklerinde olumlu etkileri olduğu görülmüştür. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda genellikle üretilen numunelerin basınç, çekmede-eğilme dayanımı gibi mekanik özelikleriyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Yapılan az sayıda çalışmada bor atıklı harçların dayanıklılık özelikleri üzerinde çalışılmıştır (Topçu ve Boğa, 2005). Bu çalışmada ise Tinkal üretiminde ortaya çıkan bor atıklarının belli oranlarda çimento yerine kullanılmasıyla üretilen harç numunelerinin, yüksek sıcaklığa dayanıklılıklarının incelenmiştir.

2 YÜKSEK SICAKLIĞIN BETONA ETKILERI

Beton birçok yapı malzemesine göre yüksek sıcaklık ve yangın etkisine karşı daha dayanıklı bir malzemedir. Yüksek sıcaklık altındaki beton belirli bir süre için önemli bir zarar görmez ve zehirleyici gaz ve duman çıkarmaz (Baradan vd., 2002). Yalnız beton olarak bakıldığında yüksek sıcaklığın, dış yüzeylerde ayrışmaya, kabuk halinde dökülmeye neden olduğu görülmektedir. Harç ve betonların yüksek sıcaklık etkisine karşı dayanıklılığını etkileyen faktörler, malzemeyle ilgili faktörler ve çevresel faktörler olarak iki gruba ayrılır. Malzemeyle ilgili faktörler agrega özellikleri, agrega çimento hamuru arasındaki bağ, bileşenlerin ısıl uyumu ve çimento hamurunun özellikleri olarak sayılır (Baradan vd., 2002, Topçu, 2006).

Çimento hamurunda sıcaklık 300 ^{0}C'ye ulaştığında CSH ara yüzeylerindeki su ve CSH ile sülfoalüminattan gelen kimyasal bağ suyunun bir bölümü kaybedilir (Mehta ve Monteiro, 1997). Mikro çatlaklar önce yaklaşık 300 ^{0}C'de $Ca(OH)_2$'in toplandığı bölgelerde ve daha sonra (~400 ^{0}C) hidrate olmamış tanelerin bulunduğu bölgede görülür. Sıcaklığın 400 ile 600 ^{0}C arasında olması halinde, sertleşmiş çimento hamurunda bir dizi tepkimeler başlayabilir. Bu tepkimeler boşluk sisteminin tamamen kuruması ile başlar, bunu hidratasyon ürünlerinin ayrışması ve CSH jellerinin parçalanması izler (Lin vd., 1996). Yine 400 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklardan ani olarak su ile soğutulma sonrası numunelerin parçalanmasının nedeni, çözülen $Ca(OH)_2$'in ortamdaki nem ile tekrar hidrate olmasıyla hacminde % 44'lük bir artış meydana getirmesidir. Yangını söndürmek için sıkılan su, oluşan CaO'in tekrar $Ca(OH)_2$'e dönüşmesini hızlandırarak zararın şiddetini arttırmaktadır. $Ca(OH)_2$'in ortaya çıkardığı bu zararlı etki uçucu kül veya yüksek fırın cürufu gibi mineral katkılar kullanılarak ortadan kaldırılabilmektedir (Xu vd.., 2001, Yüzer vd., 2004, Topçu ve Demir, 2005).Beton içinde su üç farklı şekilde bulunur. Bunlar, hidrate çimento jelinin içinde bulunan hidrat suyu, jel boşluklarının yüzeylerinde tutulan (adsorplanmış) olan jel suyu, büyük kılcal boşluklardaki ve agregaların boşluklarındaki bulunan serbest sudur. Sıcaklığın artışına bağlı olarak serbest suyun kaybı ile oluşacak büzülme ve beton içinde oluşan buhar basıncı, pas payı tabakasının çatlamasına ve parçalanarak dökülmesine yol açar. Yine 300 ^{0}C'yi aşan sıcaklıklarda normal koşullarda buharlaşmayan bağlı suların da uçması hasarın derecesini artırır. Beton basınç dayanımında düşüşler görülmeye başlar. 400 ^{0}C'yi aşan sıcaklıklarda ise CSH'ların bozulmaya başladığı, betonun dayanımının hızla azaldığı, 900 ^{0}C civarında ise CSH yapısının tamamen dağıldığı görülür (Baradan vd., 2002).

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada tinkal üretimi sırasında ortaya çıkan atıklar çimento boyutlarında öğütülerek CEM I 42.5 R çimentosu yerine ağırlıkça % 0, 3, 7 ve 10 oranlarında katılarak 40x40x160 mm boyutlarındaki standart harç numuneler üretilmiştir. Hazırlanan harç serileri 3 saat süreyle 20, 150, 300, 400, 600 ve 900 ^{0}C sıcaklıklarda tutularak ve sonrasında havada soğumaya bırakıldıktan sonra fiziksel ve mekanik özelikleri her sıcaklık için belirlenip değerlendirilmiştir. Bu çalışma numune üretimi, kürü, yüksek sıcaklığa bırakılma, fiziksel ve mekanik deneyler olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilecektir. Kür süresinin sonunda yüksek sıcaklık fırınında ortalama olarak 6.7 ^{0}C/dak. ısıtma hızıyla ve üçer adet 40x40x160 mm boyutlu üretilen harç numuneleri yüksek sıcaklık etkisi altında tutulmuş ve sonrasında her sıcaklık sonrası mekanik ve fiziksel deneyler yapılmıştır. Sıcaklık deneylerinin yapıldığı yüksek sıcaklık fırını ve 600 °C'de ısıl işlem gören harç numuneleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

Şekil 1. Yüksek sıcaklık fırını ve 600 °C'de ısıl işlem gören harç numuneleri

3.1 Kullanılan malzemeler

3.1.1 Bor atıkları

Bor atıkları Etibank Kırka Boraks tesislerinden alınmıştır. Bu atıklar tinkal üretimi sırasında boraks minerali konsantre hale getirilirken ortaya çıkan ve kil pestili olarak adlandırılan atıklardır. Kil pestili atıklarının kimyasal bileşimleri ve özelikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Kil pestili atık malzemesinin özelikleri

Bileşen	KPA (%)
B_2O_3	9.63
CaO	20.24
MgO	17.31
SiO_2	12.09
Na_2O	5.60
Al_2O_3	1.35
Fe_2O_3	1.44
K_2O	1.04
KK	31.3
Yoğunluk, g/cm^3	2.08
Özgül yüzey, cm^2/g	2830
Priz, başlangıç sa:dak	21:3
bitiş sa:dak	93:17
200 µm elekte kalan, %	0.8
90 µm elekte kalan, %	10.3

3.1.2 Kum ve su

Set Çimento Sanayi ve Tic. A.Ş.'nin Trakya Çimento Fabrikasında ürettiği standart kum kullanılmıştır. Su olarak da Eskişehir şebeke suyu kullanılmıştır.

3.1.3 Çimento

Eskişehir Çimento fabrikasının üretmiş olduğu CEM I 42.5 R çimentosu kullanılmıştır. Çimentoya ait kimyasal özelikler Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Çimentonun kimyasal özelikleri

Kimyasal Bileşim, %	CEM I 42.5 R
SiO_2	20.74
Al_2O_3	5.68
Fe_2O_3	4.12
CaO	63.70
MgO	1.22
Na_2O	0.17
K_2O	0.53
SO_3	2.29
Cl^-	0.019
Kızdırma Kaybı	1.34
Çözünmeyen Kalıntı	0.57
Serbest Kireç	1.29

3.2. Harç karışım oranları

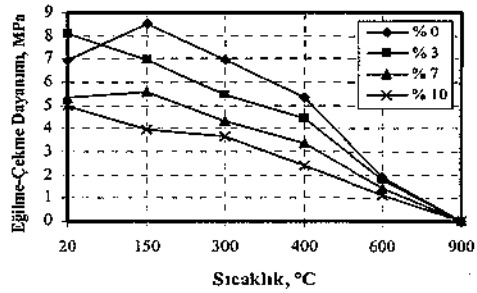
Deneyler için üretilen numuneler Çizelge 3'te verilen karışım oranlarına göre hazırlanmıştır. Belirtilen oranlara göre dökülen harçlar kalıptan çıkarıldıktan sonra bor atıklarının priz süresini biraz uzatmasından dolayı ilk önce numunelere 7 günlük hava kürü ve sonrasında 21 gün boyunca su kürü uygulanmıştır. Standart su küründe tutulan numuneler 20±1°C'lik kür havuzunda bekletilmişlerdir.

Çizelge 3. Harç numunelerinin karışım oranları

KPA (%)	Ağırlıkça Malzeme Miktarları (gr)			
	Çimento	Su	Kum	KPA
0	450	225	1350	0
3	436.5	225	1350	13.5
7	418.5	225	1350	31.5
10	405	225	1350	45

4 DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

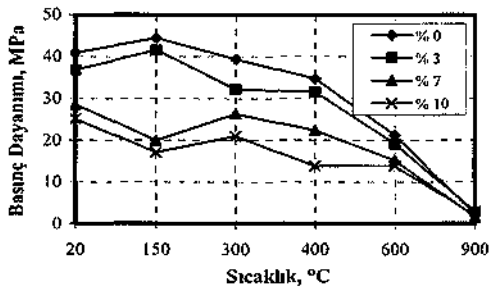
Bor atıklı serilerin eğilmede-çekme dayanımlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Eğilmede-çekme dayanımının sıcaklığa göre değişimi

Şekil 2 incelendiğinde artan sıcaklık değerleri ile bütün serilerde eğilmede-çekme dayanımı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Azalmalar tüm serilerde aynı paralellikte olup, bor miktarının artması ile çekme dayanımlarında da düşüşler artmıştır. Genellikle 20^{0}C'nin dışındaki kontrol serilerinde bütün sıcaklıklar için en yüksek değerler elde edilmiştir. 20^{0}C'de en yüksek değeri % 3 bor atıklı seri 8.1 MPa değeriyle vermiştir. 150 ^{0}C'de eğilmede-çekme dayanımlarında bazı artışlar görülürken 900 ^{0}C'de bütün serilerde hiçbir değer elde edilememiştir. Betondaki CSH'ların dağıldığı 600 ^{0}C'de çekme dayanımlarının iyice azaldığı görülmektedir.

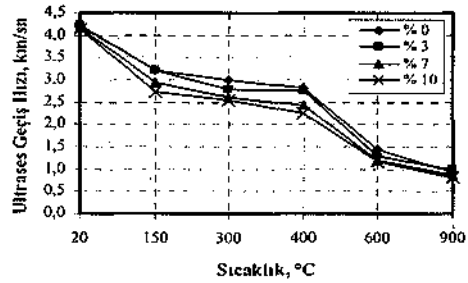
Bor atıklı serilerin basınç dayanımlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Basınç dayanımının sıcaklığa göre değişimi

Şekil 3 incelendiğinde genellikle sıcaklığın artması ile birlikte basınç dayanımlarının azaldığı görülmektedir. Artan sıcaklığa karşı basınç dayanımlarındaki değişim % 0 ve 3 bor atıklı serilerde % 7 ve 10 bor atıklı serilere göre daha yüksek ama aynı paralelikte değişim göstermiştir. Yalnızca 150 ^{0}C'de % 0 ve 3 bor atığı katkılı harçların basınç dayanımları artarken % 7 ve 10 bor atığı katkılı harçların basınç dayanımları azalmaktadır. 900 ^{0}C'de CSH yapısının tamamen dağılmasından dolayı çok küçük basınç dayanımları elde edilmiştir.

Bor atıklı serilerin ultrases geçiş hızının sıcaklıkla değişimi Şekil 4'de gösterilmiştir. Hasarsız olarak yapılan ultrases deneyleri sonucunda harç ve betonun içyapısı, yoğunluğu, içyapıda çatlak ya da boşluk olup olmadığı tespit edilir. İç yapıda çatlak ya da boşluk olması durumunda ultrases geçiş sürelerinde uzamalar oluşur ve böylece ultrases geçiş hızları azalır (Uğurlu vd., 2004).



Şekil 4. Ultrases geçiş hızının sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4 incelendiğinde sıcaklığın artması ile birlikte ultrases geçiş hızlarının azaldığı görülmektedir. Ultrases geçiş hızları tüm sıcaklıklar göz önüne alındığında 0.5 ile 4.5 km/sn arasında değişim göstermektedir. Bu ultrases geçiş hızlarındaki değişim artan sıcaklıklarda tüm serilerde aynı paralellikte olup azalmaktadır. Bu değerlerden sıcaklık artışı ile harçların içyapısının bozulduğu anlaşılmaktadır.

20 ^{0}C sıcaklıktaki numunelerde ultrases geçiş hızı değerlerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Yani bor atığı miktarının artması ile ultrases geçiş hızı değerlerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Ultrases geçiş hızı değerlerine göre harçların kaliteleri ile ilgili tahminlerde bulunulabilir. Eğer ultrases geçiş hızı değeri 4.5 km/sn'den büyük ise harç kalitesi mükemmel, 3.5-4.5 km/sn arası iyi, 3.0-3.5 km/sn arası şüpheli, 2-3 km/sn arası zayıf ve 2 km/sn'den küçük değerler çok zayıf olarak belirtilmiştir (Erdoğan, 2003).

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak sıcaklığın artması ile birlikte eğilmedeçekme dayanımları, basınç dayanımları ve ultrases geçiş hızları düşmüştür. Çimento yerine kullanılan bor atığı miktarlarının artması ile de bu değerlerin düştüğü görülmüştür. Elde edilen sonuçlar kontrol karışımlarına göre karşılaştırıldığında kontrol karışımına en yakın sonuçlar % 3 oranında bor atığının kullanıldığı serilerde görülmüştür. Bu nedenden dolayı çimento yerine % 3 ve daha az oranlarda bor atığının kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

Baradan, B., Yazıcı H. ve Ün H. 2002. *Betonarme Yapılarda Kalıcılık.* İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, s. 282.

Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M., Tosunoğlu, V. 2002. Utilization of Trommel Sieve Waste as an Additive in Portland Cement Production. *Cement and Concrete Research* 32: 35-39.

Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M., Tosunoğlu, V. 2002. Utilization of Borogypsum as Set Retarder in Portland Cement Production. *Cement and Concrete Research* 32: 471-475.

Canbulat, Ü. 2004. Bor sektörümüz ve Borun Geleceği. ETO Dergisi, Sayı 93, ss. 21-24.

Elbeyli, İ.Y. 2000. *Boraks ve Borik Asit Üretiminde Ortaya Çıkan Katı Atıkların Çimento Sanayiinde Değerlendirilmesi.* YTÜ Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Erdoğan, T.Y. 2003. *Beton.* ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A. Ş., Ankara.

Erdoğan, Y., Zeybek, A. 1996. Kolemanit Konsantratör Atıklarının Çimento Üretiminde Katkı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi. UKMK-2 Bildiriler Kitabı, İstanbul.

Kula, İ., Olgun, A., Sevinç, V., Erdoğan, Y. 2002. An Investigation on The Use Of Tincal Ore Waste, Fly Ash, and Coal Bottom Ash as Portland Cement Replacement Materials. *Cement and Concrete Research* 32: 227-232.

Mehta, P.K and Monteiro P.J.M. 1997. *Concrete, Microstructure, properties and materials.* Indian Concrete Institute, 548 p.

Lin, W.M., Lin T.D. and Powers-Couche L.J. 1996. Microstructures of fire-damaged concrete. *ACI Materials Journal* Vol. 93, No. 3, pp. 199-2045.

Oruç, F., Sabah, E., Erkan, Z. E. 2004. Türkiye'de Bor Atıklarının Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri. 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, ss. 385-392.

Özdemir, M., Öztürk, N. U. 2003. Utilization of Clay Wastes Containing Boron as Cement Additives. *Cement and Concrete Research* 33: 1659-1661.

Targan, Ş., Olgun, A., Erdoğan, Y., Sevinç, V. 2002. Effects of Supplementary Cementing Materials on The Properties of Cement and Concrete. *Cement and Concrete Research* 32: 1551-1558.

Targan, Ş., Olgun, A., Erdoğan, Y., Sevinç, V. 2004. Influence of Natural Puzzolan, Colemanite Ore Waste, Fly Ash and Coal Bottom Ash as Portland Cement Replacement Materials. *Cement and Concrete Research* 34: 1949-1950.

Topçu, İ. B., Boğa, A.R. 2004. Bor Atıklarının Çimento ve Beton Teknolojisinde Kullanılması. *Akdeniz İnşaat Haber*, Sayı 1, ss. 21-22.

Topçu, İ. B., Boğa, A.R. 2005. Bor Atıklı Çimento Harçlarının Dayanıklılığı. I. Ulusal Bor Çalıştayı, 28-29 Nisan, Ankara, ss. 113-120.

Topçu, İ.B. ve Demir A. 2005. Uçucu kül katkılı harçlarda yüksek sıcaklık etkisi. 6. Ulusal Beton Kongresi, Bildiriler Kitabı, İstanbul, s. 101-113.

Topçu, İ.B. 2006. *Beton*. Eskişehir: TMMOB, İnşaat Mühendisleri Odası, Eskişehir Şubesi, Yayın No:2, Uğur Ofset A.Ş., s.260.

Uğurlu, A., Özdemir, M., Topçu, İ. B. 2004. Bor İçeren Kil Atıkların Çimento İçerisinde Değerlendirilmesi. 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, ss. 405-411.

Xu, Y., Y.L. Wong, Poon C.S. and Anson M. 2001. Impact of high temperature on PFA concrete. *Cement and Concrete Research* 31: 1065-1073.

Yüzer, N., Aköz, F. and Öztürk, L.D. 2004. Compressive strength-color change relation in mortars at high temperature. *Cement and Concrete Research* 34:1803-1807.

Bazı Borlu Çimentoların Nötron Zırh Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

An Investigation on the Neutron Capturing Capacity of Cement Containing Boron

M.S. Zeybek
Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği, Çorum

Y. Erdoğan, F. Özmal & N. Atar
Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kütahya

İ.A. Şengil
Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, Sakarya

M.S. Erdoğan
Dumlupınar Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Simav

ÖZET: Bor Elementine nükleer alanda önem kazandıran ^{10}B izotopunun termal nötron yutma tesir kesitinin yüksek olması yanı sıra düşük enerjili γ yayınlaması ve elementin radyoaktif hale geçmemesidir. Nükleer reaksiyonlar sonucu meydana gelen nötronlar bulundukları ortamda radyasyon sorununu ve bununla birlikte zırhlama problemini beraberinde getirirler. Nötronlar elektrik yüklerine sahip olmadıklarından insan vücudundan ve çeşitli yoğunluktaki malzemelerden kolaylıkla geçerler. Bor zenginleştirme prosesi, borik asit ve diğer bor ürünleri üretimi işlemi sırasında oluşan büyük miktarlardaki atıklar, önemli oranda bor içermekte ve her yıl bunlar tesislerden atılmaktadır. Son zamanlarda, bu atıkların zararlı etkilerini azaltmak için bir seri araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Kütahya-Emet-Hisarcık'tan alınan kolemanit konsantratör atığı, değişik oranlarda portland çimentosuna ilave edilmiştir. Üretilen çimentoların fiziksel ve mekanik özellikleri ilgili Türk Standartları ve kontrol numunesi ile karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda örneklerin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiş ve nötron yakalama kapasiteleri de araştırılmıştır.

ABSTRACT: The importance of boron element in nuclear field is due to the high thermal neutron capturing capacity of inelastic-crossection and γ-radiation at low energy along with its being non-radioactive after the neutron capturing reaction. Neutrons produced as a result of nuclear reactions lead to radiation problem, hence shielding problem occurs. Since neutrons have no electrical charge they easily pass through human bodies and materials of various densities. During the boron enrichment process, production of boric acid and other boron products large amounts of wastes containing boron are disposed from the plants each year. In recent years, a series of investigation have been carried out to reduce harmful effects of these wastes. In this study, Colemanite concentrator waste taken from Kütahya-Emet -Hisarcık boron plant was added to Portland cement at different ratios. The physical and mechanical properties of the cements produced were compared with related Turkish Standards and control samples. Also, chemical analyses concerning the composition of the samples were performed. Meanwhile neutron capturing capacity of the cements were investigated.

1 GİRİŞ

Türkiye, dünya toplam bor rezervinin %72'sine sahiptir (Eti Holding A.Ş.2000). Ticari açıdan önemli olan kolemanit, tinkal ve üleksitin iyi kalitede ve büyük miktarlarda bulunması nedeniyle bor cevheri piyasasında rakipsizdir(Yılmaz,1996). Ülkemizde ham bor cevherlerini konsantratörlerde zenginleştirebileceğimiz 4 bor işletmesi bulunmaktadır. Bor türevlerinin üretim artışına paralel olarak atıklar ile ilgili problemler ortaya çıkmıştır. Bu atıklar büyük bir ekonomik kayıp olduğu kadar, çevre kirliliğine de sebep olan önemli miktarda bor içermektedir.

^{10}B izotopu nükleer reaktörlerde nötron tutucusu olarak kullanılmaktadır. ^{11}B'in bu özelliği ^{10}B'a nazaran çok daha azdır. İki izotop nötron absorplaması bakımından mukayese edilirse; ^{11}B'in etkin kesri 0,05 barn iken ^{10}B'unki 3,84 barndır(Zeybek,2000). Elektrikçe yüksüz yüksek enerjili nötronların ^{10}B izotopu tarafından absorbe edilerek verdikleri reaksiyonlar şu şekilde gerçekleşmektedir.

$$^{10}B + {}^{1}n \rightarrow {}^{7}Li(0{,}84\ MeV) + {}^{4}He(1{,}47\ MeV) + \gamma(0{,}48\ MeV) \quad \%94$$

$$^{10}B + {}^{1}n \rightarrow {}^{7}Li(1{,}01\ MeV) + {}^{4}He(1{,}78\ MeV) \quad \%6$$

Ekonominin ağır bastığı ve hacimsel kısıtlamaların söz konusu olmadığı nükleer güç reaktörlerinde, yapısal ve nükleer güç özelliklerinin uygunluğu nedeniyle, en ucuz zırh malzemesi betondur(Jaeger,1975;Komarovskii,1961). Beton zırhın kullanılacağı koşullara, maruz kalacağı radyasyon şiddet ve türüne göre malzeme bileşim oranları değiştirilerek ve bazı katkı maddeleri ilave edilerek yapısal ve nükleer özellikleri güçlendirilebilir(Yarar,1987).

Günümüz teknolojisinin gelişmesine paralel olarak çimento teknolojisi de gelişmektedir.Bu gelişmeler özellikle yeni çimento karışımları araştırma, geliştirme ve bunların standardizasyonu yönünde olmaktadır. Son zamanlarda bor endüstri atıklarının çimento ve beton üretiminde kullanılabilirliğine dair yapılan araştırmalar olumlu sonuçlar vermiştir. Borun çimento ve betondaki etkisi; hammaddelerin öğütülmesi sırasında değirmende %50 enerji kazancı, klinker üretim aşamasında döner fırında klinkerleşme sıcaklığını düşürme, basınç dayanımını arttırma ve nükleer radyasyona karşı dayanıklılık olarak ortaya çıkmıştır(Boncukoğlu, 2005).

Bu çalışmada, Hisarcık kolemanit konsantratörü 25 mm elekaltı atığı farklı oranlarda portland çimentosu klinkerine katılmıştır. Elde edilen çimentoların kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenerek çimento endüstrisinde değerlendirme yolları aranırken diğer yandan da içeriğinde bulunan bor nedeniyle nötron tutma kapasitesi incelenerek nükleer alanda kullanımı araştırılmıştır.

2 MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, klinker ve alçıtaşına ilave edilen kolemanit konsantratör atığı çimento katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Kullanılan tüm maddelerinin kimyasal analizleri yapılmıştır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Tüm katkı maddelerinin kimyasal analizleri

Kimyasal analizler (kütlece %)	Klinker	Alçıtaşı	Kolemanit atığı
SiO_2	21,082	1,43	25,960
B_2O_3	-	-	19,146
Al_2O_3	5,240	0,58	4,651
Fe_2O_3	3,588	0,40	2,444
CaO	65,199	34,46	15,612
MgO	0,920	2,42	6,664
SO_3	0,494	36,21	1,601
K_2O	0,816	-	3,354
KK	0,53	23,71	-

Numunelerin kimyasal analizleri Çimentaş İzmir Çimento Fabrikası Türk A.Ş.'nin Kalite Kontrol laboratuarında bulunan XRF cihazı ile yapılmış olup, B_2O_3 tayini kantitatif olarak yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan klinker için alçıtaşı optimizasyonu yapılmış ve %5 olarak bulunmuştur. Ayrıca klinkerin mineralojik analizi de yapılmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Klinkerin mineralojik analizi

Mineralojik Analizler	Kütlece(%)
C_3S	60,435
C_2S	14,848
C_3A	7,814
C_4AF	10,919

Hisarcık 25 mm elek altı atığı önce 100 ^{0}C'de 4 saat etüvde kurutulmuş, daha sonra çeneli ve merdaneli kırıcılarda klinker öğütme inceliğine getirilmiştir. Portland çimentosu klinkeri(%95) ile alçıtaşı(%5) arasındaki oran sabit tutularak hazırlanan karışıma ilave edilen %1,3,5 ve 7 oranlarında atık bilyeli değirmende 32 dakika öğütülerek katkılı çimentolar elde edilmiştir. Üretilen çimentolar 2500 gramdır. Üretilen katkılı çimentoların cinsleri ve kodları çizelge 2.3'de verilmiştir. Her karışım için kullanılan malzemenin kütlece yüzdesi bu çizelgede yer almaktadır. Çimentoların tane boyutu analizleri 32μm ve 90μm boyutlu Alpine Air marka elekler kullanılarak TS 24'e göre gerçekleştirilmiştir.

Dayanım testleri için numune hazırlama işlemi oda sıcaklığında yapılmıştır. Katkılı çimento numunelerine ait çimento harcı, 450 g katkılı çimentoya 1350 g normal kum ve 225 g su karıştırarak elde edilmiştir. Suyun çimentoya oranı (W/C) 0,5'tir. Çimento-su karışımları 30 s süre ile düşük hızda karıştırılarak üzerlerine kum eklenmiş ve fazladan 5 dakika daha karıştırılmıştır.

Çizelge 2.3 Üretilen katkılı çimentoların cinsleri ve kodları

Çimentonun Cinsi	Çimentonun Kodu
Portland Çimentosu (PÇ 42,5)	H0
% 1 Hisarcık elekaltı katkılı çimento	HE1
% 3 Hisarcık elekaltı katkılı çimento	HE3
% 5 Hisarcık elekaltı katkılı çimento	HE5
% 7 Hisarcık elekaltı katkılı çimento	HE7

Her bir karışım için ebatları 40x60x160 mm olan 3 prizmatik kalıp hazırlanmıştır ve bu karışımlar, hazırlanan bu kalıpların içerlerine basınç testlerinin yapılabilmesi için dökülmüştür. Kalıba dökme işle-

minden sonra numuneler, sıcaklığı 20 ^{0}C olan ve %90 bağıl neme sahip laboratuarda 24 saat süre ile saklanmış ve daha sonra kalıptan sökülüp 20 ^{0}C'deki içilebilir nitelikteki suyun içine yerleştirilmiştir. Harçlar su altında 28 güne kadar beklemeye bırakılmıştır. 2, 7 ve 28. günlerin sonunda TS 24'e göre ilgili testler yapılmıştır.

Katkılı çimentoların nötron tutma kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği beş ana kısımdan meydana gelmektedir. Bunlar; Howitzer(nötron kaynağı), BF_3 detektörü, yüksek voltaj kaynağı, yükseltici ve sayım cihazıdır. Howitzer nükleer araştırmalar için geliştirilmiştir. Po-Be, Pu-Be veya Am-Be kaynaklarını kullanarak nötron demeti üretmektedir. Bu çalışmada Am-Be kaynağı kullanılmıştır. Nötron demeti üretim hızı saniyede yaklaşık 10^4 nötrondur ve üretilen nötronların ortalama enerjisi 4 MeV'dir. Katkılı çimentolardan hazırlanan 4x4x16 cm ebatlarındaki prizmatik beton kalıplar Howitzer ışınlama kanalının 5 cm önüne yerleştirilmiştir. Beton kalıplara bitişik olarak da BF_3 detektörü yerleştirilmiştir. Dedektörün önüne numune konulmadan dakikada bir ölçüm alınarak on defa boş sayım alınmıştır. Daha sonra aynı ölçümler 4 cm kalınlığındaki beton kalıplar ile tekrarlanmıştır. Katkı oranlarına göre çimentoların nötron geçirgenlikleri çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Üretilen katkılı çimentoların fiziksel analizleri

Çimento kodu	İncelik 32 µm	İncelik 90 µm	Özgül yüzey (cm^2/g)	Özgül ağırlık (g/cm^3)
H0	22,8	2,1	3720	3,15
HE1	21,2	2,1	3870	3,15
HE3	19,4	1,4	4040	3;15
HE5	18,9	1,9	4340	3,14
HE7	18,9	2,1	4470	3,14
TS 10156	-	<14	>2800	-

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

Hazırlanan çimento karışımlarının fiziksel özellikleri incelendiğinde, portland çimentosu klinkeri ile birlikte öğütülen atığın katkı oranına paralel olarak özgül yüzeylerinin de arttığı görülmüştür. Bu artış klinkerin daha kolay öğütüldüğünü göstermektedir. Hazırlanan çimentoların elek analizi ve özgül yüzey sonuçları Türk standartlarına uygunluk göstermektedir. Çimento karışımlarının kıvam suyu analiz sonuçları, atık katkı oranları arttıkça kontrol numunesi olarak kullanılan katkısız portland çimentosuna (H0) göre artış göstermiştir. Buna bağlı olarak da çimento karışımlarının priz süreleri gecikmiştir. Ancak priz süresindeki bu artış standartlarda verilen sınır değerler arasındadır. Çimento harçlarına uygulanan mekanik deneylerin sonuçları incelendiğinde, 2 günlük basınç dayanımlarının kontrol numunesi değerlerine göre biraz daha düşük, 7 ve 28 günlük dayanımların ise hemen hemen aynı olduğu ve değerlerin Türk Standartları ile uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Bor katkılı çimentoların erken dayanımlarının düşük, geç dayanımlarının yüksek olduğu literatürde mevcuttur (Targan,2003; Kula,2001; Kula,2002). Bu çalışmada kür yaşı 28 günle sınırlı tutulduğu için daha geç yaşlardaki dayanımlar tespit edilememiştir. Ancak hazırlanan karışımlarda %7'ye kadar artan oranlarda atığın klinkerle yer değiştirildiği düşünülürse, normal portland çimentosuna çok yakın değerler veren atık katkılı çimentoların çok daha ekonomik olacağı açıktır. Aynı zamanda basınç dayanımları öğütme süresi açısından değerlendirilirse, atık katkı oranları arttıkça klinker daha kolay öğütüldüğünden normal portland çimentosuna göre öğütme süresi azalma gösterecek ve daha az enerji tüketimi olacaktır.

Çizelge 2.5 Üretilen Katkılı Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri

Çimento Kodu	Priz süresi (saat:dakika) Priz Başlangıcı	Priz süresi (saat:dakika) Priz Sonu	Normal Kıvam Suyu (%)	Hacim Genleşmesi (mm)
H0	2:05	3:15	27,71	1
HE1	2:25	3:40	26,86	2
HE3	3:30	4:45	28,57	2
HE5	3:20	5:30	28,86	3
HE7	3:00	5:20	28,86	3
TS 10156	>1:00	<10:00	---	<10

Çizelge 2.6. Üretilen katkılı çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları

Çimento Kodu	Basınç Dayanımları (MPa) 2 gün	7 gün	28 gün
H0	25,8	43,9	54,4
HE1	25,5	40,7	55,1
HE3	23,5	43,0	54,7
HE5	19,3	44,5	54,7
HE7	14,8	44,3	56,0
TS 10156	>10	>21	>32,5

Çimento karışımlarından hazırlanan 4x4x16 cm ebatlarındaki beton blokların nötron tutma kapasiteleri incelendiğinde çimentolarda katkı oranları arttıkça nötron geçirgenliklerinin azaldığı görülmüştür. Hazırlanan çimentolarda en az geçirgenlik %7 kolemanit atığı içeren çimentoda elde edilmiştir.

Çizelge2.7. Çimento Karışımlarının Nötron Tutma Kapasiteleri

Çimento Kodu	I (sayım/dk)	I/I_0	μ (cm^{-1})	λ (cm)
H0	665,2	0,415	0,22	4,545
HE1	598,8	0,374	0,246	4,065
HE3	540,4	0,337	0,272	3,676
HE5	475,3	0,297	0,304	3,289
HE7	438,8	0,274	0,324	3,086

Bu sonuçlara göre normal portland çimentosuyla hazırlanan bir beton nötronları 4 cm kalınlıkta yaklaşık %58'ini tutabilirken %7 bor atığı katkılı çimento ile hazırlanan beton blokların nötron tutma kapasitesi % 76,2'dir. Bu verilere göre yapılacak bir beton nötron zırhının kalınlığında önemli oranda azalma olacağı açıktır.

Numunenin kimyasal analizi sonucunda %19,146 B_2O_3 içerdiği saptanmıştır. Bu atıkların ekonomik olarak kaybı yanında çevreye vereceği zararlar da oldukça büyüktür. Bu zararlı etkileri ortadan kaldırmak ve ekonomimize yeniden kazandırmak amacı ile çimento endüstrisinde bir katkı malzemesi olabileceği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda nötronları zırhlama konusunda yapılan deneyler sonucunda, farklı oranlarda atık kullanılarak hazırlanan çimentoların nötronlara yüksek oranda etkili olduğu bulunmuştur. Bu çimentoların, nötronların sebep olduğu radyasyon tehlikesi göz önüne alınarak endüstride ve deneysel araştırmalarda kolaylıkla kullanılabilir bir zırh malzemesi olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Erdoğan, Y., Zeybek, M.S., Demirbaş, A.,"Cement mixes Containing Colemanite Wastes From Concentrator", Cement and Concrete Research Vol. 28 No: 4 605- 609 (1998).

Eti Holding A.Ş. 2000. 2000 Yılı Aralık Ayı Rezerv Bilgileri.

Boncukoğlu, R., İçelli, O., Erzeneoğlu, S., Kocakerim, M.M., "Comparison of Radioactive Transmission and Mechanical properties of Portland Cement and a Modified Cement with Trommel Sieve Waste", Cement and Concrete Research, Vol. 35, 1082-1087(2005).

Jaeger,R.G., Blizard, E.P., "Engineering Compendium on Radiation Shielding", Vol.II, Shielding Materials, Spring-Verlag, Heidelberg,Berlin,1975.

Komarovskii,A.N.,"Shielding Materials for Nuclear Reactors", Pergamon Press, London,1961.

Kula I., Olgun A., Erdoğan, Y., Sevinç V., "Effects of colemanite waste, coal bottom ash and fly ash on the properties of cement" Cement and Concrete Research, Vol. 31, 491-494 (2001).

Kula,I., Olgun,A., Sevinç, V., Erdoğan, Y.,"An investigation on the use of tincal ore vaste , fly ash and coal bottom ash as Portland cement replacement materials", Cement and Concrete Research, Vol.32, , 227-232,(2002).

Targan, Ş., Olgun, A., Erdoğan, Y., Sevinç, V., "Influence of Natural Pozzolan, Colemanite Ore Waste, Bottom Ash and Fly Ash on the Properties of Portland Cement", Cement and Concrete Research, Vol. 33, 1175-1182 (2003).

Yarar, Y., "Türk Kolemanitlerinin Nötronlara Karşı Taşınabilir Beton Zırhlama Bloklarında Kullanımı" İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul,1987.

Yılmaz,F., "Türkiye'de Bulunan Hidrate Bor Minerallerinin Nötron Zırhlama Etkinliklerinin Araştırılması", İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul,1996.

Zeybek S., "Borlu Çimentoların Üretilmesi ve Nötron Tutma Kapasitelerinin Araştırılması", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2000.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Makarnalık Buğday Genotiplerinin Bora Tepkilerinin Belirlenmesi

Determination of the Responses of Durum Wheat Genotypes to Boron

S. Gezgin, Z. Özbek, S. Soylu, M. Hamurcu, M. Babaoğlu, M. Yorgancılar &E.E. Hakkı
S. Ü. Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri ve Toprak Bölümleri, 42075, Kampus, Konya

ÖZET: Bor (B) bitkiler için mutlak gerekli olan mikro besin elementlerinden birisidir. Özellikle generatif dönemde topraktan alımında artış görülen bor elementinin noksanlığı steriliteyi artırır, dane verimini düşürür ve önemli ölçüde ürün kaybına neden olur. Bu çalışma 2005-2006 vejetasyon döneminde sera şartlarında yürütülmüştür. Araştırmada Ç-1252, Kızıltan-91 ve Çakmak-79 makarnalık buğday çeşitleri üzerine 0, 2.5 ve 10 mg kg^{-1} B toprak olacak şekilde 0.2 mg kg^{-1} bor içerikli (B-noksan) taban toprağına uygulanan borun çimlenme, çıkış ve çiçeklenme gelişme dönemlerine etkileri, tam kontrollü sera-saksı şartlarında denenmiştir. Bitkinin farklı B dozlarında bünyesine aldığı ve tolere ettiği B miktarları ICP-AES ile tespit edilmiştir.

Araştırma sonucunda makarnalık buğday çeşitlerinde 0, 2.5, 10 mg kg^{-1} bor uygulamaları sürme hızı ve sürme gücü bakımından çimlenmeyi etkilememiştir. 2.5 mg kg^{-1} bor uygulaması ile kardeş sayısı artmış ve 10 mg kg^{-1} bor uygulamasında kardeş sayısında azalmalar meydana gelmiştir ve bunun sonucunda bitkide oluşan kardeş sayısı kontrol dozundan daha düşük olmuştur. Bu nedenle 10 mg kg^{-1} bor uygulamasının bitkide toksik etki yaparak kardeşlenmeyi azatlığı sonucuna varılmıştır. Çeşitler bor alımları bakımından değerlendirildiğinde, artan bor dozuna bağlı olarak bitki bor konsantrasyonunun düzenli bir artış gösterdiği ve çeşitler arasında bor alımı bakımından varyasyon meydana geldiği tespit edilmiştir

ABSTACT: Boron (B) is an essential micronutrient for crop plants. The effect of B is more apparent in generative development stage. B deficiency increases spike sterility and decreases grain yield in cereals. This study was conducted as pot experiments in controlled glass house conditions during 2005-2006 growing season. Ç-1252, Kızıltan-91 and Çakmak-79 durum wheat cultivars were applied 0, 2.5 and 10 mg B kg^{-1} soil which contains 0.2 mg B kg^{-1} (B-deficient). The effects of B on seed germination, seedling emergence and plant development were investigated. Plant and soil B analyses were made by ICP-AES.

Boron application did not affect seed germination rates. The number of tillers per plant was highest at 2.5 mg B kg^{-1} level. However 10 mg B kg^{-1} level decreased tillering with toxicity symptoms were observed on plants. Higher B levels resulted in the higher level of B accumulation in plant but the variation was genotype specific.

1 GİRİŞ

Tahıllar insan beslenmesinde olduğu gibi hayvan beslemesi ve endüstride de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnsanlar tarafından tüketilen gıda maddeleri içerisinde günlük diyetin % 66'lık kısmı tahıl ve tahıl ürünlerinden temin edilmektedir. Tahıllar içerisinde ise buğday ayrı bir yeri olan stratejik bir besin maddesidir. Çeşit zenginliğine sahip olan buğday, çok farklı toprak şartlarında yetişebilme üstünlüğüne sahiptir (Akkaya, 1996). Buğdayda verim ve kalitenin artırılması diğer tedbirler yanında bütün besin elementlerini dengeli ve yeterli miktarda sağlayan bir gübreleme programı ile mümkün olabilir. Bu nedenle bitkiler için mutlak gerekli olan ve bir mikro besin elementi olan Bor (B)'un bitki bünyesine alınış mekanizmalarının ve bitki gelişimi üzerine etkilerinin belirlenmesi önem arz etmektedir.

Yapılan çalışmalara bakıldığında, borun karbonhidrat ve protein metabolizmasında, doku farklılaşması, oksin ve fenol metabolizmasında, membran permeabilitesinde, polen çimlenmesinde ve polen tüpü büyümesinde önemli roller üstlendiği bildirmiştir (Marschner, 1995).

Tahıllarda bora hassasiyet bakımından geniş bir genotipik varyasyonun bulunduğu Brezilya, Çin, Hindistan, Nepal, Tayland ve Türkiye gibi değişik ülkelerde yapılan tarla denemelerinde belirgin olarak ortaya konulmuştur (Silva and Andrade, 1983; Li et

al. 1978; Tandan and Nagvi, 1992; Subedi et al., 1993; Rerkasem and Jamjod, 1997; Torun et al., 1999).

Atalay ve ark., (2003), buğday ve arpada, Yorgancılar (2004), ekmeklik ve makarnalık buğdayda yaptıkları çalışmada bor uygulaması ile bitkilerin bor alımının arttığını fakat genotiplerin bor alımı bakımından farklılıklar gösterdiğini belirtmişlerdir.

Yau ve ark. (1995; 1997) makarnalık buğday hatlarında, Canhong (1992), ekmeklik buğday genotiplerinde B noksanlığında ortaya çıkan varyasyonları tarla ve saksı denemelerinde incelemiştir. Tarla denemelerinde farklı B seviyelerinde (0.09, 0.12, 0.16, 0.24 mg B kg^{-1}) yetiştirilen noksanlığa hassas genotiplerde anter ve polen gelişiminin ve tane veriminin azaldığı, toleranslı genotiplerde böyle bir etkinin olmadığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, farklı makarnalık buğday çeşitlerinin B alma ve biriktirme durumlarının analizle tespiti ve borun çimlenme, çıkış ve ilk gelişme dönemlerindeki etkilerinin belirlenmesi, bor alımı bakımından çeşitler arasındaki genotipik farklılıkların ortaya konması amaçlanmıştır.

2 MATERYAL METOD

2.1 Materyal

Araştırmada makarnalık buğdaylardan (*Triticum durum* L., 2n=4x=28) Ç-1252, Çakmak-79, Kızıltan-91 çeşitleri materyal olarak kullanılmıştır.

Denemelerde kullanılan topraklar Konya'nın Sağlık Kasabasından temin edilmiş olup toprağın B içeriği 0.2 mg kg^{-1} seviyesinde olup B yetersiz düzeydedir. Denemede kullanılan toprağın bazı özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Toprak Örneğinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toprak Özellikleri	
pH (1:2.5 Toprak-su)	8.10
E.C., (1:5 Toprak-su) µS cm^{-1}	125.20
%	
$CaCO_3$	31.30
Organik madde	4.90
Kil	18.36
Silt	14.28
Kum	67.36
1 N NH_4OAC ekstrakte edilebilir, me 100 g^{-1}	
Ca	5.42
Mg	0.35
K	0.21
Na	0.08
mg kg^{-1}	
0.5N $NaHCO_3$ ile ekstrakte edilen P	17.70
DTPA ile ekstrakte edilen Fe	0.90
DTPA ile ekstrakte edilen Zn	0.01
DTPA ile ekstrakte edilen Mn	2.40
DTPA ile ekstrakte edilen Cu	0.20
$CaCl_2$+mannitol : eks. edilen B	0.20

2.2 Metod

2.2.1 Saksıların hazırlanması ve ekim

Araştırma "Tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine" göre üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Denemede H_3BO_3 şeklinde üç bor (0, 2.5, 10 mg B kg^{-1}) uygulanmıştır. Denemede saksılara 3000 g toprak örneği tartılmış ve her bir saksıya 100 mg N kg^{-1} (20.20.0 kompoze ve üre), 50 mg kg^{-1} P (20.20.0 kompoze), 30 mg kg^{-1} K (Kallimagnesia), 5 mg kg^{-1} Zn ($ZnSO_4.7\ H_2O$) ve 5 mg kg^{-1} Mn ($MnSO_4.H_2O$) uygulanmış, saksılara daha sonra bor konularına göre gübreleme yapılmıştır. Saksılara gübreler çözelti şeklinde karıştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra her saksıya 15 tohum ekilmiştir. Ekim Kasım ayının sonunda yapılmıştır. Sera şartları buğdayın bölgedeki iklim isteklerine göre sıcaklık ve nem yönünden ayarlanmış ve vernalizasyon ihtiyaçları yönünden bir sıkıntı yaşanmamıştır. Deneme süresince toprağın su kapsamı damla sulama sistemi ile tarla kapasitesinin %50- 75 arasında tutulmaya çalışılmıştır.

2.2.2 Gözlem ve analizler

Bitkiler ekimden sonra çimlenme ve çıkış (adet $saksı^{-1}$) sayısı, kardeşlenme sayısı (adet $bitki^{-1}$), boy uzunlukları (cm) belirlenmiş ve çeşitlerin bor içeriklerini belirlemek amacıyla sapa kalkma öncesi, başak öncesi ve bayrak yaprak olarak bitki örnekleri alınmış. Örnekler yıkanmış, 70°C'de hava sirkülâsyonlu kurutma dolabında kurutulmuş ve bitkiler öğütüldükten sonra HNO_3 ile mikro dalga sistemde (CEM, Mars 5) yaş yakma metoduyla yakılmış ve elde edilen süzüklerin B (mg kg^{-1}) içerikleri ICP – AES (Varian – Vista Model Axial Simultaneous) ile belirlenmiştir.

2.2.3 Denemelerin değerlendirilmesi ve istatistiki analizler

Elde edilen değerler bilgisayarda MSTAT-C istatistik programı ile varyans analizine tabi tutulmuş ve istatistiki açıdan önemli bulunan karakterlerde çoklu karşılaştırma testi olan LSD uygulanmıştır (MSTAT-C., 1980).

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Sürme değerleri

Denemeler sonucunda, tohumların ekiminden 7 gün sonraki sürme hızları belirlenmiş ve elde edilen değerler Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi bitkilerin sürme hızları birbirine yakın çıkmıştır ve yapılan varyans analizinde uygulamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Çizelge 2. Farklı bor dozları içeriğine sahip saksılarda yetiştirilen buğday çeşitlerinin ortalama sürme hızı (%) (ekimden 7 gün sonra)

Çeşitler	Bor Dozları (mg kg^{-1}) 1.1 0	1.2 2.5	1.3 10	Ortalama
Ç-1252	60.00	64.43	66.67	63.70
Çakmak-79	68.87	40.00	66.63	58.50
Kızıltan-91	66.67	68.90	60.00	65.19
Ortalama	65.18	57.78	64.43	

Tohumların sürme güçleri de tohumların ekiminden 12 gün sonra tespit edilmiş ve bu sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir. Yapılan varyans analizinde uygulamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ve B uygulamalarının bu çeşitlerde sürme güçlerini etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3. Farklı bor dozları içeriğine sahip saksılarda yetiştirilen buğday çeşitlerinin ortalama sürme gücü (%) (ekimden 12 gün sonra)

Çeşitler	Bor Dozları (mg kg^{-1}) 1.4 0	1.5 2.5	1.6 10	Ortalama
Ç-1252	75.53	82.23	77.77	78.51
Çakmak-79	79.97	77.77	86.70	81.48
Kızıltan-91	73.37	75.53	82.23	77.04
Ortalama	76.29	78.51	82.23	

Yapılan çalışmalara bakıldığında, Paull ve ark. (1988), saksıda 25, 50, 150 mg kg^{-1} B dozu uygulayarak buğday ve arpa çeşitlerinin tepkilerini incelemişler ve en yüksek B dozunun çimlenmeyi geciktirdiğini ancak çimlenme yüzdesinde bir değişikliğin meydana gelmediğini bildirmişlerdir. Yorgancılar & Babaoğlu (2005), ekmeklik ve makarnalık buğdaylarda, Atalay (2003), arpa ve buğdayda yaptıkları çalışmalarda bor uygulamalarının çimlenmeyi etkilemediğini belirtmişlerdir. Taner (2003), ,12 mg B kg^{-1} bor içeren toprakta ve bu toprağa 9 mg kg^{-1} bor uygulaması yaparak makarnalık buğday genotiplerini yetiştirmiş, araştırma sonuçlarına göre tarla şartlarında da borun çimlenme üzerine olumsuz etkisinin tespit edilemediğini belirtmiştir.

Bu sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde 2,5 ve 10 mg kg^{-1} bor uygulamalarının sürme hızı ve sürme gücü üzerine etkileri görülmemiştir.

3. 2 Bitki gelişimi

Bor uygulamalarının bitki gelişimi üzerine etkisini belirlemek için yapılan gözlemlerde kardeş sayısı ve hasat sırasında bitki boyları belirlenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4-5'de verilmiştir.

Çizelge 4'ün incelenmesinden de görüleceği gibi 2.5 mg kg^{-1} bor uygulaması ile kardeş sayısı tüm çeşitlerde artmış (7.13 adet bitki^{-1}) ve bor dozunun artması ile 10 (mg kg^{-1}) kardeş sayısı azalmıştır (3.87 adet bitki^{-1}). Yapılan varyans analizinde bor dozu x çeşit interaksiyonu kardeş sayısı bakımından önemsiz bulunmuştur.

Sonuç olarak bor uygulamaları ile çeşitlerin kardeş sayısı artış gösterirken toksik seviyedeki bor uygulamasında kardeş sayısında belirgin azalmalar görülmüştür.

Çizelge 4. Kardeşlenme sayısı (adet bitki^{-1})

Çeşitler	Bor Dozları (mg kg^{-1}) 1.7 0	1.8 2.5	1.9 10	Ortalama
Ç-1252	8.07	5.33	4.43	5.94ab
Çakmak-79	5.40	6.83	2.50	4.91b
Kızıltan-91	6.93	9.23	4.67	6.94a
Ortalama	6.80a	7.13a	3.87b	

$LSD_{\%5}$ Çeşit: 1.56, $LSD_{\%1}$ Bor dozu: 2.13

Bor uygulamalarının bu çeşitlerde bitki boyları üzerine etkileri değerlendirildiğinde ise yüksek doz olan 10 (mg kg^{-1}) bor dozunda bitki boyu azalmış (70.92 cm) fakat bu azalma yapılan varyans analizinde önemsiz bulunmuştur. Bu nedenle 10 (mg kg^{-1}) bor dozu uygulamasının bu çeşitlerde bitki boyunu etkilemediği sonucuna varılmıştır (Çizelge 5).

Çizelge 5. Bitki boyu (cm)

Çeşitler	Bor Dozları (mg kg^{-1}) 1.10 0	1.11 2.5	1.12 10	Ortalama
Ç-1252	74.90	75.43	68.40	72.91
Çakmak-79	72.80	73.80	74.60	73.73
Kızıltan-91	78.30	79.97	69.77	76.01
Ortalama	75.33	76.40	70.92	

Yorgancılar, (2004) bor uygulamalarının ekmeklik ve makarnalık buğday çeşitlerinde gövde uzunlukları üzerine etkisini araştırmış ve bor dozları ile gövde uzunlukları bakımından çeşitler arası varyasyonların olduğunu belirtmiştir. Yau ve Saxena (1997); Rerkasem ve ark. (2004), B fazlalığının buğdayda büyüme ve gelişmeyi olumsuz etkilediğini belirtmiştir. Kalaycı ve ark. (1997); Taban ve Erdal (2000); Yau ve ark. (1997), makarnalık buğday çeşitlerini genelde bor toksitesine en hassas çeşitler olarak ifade etmişlerdir. Bu sonuçlar daha önce Soylu ve ark. (2004) tarafından tarla koşullarında yaptıkları çalışmalara göre, makarnalık ve ekmeklik buğday çeşitlerinin B uygulamasına karşı tepkilerinin önemli derecede varyasyon gösterdiğini bir kez daha ortaya koymaktadır.

3.3 Bitki bor alımı

Bor uygulaması yapılan bu çeşitlerin sapa kalkma dönemindeki bor içerikleri tespit edilmiş ve elde edilen veriler Çizelge 6'da verilmiştir. Yapılan varyans analizinde çeşit, bor dozu ve çeşit x bor dozu interaksiyonu istatistiksel olarak önemli bulunmuştur.

Çizelge 6'da görüldüğü gibi bor dozunun artması ile bitkinin sapa kalkma öncesi bor içeriği artmış ve en yüksek uygulama olan 10 (mg kg^{-1}) bor dozunda maksimuma ulaşmıştır (245.71 mg kg^{-1}). Çeşit x bor dozu interaksiyonu incelendiğinde sapa kalma öncesi en yüksek bor içeriğine 304.49 mg kg^{-1} ile Çakmak-79 çeşidi sahip olmuştur. Kontrol uygulamasında sapa kalkma öncesi bütün çeşitlerde en az bor içeriği tespit edilmiştir ve buradan hareketle bor uygulaması ile sapa kalkma öncesi çeşitlerin bor içeriğinin artış gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6. Sapa kalkma dönemindeki bor içeriği (mg kg^{-1})

	Bor Dozları (mg kg^{-1})			
Çeşitler	1.13 0	1.14 2.5	1.15 10	Ortalama
Ç-1252	19.43cd	63.45cd	219.08b	**100.65b**
Çakmak-79	13.78d	58.48cd	304.49a	**125.58a**
Kızıltan-91	13.92d	70.35c	213.57b	**99.28b**
Ortalama	**15.71c**	**64.09b**	**245.71a**	

$LSD_{\%5}$ Çeşit: 22.58, $LSD_{\%1}$ Bor dozu: 30.94, $LSD_{\%1}$ Çeşit x Bor dozu: 53.90

Makarnalık buğday çeşitlerinde borun bitkiler tarafından başaklanma öncesi alınan miktarları Çizelge 7'de verilmiştir. Yapılan varyans analizinde çeşit, bor dozu ve çeşit x bor dozu interaksiyonları istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. LSD önem testi gruplaması sonucunda en yüksek bor dozu içeriği 10 (mg kg^{-1}) bor uygulamasından elde edilmiş olup bu uygulamada bitki bor içeriği ortalaması 252.70 (mg kg^{-1}) olmuştur. Çeşit x bor dozu interaksiyonu incelendiğinde başaklanma öncesi en yüksek bor içeriğine 271.51 (mg kg^{-1}) ile yine Çakmak-79 çeşidi sahip olmuştur. En düşük bor içeriği ise kontrol dozunda ve Ç-1252 çeşidinde (9.45 mg kg^{-1}) görülmüştür. Burada da görüldüğü gibi başaklanma öncesi bitkilerin bor içeriklerinin 0 ve 2.5 mg kg^{-1} bor uygulamalarında azaldığı, 10 mg kg^{-1} B uygulamasında (Çakmak-79 çeşidi hariç) arttığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7. Başaklanma öncesi bor içeriği (mg kg^{-1})

	Bor Dozları (mg kg^{-1})			
Çeşitler	1.16 0	1.17 2.5	1.18 10	Ortalama
Ç-1252	9.45d	38.31c	254.07a	**100.61b**
Çakmak-79	12.71d	52.23c	271.51a	**112.15a**
Kızıltan-91	11.83d	46.98c	232.54b	**97.12b**
Ortalama	**11.33c**	**45.84b**	**252.70a**	

$LSD_{\%5}$ Çeşit: 10.80, $LSD_{\%1}$ Bor dozu: 14.88, $LSD_{\%5}$ Çeşit x Bor dozu: 18.81

Bitkiler bayrak yaprak bor içerikleri bakımından değerlendirildiğinde elde edilen bayrak yaprak bor analiz sonuçları Çizelge 8'de verilmiştir. Bu değerlere göre yapılan varyans analizi sonuçlarına göre çeşit, çeşit x bor dozu önemsiz bulunurken, bor dozu istatistiksel olarak önemli olmuştur. Burada da bor uygulamaları ile bitki bor içeriklerinin artış gösterdiği görülmüştür. Bayrak yaprak bor içeriklerinin Şekil 1'de görüldüğü gibi sapa kalkma öncesi ve başaklanma öncesine göre belirgin oranda artış gösterdiği tespit edilmiştir.

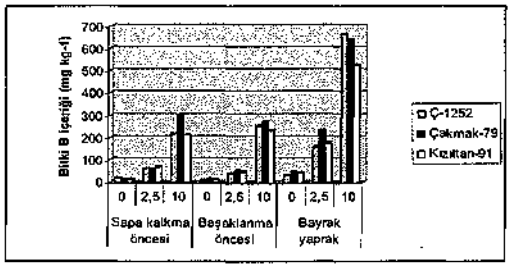
Çizelge 8. Bayrak yaprak bor içeriği (mg kg^{-1})

	Bor Dozları (mg kg^{-1})			
Çeşitler	1.19 0	1.20 2.5	1.21 10	Ortalama
Ç-1252	33.10	160.34	666.77	**286.73**
Çakmak-79	50.50	235.58	642.21	**309.43**
Kızıltan-91	44.08	177.14	526.27	**249.16**
Ortalama	**42.56c**	**191.02b**	**611.75a**	

$LSD_{\%1}$ Bor dozu: 86.09

Yapılan literatür taramalarında gövde B alımları ile ilgili farklı değerlendirmelerle karşılaşılmıştır. Nable (1988); Nable ve ark. (1990); Bagheri ve ark. (1992); Kalaycı ve ark. (1997); Güneş ve ark. (2000), dayanıklı genotiplerin gövdede daha az B biriktirdiğini ifade ederken, bazı araştırıcılar da bunun aksine (Subedi ve ark., 1999), buğday çeşitlerinin toleranslılığı yada hassaslığının bayrak yaprak B içeriği ve konsantrasyonu ile ilgili olmadığını belirtmiştir.

Atalay ve ark., (2003), buğday ve arpada, Yorgancılar, (2004) ekmeklik ve makarnalık buğdayda yaptıkları çalışmada bor uygulaması ile bitkilerin bor alımının arttığını fakat genotiplerin bor alımı bakımından farklılıklar gösterdiğini belirtmişlerdir. Bor noksanlığından bitkilerin etkilenmesinde, çeşitlerin hassasiyetine göre farklılıklar olabilmektedir. Etki mekanizması farklı türler arasında da değişiklik gösterebilmektedir. Bor toksisite ve eksikliğine duyarlılıktaki farklılıkların nedeninin bitkilerin bordan fizyolojik ve morfolojik olarak aynı derecede etkilenmemesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Huang ve Graham, 1990; Nable, 1991).



Şekil 1. Bor uygulamalarında (0, 2.5, 10 mg kg^{-1}) bitkinin sapa kalkma öncesi, başaklanma öncesi ve bayrak yaprak bor içeriklerini gösteren grafik.

Tüm sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde;

Ç-1252, Çakmak-79 ve Kızıltan-91 makarnalık buğday çeşitlerinde 0, 2.5, 10 (mg kg^{-1}) bor uygulamaları sürme hızı ve sürme gücü bakımından çimlenmeyi etkilememiştir.

Bu çeşitlerde 2.5 mg kg^{-1} bor uygulaması ile kardeş sayısı artmış ve 10 mg kg^{-1} bor uygulamasında kardeş sayısında azalmalar meydana gelmiştir ve bunun sonucunda bitkide oluşan kardeş sayısı kontrol dozundan daha düşük olmuştur. Bu nedenle 10 mg kg^{-1} bor uygulamasının bitkide toksik etki yaparak kardeşlenmeyi azalttığı sonucuna varılmıştır.

Makarnalık buğday çeşitlerinde bor uygulamalarının bitki boyları bakımından etkileri değerlendirildiğinde uygulamalar arası fark önemsiz bulunmuş ve bor uygulamasının bitki boyunu bu dozlarda etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Çeşitler bor alımları bakımından değerlendirildiğinde, artan bor dozuna bağlı olarak bitki bor konsantrasyonunun düzenli bir artış gösterdiği ve çeşitler arasında bor alımı bakımından varyasyon meydana geldiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Akkaya, A., 1996. Buğday Yetiştiriciliği, Sütçü İmam Üniversitesi Genel Yayın No:1 Ders Kitapları, No:1, Kahramanmaraş.

Atalay, E., 2003. Buğday (Kızıltan-91) ve arpa (Tokak-157/37) *in vitro* fidelerinde bor alımının ICP-AES ile tespiti. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Atalay, E., Babaoğlu, M., Gezgin, S., 2003. Buğday (Kızıltan-91) ve arpa (Tokak-157/37) *in vitro* fidelerinde bor alımının ICP-AES ile tespiti. S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi.

(19): (2005) 109-114, Konya. ,

Bagheri, A., Paull, J.G., Rathjen, A.J., Ali, S.M., Moody, D.B. 1992. Genetic variation in the response of pea (Pisum sativum L.) to high soil contentrations of boron. Plant and Soil. 146:1-2, 261-269; 17 ref.

Canhong C. 1992. Variation in responses to boron deficiency in wheat genotypes. Thesis Abstract of AGS Students.

Güneş, A., Alpaslan, M., Özcan, H., Çıkılı, Y. 2000. Türkiye'de Yaygın Olarak Yetiştirilen Mısır (*Zea mays L.*) Çeşitlerinin Bor Toksitesine Duyarlılıkları. Turkish Agricultural and Foresty. 24: 277-282. TÜBİTAK. Ankara.

Huang, C., Graham, R.D., 1990. Resistance of wheat genotypes to boron toxicity is expressed at the cellular level. Plant and Soil, 126, 295-300

Kalaycı, M., Alkan, A., Çakmak, İ., Bayramoğlu, O., Yılmaz, A., Aydın, M., Özbek, V., Ekiz, H., Özberisoy, F. 1997. Studies on differential response of wheat cultivars to boron toxicity. Wheat: propects for global improvement. Proceedings of the 5th International Wheat Conference, Broun, H.J.(ed)10-14 June. Ankara, Turkey. Developments in Plant Breeding. Volume 6;11 ref.

Li, W.H., M.C. Kui, N.S. Chao, M.P. Jern, W.J. Chu and C.L. Wang, 1978. Studies on the causes of sterility on wheat. J. North eastern Agric. College. 31, 1-19 (In Chinese with English abstract).

Marschner, H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press. New York. USA.

MSTAT-C., 1980. MStat User's Quides Statistics (Version 5 ed.) Michigan State Universty. Michigan, USA.

Nable, R.O. 1988. Resistance to boron toxicity amongst several barley and wheat cultivars. A preliminary examination of the resistance mecanism. Plant and Soil. 112, 45-52

Nable, R.O., Cartwright, B., Lance, R.C.M. 1990. Genotypic differences in boron accumulation in barley: Relative susceptibilities to boron deficiency and toxicity. Genetic aspects of plant mineral nutrition. 243-251.

Nable, R.O., 1991. Distribution of boron within barley genotypes with differing susceptibilities to boron. J. Plant Nutrition, 14 : 453-461.

Paull, J.G., Cartwright, B., Rathjen, A.J., 1988. Responses of wheat and barley genotypes to toxic concentrations of soil boron. Euphytica. 39: 137-144.

Rerkasem, B., and Jamyod, S., 1997. Genotypic Variation In Plant Respance to Low Boron and Implications for Plant Breeding. Kluwer Acamedic Publisters. Printed Nederland.

Rerkasem, B., Jamyod, S., 2004. Boron deficiency in wheat: a review. Field Crops Research xxx (2004) xxx–xxx, in press, accepted 31 January 2004. Elsevier.

Silva, da A.R. and J.M.V. de Andrade, 1983. Influence of microstrients on the male sterility on upland wheat and rice and soybean yields in red yellow latosal. Pesq. Agropec Bras Brasilia 18, 593-601. (in Portuquese with English abstract).

Soylu, S., Topal, A., Sade, B., Akgün, N., Gezgin, S., Babaoğlu, M., 2004. Yield and Yield Attributes of Durum Wheat (*Triticum durum* Desf.) Genotypes as Affected by Boron Application In Boron-DeficientCalcareous Soils: An Evaluation of Major Turkish Genotypes for B Efficiency. Journal of Plant Nutrition, Vol. 27, No. 6, pp.1077-1106.

Subedi, K.D., Budhathoki, C.B., Subedi M. and Tuladhar, J.K., 1993. Survey and Research Report on Wheat Sterility Problem (1992/93). Working Paper No: 93/94, Nepal.

Subedi, KD., Gregory, P.J., Summerfield, R.J., Gooding, M.J. 1999. Boron accumulation and partitioning in wheat cultivars with contrasting tolerance to boron defiency. Plant and Soil. 214:1/2, 141-152.

Taban, S., Erdal, İ., 2000. Bor Uygulamasının Değişik Buğday Çeşitlerinde Gelişme ve Toprak Üstü Aksamda Bor Dağılımı Üzerine Etkisi.Turk. J. Agric. For. 24: 255-262.

Taner, S., 2003. Bor Toksik Alanda Yetiştirilen Makarnalık Buğday (*Triticum durum* L.) Genotiplerinin Verim ve Bazı Verim Ögelerinin Belirlenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Tandan, J.P. and Nagvi, S.M.A., 1992. Wheat varietal screening for boron deficiency in India. In: C.E. Mann and B. Rerkasem (Eds.), Boron Deficiency in wheat, Wheat Spec. Rep. 11, pp. 76-78. CIMMYT, Mexico.

Torun, A., Yılmaz, A., Kalaycı, M., Gültekin, İ., Torun, B., Eker, S., Çakmak, İ., 1999. Konya koşullarında yetiştirilen farklı buğday çeşitlerinin bor toksitesine duyarlılığının sera ve tarla koşullarında araştırılması. Hububat Sempozyumu, Altıncı oturum: Hububat Yetiştirme, 317-327 8-11 Haziran, Konya.

Yau, S.K., Nahcit, M.M., Ryan, J., Hamblin, J. 1995. Phenotypic variation in boron toxicity tolerance at seedling state in durum wheat (*Triticum durum* L.). Euphytica. 83:3, 185-191; 16 ref.

Yau, SK, Saxena, MC., 1997. Variation in growth development and yield of durum wheat in response to high soil boron 1. Average effects. Australian Journal of Agricultural Research, 48 (7): 945-949, Csiropublications, Collingwood.

Yau, SK., Nachit, M., Ryan, J., 1997. Variation in growth development and yield of durum wheat in response to high soil boron 2. Differences between genotypes. Australian Journal of Agricultural Research, 48 (7): 951-957, Csiropublications, Collingwood.

Yorgancılar, M., 2004. Bazı Buğday Çeşitlerinde Doku Kültürü Yoluyla Bora Karşı Tepkilerinin Araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Konya

Yorgancılar, M., ve Babaoğlu, M., 2005. Buğday Çeşitlerinde Borun Çimlenme Üzerine Etkisinin *in vitro* ve Saksı Şartlarında Araştırılması. *S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi* 35

Türkiye Zeytinliklerinin Bor Beslenme Durumları

Nutrient Status of Olive Orchards with Reference to Boron in Turkey

İ. Doran
Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, 21280-Diyarbakır, Türkiye

ÖZET: Türkiye'nin farklı ekolojik bölgelerindeki zeytinliklerin beslenme durumunu ortaya koymak amacıyla 1988–2005 yılları arasında yapılan araştırmalar ile Mersin ve Mardin yöresi zeytinliklerinde yaptığımız çalışmaların sonuçları bir arada değerlendirilerek hazırlanan bu çalışma, Aydın'da Memecik çeşidine ait 225 bahçede, Marmara Bölgesinde Gemlik çeşidine ait 45, Edincik Su çeşidine ait 9, Mersin'de Sarı Ulak çeşidine ait 21, Yerli Yağlık çeşidine ait 15, Ayvalık çeşidine ait 14, Gaziantep ve Kilis'te Kilis Yağlık ve Nizip Yağlık çeşitlerine ait 25'er ve Mardin'de Halhalı çeşidine ait 7 bahçede yürütülmüştür. Bahçelerden ürünün var ve yok yılında yaprak örnekleri ile çalışmanın ilk yılında toprak örnekleri alınarak analiz edilmiş ve diğer besin elementlerinin yanısıra, bor elementi yönünden de bahçelerin beslenme durumları saptanmıştır.

İncelenen yörelerin zeytinliklerinde; toprakların ve yaprakların bor seviyelerinin çoğunlukla yetersiz oldukları belirlenmiştir.

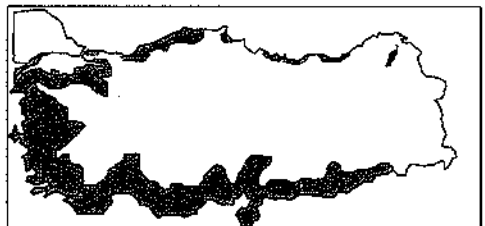
ABSTRACT: The objective of this study, which was carried out in the olive orchards in different ecologies (from Marmara Region to the South East Anatolia) between 1988 and 2005, was to reveal the nutrition status of olive trees of the country. The leaf samples from on-year and off-year trees as well as soil samples in the first year were taken from 225 orchards for Memecik cv in Aydın, 45 orchards for Gemlik cv in Marmara Region, 9 orchards for Sari Ulak cv in Mersin, 15 orchards for Yerli Yaglık cv, 14 orchards for Ayvalık cv, 25 orchards for Kilis Yaglık and Nizip Yaglık cvs in Gaziantep and Kilis, and 7 orchards Halhali cv in Mardin. The samples were analyzed for the several macro and micro nutrients including B.

According to analysis results it appeared that olive orchard soils and leaves of both on-year and off-year trees had low level of boron.

I GİRİŞ

Dünya'da yaklaşık 10 milyon hektar alanda 17,2 milyon ton zeytin üretimi yapılmakta olup, bu miktarın yaklaşık %10'unu üreten Türkiye zeytinin anavatanı olarak kabul edilmektedir. Türkiye, dünya siyah zeytin üretiminde birinci, sofralık zeytin üretiminde ikinci ve zeytinyağı üretiminde dördüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2001)

Artvin'den Mardin'e kadar uzanan 5 bölgedeki (Şekil 1) 36 ilimizde yetiştirilen zeytin yaklaşık 270 ilçenin doğrudan geçim kaynağını oluşturmaktadır (Anonim, 2001).



Şekil 1. Türkiye zeytin üretim alanları.

Zeytinliklerimizin % 42'si 80 yaşın üzerinde, %75'i meyilli arazilerde ve verimsiz topraklar üzerinde bulunmakta olup, bahçelerin % 8'i sulanabilmekte ve

% 31'i her yıl gübrelenmektedir. Üreticilerin gübreleme programları da yaprak ve toprak analizlerine dayanmadığı için yetersiz ve dengesiz bir gübreleme yapılmaktadır.

Ülkemiz zeytinliklerindeki verim düşüklüğü; peryodizite, iklim olayları, üreticilerin bilgi ve teknoloji yetersizliği nedeniyle kültürel uygulamalarda yaptıkları hatalardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle zeytinliklerimizin verimi (1115 kg ha^{-1}) Dünya ortalamasından (1370 kg ha^{-1}) düşüktür. Dünya ortalamasından düşük olan zeytin verimini artırmak, kaliteyi düzeltmek ve peryoziditeden kaynaklanan üretim dalgalanmalarını azaltmak zeytin tarımımızın esas hedefleridir (Anonim, 2001).

Kültürel uygulamalardaki eksiklikler geleneksel yetiştiriciliğin yapıldığı bahçelerde görülmekte olup, sözkonusu uygulamalar içerisinde yeterli ve dengeli beslemenin önemli bir yeri vardır. Farklı toprak ve iklim şartlarında yetişen zeytin ağaçlarında optimum beslenmeyi sağlayacak gübre miktarının belirlenmesi için toprakların verimlilik durumu ve bitkinin beslenme seviyesinin bilinmesi gereklidir.

Yapılan sörvey çalışmalarında zeytinliklerimizde önem sırasına göre en çok B, Zn, K ve N noksanlıklarının bulunduğu belirlenmiştir.

Holevas, (1968) zeytinin diğer meyvelere oranla bor noksanlığına karşı daha duyarlı olduğunu bildirmiş ve boru anahtar element olarak adlandırmıştır.

Kacar ve Katkat, (2006) bitkilerin, birçok büyüme süreçleri ile uygun tozlanma, tomurcuk, tohum ve meyve oluşumu için bora gereksinim duyduğunu bildirmişlerdir.

Canözer, (1978) ve Dikmelik, (1989) bor noksanlığında yaprakların sararıp döküldüğünü, sürgün uçlarının öldüğünü, ağaçlarda çalılaşma meydana geldiğini ve meyvelerin deforme olarak döküldüğünü bildirmişler ve yaptıkları sörvey çalışmalarda optimum bor seviyesinin; zeytinliklerin yapraklarında 18-50 mg kg^{-1}, topraklarında ise 1-2.4 mg kg^{-1} değerleri arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Hartmann and Lilleland, (1966) ise bor noksanlığında meyve etinde 4 mg kg^{-1}, sağlıklılarda ise 20 mg kg^{-1} bor bulunduğu bildirmişlerdir

Bor noksanlığına; topraktaki bor yetersizliği, alkali reaksiyon, organik madde azlığı, fazla kireç, aşırı kuraklık, aşırı yağış, fazla gübre kullanımı ve diğer elementlerle borun etkileşimi neden olabilir. Alkalin pH'lı ve kireç içeriği yüksek topraklarda serbest Ca iyonlarının varlığı, bor yarayışlılığını azaltır. Keza borun gelişme ortamında düşük düzeylerde bulunması durumunda, yüksek dozda N uygulanması da B noksanlığını artırmaktadır. Kuraklık stresi de öteki mikro elementlere göre B alımını göreceli olarak daha fazla etkiler ve bitkilerin B alımını azaltır (Kacar ve Katkat, 2006).

Bu çalışma; zeytin üretimimizin 877.169 tonunu (% 48.9) karşılayan Aydın (% 25.1), Balıkesir (% 10.7), Bursa (% 4.7), Mersin (% 4.2), Gaziantep (% 2.7), Kilis (% 1.4) ve Mardin (% 0.05) illerindeki (Anonim, 2003) önemli zeytin çeşitlerinin beslenme durumlarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Sörvey çalışmalarında zeytinliklerin yaprak ve toprak analiz sonuçları referans değerler ile kıyaslanıp, diğer besin elementlerinin yanı sıra zeytinin beslenmesinde önemli bir yeri olan B elementi yönünden de bahçelerin beslenme durumları tespite çalışılmıştır.

2 MATERYAL ve METOD

2.1 Materyal

Mersin'de; Akdeniz Bölgesi ağaç varlığının %6'sını oluşturan, siyah ve yeşil sofralık olarak değerlendirilen Sarı Ulak çeşidi, yüksek yağ içeriği nedeniyle yağlık olarak tüketilen Yerli Yağlık çeşidi ve toplam ağaç varlığımızın %19'unu oluşturan, yağı kimyasal ve duyusal özellikleri yönünden birinci sırada yer alan Ayvalık zeytin çeşitleri (Anonim, 1991),

Mardin'de; bölgede yeşil kırma zeytin olarak tüketilen, geri kalanı komşu Arap ülkelerine ihraç edilen, siyah sofralık ve yağlık olarak değerlendirilen Halhalı zeytin çeşidi,

Aydın'da; Ege Bölgesi ağaç varlığının %50'den fazlasını, toplam ağaç varlığımızın %45'ini oluşturan, yağlık ve yeşil sofralık olarak değerlendirilen Memecik zeytin çeşidi,

Bursa ve Balıkesir'de; Marmara Bölgesi ağaç varlığının %80'ini, toplam ağaç varlığımızın %11'ini oluşturan Gemlik çeşidi ile siyah sofralık olarak değerlendirilen, su oranı yüksek yağ oranı düşük olan Edincik Su çeşitleri,

Gaziantep ve Kilis'te; Güneydoğu Anadolu Bölgesi ağaç varlığının %52'sini oluşturan ve yüksek oranda kaliteli yağ içeren Kilis Yağlık ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi ağaç varlığının %38'ini oluşturan, yağlık ve siyah sofralık olarak değerlendirilen Nizip Yağlık çeşitlerine ait bahçelerden alınan yaprak ve toprak örnekleri materyal olarak kullanılmıştır.

2.2. Metod

Gayeli Örnekleme Yöntemine göre anılan yöre ve çeşitlerden seçilen bahçeler; 20-50 yaşları arasında, 5 dekardan büyük, meyili %12'yi geçmeyen,

beslenme ve hastalıklar yönünden extrem durumda olmayan bahçelerdir.

Aydın'da 225 bahçeden, Bursa ve Balıkesir'de 54, Mersin'de 50, Gaziantep ve Kilis'te 50, Mardin'de ise 7 bahçede seçilip, işaretlenen ağaçlardan ürünlü ve ürünsüz yıllarda yaprak ve çalışmanın ilk yılında 0–25 cm ve 25–50 cm derinliklerden toprak örnekleri alınmıştır.

Yaprak örnekleri; kış dinlenme döneminde (Kasım-Aralık), her ağacın 4 yönünden ve yıllık sürgünlerin ortasındaki karşılıklı yaprak çifti seçilerek alınmış (Canözer, 1978) ve aşağıdaki analizler yapılmıştır.

Azot: Kjeldahl yöntemi ile Kjeltec cihazında (Chapman ve ark., 1961),P: Vanadomolibdo fosforik asit sarı renk yöntemine göre spektrofotometrede (Chapman ve ark., 1961), K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu: Yaprak örneklerinin kuru yakma yöntemi ile hazırlanan ekstraktında, A.A.S. cihazında (Chapman ve ark., 1961), B: Azomethin-H yöntemiyle spektrofotometrede (Wolf, 1939) belirlenmişlerdir.

Toprak örnekleri; araştırmanın ilk yılında ve yaprak örnekleri ile aynı dönemde, seçilen ağaçların taç izdüşümlerinden alınmış ve aşağıdaki yöntemlere göre analiz edilmişlerdir.

Bünye: Hidrometrik yöntemle (Bouyocus, 1955), pH: Doygun toprak macununda (Jackson, 1967), Kireç: Scheibler kalsimetresi (Çağlar, 1958), Çözünebilir Toplam Tuz: Doygun toprak macununda (Richards, 1954). Organik Madde: Walkley-Black yaş oksidasyon yöntemi (Jackson, 1967), Toplam N: Kjeldahl yöntemi (Chapman ve ark., 1961), Alınabilir P: 0.5 N $NaHCO_3$ (pH:8.5) yöntemi (Olsen ve Dean, 1965), Ekstrakte edilebilir K, Ca, Mg: 1 N Amonyum Asetat (pH: 7) yöntemi (Richards, 1954), Alınabilir Fe, Zn, Mn, Cu: DTPA (pH: 7.3) yöntemi (Lindsay ve ark., 1972), Alınabilir B: Azomethin-H yöntemiyle (Wolf, 1939) belirlenmişlerdir.

3 BULGULAR

Mersin yöresi zeytin topraklarının analiz sonuçları Canözer'in (1978) bildirdiği kriterlere göre değerlendirildiğinde; genellikle kireçce zengin, hafif alkali karakterde, tuzluluk sorunu olmayan, tınlı topraklar oldukları belirlenmiştir. Zeytin, tınlı ve killi-tınlı toprakları seven, geniş toprak reaksiyonunda yetişebilen, tuza orta derecede mukavim, kirece tolerans gösteren ve kuraklığa dayanıklı bir bitki olup, mevcut fiziksel özellikleri ile Mersin toprakları zeytin tarımına uygundur (Hartmann ve Lilleland, 1966; Özbek, 1981; Llamas, 1988; Doran ve Aydın, 1999).

Araştırma topraklarının organik madde, toplam N, ekstrakte edilebilir K, alınabilir P, Zn ve B seviyeleri genellikle yetersiz, ekstrakte edilebilir Ca ve Mg içerikleri yüksek, alınabilir Fe, Mn ve Cu miktarları ise yeterli seviyelerde bulunmuştur. Toprakların, bitkisel üretimde önemli bir yeri olan organik madde, N, K, P, Zn ve B bakımından yetersiz olması; üreticilerin yaprak ve toprak analizlerine dayalı bir gübreleme programı uygulamamaları, yöre topraklarının yüksek kireç içeriği ve alınabilir Zn ve B miktarlarının düşük olmasından kaynaklanabilir (Lindsay ve ark., 1972; Özbek, 1981; Mengel ve Kirkby, 1987; Dikmelik, 1989; Doran ve Aydın, 1999).

Zeytin yapraklarının analiz sonuçları Canözer'in (1978) bildirdiği kriterlere göre değerlendirildiğinde; N, P, K, Ca, Mg, Mn ve Cu miktarlarının ürünlü ve ürünsüz yılda yeterli, Fe, Zn ve B seviyelerinin ise yetersiz oldukları belirlenmiştir (Doran ve Aydın, 1999).

İncelenen zeytin bahçelerinin yapraklarında B içeriğinin ürünlü yılda 12–25 ppm arasında değiştiği ve bahçelerin % 46'sında B miktarının optimum seviye olan 18 ppm değerinin altında olduğu, ürünsüz yılda ise yaprakların B miktarının 14–23 ppm arasında değiştiği ve bahçelerin % 64'ünde B noksanlığı olduğu belirlenmiştir. Zeytinliklerin topraklarında B içeriği 0.14–0.97 ppm arasında değişmekte olup, incelenen toprakların tamamında B miktarı optimum seviye olan 1 ppm değerinin altında bulunmuştur.

Bahçe sahipleriyle yapılan anket çalışmasında; bahçelerin %78'inde sulama yapılmadığı, üreticilerin toprak ve yaprak analizi yaptırmadıkları, % 40'ının her yıl gübre uyguladıkları, % 26'sının hiç gübreleme yapmadıkları ve tüm üreticilerin B içerikli gübre kullanmadıkları belirlenmiştir (Doran ve Aydın, 1999).

GAP Bölgesi'nin zeytincilik potansiyeli olan illerinden Mardin'de zeytin bahçelerinin toprakları; genellikle tınlı bünyeli, hafif alkali reaksiyonlu, az tuzlu, kireççe zengin, organik madde ve alınabilir B miktarı yetersiz, ekstrakte edilebilir K, Ca, Mg ile alınabilir P, Fe, Zn, Mn, Cu içeriklerinin yeterli seviyelerde oldukları belirlenmiştir (Doran ve ark., 2006).

Yaprakların beslenme durumu incelendiğinde; K, Ca, Mg, Fe ve Mn ürünlü ve ürünsüz yılda genellikle yeterli bulunurken, N, Zn, Cu ve B her iki yılda da yetersiz bulunmuştur. Farklı olarak P; ürünlü yılda yetersiz, ürünsüz yılda yeterli bulunmuştur (Doran ve ark., 2006).

Zeytin topraklarının B içerikleri 0.37–0.53 ppm

arasında değişmekte olup, toprakların tamamında B yetersiz seviyededir. Yaprakların B içerikleri ise ürünlü yılda 14.1–17.2 ppm, ürünsüz yılda 13.3–17.7 ppm arasında değişmekte olup, yaprakların % 86'sında B noksanlığı olduğu belirlenmiştir.

Anket çalışmasında; üreticilerin yaprak ve toprak analizi yaptırmadıkları, kimyasal gübre uygulamadıkları ve bahçelerin tamamında sulama yapıldığı belirlenmiştir (Doran ve ark., 2006).

Aydın yöresi toprakları; genellikle tınlı ve killi tınlı bünyede, kireçce zengin, nötr reaksiyonlu, tuzluluk sorunu olmayan, organik madde içeriği düşük, alınabilir P içeriği orta, ekstrakte edilebilir K ve Ca yetersiz, Mg yeterli seviyededir. Topraklarda çoğunlukla B ve Zn seviyesi düşük Mn, Fe ve Cu seviyeleri ise yeterli bulunmuştur (Aksalman ve ark., 1993).

Yaprakların N, P, Ca, Fe, Mn ve Cu içerikleri ürünlü ve ürünsüz yılda genellikle yeterli bulunurken, Mg, B ve Zn her iki yılda da yetersiz bulunmuştur. Potasyum ise ürünlü yılda yetersiz, ürünsüz yılda yeterli olarak bulunmuştur (Aksalman ve ark., 1993).

Toprakların B içerikleri 0.03–3.22 ppm arasında değişmekte olup, bahçelerin % 93'ünde B miktarı optimum seviye olan 1 ppm değerinin altındadır. Yaprakların B içerikleri ise ürünlü yılda 7–69 ppm, ürünsüz yılda 10–50 ppm arasında değişmekte olup, bahçelerin % 79'unda B miktarı optimum seviye olan 18 ppm değerinin altındadır.

Anket çalışmasında; üreticilerin %95'inin yaprak ve toprak analizi yaptırmadıkları, %21'inin hiç gübre uygulamadığı, %91'inin ise B gübresi uygulamadıkları, bahçelerin %65'inde sulama yapılmadığı belirlenmiştir (Aksalman ve ark., 1993).

Bursa ve Balıkesir yöresi toprakları; çoğunlukla tınlı bünyeli, alkali reaksiyonlu, kireç içeriği düşük, organik madde ve alınabilir P miktarı orta, ekstrakte edilebilir K, Ca ve Mg miktarları yeterli, alınabilir Fe, Mn, Zn ve Cu içerikleri yüksek bulunurken, B miktarları yetersiz bulunmuştur (Genç ve ark., 1991).

Yaprakların beslenme durumu incelendiğinde; N, P, Ca, Mg, Fe, Mn ve Cu seviyeleri ürünlü ve ürünsüz yıllarda yeterli bulunurken, K ürünlü yılda yetersiz, Zn ürünlü yılda yeterli bulunmuştur (Genç ve ark., 1991). Bor elementinin ürünlü ve ürünsüz yıllarda çoğunlukla yetersiz bulunması yöre zeytinliklerinde B sorunu olduğunu göstermektedir.

Toprakların B içerikleri 0.1–4.6 ppm arasında değişmekte olup, % 64'ünde B yetersiz seviyededir. Yaprakların B içerikleri ise ürünlü yılda 14–27 ppm, ürünsüz yılda 13–24 ppm arasında değişmekte olup, yaprakların % 65'inde B noksanlığı belirlenmiştir.

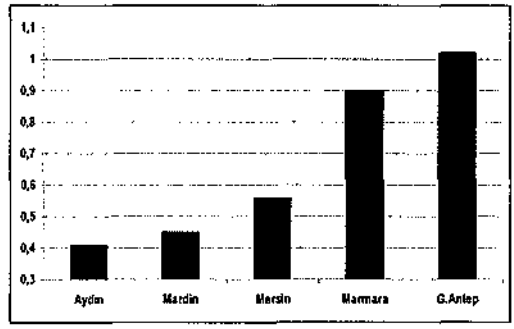
Gaziantep yöresi toprakları; genellikle kireçce zengin, alkali karakterde, tuzluluk sorunu olmayan, tınlı ve killi tınlı bünyeli, organik madde, alınabilir P, Zn ve B kapsamları yetersiz, ekstrakte edilebilir K, Mg, Ca ile alınabilir Fe, Mn ve Cu seviyeleri yeterli düzeyde bulunmuşlardır (Tekin ve ark., 1994).

Yapraklarda, ürünlü ve ürünsüz yıllarda genel olarak N, Mn ve B seviyelerinin yetersiz, P, Ca, Fe ve Zn miktarlarının yeterli oldukları bulunurken, K ve Mg seviyelerinin yalnız ürünlü yılda noksan oldukları saptanmıştır (Tekin ve ark., 1994).

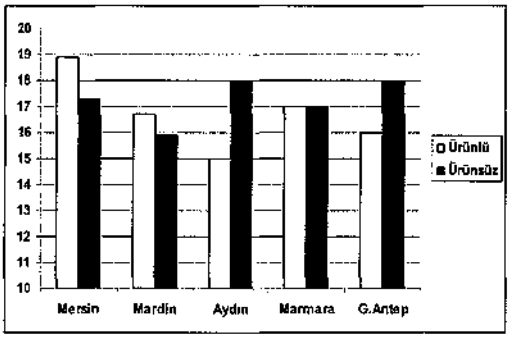
Yöre topraklarının B içerikleri 0.1–3.8 ppm arasında değişmekte olup, %71'inde B yetersiz seviyededir. Yaprakların B içerikleri ürünlü yılda 12.7-17.3 ppm, ürünsüz yılda 12.9-18.2 ppm arasında değişmekte olup, yaprakların %90'ında B noksanlığı belirlenmiştir.

Anket çalışmasında; üreticilerin hiçbirinin yaprak ve toprak analizi yaptırmadıkları, B gübresi uygulamadıkları, % 69'unun gübreleme yaptırmadığı ve bahçelerde sulama yapılmadığı belirlenmiştir (Tekin ve ark., 1994).

Zeytinliklerimizin beslenme durumlarını tespit amacıyla yapılan sörvey çalışmalarında; toprakların genelinde alınabilir B seviyesinin optimum seviye olan 1 ppm değerinin altında bulunması (Şekil 2) ve sözkonusu yetersizliğin yaprağa da aynı şekilde yansıyarak yaprakların B içeriğini optimum seviye olan 18 ppm değerinin altına düşürmesi (Şekil 3) Türkiye zeytinliklerinde önemli bir B noksanlığı sorunu olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Zeytin topraklarının ortalama bor seviyeleri



Şekil 3. Zeytin yapraklarının ürünlü ve ürünsüz yıldaki ortalama bor seviyeleri

4 TARTIŞMA VE SONUÇ

Sörvey çalışmalarında incelenen toprakların fiziksel özellikleri genel olarak zeytin tarımına uygun bulunurken, kültürel uygulamalardaki hatalar nedeniyle toprakların kimyasal özellikleri ağaçların yüksek verimi için genellikle yeterli bulunmamıştır (Genç ve ark., 1991; Aksalman ve ark., 1993; Tekin ve ark., 1994; Doran ve ark., 1999, 2006).

Sörvey çalışmalarında zeytinliklerimizde en çok B noksanlığına rastlanması Canözer (1978) ve Dikmelik'in (1989) bulgularını teyit etmekte olup, zeytinliklerde onlarca yıldır süren B noksanlığı sorunu, üreticilerimizin çoğunlukla geleneksel yetiştiricilik yapmasından kaynaklanmaktadır.

Aksalman ve ark. (1993) ile Tekin ve ark. (1994)'nın zeytin topraklarında; K ile B miktarları arasında önemli olumlu ilişkiler belirlemeleri, yeterli ve dengeli K gübrelemesinin B lehine düzeltici katkı yapacağını, B içeriği ile Ca, Fe ve Mn içerikleri arasında belirlenen önemli olumsuz ilişkiler ise, bu elementlerin B elverişliliğini azaltıcı etki yaptığını göstermektedir. Yaprakların B içerikleri ile N, P ve K içerikleri arasına belirlenen önemli olumlu ilişkiler ise yeterli ve dengeli bir gübrelemenin B lehine düzeltici katkı yapacağını göstermektedir.

Bu arada Aksalman ve ark. (1993)'nın toprak ve yaprak B içerikleri arasında belirledikleri önemli olumlu ilişkiler, yeterli ve dengeli bir gübrelemeyle toprakta alınabilir miktarı artan B'un yaprağa da olumlu yansıdığını göstermektedir.

Bor, bitkilerin temel besin maddesi olup, B alımı ortamdaki B miktarına ve transprasyon oranına bağlıdır. Bitkilerde transprasyonu düzenlemek suretiyle su ekonomisi sağlar. Bor bitki bünyesinde immobil olduğundan daha önce alınan B, büyüyen genç dokulara zor taşınır. Bu nedenle bitkinin normal gelişebilmesi için sürekli olarak B alınması gerekir (Kacar ve Katkat, 2006).

Son araştırmalar borun meyve ağaçlarındaki generatif organlarda yeterli düzeyde bulunmasının verimlilik açısından gerekli olduğunu ve hatta B noksanlığı belirtisi görülmeyen meyve ağaçlarında bile dışsal B takviyesinin badem, zeytin, elma gibi çeşitli meyve türlerinde verimi artırdığını göstermektedir (Balcı ve Çağlar, 2002).

Güneş ve ark., (2002) bor noksanlığında fenol metabolizmasındaki değişikliklerle birlikte emici sineklere karşı savunma mekanizması oluşturan flavonoid miktarının azalması, bitkilerde emici sineklerin oluşturduğu zararlanmayı artırdığını, Kacar ve Katkat, (2006) ise borun bitkilerde virus ve fungal hastalıklara karşı olduğu kadar böcek zararlarına karşıda dayanıklılık kazanmalarını sağladığını bildirmişlerdir.

Bor noksanlığının seviyesine bağlı olarak her ağaca 200-450 g boraks ilkbaharda toprağa veya %0.25-%0.5 boraks veya borik asit, çiçeklenme öncesi ve meyve bağladıktan sonra ağaçlara uygulanmalıdır (Kacar ve Katkat, 2006).

KAYNAKLAR

Anonim, 1991. Standart Zeytin Çeşitleri Katalogu. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Yayınları. No: 334, Seri: 16. Ankara.

Anonim, 2001. Bitkisel Üretim Zeytin Raporu. D.P.T. Yayın No:2649. Ankara

Anonim, 2003. Tarımsal Yapı ve Üretim. D.İ.E. Yayın No:2949. Ankara.

Aksalman, A., Ü. Dikmelik, G. Püskülcü, N. Özgen, 1993. Aydın Yöresi Zeytinlerinin Beslenme Durumunun Tespiti (Sonuç Raporu). Zeytincilik Araş. Enst., Bornova-İzmir.

Balcı, S. ve Çağlar, S., 2002. Meyve Yetiştiriciliğinde Bor Uygulaması. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu 3-4 Ekim 2002, Kutahya. Bildiriler Kitabı, 189-192.

Bouyoucos. G. J.. 1955. A Recalibration of the Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of the Soils. Agronomy Journal. 4(9) :434.

Canözer, Ö., 1978. Ege Bölgesinde Önemli Zeytin Çeşitlerinin Besin Element Statüleri ve Toprak-Bitki İlişkileri (İhtisas Tezi). E.Ü.Z.F. Bornova-İzmir.

Chapman, H.D., P. F. Pratt and F. Parker, 1961. Methods of Analysis for Soils, Plant and Waters. Üniv. of Califomia. Div. of Agric. Sci.

Çağlar, K. Ö., 1958. Toprak Bilgisi. Ankara Üni. Zir. Fak. Yayın No: 10. Ankara.

Dikmelik, Ü., 1989. Zeytinde En çok Rastlanan Beslenme Problemleri ve Giderilmesine Yönelik Önlemler. Zeytincilik Araş. Enst. Yayın No:48. Bornova-İzmir.

Doran, İ. ve R. Aydın, 1999. İçel Yöresi Zeytinliklerinin Beslenme Durumunun Tespiti. Anadolu: 9(1), İzmir.
Doran, İ., E. İsen, B. Pekkolay, M. Mungan, 2006. Mardin Yöresi Zeytinliklerinin Beslenme Durumunun Tespiti. D.Ü. Zir. Fak., Diyarbakır.
Genç, Ç., İ. Moltay, S. Soyergin, A.E. Fidan, A. Sütçü, 1991. Marmara Bölgesi Sofralık Zeytinlerinin Beslenme Durumu. Bahçe. 20(1-2). Yalova.
Güneş, A., M. Alpaslan, A. İnal, 2002. Bitki Besleme ve Gübreleme. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Yayın No:1526, Ankara.
Hartmann, H.T. and O.Lilleland, 1966. Olive Nutrition Temperate to Tropical Fruit Nutrition. Hort. Pub. Rutgers, Chapter X. The State Univ., New Jersey.
Holevas, C.D., 1968. Problems of Trace Elements Deficiencies and Excesses in Olive Trees. Le Controle de la Fertilization des Plantes Cultivees. II. Collaguio Europea y Mediterranea. Sevilla, p. 127-131.
Jackson, M. L., 1967. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall, Inc. Newyork/USA.
Kacar, B. ve V. Katkat, 2006. Bitki Besleme. Nobel Yayınevi, Yayın No:849, Ankara.
Lindsay, W.L., Y.J. Madvedt and P.M. Giardano, 1972. Micronutrient in Agriculture. Soil Sci. Soc. of America. Wisconsin. USA.
Llamas, J. F. (Çeviri:M. Çakır), 1988. Basis of Fertilization in Olive Cultivation and the Olive Trees Vegetative Cycle and Nutritional Needs. International Course on Fertilization and Intensitication of Olive Cultivation. UNDP-FAO. Cordoba-Spain.
Mengel, K. and E.A. Kirkby, 1987. Principles of Plant Nutrition. I.P.I. CH. 3048. Bern.
Olsen, S.R. and L.A. Dean, 1965. Phosphorus Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Amer. Soc. of Agr. Wisconsin/USA.
Özbek, N., 1981. Meyva Ağaçlarının Gübrelenmesi. T.O.K.B. Yayın No:1, Ankara.
Richards, I. A., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils U.S. Dept. of Agric. Handbook 60. Washington D.C.
Tekin, H., M. Kaleli, A. Ulusaraç, A. Akılhoğlu, Ü. Dikmelik, G.Püskülcü, 1994. Gaziantep Yöresi Zeytinliklerinin Beslenme Durumu. Bahçe Dergisi. 23 (1-2): 43-52. Yalova.
Wolf, B., 1939. The Determination of Boron in Soil Extractes, Plant Materials, Composts, Manures, Waters and Nutrient Solutions. Soil Science and Plant Analysis. 2(5):363-374.

Uyuşturucu Tipi Kenevir Genotiplerinin Bora Tepkileri

Response of Drug Type Cannabis Genotypes to Boron

E. Pınarkara & S. A. Kayış
S. Ü. Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Biyometri ve Genetik ABD, 42079, Kampüs, Konya

M. Hamurcu & S. Gezgin
S. Ü. Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, 42079, Kampüs, Konya

A. Sağ
İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul

E. E. Hakkı
S. Ü. Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 42079, Kampüs, Konya

ÖZET: Bu araştırma, farklı seviyelerde uygulanan bor (B) dozlarının psikoaktif içeriği yüksek kenevir bitkilerinde bitki boyu ve bitki B konsantrasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bitkiler üç farklı coğrafik bölgede (Ege, Güneydoğu Anadolu ve Marmara) adli makamlarca ele geçirilmiş örneklere aittir. Araştırmalar, Orta Güney Anadolu tarımsal arazilerinin yaklaşık beşte birlik bölümünde bölgenin hakim ürün desenini oluşturan tahıllar için B seviyesinin kritik üst sınırı aştığını göstermektedir. Bu tip alanların konvansiyonel yöntemlerle rehabilitasyonu zor ve külfetlidir. Bunun yerine dünyada yaygınlık kazanmaya başlayan yeni bir teknoloji olan fitoremediasyon uygulaması için uygun bitki arayışları devam etmektedir. Kenevir son literatür bilgilerine göre, bazı elementleri toprak-üstü aksamlarında biriktirebilmektedir. Bu çalışmada, kenevirin bölge tarımı için çok önemli olan B elementini de benzer şekilde biriktirme yeteneği araştırılmaktadır. Bu araştırma, kontrollü sera koşullarında tesadüf parselleri deneme tertibinde 3×3 faktöriyel düzende üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Denemede, bor 0, 2, 10 ppm seviyelerinde uygulanmış ve gelişim evresi ile hasat döneminde farklı B dozlarında yetiştirilen bitkilerin B içerikleri belirlenmiştir.

ABSTRACT: This study was conducted to determine the effects of different boron (B) dossages on plant height and tissue B concentration of cannabis plants, that have high levels of psychoactive contents. Plants used were from the samples seized from three geographically distinct areas namely South Eastern Anatolia, Aegean and Marmara, Researchs, on the agricultural land of Central Southern Anatolia, display that almost 1/5th of the region contains B contents above the critical upper limits for the cereals, which are the dominant crops of the region. Rehabilitation of such regions via conventional manners are both difficult and expensive. Recently, extensive research activities continue to determine suitable plants to be used with an innovative technology that gains wide acceptance in all over the world namely, phytoremediation. According to recent literature, cannabis can accumulate certain elements within its aerial parts. This study aims to determine whether cannabis has this ability for B as well. Fur this purpose, a Complete Randomized Design (CRD) with three replications in a 3×3 factorial design was conducted. B doses of 0, 2, 10 ppm were applied to the plants and B contents of the plants were determined at varying growth stages and at the plant harvest.

1 GİRİŞ

Bitkiler normal gelişimlerini tamamlayabilmeleri için dokularında makro (N, K, Ca, Mg, P ve S) ve mikro (Fe, Zn, Mn, Cu, B, Cl, Mo ve Ni) elementleri gereksinimlerine bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda ihtiyaç duyarlar. Karbon, oksijen ve hidrojenle birlikte bu 14 element tüm bitki dokularının ve generatif kısımlarının büyüme ve gelişmeleri için mutlak gereklidir. Bitkiler mikro elementlere tepki bakımından hem türler arasında hem de tür içinde çok geniş bir varyasyona sahiptir (Nable ve ark., 1997). Mikroelementlerin hem fazlalığı hem de noksanlığı bitki gelişimini sınırlandırmaktadır (Baker ve Brooks, 1989). Bitkiler toprakta yüksek (toksite) veya düşük (noksanlık) konsantrasyonlarda bulunabilen mikroelementlere tepki bakımından hassas veya toleranslı olarak sınıflandırılabilmektedir. Çeşitli antropojenik (örn. endüstriyel veya askeri faaliyetler) veya doğal olgular (maden yatakları gibi) neticesinde bazı bölgelerde belirli mikroelementler aşırı yüksek dozlarda bulunabilmektedir. Bazı bölgelerde ise çok yüksek olmamakla birlikte bazı bitkilerin gelişimini engelleyecek veya olumsuz yönde etkileyecek düzeyde yüksek bulunan elementler geniş tarım bölgelerini kaplayabilmektedir (Nable ve ark., 1997). Birçok

tarımsal alanda ise söz konusu elementlerin bir veya bir kısmının eksikliği görülebilmektedir. Bu çalışma konusu kapsamında yer alan bor (B) elementi buna iyi bir örnek teşkil etmekte olup Türkiye'nin en önemli tarımsal alanlarından biri olan Orta Anadolu Bölgesi'nde ekimi yapılan alanların yaklaşık yarısında bu element bakımından noksanlık ve toksite problemi görülmektedir (Gezgin ve ark., 2002). Noksanlık durumlarında uygun gübreleme formülasyonları ile sorunun giderilme olanağı mevcut iken yaklaşık %18 oranındaki bölge topraklarında görülen toksite durumlarında çözüm daha karmaşık gözükmektedir (Rerkasem ve ark., 2004; Gezgin ve ark., 2002). Kurak ve yarı-kurak iklim şartlarına sahip Türkiye topraklarında görülen B ve diğer mikro element problemleri karşısında toleranslılık veya etkinlik bakımından üstün genotiplerin belirlenmesi veya bu imkanın bulunmadığı durumlarda geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Orta Asya kökenli olduğu düşünülen kenevir bitkisi binlerce yıllık çok amaçlı kullanıma sahip olan önemli bir endüstri bitkisidir. Tohumunun çerez şeklinde tüketimi yada yağ üretiminde kullanımı, yeşil aksamının ise hayvan yemi olarak yada kağıt ve tekstil üretiminde doğal lif olarak kullanımı, halat, çadır yapımı, cilalamada ve son zamanlarda yoğun bir şekilde tartışılan tıbbi amaçlı kullanımı mevcuttur. Ancak kenevir daha çok uyuşturucu tipi ekimlerle gündeme gelen bir bitkidir. Kenevir bitkisi bugün dünyanın hemen her tarafında yüzlerce çeşidi bulunmakla beraber ilk çıkış noktasının 10000 yıl kadar önce Orta Asya olduğu tahmin edilmektedir (Shirota ve ark., 1998; Jagadish ve ark., 1996). Asya ve Avrupa'da gerek lifleri ve tohum yağları, gerekse ilaç ve keyif verici madde olarak antik çağlardan beri yetiştirilmektedir. Afrika'da da yaygınlaşmıştır. Amerika kıtasına Kolomb'dan sonra gitmiştir (Faeti ve ark., 1996). Önceki yüzyılın başında İtalya'da bu bitkinin ıslahı konusunda önemli gelişmeler sağlanmıştır. Geliştirilen çeşitlerin psikoaktif madde içeriği düşük, lif üretim kapasiteleri fazladır (Faeti ve ark., 1996). Ancak 1940'lı yıllardan sonra ucuz pamuk üretimi ile sentetik lif/iplik üretimi ekimin azalmasına ve 1965 yılında tamamen durmasına yol açmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'nde ise 1937 yılında uyuşturucu tipi (*marijuana*) kenevirin ekiminin yasaklanması ile birlikte o dönemde ciddi bir ekonomik faaliyet olan lif tipi kenevir ekimi de (uyuşturucu tipi bitkilerden morfolojik olarak ayırdedilemediği için) yasaklanmıştır (Datwyler ve Weiblen, 2006). Bugün Avrupa Birliği, tahıllar gibi üretim fazlası olan bitkiler yerine alternatif olabilecek bitkilerin üretime alınması için teşvikler vermektedir. Kenevir, Avrupa'nın açığı bulunan lif ve selüloz üretimi için ideal bir bitki olarak öne çıkmaktadır (Faeti ve ark., 1996).

Bu çalışmanın amaçları: 1. Topraktaki farklı B konsantrasyonlarının kenevir bitkisinin büyümesine olan etkilerinin belirlenmesi, 2. Farklı B dozlarına maruz kalmış kenevir bitkilerinin bünyelerinde biriktirdikleri B konsantrasyonlarının farklı olup olmadığının belirlenmesidir.

Bitki büyümesine yüksek B dozlarının olumsuz etkisi gözlenmez ise ve bu yüksek dozdaki boru bitki bünyesinde biriktirebiliyor ise bu bitkinin B toksisitesi bulunan tarımsal arazilerin temizlenmesinde kullanımı söz konusu olacaktır. Bitkide bu potansiyel literatür bilgileri ışığında mevcuttur (Linger ve ark., 2002; Meers ve ark., 2005).

2 MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal ve Deneme deseni

Bu araştırmada materyal olarak İstanbul Adli Tıp Kurumu ile işbirliği çerçevesinde çeşitli Adli Tıp kurumları tarafından "Tekirdağ, Didim, Gaziantep" illerinden (üç farklı coğrafik bölge olarak sırasıyla Marmara, Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinden) temin edilmiş olan uyuşturucu tipi kenevir (*Cannabis sativa* L.) tohumları kullanılmıştır. Tohumlar bitkinin uyuşturucu yapımında kullanılan bileşeni olan *Delta9-tetrahydrocannabinol* bakımından zengin olan genotiplere ait olup ilgili illerdeki adli merciler tarafından kaçak ekimlerden ele geçirilmiştir.

Bu çalışma tesadüf parselleri deneme tertibinde 3×3 faktöriyel düzende üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür (Düzgüneş ve ark., 1987). Denemede kullanılan 0.2 ppm B içerikli (B-noksan) taban toprağına H_3BO_3 şeklinde B0, B1, B2 olarak üç farklı bor dozu (sırasıyla 0, 2, 10 ppm) adı geçen değişik illerden elde edilen kenevir tohumlarına uygulanmıştır.

Çizelge 1. Toprak örneğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Toprak Özellikleri	
pH (1:2.5 Toprak-su)	8.10
E.C., (1:5 Toprak-su) µS cm^{-1}	125.20
%	
$CaCO_3$	31.30
Organik madde	4.90
Kil	18.36
Silt	14.28
Kum	67.36
1 N NH_4OAC ekstrakte edilebilir, me 100 g^{-1}	
Ca	5.42
Mg	0.35
K	0.21
Na	0.08
ppm	
0.5N $NaHCO_3$ ile ekstrakte edilen P	17.70
DTPA ile ekstrakte edilen Fe	0.90
DTPA ile ekstrakte edilen Zn	0.01
DTPA ile ekstrakte edilen Mn	2.40
DTPA ile ekstrakte edilen Cu	0.20
$CaCl_2$+mannitol ile eks. edilen B	0.20

Denemede saksılara 2500g toprak konmuştur. Bor dahil bazı mikro besin elementleri bakımından yetersiz olan toprağa bitkinin ihtiyacı doğrultusunda hesaplanan miktarlarda her bir saksıya 120 ppm N (NH_4NO_3 ve KNO_3), 50 ppm P (TSP), 120 ppm K (KNO_3), 130 ppm Mg ($MgSO_4.H_2O$), 10 ppm Fe (Sequestrene), 15 ppm Mn ($MnSO_4.H_2O$), 5 ppm Zn ($ZnSO_4.7H_2O$) ve 2 ppm Cu ($CuSO_4.5H_2O$) gübre karışımları ilave edilerek dozlara göre B uygulaması yapılmış ve toprak deneme için uygun hale getirilmiştir. Saksılara, gübreler çözelti şeklinde karıştırılmıştır. Denemede kullanılan toprağın bazı özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bu işlemlerden sonra her saksıya 5 tohum ekilmiştir. Deneme süresince toprağın su kapsamı damla sulama sistemi ile tarla kapasitesinin %50-75 arasında tutulmaya çalışılmış düzenli aralıklarla bitkilerin fenotipik özellikleri kaydedilmiştir. Bitkiler ekimden 5 ay sonra hasat edilmiştir. Çalışma S. Ü. Ziraat Fakültesi otomatik kontrollü araştırma serasında yürütülmüştür.

2.2 Fenotipler

Bu çalışmada üzerinde durulan fenotipler bitki boyu, yaprakta B miktarı, hasat numunesinde (kök kısmı ve tohumlar hariç bitkinin toprak üstü aksamı) B miktarı ve tohumdaki B miktarıdır. Bu çalışmada bitki boyu; bitkinin toprak yüzeyi ile en uç noktası arasındaki mesafe olarak 1-2 gün arayla 21 defa ölçülmüştür. Yaprakta, hasat numunesinde ve tohumdaki B miktarları ICP – AES (Varian – Vista Model Axial Simultaneous) ile belirlenmiştir (ICP-AES cihazı ile analiz yapabilmek için, materyal 70°C'de hava sirkülâsyonlu kurutma dolabında kurutulmuş ve kuru madde miktarları (g/saksı) belirlenmiştir. Kurutulmuş bitkiler öğütüldükten sonra HNO_3 ile mikro dalga sistemde (CEM, Mars 5) yaş yakma metoduyla yakılmıştır.

2.3 İstatistiki analizler

Kenevir boylarına ait değişmeler, parametreleri biyolojik olarak yorumlanabilen, Gompertz ve lojistik (Brown ve Rothery, 1993), doğrusal olmayan büyüme eğrileri kullanılarak modellenmiştir. Gompertz ve lojistik büyüme eğrilerine ait fonksiyonlar sırasıyla eşitlik 1 ve 2'de verilmiştir.

$$Y_{ij} = A + Ce^{-e^{-B(X_i - M)}} + \varepsilon_{ij} \qquad (1)$$

burada,
Y_{ij} = j. deney ünitesinin üzerinde durulan özellik bakımından i. ölçüm zamanındaki değeri,
X_i = i. ölçüm zamanı,
A = Sabit (bu çalışmada $A = 0$ alınmıştır),
C = Üzerinde durulan özelliğin asimtotik olarak alabileceği en büyük değer,
M = Üzerinde durulan özelliğin mutlak büyüme oranının en büyük olduğu zaman,
B = M zamanındaki nispi büyüme oranı,
e = Doğal logaritma tabanını,
ε_{ij} = j. deney ünitesinin üzerinde durulan özellik bakımından i. ölçüm zamanında model ile açıklanamayan kısmını göstermektedir.

$$Y_{ij} = A + \frac{C}{1 + e^{-B(X_i - M)}} + \varepsilon_{ij} \qquad (2)$$

burada, Y_{ij}, X_i, A, C, M, e ve ε_{ij} eşitlik 1'deki gibidir.
B = Başlangıçtaki (zaman = 0) yaklaşık nispi büyüme oranını göstermektedir.

Modellere ait parametreler ve standart hataların tahmininde SAS (SAS Institute, 1999) sistemlerine ait PROC NLIN yöntemi kullanılmıştır.

Uygun model seçimi için, model karşılaştırma kriteri olarak hata kareler ortalaması (HKO) kullanılmıştır.

Birden fazla parametrenin kullanıldığı regresyon denklemlerinde, bütün parametrelerin dahil olduğu denklemin oluşturduğu modele "tam model", herhangi bir parametrenin modelden çıkarılması sonucu oluşan yeni denkleme de "indirgenmiş model" dersek, tam model ile indirgenmiş modelin bağımlı değişkeni tahminleri arasında istatistiki olarak fark olup olmadığı, indirgenmiş kareler toplamı testi ile karşılaştırılabilir (Draper ve Smith, 1966). Bu teste ait denklem, eşitlik 3'te verilmiştir.

$$F_{f,tam} = \frac{(HKT_{ind} - HKT_{tam})/(HSD_{ind} - HSD_{tam})}{HKO_{tam}} \qquad (3)$$

burada,
HKT_{ind} = İndirgenmiş modele ait hata kareler toplamı,
HKT_{tam} = Tam modele ait hata kareler toplamı,
HSD_{ind} = İndirgenmiş modelde hataya ait serbestlik derecesi,
HSD_{tam} = Tam modelde hataya ait serbestlik derecesi,
HKO_{tam} = Tam modele ait hata kareler ortalaması,
$F_{f,tam}$ = (HSD_{ind} - HSD_{tam}) ve HSD_{tam} serbestlik dereceli F test istatistiğidir.

Uygun olan büyüme eğrisinin seçiminden sonra, o büyüme eğrisi kullanılarak farklı B dozlarına maruz kalan kenevirlerin boylarına ait zamana bağlı tekrarlanmış ölçümleri ayrı ayrı tahmin edecek farklı parametrelerden oluşan, büyüme eğrileri modeli (tam model) kurulmuştur. Daha sonra, farklı B dozlarına maruz kalmış kenevir boylarına ait büyüme eğrileri için ortak parametreler kullanılarak indirgenmiş model(ler) kurulmuştur. B'un etkisi, boy büyümesi bakımından (tam ve indirgenmiş modeller kullanılarak) indirgenmiş kareler toplamı testi metodu ile istatistiki olarak karşılaştırılmıştır.

Elde edilen diğer fenotipik değerler, Genstat 7.1 (VSN international 2003) istatistiki paket

programında faktöriyel deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuşur. Grup karşılaştırılmalarında LSD testi kullanılmıştır.

Bu çalışmadaki bütün istatistiki karşılaştırmalarda α=0.01 önem seviyesi kullanılmıştır.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Bitki boyu

3.1.1 Uygun model seçimi

Farklı dozdaki B uygulamasına tabi tutulan kenevirlerin boylarına ait veriler, Gompertz ve lojistik büyüme eğrileri için farklı B dozları için ortak parametre kullanarak modellendiğinde ve farklı B dozları için farklı parametreler kullanılarak modelleme yapıldığında, lojistik modellere ait HKO daha küçük bulunmuştur.

Bu çalışmada parametreleri biyolojik olarak yorumlanabilen büyüme eğrileri üzerinde durulduğundan ve lojistik büyüme eğrisine ait HKO daha küçük bulunduğundan, farklı B dozlarına tabi tutulmuş kenevirlerin boylarına ait verilerin modellenmesi ve B dozlarının etkileri bu özellik bakımından karşılaştırmak amacıyla lojistik büyüme eğrisi modeli seçilmiştir.

3.1.2 Bor dozlarının kenevir boyu büyümesi üzerine etkilerinin karşılaştırılması

3.1.2.1 Dişi kenevir bitkileri

Farklı B dozu muamelesine tabi tutulmuş dişi kenevirlerin boyları için lojistik büyüme eğrisi fonksiyonu ile oluşturulan, tam ve indirgenmiş modellerin indirgenmiş kareler toplamı testi ile karşılaştırılması sonucu elde edilen parametre tahminleri ve standart hataları Çizelge 2'de verilmiştir. Buna göre:

1) Üç farklı B seviyesinde yetiştirilen dişi kenevir bitkilerinin boylarının büyümesinin ortak bir lojistik büyüme modeli ile ifade edilemeyeceği, ancak,
2) Üç B dozu ile de muamele edilen dişi kenevirlerin başlangıçtaki nispi büyüme oranlarının aynı (B0=B1=B2=0.1258),
3) B dozu 0 ve B dozu 2 ile yetiştirilen dişi kenevirlerin büyüme potansiyellerinin aynı olduğu (C0=C2= 18.8356), ancak B dozu 1 ile yetiştirilen dişi kenevirlerin büyüme potansiyellerinin (C1=23.5315) daha fazla oldukları,
4) B dozu 0 ve B dozu 1 ile yetiştirilen dişi kenevirlerde üzerinde durulan özelliğin mutlak büyüme oranının en büyük olduğu zamanın aynı (M0=M1=27.9537'inci gün) olduğu, ancak B dozu 2 ile yetiştirilen dişi kenevirlerde bunun farklı olduğu (M3=29.3794'üncü gün) tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Farklı Bor dozlarına tabi tutulan dişi kenevir bitkilerinin boylarına ait lojistik büyüme modeli parametre tahminleri ve standart hataları (nB0=8, nB1=3, nB2=5).

Model parametreleri	$\hat{\theta} \pm$ S.e
B0=B1=B2	0.1258 ± 0.0055
C0=C2	18.8356 ± 0.2752
C1	23.5315 ± 0.4522
M0=M1	27.9537 ± 0.4642
M2	29.3794 ± 0.6359

$\hat{\theta} \pm$ S.e : Parametre tahminleri ± standart hataları, B, C, M: eşitlik'1 de verildiği gibidir.

3.1.2.2 Erkek kenevir bitkileri

Dişi kenevir bitkilerinde olduğu gibi erkek kenevir bitkilerinde de farklı B dozu muamelesine tabi tutulmus kenevirlerin boyları için lojistik büyüme eğrisi fonksiyonu ile oluşturulan, tam ve indirgenmiş modeller indirgenmiş kareler toplamı testi ile karşılaştırılmıştır. Analiz sonucu elde edilen parametre tahminleri ve standart hataları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Farklı Bor dozlarına tabi tutulan erkek kenevir bitkilerinin boylarına ait lojistik büyüme modeli parametre tahminleri ve standart hataları (nB0=3, nB1=8, nB2=3).

Model parametreleri	$\hat{\theta} \pm$ S.e
B0=B1=B2	0.1516 ± 0.0073
M0=M1=M2	33.7368 ± 0.3870
C0	43.4666 ± 0.9200
C1	37.6476 ± 0.6460
C2	34.9778 ± 0.8676

$\hat{\theta} \pm$ S.e : Parametre tahminleri ± standart hataları, B, C, M: eşitlik 1 de verildiği gibidir.

Çizelge 3'ten anlaşılacağı üzere:

1. Üç farklı B seviyesinde yetiştirilen erkek kenevir bitkilerinin boylarının büyümesinin ortak bir lojistik büyüme modeli ile ifade edilemeyeceği, ancak,
2. Üç B dozu ile de muamele edilen erkek kenevirlerin başlangıçtaki nispi büyüme oranlarının aynı (B0=B1=B2=0.1516) olduğu,
3. Üç farklı B dozuna tabi tutulan erkek kenevir bitkilerinde üzerinde durulan özelliğin mutlak büyüme oranının en büyük olduğu zamanın aynı (M0=M1=M2=33.6378'inci gün) olduğu,

4. B dozu 0 ile yetiştirilen erkek kenevir bitkilerinin boylarının en fazla büyüme potansiyeline sahip olduğu (C0=43.4666), B dozu 2 ile muamele edilenlerin ise en az büyüme potansiyeline sahip olduğu (C2=34.9778) tespit edilmiştir.

3.2 Bitki Bor Konsantrasyonu ile Bitkinin Topraktan Kaldırdığı Bor Miktarı

Farklı coğrafik bölgelerde (Ege, Güneydoğu Anadolu ve Marmara) kaçak ekimlerden ele geçirilip farklı B dozlarına maruz bırakılan kenevir çeşitlerinden elde edilen fenotipler üzerine yapılan varyans analizleri sonuçlarına göre, üzerinde durulan fenotipler üzerinde sadece B dozunun istatistiki olarak önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ele alınan fenotiplerin B dozu gruplarına göre ortalamaları ve LSD karşılaştırmaları Çizelge 4'de verilmiştir.

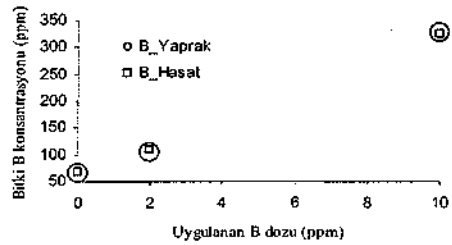
Çizelge 4'den de anlaşılacağı üzere, yaprakta ve hasat numunelerinde kaldırılan B miktarlarında B dozu 0 ve B dozu 1 muamele grupları arasında istatistiki olarak bir farklılık gözlenmezken, her iki fenotipte de B dozu 2 muamele grubu diğer gruplardan istatistiki olarak farklı bulunmuştur.

Çizelge 4. Denemede ele alınan özelliklerin B dozlarına göre ortalamaları ve LSD karşılaştırmaları.
(Yaprakta B ve hasatta B için n=9, Tohum B1 için n=24, Tohum B2 için nB0=16, nB1=14, nB2=13)

	Bor Dozları		
Fenotip	B0	B1	B2
Yaprakta B	64.4a	104.9a	327.4b
Hasat B	68.3a	108.8a	325.1b
Tohum B1*	53.37a	34.21b	28.85b
Tohum B2**	54.05a	35.21b	28.97b

Her saksıdaki tüm dişi bitkilerden elde edilen tohumların, *ortalamasına göre, ** ayrı ayrı, analizi. Fenotip içindeki aynı harfler muamele grupları arasında istatistiki olarak fark olmadığını, farklı harfler ise istatistiki olarak önemli fark olduğunu gösterir.

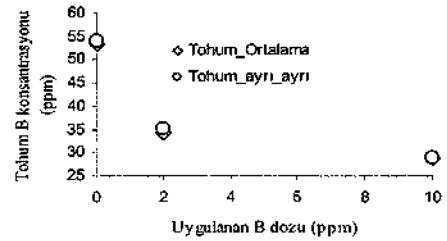
Bitkilerden çiçeklenme sonrasında alınan yaprak numuneleri ve hasat sonrası bitkilerin toplam toprak-üstü aksamındaki B içeriklerine bakıldığında uygulanan B dozu ile bitki B konsantrasyonu arasında pozitif yönde doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Şek. 1).



Şekil 1. Bitkilere uygulanan B dozlarına karşı çiçeklenme sonrası, yapraklarındaki B ve hasattaki toplam toprak-üstü bitki aksamındaki B konsantrasyonlarına ait grafik

Kenevir tohumlarında biriken B dozları için yapılan karşılaştırmalar (ortalama ve ayrı ayrı) sonucu, B dozu 1 ve B dozu 2 muamele grupları aralarında istatistiki olarak bir faklılık gözlenmezken, B dozu 0 grubunun bu fenotipler bakımından diğer muamele gruplarından istatistiki olarak farklı olduğu tespit edilmiştir (Çiz. 4).

Tohumlardaki B konsantrasyonları, uygulanan B dozuna bağlı olarak doğrusal olmayan bir şekilde azalma göstermiştir (Şek. 2).



Şekil 2. Bitkilere uygulanan B dozlarına karşı tohumlardaki B konsantrasyonları grafiği

4 SONUÇ

Farklı B dozlarına maruz kalmış erkek ve dişi kenevir bitkilerinin gelişimlerinin anlamlı bir şekilde farklı seyrettiği gözlenmiştir. Üç B dozu ile de muamele edilen erkek ve dişi kenevirlerin başlangıçtaki nispi büyüme oranlarının kendi içinde aynı, cinsiyetler arasında ise farklı olduğu belirlenmiştir.

Erkek kenevirlerde B0 dozuna maruz kalan, dişilerde ise B1 dozuna maruz kalan bitkilerin en fazla büyüme potansiyeline sahip oldukları tespit edilmiştir. Erkek kenevirlerde B2 dozuna maruz kalan, dişilerde ise B0 ve B2 dozlarına maruz kalan bitkilerin en düşük büyüme potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir.

Erkek kenevir bitkilerinde mutlak büyüme oranının en büyük olduğu zamanın bütün B dozlarında aynı olduğu belirlenmiştir. Dişi kenevirlerde ise B0 ve B1 dozlarında yetiştirilen bitkilerde bu özellik bakımından bir fark bulunmazken B2 dozuna maruz kalan bitkilerin mutlak büyüme oranının en büyük olduğu zamanın yaklaşık 2 gün geciktiği tespit edilmiştir. Bu da dişi kenevirlerde toksik seviyedeki B dozunun mutlak büyümenin en fazla olduğu dönemin gecikmesine sebep olan bir faktör olduğunu göstermektedir.

Bitkinin maruz kaldığı B dozu ile bitkinin çiçeklenme dönemi sonrası alınan yaprak örnekleri ve hasattaki alınan tüm bitki (toprak-üstü) B içerikleri karşılaştırıldığında hem yaprakta hem de tüm bitki numunelerinde maruz kalınan B dozlarına karşın, B konsantrasyonlarında doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu da bu bitkinin çalışılan B dozları için fitoremediasyon amaçlı kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Tahılların ekiminin yaygın olduğu Orta Anadolu Bölgesi'nde, tahılların üretimini olumsuz yönde etkilediği halde, topraklardaki B içeriğinin aşırı yüksek seviyelerde olmaması, tarımı çok iyi bilinen bu bitkinin ekonomik değer ürettiği bir durumda topraklardaki B içeriğini de azaltabileceği anlamına gelir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 104O547 numaralı TÜBİTAK-KARİYER PLANLAMA projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Baker A J M and Brooks R R 1989 Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1:81-126.

Brown, D. ve Rothery, P. 1993. *Models in Biology: Mathematics, statistics and computing*. John Wiley and Sons.

Datwyler SL, Weiblen GD. Genetic variation in hemp

Draper, N., R. Ve Smith, H. 1966. *Applied Regression Analysis*. John Wiley and Sons.

Draper, N., R. Ve Smith, H. 1966. *Applied Regression Analysis*. John Wiley and Sons.

Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O. Ve Gürbüz, F. 1987. *Araştırma ve Deneme Metotları (İstatik Metotlar II)*. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 1021, Ders Kitabı No: 295, Ankara.

Faeti V, Mandolino G, Ranalli P, 1996. Genetic diversity of Cannabis sativa germplasm based on RAPD markers. Plant Breeding 115:367 370.

Genstat 7.1 VSN international ltd (2003). İntroduction to Genstat for Windows, 7th edition. Lawes Agricultural Trust, Rothamsted.

Gezgin, S., Dursun, N., Hamurcu, M., Harmankaya, M., Önder, M., Sade, B., Topal, A., Soylu, S., Akgün, N., Yorgancilar, M., Ceyhan, E., Çiftçi, N., Acar, B., Gültekin, İ., Işık, Y., Şeker, C., Babaoğlu, M., 2002. Determination of B Contents Of Soils in Central Anatolian Cultivated Lands and its Relations between Soil and Water Characteristics. Boron in Plant and Animal Nutrition. Edited by Goldbach et al., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York

Jagadish V, Robertson J, Gibbs A, 31 May 1996. RAPD analysis distinguishes *Cannabis sativa* samples from different sources. *Forensic Science International*, Volume 79, Issue 2, Pages 113-12.

Linger P, Müssig L, Fischer H, Kobert J 2002. Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) growing on heavy metal contaminated soil: fibre quality and phytoremediation potential . *Industrial Crops and Products*, 16 (1):*33-42*.

Meers E, Ruttens A, Hopgood M, Lesage E, Tack FMG 2005. Potential of *Brassic rapa*, *Cannabis sativa*, *Helianthus annuus* and *Zea mays* for phytoextraction of heavy metals from calcareous dredged sediment derived soils. *Chemosphere*, 61(4):561-572.

Nable R O, Banuelos G S and Paull J G 1997 Boron Toxicity. Boron in Soils and Plants. *Plant and Soil* 198:181-198.

Rerkasem B and Jamjod S 2004 Boron deficiency in wheat: a review. *Field Crops Res* 89:173–186.

SAS Institute Inc. (1999). *SAS/STAT User's Guide, Version 8*. Cary, NC: SAS Institute Inc.

Shirota O, Watanabe A, Yamazaki M, Saito K, Shibano K, Sekita S, Satake M. , 1998. Random Amplified Polymorphic DNA and Restriction Fragment Length Polymorphism analyses of *Cannabis sativa*. Naturel Medicines. 52 (2):160-166.

Farklı Bor ve Demir Uygulamalarının Bezelye Hatlarının Gelişimi Üzerine Etkisi

The Effect of Different Boron and Iron Applications on the Development of Pea Lines

M. Hamurcu, A. Tamkoç, F. Gökmen, S. Gezgin
S. Ü. Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, 42079, Kampüs, Konya
Z. Özbek, M. Babaoğlu, E. E. Hakkı
S. Ü. Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 42079, Kampüs, Konya

ÖZET: Bu araştırma kontrollü sera koşullarında farklı seviyelerde uygulanan bor (B) ve demir (Fe) dozlarının bezelye hatlarında kuru madde miktarı, bitki boyu, bor konsantrasyonu ve içeriği ile demir konsantrasyonu ve içeriği üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. "Tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine" göre üç tekerrürlü olarak kurulan denemede, bor (0, 1, 20 mg kg^{-1}) ve demir (0, 6, 60 mg kg^{-1}) üç farklı seviyede uygulanmıştır. Bezelye hatlarının kuru madde miktarı, bitki boyu, bor konsantrasyonu ve içeriği ile demir konsantrasyonu ve içeriği üzerine bor ve demir uygulamalarının ve interaksiyonlarının etkisi istatistiki olarak önemli ($p<0.01$) bulunmuştur. Bitkisel üretimde önemli bir kriter olan B toksisitesinden kaynaklanan kuru madde azalmasının uygulanan bor dozlarının ortalaması dikkate alındığında bor uygulanmayan saksılara göre %9.22 oranında azaldığı, en yüksek kuru madde miktarına ulaşılan 1 mg kg^{-1} B uygulamasında %5.86'lık oranda arttığı belirlenmiştir. Bezelye bitkisine uygulanan bor dozlarının miktarındaki artışla birlikte bitki boyunda da artışlar belirlenmiştir. Bitkiye uygulanan bor dozu miktarı arttıkça bor konsantrasyonunun arttığı, demir miktarı arttıkça demir konsantrasyonunun artış gösterdiği, uygulanan bor miktarının bitkinin demir alımını az da olsa azalttığı, demir uygulamasının ise uygulanan demir miktarının artışına bağlı olarak bitkinin bor alımını azalttığı belirlenmiştir.

ABSTRACT: Glass house experiments were conducted to determine the effects of boron (B) (0, 1, 20 mg kg^{-1}) and iron (Fe) (0, 6, 60 mg kg^{-1}) applications on dry matter, plant height, B concentration and content of various pea (*Pisum sativum* L.) lines. The experiment was designed according to factorial desing in randomised plots in 3 replications. B and Fe applications and their interactions were significant ($p<0.01$) with respect to plant dry matters, plant heights and plant B and Fe contentrations and contents. The dry matter content increased by 5.86% in plots treated with 1 mg kg^{-1} B whereas higher B level decreased the dry metter content. Plants heights and plant B concentrations were increased by increasing B levels. Higher Fe application resulted in the higher Fe concentrations in plants. However, increasing B levels decreased Fe uptake. This was also true for Fe application as increasing Fe levels resulted in the less B uptake of the plants.

I GİRİŞ

Bezelye (*Pisum sativum* L.) insan ve hayvan beslenmesinde kullanılan önemli bir baklagil bitkisi olup; Dünyada 7.7 milyon hektarlık ve Türkiye' de 10.6 bin hektarlık bir alanda ekimi yapılmaktadır (Anonim, 2005). Bu bitkinin Türkiye'de son yıllarda baklagil yetiştirilen alanlar içerisinde ekim alanı hızla artmaktadır.

Bitkilerde verim ve kalitenin artırılması diğer tedbirler yanında bütün besin elementlerini dengeli ve yeterli miktarda sağlayan bir gübreleme programı ile mümkün olabilir. Dengeli bir gübreleme Konya Ovası topraklarında daha fazla önem taşımaktadır. Çünkü Konya Ovası topraklarının yüksek pH, yüksek kireç ve düşük organik madde ihtiva etmeleri, ayrıca uzun yıllardır uygulanan dengesiz bir gübreleme sonucu yüksek fosfora sahip olması topraktan bitkilerce mikro besin elementlerinin (B, Fe, Mn, Zn, Cu) alınamaması gibi problemlere yol açmaktadır.

Bor bitki bünyesinde doku farklılaşması, karbonhidrat, protein ve fenol metabolizmasında, membran geçirgenliğinde, polen çimlenmesinde ve polen tüpü büyümesinde önemli roller üstlenmektedir. Bitkilerin ihtiyaç duydukları bor miktarı oldukça azdır. Genellikle tek çenekli (monokotiledon) bitkilerin bor gereksinmesi, çift çenekli (dikotiledon) bitkilerin bor gereksiniminden daha azdır. Gerek duyulan borun çok az da olsa

fazlası, bor noksanlığında olduğu gibi bitkilerin gelişmesi üzerine olumsuz etki yapmaktadır (Marschner, 1995; Rerkasem ve ark. 1991).

Türkiye'de Orta Güney Anadolu Bölgesi tarım alanlarında ciddi boyutta bor toksisitesinin yanında önemli miktarda bor noksanlığının da bulunduğu önceki çalışmalarla belirlenmiştir. Gezgin ve ark. (2002)'nın Konya ili tarım alanlarından topladıkları 667 adet toprak örneğinin analiz sonuçlarına göre, toprakların bitkiye elverişli demir ve bor kapsamlarının sırasıyla 0.20 – 98.38 mg kg^{-1} (ort. 4.31 mg kg^{-1}) ve 0.01 – 63.9 mg kg^{-1} (ort. 2.48 mg kg^{-1}) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Araştırıcılar bu çalışmada toprakların elverişli demir kapsamının %42.7'sinde noksan (<2.5 mg kg^{-1}), %27.5'inde orta (2.5-4.5 mg kg^{-1}) %20.1'inde yeterli (4.5-9 mg kg^{-1}) ve %9.7'sinde yüksek (>9 mg kg^{-1}) düzeyde bulunduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca Gezgin ve ark. (1998) şeker pancarı yetiştirilen pancar tarlalarından 15 Temmuz – 15 Ağustos döneminde alınan yaprak örneklerinin analiz sonuçlarına göre bitki bünyesinde B ile Ca arasındaki dengenin yaklaşık olarak tarlaların %67'sinde bor aleyhine, demir ile Mn, Cu, Cu+Zn arasındaki dengenin ise %71'inde Fe aleyhine bozuk olduğunu tespit etmişlerdir. Hamurcu ve ark. (2006) makarnalık buğday bitkisinde yaptıkları çalışmada uygulanan bor dozu miktarı arttıkça bor konsantrasyonunun da arttığını, demir miktarı arttıkça demir konsantrasyonunun belli bir noktaya kadar artış gösterdiğini, belli bir seviyeden sonra ise düştüğünü, uygulanan bor miktarının bitkinin demir alımı üzerine bir etkisinin olmadığını, demir uygulamasının ise uygulanan demir miktarının artışına bağlı olarak bitkinin bor alımını azalttığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar, toksisiteden kaynaklanan kuru madde azalmasının uygulanan bor dozlarıyla birlikte bor uygulanmayan saksılara göre %24.6 oranında azaldığını, en yüksek kuru madde miktarına ulaşılan 1 mg kg^{-1} B uygulamasında ise %2.8'lik oranda arttığını tespit etmişlerdir.

Demir klorofil oluşumunda temel bitki besin elementidir. Bitki yapraklarındaki toplam demirin büyük bir bölümünün kloropastlarda bulunduğu tespit edilmiştir (Pushnic ve Miller, 1989). Çoğunlukla bitkilerin demir içerikleri ile klorofil miktarları arasında olumlu yönde korelasyon vardır. Toprak pH'sı, toprağın kireç içeriği, toprakta bulunan ağır metallerin cins ve miktarı bitkinin demir beslenmesine etki eden faktörlerdir.

Bu araştırmanın amacı, farklı seviyelerde uygulanan bor ve demirin bezelye hatlarının gelişmesi ve besin elementi alımı üzerine bor ve demir uygulamalarının etkisinin ve bu elementler arasındaki interaksiyonun belirlenmesidir.

2 MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

S. Ü. Ziraat Fakültesi kontrollü seralarında yürütülen bu araştırmada bitki materyali olarak "113891, B11, 106125-4 ve B6" bezelye hatları kullanılmıştır. Yetiştirme ortamı olarak da bor ve demir seviyeleri yetersiz olan toprak kullanılmıştır. Denemede kullanılan toprağın bazı özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Toprak Örneğinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toprak Özellikleri	
pH (1:2.5 Toprak-su)	8.10
E.C., (1:5 Toprak-su) µS cm^{-1}	125.20
%	
$CaCO_3$	31.30
Organik madde	4.90
Kil	18.36
Silt	14.28
Kum	67.36
1 N NH_4AOC ekstrakte edilebilir, me 100 g^{-1}	
Ca	5.42
Mg	0.35
K	0.21
Na	0.08
mg kg^{-1}	
0.5N $NaHCO_3$ ile ekstrakte edilen P	17.70
DTPA ile ekstrakte edilen Fe	0.90
DTPA ile ekstrakte edilen Zn	0.01
DTPA ile ekstrakte edilen Mn	2.40
DTPA ile ekstrakte edilen Cu	0.20
$CaCl_2$+mannitol ile eks. edilen B	0.20

2.2 Metod

2.2.1 Saksıların hazırlanması ve ekim

Araştırma "Tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine" göre üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Denemede H_3BO_3 şeklinde üç bor (0, 1, 20 mg B kg^{-1}) ve Sequestrene (%6 Fe) şeklinde üç demir dozu (0, 6, 60 mg Fe kg^{-1}) uygulanmıştır. Denemede saksılara 3.000g toprak örneği tartılmış ve her bir saksıya 100 mg N kg^{-1} (20.20.0 kompoze ve üre), 50 mg P kg^{-1} (20.20.0 kompoze), 30 mg K kg^{-1} (Kallimagnesia), 5 mg Zn kg^{-1} ($ZnSO_4.7\ H_2O$) ve 5 mg Mn kg^{-1} ($MnSO_4.H_2O$) uygulanmış, bor ve demir konularına göre de gübreleme yapılmıştır. Saksılara gübreler çözelti şeklinde karıştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra her saksıya 6 tohum ekilmiştir. Çimlenme sonrası her saksıda 4 bitki kalacak şekilde seyreltme yapılmıştır. Deneme süresince toprağın su kapsamı damla sulama sistemi ile tarla kapasitesinin %50-75 arasında tutulmuştur.

2.2.2 Gözlem ve analizler

Bitkiler ekim sonrası boy uzunlukları (cm) belirlenmiş ve 45. günde hasat edilmiştir. Daha sonra bitkiler yıkanmış, 70°C'de hava sirkülasyonlu kurutma dolabında kurutulmuş ve kuru madde miktarları (g saksı$^{-1}$) belirlenmiştir. Kurutulmuş bitkiler öğütüldükten sonra HNO_3 ile mikro dalga sistemde (CEM, Mars 5) yaş yakma metoduyla yakılmış ve elde edilen süzüklerin element B ve Fe (mg kg^{-1}) içerikleri ICP-AES (Varian–Vista Model Axial Simultaneous) ile belirlenmiştir.

2.2.3 Denemelerin değerlendirilmesi ve istatistiki analizler

Elde edilen değerler MSTAT–C paket programında faktöriyel deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuş, "F" testi yapılmak suretiyle farklılık belirlenen işlemlerin ortalama değerleri "LSD" önem testine göre gruplandırılmıştır.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bezelye hatlarının kuru madde miktarı, bitki boyu, bitkide B ve Fe kapsamı ile bitkinin topraktan kaldırdığı bor ve demir miktarına farklı bor ve demir uygulamalarının etkilerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 2'de, kuru madde miktarı ve bitki boy uzunluğuna ait ortalama değerler Çizelge 3'te, bor konsantrasyonu ve bitkinin topraktan kaldırdığı bor miktarına ait ortalama değerler Çizelge 4'te, demir konsantrasyonu ve bitkinin topraktan kaldırdığı demir miktarına ait ortalama değerler Çizelge 5'de verilmiştir.

3.1 Bezelye Hatlarının Kuru Madde Miktarı ve Bitki Boyu Uzunluğu

Bezelye hatlarına bor ve demir uygulamaları ile çeşit x bor, ceşit x demir, bor x demir ve çeşit x bor x demir interaksiyonlarının etkisi istatistiki olarak önemli olmuştur ($p<0.01$, Çizelge 2).

Kullanılan hatlar dikkate alındığında en yüksek kuru madde miktarına 4.05g ile 2 numaralı hatta ulaşılmıştır (Çizelge 3). Farklı bor uygulamaları incelendiğinde en yüksek kuru madde miktarına 1 mgBkg^{-1} uygulamasıyla ulaşırken B_0 (kontrol) uygulaması ikinci sırada yer almış, en yüksek bor uygulaması olan 20 mgBkg^{-1} uygulaması ise en düşük kuru madde değerine sahip olmuştur. Bitkilerin ihtiyaç duydukları bor miktarı oldukça azdır (Rerkasem ve ark., 1991). Bor fazlalığının bezelyede de bitki gelişimini olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir.

Çizelge 2. Farklı dozlarda uygulanan bor ve demir uygulamalarının bezelye hatlarının kuru ağırlık, bitki boyu, bor ve demir kapsamı ile bitkinin topraktan kaldırdığı bor ve demir miktarına etkilerine ait varyans analiz sonuçları.

Uygulamalar	S.D.	Kareler Ortalaması					
		Kuru Ağırlık	Bitki Boyu	B mg kg^{-1}	B µg bitki^{-1}	Fe mg kg^{-1}	Fe µg bitki^{-1}
Çeşit (A)	3	6.298**	998.553**	5659.976**	21387.424**	14273.149**	241117.838**
Bor (B)	2	2.699**	2279.923**	520502.303**	4949435.447**	12834.724**	338059.112**
AB	6	0.622**	54.238**	5258.538**	48740.264**	3102.577**	21156.285**
Demir (C)	2	2.182**	0.571**	1366.229**	14678.164**	165580.371**	2681649.318**
AC	6	0.179**	7.930**	506.938**	12447.108**	5233.909**	111110.524**
BC	4	0.095**	58.110**	1588.896**	5389.067**	803.560**	35266.873**
ABC	12	0.139**	17.657**	564.827**	11300.995**	431.380**	8799.877**
Hata	72	0.014	0.655	0.395	303.755	2.388	261.627
C.V. (%)		3.39	2.76	0.48	3.98	1.28	3.67

** *%1 İstatistiki olarak önemli olduğunu göstermektedir.*

Bor dozlarının ortalaması dikkate alındığında bor uygulanmayan saksılara göre kuru madde miktarının %9.22 oranında azaldığı, en yüksek kuru madde miktarına ulaşılan 1 mgBkg^{-1} uygulamasında ise %5.86'lık oranda artığı belirlenmiştir. Bu doza kadar uygulanan bor bitkilere olumlu etki yaparken, bu dozdan sonraki uygulamada ise borun olumsuz etkisi ile karşılaşılmıştır. Sonuçlar literatürle uyum halindedir (Hamurcu ve ark., 2006). Uygulanan demir dozlarının bezelye hatları üzerine etkisi incelendiğinde bor uygulamasından farklı olarak en yüksek kuru madde miktarına en yüksek demir uygulamasıyla ulaşılmıştır. Bitkilere demir uygulamasının kuru madde miktarını düzenli bir şekilde arttırdığı belirlenmiştir. Fe uygulanmasında hiç Fe uygulanmamış saksılara oranla en yüksek kuru madde değerinin elde edildiği saksılarda %14.42'lik bir artış elde edilmiştir (Çizelge 3). Hamurcu ve ark. (2006) makarnalık buğday üzerine yaptıkları sera çalışmasında Fe uygulanmasında kontrol uygulamalarına oranla %12.96' lık bir artış sağlandığını tespit etmişlerdir. Kuru madde miktarındaki artış muhtemelen Fe'in fotosentez mekanizması üzerine etkisinden kaynaklanmaktadır. Bitki yapraklarında demirin yaklaşık %80'i kloroplastlarda toplanmıştır (Terry ve Abadi 1986). Demir içeriklerine bağlı olarak bitki yapraklarında klorofil ve ferrodoksin miktarları değişmekte ve

demir miktarı azaldıkça klorofil ve ferrodoksin miktarları da azalmaktadır (Kacar ve Katkat, 1999). Demir klorofilin yapısında bulunmamakla birlikte demir noksanlığında klorofil a ve klorofil b miktarlarına paralel olarak karotin, ksantin, lütein gibi çeşitli pigment madde miktarları ile fotosentez miktarlarında da azalmalar görülür (Pushnik ve Miller 1989). Bunlarla ilişkili olarak bezelye hatlarına Fe uygulamasının bitkide kuru madde miktarında artışa sebep olması bu durumlarla ilişkilendirilebilir.

B x Fe interaksiyonu incelendiğinde kuru madde miktarı yönünden en olumlu tepki 3.99g ile bor ve demirin yeterli seviyede (B_1Fe_6) uygulandığı dozlarda tespit edilirken en düşük kuru madde miktarına $B_{20}Fe_0$ uygulamasında ulaşılmıştır. Bu interaksiyon sonucunda bezelye bitkisinin bor ve demir istekleri miktar bakımından farklılıklar göstermektedir. Borun çok düşük miktarlarda uygulanması kuru madde miktarındaki artışlar için yeterli olurken, demir dozlarının yüksek seviyelerde uygulanması olumlu etki yapmaktadır. Ulaşılan bu değer ile kontrol (B_0Fe_0) saksılarının kuru madde miktarı oranlandığında %21'lik bir artış elde edilmiştir. Bu çalışma sonucuna göre kuru madde miktarındaki artış ancak B ve Fe'in birlikte ve yeterli seviyelerde uygulandığında görülmüştür (Çizelge 3). Bu sonuç toprakta B ve Fe'in eksik olduğunda, dengeli bir B ve Fe gübrelemesi ile bitki kuru ağırlığının artacağını göstermektedir.

Çizelge 3. Farklı Seviyelerde Uygulanan Bor ve Demir Dozlarının Bezelye Hatlarında Kuru Madde Miktarı (g saksı$^{-1}$) ve Bitki Boyu Üzerine Etkisi (cm).

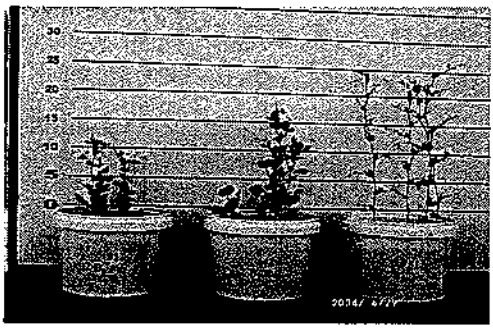
Bez. Hatları	Uygulamalar: Bor	Demir: Kuru Ağ. (g Saksı$^{-1}$)	Demir: B Boyu (cm)	Demir: Kuru Ağ. (g Saksı$^{-1}$)	Demir: B Boyu (cm)	Demir: Kuru Ağ. (g Saksı$^{-1}$)	Demir: B Boyu (cm)	Kuru Ağ. (g Saksı$^{-1}$)	B Boyu (cm)
		0		6		60		Ortalama	
113891	0	3.66ghı	26.12 l	4.10cde	28.26jk	4.34abc	30.15ı	4.03b	28.17e
	1	3.85efg	26.54kl	3.76fgh	29.58ij	3.92ef	29.73ij	3.84c	28.61e
	20	3.25klm	40.73c	3.47ijk	36.72d	3.66ghı	36.33de	3.46d	37.93b
	Ort.	3.59f	31.13c	3.77de	31.52c	3.97bc	32.07c	3.78*b*	31.57*b*
B 11	0	4.05de	26.38 l	4.22bcd	29.07ij	4.52a	31.95gh	4.26a	29.13e
	1	4.38ab	30.46hı	4.53a	33.49fg	4.29abcd	32.31g	4.40a	32.09d
	20	3.24klm	57.15a	3.54hij	46.07b	3.65ghı	45.52b	3.47d	49.58a
	Ort.	3.89cd	37.99*a*	4.10ab	36.21b	4.15a	36.59b	4.05a	36.93a
106125 - 4	0	2.55p	19.83op	2.97no	20.12nop	3.10mno	20.25nop	2.87e	20.07g
	1	2.32pq	17.49q	3.22klmn	19.66op	3.52hij	18.74pq	3.02f	18.63h
	20	2.28q	35.38de	2.91o	32.83g	2.95o	29.09ij	2.71g	32.43d
	Ort.	2.38ı	24.23e	3.03h	24.20e	3.19g	22.69f	2.88*d*	23.71*d*
B 6	0	2.91o	18.51pq	3.13 l-o	21.16mno	3.46ijk	19.34p	3.17e	19.67g
	1	3.42ijk	21.72mn	4.44ab	22.18m	3.86efg	21.79mn	3.91bc	21.89f
	20	3.23klm	32.48g	3.38jkl	34.58ef	3.44ijk	35.57de	3.35d	34.21c
	Ort.	3.19g	24.24e	3.65ef	25.97d	3.58f	25.57d	3.48*c*	25.26*c*
Gen. Ort.	0	3.29f	22.71g	3.60c	24.65ef	3.85b	25.42de	3.58b	24.26c
	1	3.49cd	24.05f	3.99a	26.23d	3.90ab	25.64d	3.79a	25.31b
	20	3.00g	41.44a	3.32ef	37.65b	3.42de	36.63c	3.25c	38.54*a*
	Ort.	3.26c	29.40*a*	3.64b	29.48*a*	3.73a	29.23*a*	3.54	29.37

**:p<0.01

Hatlar içerisinde bora en iyi tepkiyi 4.40 g ile B11 hattı 1 mg kg^{-1} bor uygulamasında verirken en olumsuz tepki B6 hattının 20 mgBkg^{-1} uygulamasında görülmüştür. Bezelye hatlarının demir uygulamasına tepkisi incelendiğinde en yüksek değer yine bor sonucunda olduğu gibi B6 hattında fakat en yüksek demir dozunda tespit edilmiştir. Bu durum da göstermektedir ki bezelye hatları içerisinde B6 hattı demir ve bor uygulamalarına en olumlu tepkiyi veren genotip olarak ön plana çıkmıştır. Üçlü interaksiyon incelendiğinde de en yüksek kuru madde miktarı B6 hattının B_1Fe_1 tepkimesinde gözlenirken en düşük değerler 106125-4 hattının $B_{20}Fe_0$ uygulamasında belirlenmiştir.

Kullanılan bezelye hatları içerisinde en yüksek bitki boyuna kuru madde miktarında olduğu gibi 36.93 cm ile B6 hattında ulaşılmıştır (Çizelge 3). Farklı bor uygulamaları dikkate alındığında en uzun bitki boyuna 38.54 cm ile 20 mgBkg^{-1} uygulamasında ulaşılmıştır (Şekil 1). Bezelye bitkisine uygulanan bor dozlarının miktarındaki artışla birlikte bitki boyunda da artışlar belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda

bezelye bitkisi dışında kullanılan bitkilerde bu şekilde bir boy uzaması belirlenememiştir. Borun bitkilerde vejetatif gelişmeye göre generatif gelişme üzerindeki etkisi daha fazladır. Ancak ortamda yeterli düzeyde bor bulunmaması durumunda bitkilerde kök uzamasının gerilediği ya da durduğu ve kök sisteminin bodur ve çalılaşmış bir görünüm aldığı gözlenmektedir (Marschner, 1995).



Şekil 1. Bezelye Hatlarında Bitki Boy Farklılığının B Uygulamalarına Bağlı Değişimi

Kök uzaması, hücre bölünmesi başta olmak üzere hücre duvarı sentezi ile yakından ilişkilidir. Bor noksanlığında indol asetik asit (IAA), deoksiribonükleik asit (DNA) sentezi azaldığı gibi, ribonükleik asit (RNA) miktarı yanında hücre bölünmesi ve kök uzamasının da önemli düzeyde azaldığı bilinmektedir (Moore ve Hirsch 1983, Ali ve Jarvis 1988). Bununla ilişkili olarak ortamda bor miktarındaki artışın bezelye bitkisinde hücre bölünmesi ve uzaması mekanizmasını tetiklendiği ve bitkilerde boy uzamasını arttığını düşündürmektedir.

Bezelye hatlarına demir uygulaması sonucunda bitki boylarında bor uygulamasında olduğu gibi dikkate değer bir değişim belirlenememiştir (Çizelge 3). Bor x demir interaksiyonu incelendiğinde en uzun bitki boyu 41.44 cm ile $B_{20}Fe_0$ uygulamasında belirlenirken en kısa bitki boyu kontrol (B_0Fe_0) uygulamasında gözlenmiştir. Çeşit x bor x demir interaksiyonu incelendiğinde en uzun bitki boyu B6 hattının $B_{20}Fe_0$ uygulamasında bulunmuştur. Kullanılan hatlar içerisinde B6 hattı hem bor hem de demir uygulamalarına en iyi tepkiyi vermiştir. Bora en iyi tepki 49.58 cm ile 20 $mgBkg^{-1}$ uygulamasında görülmüştür.

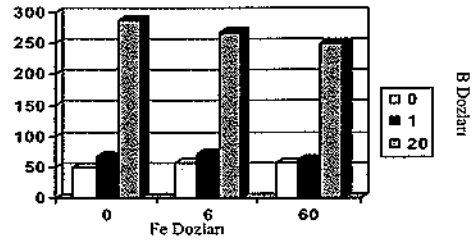
3.2 Bezelye Hatlarında Görülen Bor Konsantrasyonu ile Bitkinin Topraktan Kaldırdığı Bor Miktarı

Bezelye hatlarına bor ve demir uygulamaları ile çeşit x bor, çeşit x demir, bor x demir ve çeşit x bor x demir interaksiyonlarının etkisi bitkinin bor konsantrasyonu ve topraktan kaldırdığı B miktarı üzerine istatistiki olarak önemli ($p<0.01$) olmuştur (Çizelge 2).

Farklı bor dozlarının bitki bünyesindeki bor konsantrasyonu üzerine etkisi incelendiğinde artan bor dozuna bağlı olarak bitki bor konsantrasyonunun ritmik bir artış gösterdiği görülmektedir (Çizelge 4). Nitekim en yüksek bitki bor konsantrasyonu uyguladığımız en yüksek doz olan 20 $mgBkg^{-1}$ dozunda (268.60 mg kg^{-1}) elde edilirken, en düşük bor konsantrasyonu ise (54.32 $mgBkg^{-1}$) bor uygulanmayan muamelelerden elde edilmiştir. Bu durum bize bezelye bitkisinin ilk gelişme dönemlerinde uygulanan bor elementinin büyük bir kısmını bitki bünyesinde depolayabilme yeteneğinde olduğunu, bitki bünyesindeki bor'un bitkinin daha sonraki generatif gelişmelerinde kullanıldığı izlenimini uyandırmaktadır. Yine aynı şekilde bitkinin kuru ağırlık miktarı ile B konsantrasyonu miktarı oranlandığında B uygulanmayan koşullarda bitkinin B içeriği 195.11 $\mu gbitki^{-1}$ olduğu artan bor dozlarıyla birlikte bunun 4 katlık bir artışla 864.35 $\mu gbitki^{-1}$'ye ulaştığı belirlenmiştir (Çizelge 4). Benzer çalışmalarda ilk gelişme dönemlerinde buğday bitkisinin bitki bor konsantrasyonunun çok yüksek olabildiğini, bitki gelişiminin ilerleyen dönemlerinde ise bor konsantrasyonunun düştüğü tespit edilmiştir (Torun ve ark., 1999). Bu çalışmadaki analizlerin tüm bitkide yapılmış olmasına rağmen bu örnek dahi bitkinin boru ilk gelişme dönemlerinden itibaren almaya başladığını ve gelişiminin ilerleyen aşamalarında bünyesinde biriktirdiğini generatif gelişme döneminde ise gelişimi için kullandığını göstermektedir (Şekil 2). Fe dozlarının bitki bor alımı üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek bor konsantrasyonunun kontrol uygulamasında elde edildiği görülmektedir (Çizelge 4). Kontrol uygulamasını aşan dozlarda ise bitki bor konsantrasyonunda azda olsa bir düşüş gözlenmiştir. Nitekim en düşük bitki bor konsantrasyonları araştırmamızdaki en yüksek doz olan 60 $mgFekg^{-1}$ dozundan elde edilmiştir (Çizelge 4, Şekil 2). Bu durum bize 45 günlük bezelye hatlarının gelişimi süresince bitkinin, topraktan bor alımı için çok yüksek miktarda Fe'e ihtiyaç duymadığını hatta yüksek dozlarda Fe uygulamalarının bitki bünyesine bor alımını kısıtladığını göstermektedir (Şekil 2). Fe uygulamasında da bitkinin en yüksek B içeriği 663.0 $\mu gbitki^{-1}$ ile 6 $mgFekg^{-1}$ uygulamasından elde edilmiş ve artan Fe dozlarıyla birlikte bitkinin B içeriğinin de azaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4). Benzer çalışmada Hamurcu ve ark. (2006) makarnalık buğday bitkisine artan dozlarda bor ve demir uygulamış ve demir dozlarının artışıyla birlikte bitkide bor konsantrasyonlarında belirgin bir azalmanın olduğunu belirlemişlerdir.

B x Fe interaksiyonunun bitkideki bor konsantrasyonu içeriği üzerine etkisi incelendiğinde

en yüksek bitki bor konsantrasyonu demir uygulanmayan saksılarda (Fe_0), B'un ise 20 mgBkg^{-1} dozunda 287.00 mgBkg^{-1} ile elde edildiği görülmektedir. En düşük bitki bor konsantrasyonu ise 49.6 mgBkg^{-1} ile bor ve demir uygulanmayan kontrol bitkilerinden elde edilmiştir (Çizelge 4). Bezelye hatlarının ortalaması dikkate alındığında en yüksek bor konsantrasyonu (145.22 mgBkg^{-1}) 106125-4 hattında elde edilmiştir. Kullanılan bezelye hatları içerisinde bor uygulamasına en iyi tepkiyi yine 106125-4 hattı 20 mgBkg^{-1} dozunda vermiştir. Demir uygulaması sonucunda bezelye hatları içerisinde en yüksek bor konsantrasyonu (155.98 mgBkg^{-1}) 106125-4 hattında 6 mgFekg^{-1} uygulaması sonucunda görülmüştür.



Şekil2.Farklı Fe Dozlarının Bitki Bor Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

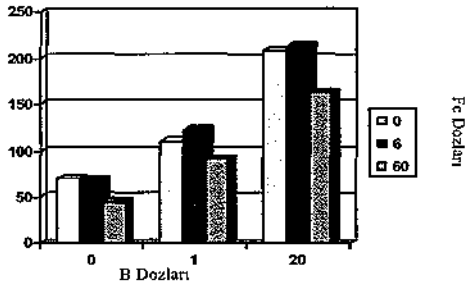
Çizelge 4. Farklı Seviyelerde Uygulanan Bor ve Demir Dozlarının Bezelye Hatlarının Bor Konsantrasyonu (mg kg^{-1}) ve Topraktan Kaldırdığı Bor Konsantrasyonuna (µg bitki^{-1}) Ait Ortalama Değerler.

Bez. Hatları	Uygulamalar: Bor	Demir: B (mg kg^{-1})	Demir: B (µg bitki^{-1})	Demir: B (mg kg^{-1})	Demir: B (µg bitki^{-1})	Demir: B (mg kg^{-1})	Demir: B (µg bitki^{-1})	B (mg kg^{-1})	B (µg bitki^{-1})
		0		6		60		Ortalama	
113891	0	47.00y	170.58n-q	50.38x	206.61mn	52.58w	228.21j-m	49.81j	201.80g
	1	59.92rs	230.94j-m	71.67n	269.84hı	58.01t	227.86klm	63.20g	242.88f
	20	284.26e	925.47bc	255.73h	888.26cd	239.51ı	876.50d	259.84c	896.75b
	Ort.	130.23f	442.33cd	125.93g	454.90bc	116.69ı	444.19bcd	124.28c	447.14*b*
B 11	0	49.99x	202.63mno	61.79q	260.75ı-l	59.61j	269.84hı	57.13h	244.41f
	1	68.88o	302.12gh	72.16n	327.72g	61.16qr	262.65ijk	67.40f	297.50e
	20	230.33j	745.84e	219.15k	776.11e	189.82l	692.86f	213.10d	738.27d
	Ort.	116.40ı	416.86e	117.70h	454.86bc	103.53j	408.45e	112.54*d*	426.73c
106125 -4	0	55.99uv	142.74q	62.02q	184.69nop	55.13v	170.88n-q	57.72h	166.10h
	1	72.16n	167.43opq	80.76m	260.16ı-l	57.09tu	201.31mno	70.01e	209.63g
	20	293.70d	672.28f	325.14b	947.48b	305.00c	899.64cd	307.95*a*	839.80c
	Ort.	140.62c	327.48f	155.98a	464.11b	139.08d	423.95de	145.22*a*	405.18*d*
B 6	0	46.19y	134.71q	51.90w	162.80pq	59.81rs	206.92mn	52.64ı	168.14h
	1	65.73p	224.90lm	66.61p	296.41ghı	68.80o	265.54hıj	67.04f	262.28f
	20	339.72a	1100.44*a*	272.24f	922.25bc	268.59g	925.10bc	293.52b	982.60*a*
	Ort.	150.54b	486.68*a*	130.25f	460.48bc	132.40e	465.85ab	137.73*b*	471.01*a*
Gen. Ort.	0	49.67h	162.67g	56.56g	203.71f	56.78g	218.96ef	54.32c	195.11c
	1	66.67e	231.35de	72.80d	288.53c	61.27f	239.34d	66.91*b*	253.07b
	20	287.00*a*	861.01b	268.07b	883.53*a*	250.73c	848.53b	268.60*a*	864.35*a*
	Ort.	134.45a	418.34c	132.46b	458.59*a*	122.93c	435.61b	129.95	437.51

**:p<0,01

3.3 Bezelye Populasyonlarının Demir Konsantrasyonu ve Bitkinin Topraktan Kaldırdığı Demir Konsantrasyonu

Bezelye hatlarına uygulanan farklı B ve Fe dozlarının ve interaksiyonunun bitkinin Fe konsantrasyonu ve topraktan kaldırdığı Fe miktarı üzerine etkisi önemli bulunmuştur (Çizelge 2). Bor dozlarının ortalaması olarak bitki bünyesinde en yüksek Fe konsantrasyonu 60 mgFekg^{-1} dozunda elde edilmiştir (Çizelge 5). Farklı B dozlarının bitki bünyesindeki Fe konsantrasyonu üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek Fe konsantrasyonu B'un 1mgBkg^{-1} dozunda (134.06 mgFekg^{-1}) elde edilmiştir. 1 mgBkg^{-1} uygulamasını aşan dozda ise bitki Fe konsantrasyonunda belirgin bir düşüş gözlenmiştir (Çizelge 5, Şekil 3). Bitkinin Fe içeriği ve alımı incelendiğinde de B uygulamalarıyla birlikte Fe içeriğinin azaldığı en yüksek Fe içeriğine 517.26 µgbitki^{-1} ile 1 mgBkg^{-1} dozuyla ulaşılmıştır (Çizelge 5, Şekil 3).



Şekil 3. Farklı Bor Dozlarının Bitki Demir Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Çizelge 5. Farklı Seviyelerde Uygulanan Bor ve Demir Dozlarının Bezelye Hatlarının Demir Konsantrasyonu (mg kg^{-1}) ve Topraktan Kaldırdığı Demir Konsantrasyonuna (µg bitki^{-1}) Ait Ortalama Değerler.

Bez. Hatları	Bor	Uygulamalar: Demir 0 Fe (mg kg^{-1})	0 Fe (µg bitki^{-1})	6 Fe (mg kg^{-1})	6 Fe (µg bitki^{-1})	60 Fe (mg kg^{-1})	60 Fe (µg bitki^{-1})	Fe (mg kg^{-1})	Fe (µg bitki^{-1})
		0		6		60		Ortalama	
113891	0	64.87w	238.01n	90.42rs	370.70ij	231.36c	1005.03a	128.88d	537.91c
	1	68.19uw	262.79lmn	102.29p	385.23ij	261.72b	1027.93a	144.07c	558.65b
	20	46.64	151.85op	81.81u	284.15klm	203.60e	745.09d	110.68g	393.70fg
	Ort.	59.90j	217.55i	91.51g	346.69f	232.23a	926.02a	127.88b	496.75b
B 1	0	36.60	148.38op	88.18st	372.13ij	187.73g	849.65c	104.17h	456.72e
	1	41.23	180.88o	96.83q	439.85h	211.29d	907.18b	116.45f	509.30d
	20	30.53	98.89r	50.85yz	180.05d	160.23j	584.79f	80.54j	287.91h
	Ort.	36.12l	142.71j	78.62i	330.68fg	186.42c	780.54b	100.39d	417.98c
106125 - 4	0	56.74x	144.58pq	84.96tu	253.12mn	146.49f	454.01h	96.06i	283.90h
	1	68.51v	159.01op	124.94o	402.40i	181.62h	640.37e	125.02e	400.59f
	20	48.05z	109.98qr	101.76p	296.53kl	136.73m	403.28i	95.52i	269.93h
	Ort.	57.77k	137.86j	103.89f	317.35g	154.95e	499.22e	105.53c	318.14d
B 6	0	122.88o	358.42j	180.36h	565.73f	266.89a	923.15b	190.05a	615.77a
	1	92.66r	317.24k	164.41i	731.72d	194.98f	752.55d	150.69b	600.50a
	20	51.94y	168.05op	129.87n	439.50h	151.15k	520.56g	110.98g	376.04g
	Ort.	89.16h	281.24h	158.21d	578.98d	204.34b	732.08c	150.57a	530.77a
Gen. Ort.	0	70.28g	222.35g	110.98e	390.42e	208.12b	807.96b	129.79b	473.58b
	1	67.65h	229.98g	122.12d	489.80d	212.41a	832.01a	134.06a	517.26a
	20	44.29i	132.19h	91.07f	300.06f	162.93c	563.43c	99.43c	331.89c
	Ort.	60.74c	194.84c	108.06b	393.43b	194.48a	734.47a	121.09	440.91

**:p<0.01

Artan dozlarda Fe uygulamasıyla bitkinin Fe içeriğinin giderek arttığı tespit edilmiştir. Singh ve ark. (1988)'nın börülcede yaptıkları sera çalışmasında kumlu tın allüviyal bir toprakta artan dozlarda bor (1, 2, 4, 8 ve 16 mgFekg^{-1}) uygulamasıyla bitkide; en yüksek Fe içeriğine 2 ve 40 mgkg^{-1} bor dozlarında ulaşıldığını, bu seviyelerden sonra bor miktarı arttıkça bitkinin Fe içeriğinin dikkate değer bir değişim göstermediğini belirlemişlerdir.

B x Fe interaksiyonunun bitkideki Fe konsantrasyonu üzerine etkisine bakıldığında, en yüksek bitki Fe konsantrasyonu Fe'in 60 mgFekg^{-1} B'un ise 1 mgBkg^{-1} uygulandığı dozlarda (212.41

$mgFekg^{-1}$) elde edilmiştir. En düşük bitki Fe konsantrasyonu ise, Fe uygulamasının yapılmadığı ve en yüksek bor uygulamasının yapıldığı bitkilerden elde edilmiştir (Çizelge 5). Kullanılan hatlar dikkate alındığında en yüksek demir konsantrasyonu B6 hattında (150.57 $mgFekg^{-1}$) görülmüştür (Çizelge 5). Hatlar içerisinde bora en iyi tepkiyi 190.05 $mgFekg^{-1}$ ile B11 hattında bor uygulaması yapılmayan bitkilerde verirken en olumsuz tepki B11 hattının 20 $mgBkg^{-1}$ uygulamasında görülmüştür. Bezelye hatlarının demir uygulamasına tepkisi incelendiğinde en yüksek değer bir numaralı hatta 60 $mgFekg^{-1}$ dozunda tespit edilmiştir. Üçlü interaksiyon incelendiğinde de en yüksek demir konsantrasyonu B6 hattında B_0Fe_{60} tepkimesinde gözlenirken en düşük değer B11 hattında $B_{20}Fe_0$ uygulamasında belirlenmiştir.

4 SONUÇ

Bezelye hatlarına bor ve demir uygulamalarının bitkinin gelişimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan bu çalışma sonucunda; Denemede bezelye hatlarına uygulanan farklı B ve Fe dozlarının, B x Fe interaksiyonunun bitkinin kuru madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde bitkinin kuru madde miktarının uygulanan bor miktarı arttıkça azalmasına rağmen, Fe uygulamasının artışına paralel olarak arttığı belirlenmiştir. Uygulanan bor dozları içerisinde en yüksek kuru madde miktarına B'un yeterli seviyesi olan 1 $mgBkg^{-1}$ dozunda ulaşılmıştır. Bitkisel üretimde önemli bir kriter olan B toksisitesinden kaynaklanan verim azalmasının uygulanan bor dozlarıyla birlikte hiç bor uygulanmayan saksılara göre %9.22 oranında azaldığı, en yüksek kuru madde miktarına ulaşılan 1 $mgBkg^{-1}$ uygulamasında ise %5.86'lik oranda arttığı belirlenmiştir. Fe dozu uygulamalarında ise en yüksek kuru madde miktarına 60 $mgFekg^{-1}$ uygulamasıyla (2,0g) ulaşılmış, Fe uygulanmamış saksılara oranla en yüksek kuru madde değerinin elde edildiği saksılarda %14.42'lik bir artış elde edildiği belirlenmiştir. Bezelye bitkisine farklı seviyelerde bor uygulamasıyla birlikte bitki boyunun belirgin bir oranda arttığı, demir uygulamasında ise bitki boyunda herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bor uygulamaları dikkate alındığında en uzun bitki boyuna 38.54 cm ile 20 $mgBkg^{-1}$ uygulamasında ulaşılmıştır. Farklı bor dozlarının bitki bünyesindeki bor konsantrasyonu üzerine etkisi incelendiğinde artan bor dozuna bağlı olarak bitki bor konsantrasyonunun düzenli bir artış gösterdiği, en yüksek bitki bor konsantrasyonuna uyguladığımız en yüksek doz olan 20 $mgBkg^{-1}$ dozuyla ulaşıldığı görülmüştür.

Bor uygulamasının bitkinin demir alımı üzerine bir etkisinin olmadığı, demir uygulamasının ise uygulanan demir miktarının artışına bağlı olarak bitkinin bor alımını azalttığı belirlenmiştir. Bitkide en yüksek bor konsantrasyonuna 6 $mgFekg^{-1}$ uygulamasında ulaşılmış, 6 $mgFekg^{-1}$ uygulamasını aşan dozlarda ise bitki bor konsantrasyonunda bir düşüş belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TOGTAG – 3097 no'lu TÜBİTAK ve 104O547 no'lu TÜBİTAK-KARİYER PLANLAMA projeleri tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Ali, A.H.N. and Jarvis B.C., 1988. Effects of auxin and boron on nucleic acid metabolism and cell division during adventitious root regeneration. New Phytol. 108:383-391.

Anonim. 2005. http://faostat.fao.org./faostat

Çakmak İ., Yılmaz A., Kalaycı M., Ekiz H., Ülger A. C. Ve Brown H.J.,1996. Zinc deficiency and boron toxicity as critical nutritional problems in wheat production in Turkey. 5th Int. Wheat Conferance, June 10-14, Ankara, Turkey, p.279.

Gezgin, S., Dursun, N., Hamurcu, M., Harmankaya, M., Önder, M., Sade, B., Topal, A., Soylu, S., Akgün, N., Yorgancilar, M., Ceyhan, E., Çiftçi, N., Acar, B., Gültekin, İ., Işık, Y., Şeker, C., Babaoğlu, M., 2002. Determination of B Contents Of Soils in Central Anatolian Cultivated Lands and its Relations between Soil and Water Characteristics. Boron in Plant and Animal Nutrition. Edited by Goldbach et al., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York

Gezgin, S.; Dursun, N.; Hamurcu, M.; Ayaslı, Y.,1998. Konya Ovasında şeker pancarı bitkisinin beslenme sorunlarının toprak ve bitki analizleri ile belirlenmesi. Konya Pancar Ekicileri Kooperatifi Eğitim ve Sağlık Vakfı Yayınları, Bahçivanlar Basım San. A.Ş. 1998-Konya.

Hamurcu, M., Harmankaya, M., Soylu, S., Gökmen, F., Gezgin, S., 2006. Makarnalık buğdayın (*Triticum durum* L.) bazı besin elementleri kapsamına farklı dozlarda bor ve demir uygulamalarının etkisi. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 20 (38): 1-8.

Kacar, B., Katkat, V., 1999. Bitki Besleme. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No: 127

Marschner, H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants, 2nd Ed. Academic Pres, New York. Pp. 379-396.

Moore, H.M. and Hirsch A.M., 1983. Effects of boron deficiency on mitosis and incorporation of tritiated thymidine into nuclei of sunflower root tips. Am. J. Bot. 70:165-172.

Pushnik, J.C. and Miller, G.W., 1989. Iron regulation of chloroplast photosynthetic function: mediation of PSI development. J. Plant Nutr. 12:407-421

Rerkasem, B.,S. Lordkaew and S. Jampod, 1991. Assesment of grain set failure and diagnosis for boron deficiency in wheat. In : D.A. Saunders (Ed.), Wheat for non- traditional warm areas. Pp. 500-504. Mexico D.F. : CIMMYT.

Singh, D.P., 1988. Effect of gypsum on boron tolerance in cowpea. New Botanist, 15,145-148.

Terry, N. and Abadi, J., 1986. Function of iron in chloroplasts. J. Plant Nutr. 9: 609-646.

Torun,A., Bozbay, G., Braun, H.J., and Çakmak, İ. 1999. Shoot growth and zinc concentration of 164 bread wheat genotypes in zinc – deficient calceraous. Journal of Plant Physiology.

Bor Bileşikleri / *Boron Compounds*

Ti Alaşımların Düşük Sıcaklıkta Elektrokimyasal Yoldan Borlanması

Boriding Titanium Alloys at Lower Temperatures Using Electrochemical Methods

H. Çelikkan
Mineral Research and Exploration, Balgat, Ankara, Türkiye

M. K. Öztürk
Gazi University, Faculty of Science, Dep. of Physics, Ankara, Türkiye

H. Aydın
Gazi University, Faculty of Science, Dep. of Chemistry, Ankara, Türkiye

M. L. Aksu
Gazi University, Faculty of Education, Dep. of Chemistry Education, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntem kullanılarak literatürde verilen sıcaklıkların çok daha altında gerçekleştirilen bir ısıl işlem sonrasında Ti alaşımlarının borlanması denenmiştir. 500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrasında sübstart yüzeyinde TiB ve TiB_2 oluştuğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT: In this study the boriding of Ti alloys was attempted with the use of electrochemical methods at room temperature followed by a tempering process at much lower temperatures than those reported in literature. The electrochemical boriding process with tempering at 500 °C resulted in the formation of compact TiB and TiB_2 layers.

1 INTRODUCTION

Boriding is a surface treatment process of diffusion and chemical reaction of elemental boron into the substrate at elevated temperatures which results a refractory coverage with superior mechanical properties and corrosion resistance (Campos et al, 2005).

Ti alloys have diverse application such as implants in medicine and dentistry due to their corrosion resistance and mechanical strength. Boriding procedure results in the formation of TiB and TiB_2 on Ti alloys depending upon the conditions used. Both these compounds have refractory character and are stabile at high temperatures (Campos et al, 2005).

Boriding process can be carried out by both chemical and electrochemical means. In chemical process there needed an activator, which is reducing agent such as hydrogen, as well as a boriding agent. Activator and boriding agent react (which is generally a boron halide) to give elemental boron which diffuses into the metal surface. There are various chemical and physical boriding techniques such CVD (chemical vapor deposition) (Stewart, 1997), PACVD (plasma-assisted CVD) (Pfohl et al, 2000) and PVD (physical vapor deposition) (Hofsass et al, 2004). Apart from these boriding can also be carried out by heating the boron–yielding agents or elementary boron in air-free media at elevated temperatures where boron diffuses on the surface to be borided. In electrochemical system the metal is immersed into the melts of boron salts and boron is reduced and deposited upon the surface at a suitable potential. Elementary boron then diffuses into the metal structure. Kaptay and Kuznetsov (1999) explained the electrochemical boriding process in detail.

The establishment of a boron film upon the surface is of great importance due to superior mechanical, thermal and corrosion resistance properties of boron (Matuda et al, 1982; Baudis and Fichte, 1985). Kamimura et al. (1999) formed an α-rhombohedral boron layer upon the surface by the pyrolyis of decaborane at 1000 °C.

Boriding procedure is dependent on boriding agent, type, temperature and time. Boriding temperature is the biggest factor which affects the cost of the process and choice of the substance to be borided. Elevated temperatures may also be detrimental to the mechanical properties of the substrate. Ricceri at al. (2004) obtained TiB_2 nano particles by constant mixing of powdered B_2O_3, TiO_2 and Mg mixture with ball milling. This study disproves the wide spread belief that the boriding procedure should be carried out at elevated temperatures. The fact that the resulting particles are at nano dimension is another advantage. It is obvious that boriding process can be carried out at much lower temperatures.

Jain at al. (2002) borided 0.2% sort carbon steel using a boriding agent with different particle size ranging 2-25 mm in dimension. They observed that the use of 10 mm diameter particles resulted in the formation of FeB and FeB_2 layers upon the surface and the thickness of the boride layer remained unchanged with increase in the size of the particles. This study contradicts the general belief that the smaller particles diffuse much better into the surface of the substrate. Bigger particles results in a much homogenized coverage.

There are no studies related to the formation of a boron films on metal surface by the cathodic reduction of boron at room temperature. The purpose of this study was to bring the boriding of Ti alloys which are generally carried out at temperatures of 1000-1200 °C (Kaptay and Kuznetsoz, 1999; Devyatkin and Kaptay, 2000) to lower temperatures.

In this study the surface of Ti6Al4V alloy discs were electrochemically borided at room temperatures by the use of BBr_3 and the surfaces were tempered at different temperatures. This substrate was chosen due to its wide use as medical implants and its susceptibility against fretting corrosion. It was thought that refractory boride layer would prevent this corrosion. The formation of TiB and TiB_2 upon the surface was monitored with XRD and SEM techniques.

2 EXPERIMENTAL

The boron coating solution was prepared by the addition of 0.1 M BBr_3 to 50 mL 0.2M $NaBF_4$ supporting electrolyte containing DMF solution. All the reagents used were analytical grade (Merck).

The substrate to coat with boron was 1 cm diameter Ti6Al4V discs. The surfaces of the discs were mechanically polished with 80 rough and 300 and 500 grade fine sand papers. The polished surfaces were then washed with bi distilled water and acetone before being inserted into the electrochemical cell. When the polishing was finer than that it was observed that the elemental boron did not adhere on the surface and dispersed into the solution.

2.1 Electrochemical Boron Coating Process

The electrochemical boron coating process was carried out by the use CH Instruments 660B computer controlled potentiostate system using a three electrode cell. The reference electrode was Ag/Ag^+ (0.01M) 0,2 M $TBABF_4$ (tetrabutylammonium tetrafluoroborate)/DMF and the counter electrode was the spriral Pt wire placed opposite to Ti alloy disc working electrode. The solution was purged with argon gas to remove the residual oxygen. The cyclic voltammetric scans carried out to determine the deposition potential are given in Figure 1. The deposition potential used in this study was -1.6 V (Ag/Ag^+ (0.01M) 0,2 M $TBABF_4$-DMF))

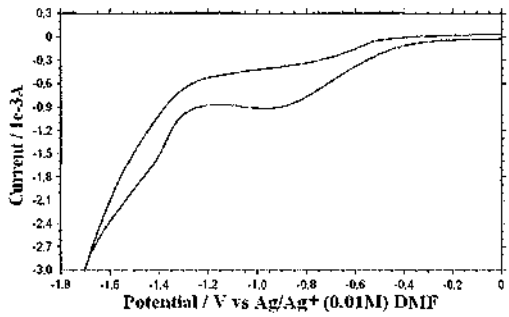


Figure 1. The cyclic voltammogram of 0.1 M BBr_3 boriding agent in DMF solution containing 0.2 M tetrabutylamonnium tetrafloroborate supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV/s.

2.2 Tempering process

The boron coated discs were taken out of the deposition solution and the residual solvent was removed by washing with dichloromethane and by heating at 100 °C. Finally the discs were tempered at 500, 700 and 900 °C for two hours under argon atmosphere to form boride on the substrate surface. The tempering process below these temperatures did not yield satisfactory results. The borided discs were slightly polished with 1200 grade sand paper washed with acetone and dried under air and subjected to XRD analysis. The XRD results were given in Figure 2.

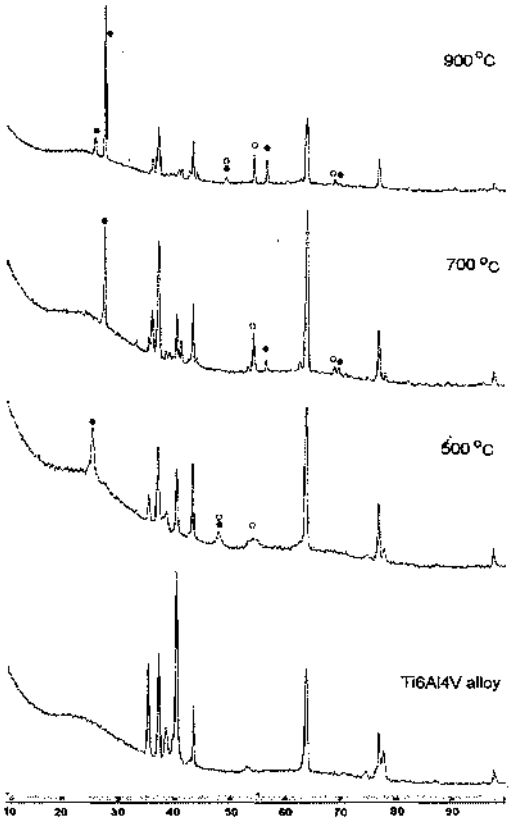


Figure 2. XRD pattern of borided disc alloy by tempering for different temperature.
(○: TiB ve ●: TiB_2)

The SEM micrographs of borided discs subjected and not subjected to tempering process and the discs which were not subjected to any boriding process were taken after slightly polishing the discs with fine emery paper and washing with acetone. The micrographs were taken with Back Scattering Mode (BES) and presented in Figure 3.

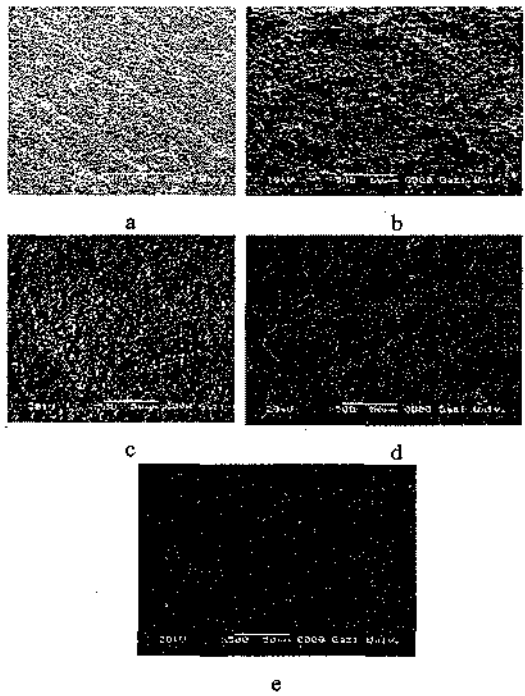


Figure 3. Back scattered images (500x) of Ti6Al4V alloys: a) clean surface b) boron coated (non tempered) surface c) borided at 500 °C d) borided at 700 °C e) borided at 900 °C for two hours.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The boron coverage is clearly apparent when we compare the SEM micrographs of the surfaces of non coated and electrochemically boron coated substrates (Figure.2a and 2b). Surfaces of the substrate in our study revealed that the resulting boride layers are composed of very fine boron particles with the size of 5 μm. The interruption of the applied potential resulted in dispersion the covered boron particles into the solution. The decrease in the particle size facilitates easier diffusion of the particles toward the surface. The electrochemical boriding process is carried out with melts at elevated temperatures in order to facilitate the diffusion of the cathodically formed boron towards the surface. The process which take place during the electrolysis can be summarized as follows [5, 9, 12]:

$$B(III) + 3e^{-} \rightarrow B^{0} \qquad (1)$$

$$yB^{0} + xMe \rightarrow Me_xB_y \qquad (2)$$

Step (1) requires elevated temperatures. The formation of small sized particles upon the surface in our study decreases the energy demand of step (2) com-

pared with other techniques. Ricceri at al. (2004) reduced boron upon the Ti surface with the use of reducing properties of Mg at room temperature and obtain elemental boron and TiB_2 upon the surface. The reaction of Ti and B to form titanium boride is a thermodynamically demanding in other words high enthalpy process. The elevated temperatures facilitate the diffusion of boron into the structure of the substrate. The diffusion of small sized particles is much easier into the structure of the substrate. Figure 3 shows the XRD of the borided Ti6Al4V alloy treated at different temperatures. The peaks observed at 2-Theta = 44, 36, 65, 77 and 79 ° in the XRD pattern of Ti6Al4V alloy are characteristic for both TiB and TiB_2. 2-Theta = 26-27 ° peaks on the other hand is typical for TiB_2. The peak heights show a linear increase with temperature (Figure 4). This peak shows that TiB_2 formed a hexagonal crystal structure. All the peak intensities in Figure 4 were scaled according to the highest intensity. 2-Theta = 49 ° peak is characteristic for TiB_2 and TiB and the peaks 54° and 69° are characteristic for TiB and the peaks 56° and 70° are characteristic for TiB_2.

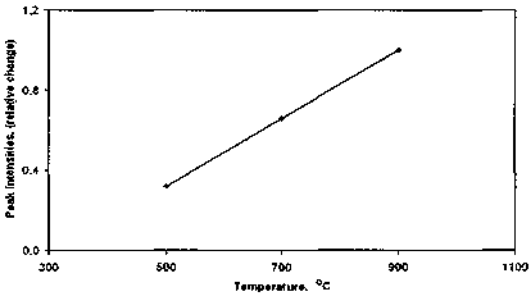


Figure 4. The change of the amount of TiB_2 (2- Theta =26-27° peaks) into the substrate surface with temperature.

Figures 3 shows the back scattered 500 times magnified SEM images o tempered borided alloy discs at 500, 700 and 900°C for two hours. The investigation of these images revealed that the crystal structures of the alloys changes with the temperature. Figure 5 is 10,000 magnified surface picture of tempered borided alloy at 500 °C for 2 hours. The detailed investigation of the surface reveals a heterogeneous structure as larger particles piled up with the smaller ones.

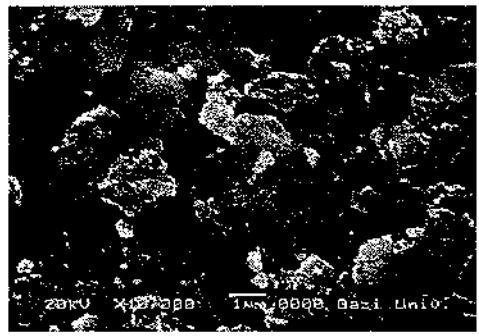


Figure 5. Back scattered image of borided disc tempered at 500°C for two hours (BES10000x).

4 CONCLUSIONS

This study is the part of the project for electrochemical formation of compact boride layers at lower temperatures. The electrochemically deposited boron layers are amorphous in character. The tempering process results the formation of TiB and TiB_2 as a result of diffusion of boron into the structure of the alloy. Electrochemical boriding process of Ti alloys by melts is carried out at 1000-1200 °C in literature. Instead of this single step process, the boriding process is electrochemically carried out at room temperature covering the surface with elemental boron and subjecting the substrate to tempering process at much lower temperatures. The study revealed that even 500°C is enough to form compact boride layers upon the surface. The change of the 2-Theta =27° peak reveals the deposition of boride layers upon the surface (Figure 5). This process may provide a cost effective way for the formation of refractory boride layers upon metal surface.

REFERENCES

Baudis, U., Fichte, R. 1985 *Boron and boron alloys*, vol.A4, In Wolfgang Gerhartz (Ed.) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, pp. 281.

Campos, I., Bautista, O., Ramirez, G., Islas, M., De La Parra, J., Zúñiga, L. 2005 *Applied Surface Science*, 243:430.

Devyatkin, S.V., Kaptay, G. 2000 *Journal of Solid State Chemistry* 154 () 107-109.

Hofsass, H., Eyhusen, S., Ronning, C. 2004 *Diamond and Related Materials* 13:1103–1110.

Jain, V., Sundararajan, G., 2002, *Surface and Coatings Technology* 149:21-26.

Kamimura, K., Nagaoka, T., Shinomiya, T., Nakao, M.,Onuma, Y., Makimura, M. 1999 *Thin Solid Films* 343-344(1-2): 342-344.

Kaptay, G., Kuznetsov, S.A. 1999 *Plasmas and Ions* 2:45-56.

Matiašovský, K., Cherenková-Paučírová, M., Fellner, P., Makyta, M. 1988 *Surface and Coatings Technology* 35:133-149.

Matuda, N., Baba, S., Kinbara, A. 198*Thin Solid Films* 89(2).139-142.

Pfohl, C., Bulak, A., Rie, K.T. 2000 *Surface and Coatings Technology* 131:141-146.

Ricceri, R., Matteazzi, P. 2004 *Materials Science and Engineering A* 379:341–346.

Stewart, K. 1997 *Advanced Materials and Processes*, 151(3):23.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Borlanmış İçten Yanmalı Motor Vites Dişlisinin Korozyon Dayanımının Deneysel Belirlenmesi

Experimental Investigation of Corrosion Strength of The Boronized Gear Wheel of Internal Combustion Engine

A. Çalık
Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü, Isparta, Türkiye
E.Yılmaz
Milli Eğitim Bakanlığı, Of Endüstri Meslek Lisesi, Trabzon, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada Anka firmasından temin edilen Ç 8620 çeliğinden yapılmış olan vites dişlisine borlama işlemi uygulanmıştır. Borlama işlemi uygulanmış ve uygulanmamış dişliler ayrı ayrı korozyon deneylerine tabi tutulmuşlardır. Dişliler korozyon özellikleri bakımından deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar tablolar ve grafiklerle açıklanmıştır. Borlanan numunelerin borür tabakalarını net görebilmek ve ölçebilmek için optik mikroskopta mikroyapı fotoğrafları çekilerek borür tabakası ve geçiş bölgesinin mikroyapıları ile mikrosertlikleri ölçülmüştür.

ABSTRACT: In this study, boronizing treatment is applied to gear wheel that was made of SAE 8620 provided by Anka. Boronized and unboronized gear wheels were subject to corrosion experiments. The results show that, boronizing gear wheels have high corrosion strengths. The results were given in table and graphs. Boronized samples were photographed by optical microscope. Also the boron layer thickness and microstructure with micro hardness of the sample are determined. Finally, corrosion strength of boronized gear wheels was found to be high.

1 GİRİŞ

Endüstriyel uygulamalarda aşınma ve korozyondan dolayı her yıl önemli malzeme kayıpları olmaktadır. Ülkelerin korozyon nedeniyle kayıpları gayrisafi milli hâsılalarının % 5'kadar olduğu ve Türkiye'nin 1999 yılı kaybı 5 milyar dolar olarak talımin edilmektedir[Khoe,1992,Taylan&Özsoy, 2002].

Genelde dişli çarkların işletme ömrü eğilme dayanımından ziyade yüzey dayanımı ile sınırlandırılmaktadır. Son yıllarda dişlilere uygulanan ısıl işlemlerdeki gelişmelerle ve diş taşlama tekniğinin gelişmesi ile çok iyi yüzey kalitesine sahip dişli çarklar üretilmektedir[Akçadağ, 1992].

Yüzey sertleştirme ve kaplama işlemi, özel bir işlem olup bir metalin iç kısmının (yapısının) nispeten yumuşak olması istenirken, yüzeyinin belirli bir kalınlıkta sertleşmesi istenir. Yüzey sertleştirmenin amacı, metal parçaların yüzeylerinin sertliğini, aşınma direncini, korozyon direncini ve bununla birlikte yorulma ömrünü arttırmaktır. Bu özellikleri malzemelere kazandırmanın en ekonomik ve kolay yolu borlama ısıl işlemidir. Yüksek yüzey sertliği ve düşük sürtünme katsayısıyla aşınma dayanımının arttırılmasının yanında birçok korozif ortama da dayanıklı olan borlama işlemi, dünya bor kaynaklarının önemli bir kısmını oluşturan ülkemizde de geliştirilmeli ve kullanımı yaygınlaştırılmalıdır [Çalık ve dğr. 2004].

Borlama işlemi uzun bir geçmişe sahiptir. Çeliklerde bor yayınımıyla yüzey sertleştirme, ilk kez 1895 yılında Moissan tarafından yapılmıştır. 1970'li yıllardan itibaren borlama konusunda çalışmalar hızlanmıştır. Günümüzde borlama, teknolojik olarak gelişmiş ve özellikle endüstride alternatif bir yüzey sertleştirme yöntemidir. Almanya'da katı ortamda borlama, Rusya'da ise sıvı ortamda borlama birçok endüstriyel alanda başarıyla kullanılmaktadır[Delikanlı ve dğr. 2003].

1.1 Borlama ısıl işlemi

Borlama, metalik malzemenin yüzeyine borun yayındığı termokimyasal bir işlemdir. Demir ve demir dışı birçok alaşım ile sinterkarbür ve seramik malzemelere uygulanabilmektedir. Borlanacak malzemeler, özelliklerine göre 700–1000 °C sıcaklıkları arasında, yaklaşık 1–12 saat süre ile katı, macun (pasta), sıvı veya gaz fazındaki bor verici ortamlarda bekletmek suretiyle borla kaplanırlar[Çalık ve dğr.2002, Çalık ve Özsoy, 2002].

Borlu tabakanın özellikleri, borlanan çeliğin bileşimine, borlama sıcaklığıyla süresine ve ısıl işleme bağlıdır. Bor, çeliklerde alaşım elementi ve yüzey

sertleştirici ve çelik üretiminde cüruf yapıcı olarak ta kullanılır[Selçuk, 1994].

Bor demir esaslı malzemelerin yüzeylerinin sertleştirilmesinde kullanıldığında makine parçalarının sürtünme ve aşınmaya, korozyona ve yüzey basıncına karşı dirençli bir dış yüzey kazanmasını sağlar[Selçuk ve diğer. 2002].

Borlama, demir-çelik grubu malzemelerin akma ve kopma dayanımlarını % 10-20, yorulma dayanımlarını % 25 ve korozyonlu yorulma ömrünü % 200 arttırmasına karşın, malzemelerin plastisite özelliklerini kötü yönde etkiler. Borlama ile volframkarbürün sertliğine eşdeğer bir sertliğin yanında, teflon malzemeninkine yakın sürtünme katsayıları elde edilebilir[Çalık ve diğr. 2004].

Borlama ile adi karbon çeliklerinde 1800–2000 HV, alaşımlı çeliklerde 2500–2800 HV ve yüksek hız çeliklerinde 2800–3000 HV'lik sertlik değerleri elde edilmektedir[Varol ve diğr. 2002].

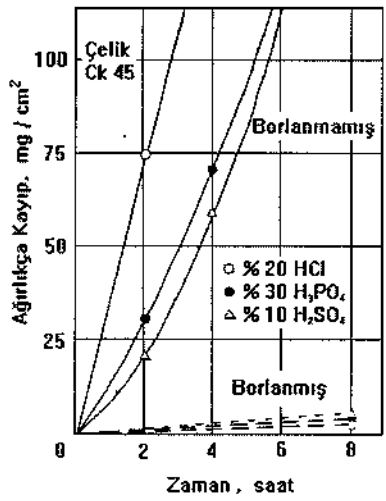
Bor ile yapılan yüzey sertleştirmesinde, bor elementi tek başına kullanılmaz. Daha çok borkarbür (B_4C), veya boraks veya borik asidin aktivatör ve katkı maddelerinin karışımları ile yüzey sertleştirme yapılır. Bu olay sırasında sıcaklığın etkisiyle bor serbest ve atomik hale gelir ve çeliğin bünyesine yayınır. Bu yayınan bor hemen demir ile Fe_2B ya da FeB şeklinde bileşik yapar. Bu yapılar tek tek oluştuğu gibi bir arada da oluşabilir[Selçuk ve diğr. 2002].

1.2 Borlamanın korozyon dayanımı

Çevrenin kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metalik malzemelerde meydana gelen hasara korozyon denir. Malzemelerin rutubetin veya başka kimyasal bileşenlerin bulunduğu bir ortamla reaksiyona girmeleri korozyon olayını, kuru hava ile reaksiyona girmeleri oksidasyon olayını meydana getirir. Korozyona karşı alınabilecek önlemlerden biri de malzemeleri koruyucu kaplamalarla kaplamaktır[Uzun, 2002].

Borlama, düşük alaşımlı çeliklerin, asitlere ve sıvı çinkonun korozyonuna karşı direnci arttırır. Borlamaya, özellikle ostenitik çeliklerin, hidroklorik asitlere karşı korozyon direncinde büyük bir artış sağlanır. Tuz ve sodanın sudaki çözeltilerinde takım çeliklerinin korozyon direnci borlama sonrasında artar, alkali çözeltilerinde ise azalır[Özsoy, 2001].

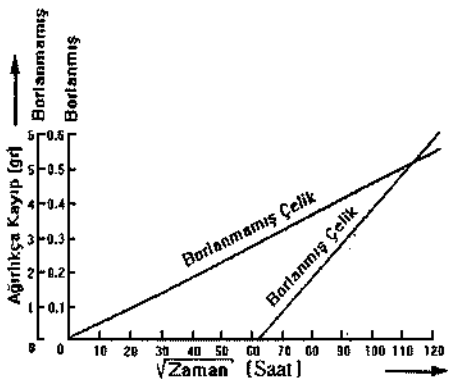
Demir grubu malzemelerin borlanması, atmosferik korozyona karşı az, fakat bazı asit ve sıvı metallere karşı büyük dayanıklılık kazandırır. Özellikle HCl asit Al, Pb ve Zn metallerinin sıvı banyolarında borlu malzemelerin korozyon direnci çok yüksektir. Alaşımsız ve düşük alaşımlı çeliklerin korozyon direnci borlama ile iyileşmektedir. Borür tabakası altında yer alan ana malzemeye oranla borür tabakası çevre ortamının oluşturduğu korozif şartlara oldukça fazla dayanıklıdır. Borlanmış parça % 18'lik HCl (tuz asidi) içersine daldırılırsa borlu tabakada herhangi bir hasar oluşmazken ana malzeme asidin etkisiyle çözünür ve demir borür dişleri (çıkıntıları) serbest hale gelir. Ayrıca korozyon özellikleri H_2SO_4 (sülfürik asit) gibi oksitlenmeyen asitlere karşı da iyidir. Buna karşılık HNO_3 (Nitrik asit) gibi oksitlendirici asitlerde tekrar kötüleşir. H_3PO_4 (fosforik asit) ortamında da borlu tabakanın korozyon direnci iyidir[Selçuk, 1994]. Borlanmış ve borlanmamış Ck 45 çeliğinin korozyon grafiği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Borlanmış ve borlanmamış Ck 45 çeliğinin korozyon grafiği

Yüksek Cr'lu çeliklerde borlama ile koruyucu krom oksit yerine daha az koruyucu olan Cr-borür meydana gelmektedir. Bu bakımdan yüksek alaşımlı malzemelerin borlanmasıyla daha iyi korozyon özelliği her zaman elde edilmeyebilir[Yılmaz, 1997 ve Delikanlı ve diğr. 2003].

Borlanmış ve borlanmamış AISI 1045 çeliğinin 56 ^{0}C'deki % 20 HCl, % 30 H_2PO_4 ve % 10 H_2SO_4 asitlerinde zamana bağlı korozyon durumu şekil 2.1'de görülmektedir[Bindal, 1991]. Borlu malzemeler bazı sıvı metal korozyonuna karşı da başarıyla kullanılmaktadır. Şekil 2.'de sade karbonlu bir çeliğin borlanmış ve borlanmamış haliyle sıvı Zn banyosundaki korozyon kıyaslanması görülmektedir[Bozkurt, 1984].



Şekil 2. Sade karbonlu bir çeliğin borlanmış ve borlanmamış haliyle sıvı Zn banyosundaki korozyon kıyaslanması

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada borlama yöntemi olarak katı ortam seçilmiştir. Borlamaya tabi tutulan dişli (Ç 8620) genellikle traktör ve oto dişlilerinin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dişlinin çizelge 3.1'de spektral analizi sonuçları verilmiştir. Malzemenin kimyasal bileşimi Eskişehir Şeker Fabrikaları Makine atölyesinde spektral analiz cihazıyla belirlenmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan dişli malzemesi Ç 8620 çeliğinin kimyasal bileşimi (% ağırlık)[Yılmaz, 2005].

Malzeme	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Cu	Sn	Fe
Ç 8620	0,21	0,23	0,75	0,017	0,004	0,45	0,17	0,45	0,006	0,29	0,002	97,35

2.2 Borlama ısıl işlemi

Borlama işlemi Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi laboratuarında bulunan kül fırında yapılmıştır Borlama yöntemi olarak katı borlama yöntemi kullanılmıştır. % 90 Ekabor-2 tozu ile %10 SiC tozu iyi bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım daha önceden hazırlanmış olan 120x90x80 boyutundaki paslanmaz çelik pota içerisine tabandan 2 cm olacak şekilde konmuştur. Anka firmasından temin edilen 3 dişli aralarında eşit mesafe olacak şekilde potanın merkezine yerleştirilmiş ve kalan boşluklar bor verici kaynakla doldurulmuştur. Daha sonra potanın kapağı kapatılarak şamot çamuru ile sızdırmazlık sağlanmıştır. Pota fırına, fırın oda sıcaklığındayken yerleştirilip 900 ^{0}C'de 5 saat bekletilmiştir. Süre dolduktan sonra fırın kapağı açılarak fırın içerisinde soğuması sağlanmıştır. Fırından çıkarılan numunelerin üzerlerindeki Ekabor–2 tozları temizlenerek borlama işlemi tamamlanmıştır.

2.3 Metalografik inceleme

Numunelerin mikro yapılarını incelemek için birtakım ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Numuneler öncelikle Isparta Endüstri Meslek Lisesi Döküm Bölümü Laboratuarlarında hassas kesme cihazıyla kesilmiştir. Kesme işleminden sonra malzeme Buehler marka taşlama-parlatma cihazında ortalama 250 dev/dak'da sırasıyla 200, 400, 600, 800, 1200 numaralı SiC su zımparaları kullanılarak zımparalama işlemi yapılmıştır. Daha sonra sırasıyla 6 μ ve 1 μ'luk elmas parlatıcıları kullanılarak çuhada parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatılan numuneler % 3 nital çözeltisiyle 10 saniye süreyle dağlanarak Olympus marka optik mikroskopta mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir.

2.4 Mikrosertlik ölçümleri

Mikrosertlik deneyleri Süleyman Demirel Üniversitesi T.E.F. Makine Eğitimi bölümü laboratuarlarında Metkon marka mikrosertlik ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Borür tabakasının, geçiş bölgesinin ve anayapının sertlikleri mikrosertlik cihazında vickers uç kullanılarak 100 gr'lık yükler altında 15 saniye sürelerle uygulanarak ölçülmüştür. Ölçme işlemleri yapılırken en ez beş değerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Ölçme işlemi yüzeyden itibaren matrikse kadar belirli aralıklarla yapılmıştır.

2.5 Korozyon deneyleri

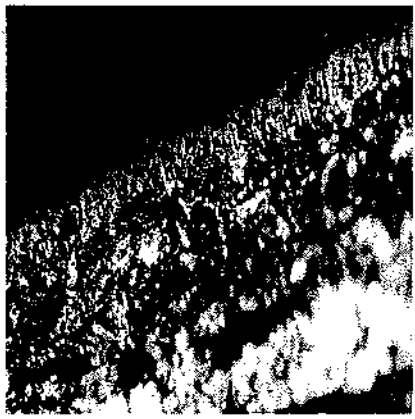
Bu çalışmada korozyon deneyleri, dişlilerin % 10 H_2SO_4 korozif ortamında 2 saat oda sıcaklığında, 2 saat 60 ^{0}C'de ve 2 saat 80 ^{0}C'de fırın içerisinde bekletilmek suretiyle yapılmıştır. Her deney sonucunda dişliler alkol ile yıkanarak tartılmıştır. Ağırlık kayıpları 1/10000 hassasiyetindeki Sartorius marka elektronik tartıda yapılmıştır. Her bir korozyon şartlarına maruz bırakılan numuneler hassas terazide ayrı ayrı tartılmıştır.

3 DENEYSEL BULGULAR

3.1 Metalografik inceleme sonuçları

Metalografik incelemeler sonucunda Ç 8620 çeliğinin 900 ^{0}C'de 5 saat borlanması sonucunda borür tabakası, geçiş bölgesi ve anayapının belirgin bir şekilde ayrıldığı ortaya çıkmıştır. Borürler, literatürde de belirtildiği gibi kolonsal (parmaksı) bir şekilde malzemeye nüfuz etmiştir. Bunun oluşumu bor atomlarının tane sınırlarını difüzyon ile zorlaması ve malzeme merkezine doğru ilerlemesi şeklinde açık-

lanmaktadır. Bu durum Şekil 3'deki mikroyapı fotoğraflarında görülmektedir.



Şekil 3 Borlanmış dişli malzemenin mikroyapısı

3.2 Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Borlanmış Ç 8620 dişlisinin tabaka, geçiş bölgesi ve ana yapının mikro sertlik değerleri ölçülmüştür. Mikro sertlikler 100 gram yük altında en az 5 sertlik değerinin aritmetik ortalaması alınarak bulunmuştur. Değerler çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Borlanmış numunelerin mikrosertlikleri

Numune	Tabaka Kalınlığı (µm)	Tabaka Sertlik Değeri ($HV_{0,1}$)	Geçiş Bölgesi Sertlik Değeri ($HV_{0,1}$)	Anayapı Sertlik Değeri ($HV_{0,1}$)
Ç 8620	75	1450	450	205

Borlanmış numunelerin tabakalarının sertliği 1400–1600 $HV0_{,1}$, arasında, geçiş bölgesi ve anayapının sertliği ise 200–500 $HV_{0,1}$ arasında değişmektedir. Mikrosertlik değerleri borür tabakasından matrikse doğru gidildikçe düşmektedir. Bunun sebebi borür tabakasının en dış yüzeyinde FeB fazı, borür tabakasının dışından içine doğru borür dişlerinin Fe_2B fazından oluşmasıdır.

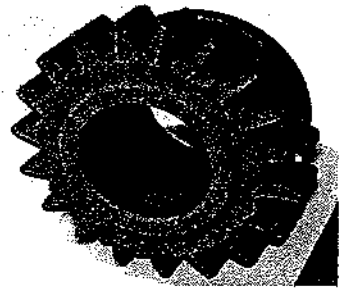
3.3 Korozyon deneyi sonuçları

Borlanmış ve borlanmamış dişlilerin % 10 H_2SO_4 asit çözeltisi içerisinde 2 saat oda sıcaklığında, 2 saat 60 ^{0}C'de ve 2 saat 80 ^{0}C'de bekletilerek yapılan korozyon deneyi sonuçları çizelge 3'de verilmiştir.

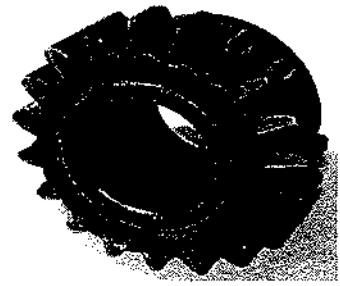
Çizelge 3. Borlanmış ve borlanmamış dişlilerin % 10 H_2SO_4 korozif ortamında ağırlık kaybı sonuçları

Malzeme Durumu	Korozyon Ortamı ve Süresi	İlk Ağırlık(gr)	Son Ağırlık(gr)	Ağırlık Kaybı (gr)
Borlanmamış Vites dişlisi	2 saat oda sıcaklığında	206,3438	206,1942	0,1496
	2 saat 60 ^{0}C sıcaklıkta	206,1942	201,0971	5,0971
	2 saat 80 ^{0}C sıcaklıkta	201,0971	190,2345	10,8626
Borlanmış Vites dişlisi	2 saat oda sıcaklığında	206,6668	206,6563	0,0105
	2 saat 60 ^{0}C sıcaklıkta	206,6563	206,6283	0,0280
	2 saat 80 ^{0}C sıcaklıkta	206,6283	206,4912	0,1371

Korozyon deney sonuçları genel olarak literatürde olduğu gibi ortalama ağırlık kaybı olarak bulunmuştur. Toplam ağırlık kaybı borlanmış dişlide 0,1756 gr,borlanmamış dişlide 16,1093 gr'dır. Borlanmamış dişli çizelge 3'de görüldüğü gibi borlanmış dişliye göre yaklaşık olarak 95 kat daha fazla aşınmıştır. Elde edilen sonuçlar toplu halde şekil 4.1'de ve dişlilerin fotoğrafları da şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Borlanmamış dişli korozyondan sonra



Şekil 4.2. Borlanmış dişli korozyondan sonra

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bor mineralleri açısından oldukça önemli bir yere sahip olan ülkemizde, borlama işleminin sadece akademik düzeyde kaldığı, endüstride kullanılmadığı görülmektedir. Gelişmiş ülkelerde ise iş parçalarının kullanım ömürlerini artırmak için borlama işlemi endüstriyel alanda başarıyla uygulanmaktadır. Oysaki sürtünen, aşınan veya korozyona maruz kalan makine elemanlarının yüzey sertleştirilmesinde ve kaplanmasında borlamanın diğer ısıl işlemlere ve kaplamalara nazaran daha iyi sonuçlar verdiği yapılan deneysel çalışmalar belirlenmiştir.

Yüksek sertlik ve mukavemete sahip makine parçaları üretmek için genellikle pahalı malzemeler kullanmaktadır. Böylece makine parçalarının maliyeti artmaktadır. Bunun yerine daha düşük kaliteli ve kolay işlenebilen malzemeler kullanılıp, borlama işlemi uygulanırsa hem maliyet düşürülmüş olur hem de daha kaliteli malzeme elde edilmiş olabilir.Vites dişlilerindeki aşınma ve korozyon çok önemlidir. Dişliler aşındıkları zaman hem seyir esnasında araç içerisinde sesten durulmaz hale gelir, hem de dişliler arasında boşluk olacağı için güç aktarımı zorlaşır. Az bir miktar aşınma bile dişlilerin değiştirilmesini gerektirebilir. Bu sebeplerden dolayı dişlilere uygulanan ısıl işlemler önemlidir.

Yapılan bu çalışmada vites dişlilerinde sementasyon ısıl işlemi yerine borlama ısıl işlemi yapılarak daha iyi sonuçlar alınabileceği deneylerle gösterilmiştir. Günümüz vites dişlilerinde geri vites dişlileri haricinde genellikle helisel dişliler kullanılmaktadır. Fakat bu çalışmada boyutları daha küçük olduğu için helisel dişli yerine düz dişliler kullanılmıştır. Eğer düz dişli yerine vurumu daha az olan helisel dişli kullanılmış olsaydı daha da iyi sonuçlar alınabilirdi. Korozyon deneyleri sonucunda borlanmış dişli, borlanmamış dişliye nazaran yaklaşık olarak, 95 kat daha iyi sonuç vermiştir. Bu sonuçlar literatürde elde edilen sonuçlara uygunluk göstermektedir.

Bu sonuçlardan sonra borlama ısıl işleminin vites dişlilerinde de uygulanabileceği kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

Akçadağ T., 1992. Dişli Çarklarda Yorulma Olayının İncelenmesi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65 s. İstanbul.

Bındal C.,1991. Az Alaşımlı ve Karbon Çeliklerinde Borlama ile Yüzeye Kaplanan Borürlerin Bazı Özelliklerinin Tespiti. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 165s, İstanbul.

Bozkurt N., 1984. Bor Yayınımıyla Çeliklerde Yüzey Sertleştirme. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 113s, İstanbul.

Çalık A.,Delıkanlı,K.,Uzun A., 2002. Ç1040 Çeliğinin Borlanmasında Oluşan Borür Tabakasının Özelliklerinin İncelenmesi. 1.Uluslararası Bor Sempozyumu, 109–113, Kütahya.

Çalık A.,Delıkanlı,K.,Uzun A., 2004. Ç 1035 Çeliğin Borlama Özelliklerinin İncelenmesi. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.

Çalık A., Özsoy A., 2002. Termal Çevirimli Borlama İşleminin Ç1010 Çeliğine Etkileri. 11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, İstanbul.

Delıkanlı K., Çalık, A., Uzun, H.A., 2003. Sade Karbonlu Bir Çeliğin Borlama Özelliklerinin İncelenmesi. BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 99–110, Balıkesir.

Khoee S.M.M., 1992. Ergimiş Boraks Banyosunda Çeliklere Vanadyum Karbür Kaplama. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,112s, İstanbul .

Özsoy A, 2001.Borlama ile İlgili Genel Bir Değerlendirme. Endüstriyel Yüzey Tekn. Derg. S., 22, 10–13.

Selçuk B., 1994. Borlanmış AISI 1020 ve AISI 5115 Çeliklerinin Sürtünme ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Erciyes Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.

Selçuk B.,Yüksek, S., Uysal, Ö., 2002. Demir Esaslı Makine Elemanlarının Aşınma ve Korozyon Direncinin Arttırılmasında Borun Rolü. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 114-118, Kütahya.

Taylan F., Özsoy, A., 2002. Erimiş Boraks Banyosunda Karbürleme İşlemi. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 118-123, Kütahya,

Uzun H.A., 2002 Borlama İle Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75 s. Isparta.

Varol V., Yılmaz, S.S., Tunay, R.F., 2002. Borlamanın T/M Çelik Parçaların Mikroyapı ve Yüzey Sertliğine Etkisi. 3rd International Powder Metallurgy Conference , 1039–1047, Ankara

Yılmaz, E., 2005, Borla Kaplanmış Taşıt Aktarma Organlarının Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77 s. Isparta.

Yılmaz S.S., 1997. Çeliklerde Bor İle Yüzey Sertleştirme. Celal Bayar Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 35s, Manisa.

www.celikticaret.com/sementasyon.htm

Al İçeriğinin Fe-Al Metaller Arası Bileşiğinin Borlama Kinetiğine Etkisi

The Effect of Aluminum Content to Boriding Kinetics of Fe-Al Intermetallics

İ. Çelikyürek & R. Gürler
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye

O. Torun
Afyon Kocatepe Üniversitesi Bolvadin Meslek Yüksek Okulu, Afyonkarahisar, Türkiye

ÖZET: Demir aluminatların borlama kinetiği çalışmalarında kullanmak amacıyla atomca %0 aluminyumdan %40 aluminyum içeriğine kadar değişen oranlarda Al içeren Fe-Al alaşımları argon atmosferinde vakum ark ergitme ocağında üretilmiştir. Numunelere susuz boraks ve SiC karışımından oluşan sıvı tuz banyosu içinde 900°C, 950°C, 1000°C ve 1050°C sıcaklıklarda 3 saatten 12 saate kadar borlama işlemi uygulanmıştır. Borür tabakaları optik mikroskop, görüntü analizörü ve mikro sertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Alaşımdaki Al miktarının borür tabakası kalınlığına, sertliğine ve morfolojisine etkisi araştırılmıştır.

Alaşımdaki Al miktarı arttıkça, borür tabakası kalınlığının azaldığı, sertliğinin arttığı ve morfolojinin düzleştiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin saf demirde 126kJ/mol iken at %40Al içeren alaşımda 264kJ/mol değerine ulaştığı bulunmuştur.

ABSTRACT: A series of iron-aluminum alloys starting from 0%Al up to 40%Al were prepared by vacuum arc melting under argon atmosphere and were boronized to see the effect of aluminum content on the kinetics of the boronizing reaction. Boronizing was carried out in a slurry salt bath composed of borax and SiC between 900°C and 1050°C for different durations starting from 3 hours up to 12 hours. The boride layers were characterized by using optical microscopy, image analyzer and microhardness measurements. The effect was investigated of the aluminum content on the boride layer thickness, hardness and morphology.

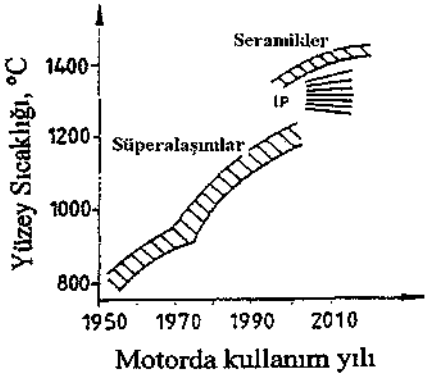
By the increasing amount of aluminum addition the boride layer thickness was decreased, the hardness was increased and the morphology became smoother. The activation energy was increased from 126kJ/mol for pure iron to the value of 264kJ/mol for the Fe-40Al alloy.

1 GİRİŞ

Basit stokiometrik oranlarda göreceli olarak dar bileşim aralıklarında oluşan intermetaliklerin mükemmel yüksek sıcaklık mukavemet özellikleri çok ilgi çekicidir. Düzenli metaller arası bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığının (T_c) altında büyük oranda düzenli kristal yapılarıyla metalik malzemelerin eşsiz bir sınıfını oluştururlar. (Çelikyürek., 2000; Torun, 2003). Alüminatlar bu sınıf içinde önemli bir gruptur. Bunlar içinde DO_3 yapısındaki düzenli Fe_3Al demir alüminatlar, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ve sülfidasyonun oluştuğu endüstriyel uygulamalar için çok ilgi çekici olmuştur. Araştırma çalışmaları mekanik özelliklerin karakterizasyonuyla birlikte oda sıcaklığındaki sünekliğin artırılması, aşınma oksidasyon ve korozyon gibi fiziksel özelliklerin geliştirilmesi üzerinde odaklanmıştır (Cahn, 1997; Liu, Kumar 1993; Kim, Kim, 1998).

Metaller arası bileşikler, hem kullanım sıcaklığı hem de mekanik özellikler açısından metalik malzemeler ile seramik malzemeler arasındaki boşluğu doldurmaya aday malzemelerdir. Atomlar arası kuvvetli bağlar nedeni ile süper alaşımlardan daha yüksek mukavemet gösterirken, bağlanmanın hala metalik karakterde olmasından dolayı seramiklere göre daha az kırılgandırlar.(Liu, Kumar 1993;Froes, Suryanarayana, Eliezer, 1992). Uçak motorları türbin paleleri uygulamaları için süper alaşımlar ile seramiklerin gelişimi ve metaller arası bileşiklerin dolduracağı düşünülen boşluğun bir ifadesi şekil 1'de gösterilmiştir. (Sauthoff, 1989)

Makine ve ekipmanların mekanik parçalarındaki ekonomik kayıpların büyük çoğunluğu korozyon ve aşınmadan kaynaklanmaktadır. Bu kayıpların azaltılması için malzemelerin yüzey özellikleri geliştirilmelidir. Malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılan yöntemlerden biri de borlamadır.(Şahin, Meriç, 2002).



Şekil 1.Metaller arası bileşiklerin doldurmasının istendiği aralık. (Sauthoff, 1989)

Borlama, bor atomlarının metal yüzeyine difüzyonuyla metal borür oluşturduğu bir termokimyasal yüzey sertleştirme işlemidir. (Liu, Kumar, 1993; Kim, Kim, 1998; Matuschka, 1980). İşlemin en çok rağbet gören yönü 2000VSD'ye ulaşılabilen sertlik değeriyle diğer termokimyasal yüzey işlemleri olan karbürleme ve nitrürlemeden daha iyi adhesif aşınma ve abresif aşınma direnci göstermesidir (Genel, Özbek, Bindal, 2003).
Borlama gaz, sıvı tuz banyosu (elektrolizle birlikte ve/veya elektrolizsiz) ve katı (kutu borlama) ortamlarında yapılabilir (Şen, Şen, Yılmaz, 2004). Bu değişik borlama teknikleri içinde sadece katı hal kutu borlaması ticari olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. (Yu, Khor, Sundararajan, 2002).
İşlem sıcaklığı, borlanacak malzemelerin kimyasal bileşimi, borlama ortamının bor potansiyeli ve borlama zamanına bağlı olarak tek fazlı Fe_2B veya iki fazlı (Fe_2B+FeB) tabakası elde edilebilir. (Genel, Özbek, Bindal, 2003). Demirin termokimyasal borlanmasında demir borürler sütun şeklinde oluşma eğilimindedirler. Bu tür bir oluşumun FeB/Fe_2B veya Fe_2B/matris ara yüzeyinde dişe benzer bir yapının oluşmasıyla sonuçlandığı iyi bilinmektedir (Şen, Şen, Yılmaz, 2004).
Bu çalışmanın temel konusu özellikle yüksek sıcaklıklarda oksitleyici ve sülfitleyici ortamlar için çok cazip malzemeler olan demir aluminatlara borlama işlemi uygulayarak yüzey özelliklerini geliştirmektir. Alaşımdaki Al içeriğinin borlama kinetiğine, borür tabakası sertliğine ve morfolojisine etkileri incelenmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

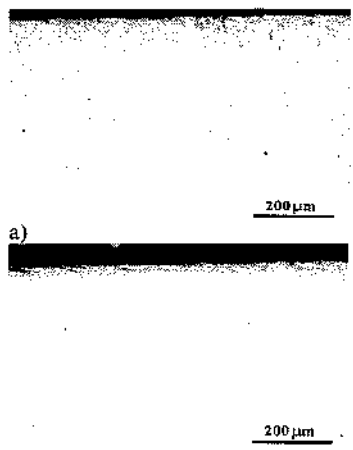
Borlama kinetiğini tespit etmek için atomca %0'dan %40'a kadar Al içerikli Fe-Al alaşımları sırasıyla %99,3 ve %99,7 saflıktaki demir ve aluminyum kullanılarak vakum ark ergitme ocağında argon atmosferi altında üretilmiştir. Numunelerin borlanacak yüzeyleri metalografik işlemlerle zımparalanıp 3 mikronluk elmas pasta ile parlatılmıştır. Numuneler susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) ve SiC karışımından oluşan tuz banyosunda 900-1050°C sıcaklıklar arasında 3 saatten 12 saate kadar borlanmıştır.

Borlanmış numunelerin karakterizasyonunda Olympus PMG3 optik mikroskobuyla entegre LECO 2001 görüntü analizörü kullanılmıştır. Yine aynı sistem üzerinde bor tabakası kalınlığı üç farklı bölgeden yaklaşık 25'er ölçüm yapılarak ortalaması alınıp tespit edilmiştir. Borür tabakasının sertlikleri SCHIMADZU HMV2000 mikrosertlik ölçüm cihazıyla yüzeyden yaklaşık 15µm mesafeden 10 ölçüm yapılıp ortalaması alınarak elde edilmiştir.

3 SONUÇLAR

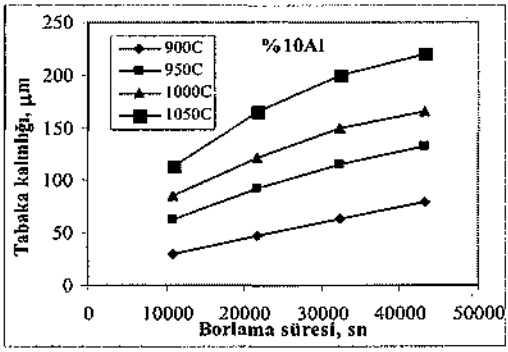
3.1 Borür tabaka kalınlıkları ve borlama kinetiği

Borlanmış demir aluminatların bazılarının mikro yapıları şekil 2'de gösterilmektedir.



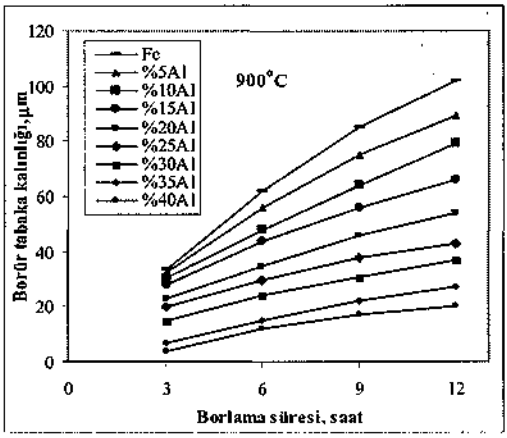
Şekil 2. Al içeriğinin borür tabakası kalınlığına etkisi. 1000°C'de 9 saat borlanmış numuneler. a.)%10Al ve b.)%35Al

%10Al içeren alaşımın değişik süre ve sıcaklıklarda borlanması sonucu oluşan borür tabakası kalınlıkları şekil 3'de gösterilmiştir.



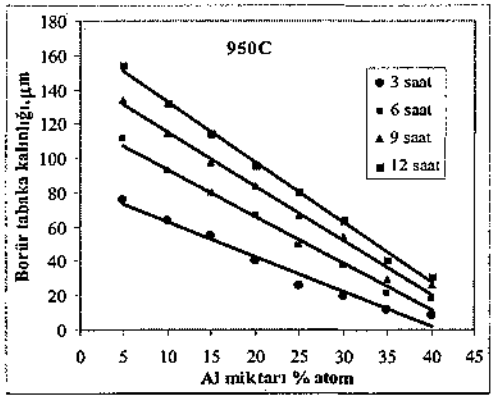
Şekil 3. Borür tabaka kalınlığının borlama süresi ve sıcaklığı ile değişimi, %10Al.

Değişik bileşimlerdeki demir aluminatlarda oluşan borür tabakası kalınlıklarının Al içeriği ile değişimi de şekil 4 ve şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 4. Borür tabakası kalınlığına borlama süresi ve Al içeriğinin etkisi.

Uygulanan işlem şartlarında bütün alaşımlar için işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça oluşan borür tabakası kalınlığı artmaktadır. Alaşımdaki Al miktarının artması ise tüm işlem şartları için oluşan borür tabakasının kalınlığını düşürmektedir.



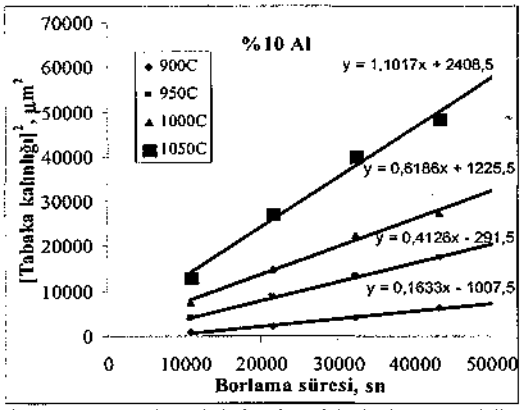
Şekil 5. Borür tabaka kalınlığına Al miktarının etkisi

Alaşımların borlama kinetiğinin belirlenmesinde ölçülen borür tabakasının ortalama kalınlığından faydalanılmıştır. Borlama aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliğinden bulunmuştur. Şekil 3'den de görüldüğü gibi borür tabakası kalınlığı işlem süresiyle parabolik bir artış göstermektedir. Borür tabakası kalınlığının karesi zamanın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$X^2=Kt \qquad (1)$$

(X: borür tabakası kalınlığı, K: sıcaklığa bağlı büyüme hız sabiti, t: borlama süresi)

Farklı sıcaklıklar için X^2'nin t ile değişim grafiği çizildiğinde bu eğriler doğrusaldır ve eğimi K değerlerini verir. Borlanmış %10 Al içeren alaşım için bu diyagram şekil 6'de çizilmiştir.



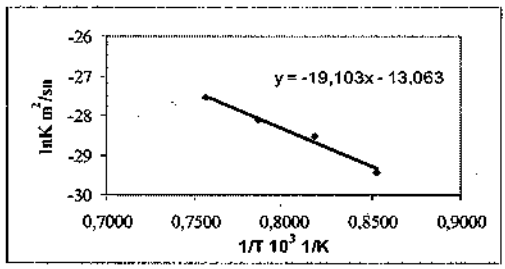
Şekil 6. Borür tabaka kalınlığı karesinin borlama süresi ile değişimi.

Büyüme hız sabitinin sıcaklıkla ilişkisi bir Arrhenius eşitliği ile ifade edilebilir.

$$K = K_0 e^{-Q/RT} \qquad 2$$

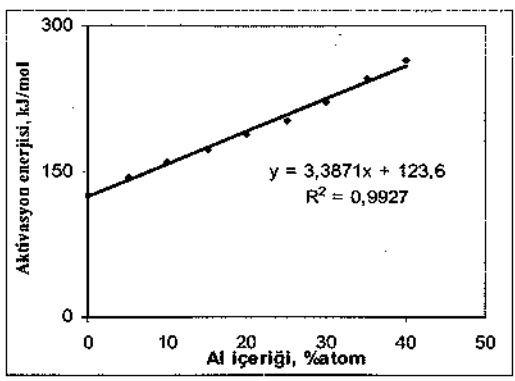
(Ko:Sabit,Q:Aktivasyon enerjisi (J/mol), R: gaz sabiti(8,314J/mol/K), T:Sıcaklık (K)

lnK-1/T grafiği çizilirse bu grafik bir doğrudur ve eğimi Q/R değerini verir. Şekil 7'de %10 Al içeren alaşım için bu grafik verilmiştir. Bu grafikten 900, 950, 1000 ve 1050°C sıcaklıklarda 3, 6, 9 ve 12 saat süreyle borlanan %10 Al içeren alaşımın borlama aktivasyon enerjisi 158,8 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 7. %10Al içerikli alaşımda LnK'nın 1/T ile değişimi.

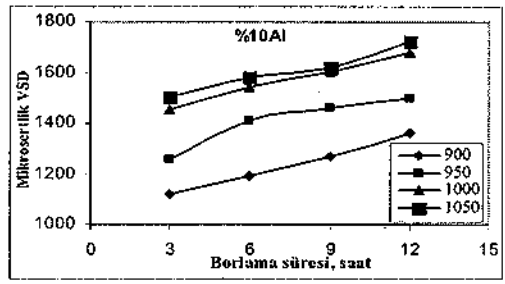
Aynı işlem diğer bileşimlerdeki demir aluminatlara da uygulanmış ve borlama aktivasyon enerjisinin Al miktarı ile arttığı bulunmuştur. (şekil8). Saf demirde borlama aktivasyon enerjisi 126kJ/mol iken %40 Al içeren alaşımın borlama aktivasyon enerjisi 264kJ/mol'dür.



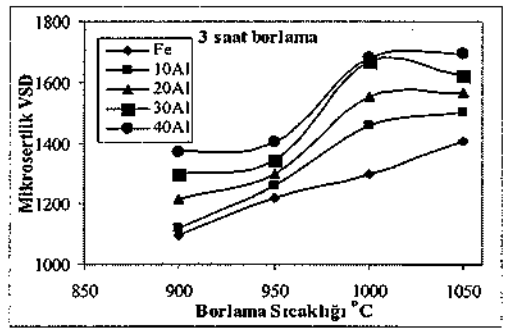
Şekil 8. Borlama aktivasyon enerjisinin Al içeriği ile değişimi

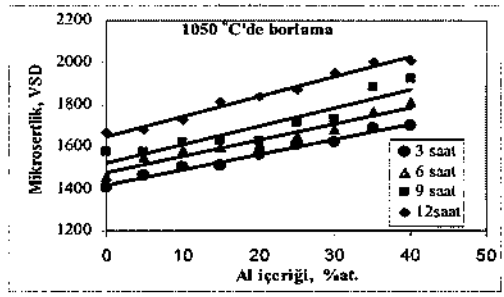
3.2 Borür tabakası sertlikleri

Uygulanan işlem şartlarında tüm bileşimler için işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça borür tabakası sertliğinin arttığı bulunmuştur. %10Al içeren alaşımdaki borür tabakasının sertliğinin işlem sıcaklığı ve süresi ile değişimi şekil 9'da görülmektedir. Alaşımdaki Al içeriği arttıkça borür tabakasının sertliği de artmaktadır (şekil 10)



Şekil 9. Borür tabaka sertliğinin işlem süresi ve sıcaklığı ile değişimi.

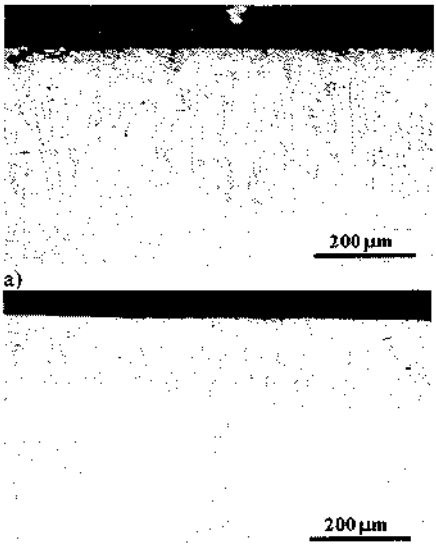




Şekil 10. Al içeriğinin borür tabakası sertliğine etkisi.

3.3 Morfoloji

Uygulanan deney şartlarında Al içeriğinin artmasının borür tabakası morfolojisini düzleştirdiği görülmüştür. Şekil 11'de aynı şartlarda borlanmış numunelerdeki borür tabakası morfolojileri gösterilmiştir.



Şekil 11. Al içeriğinin borür tabakası morfolojisine etkisi. 950°C'de 12 saat borlanmış numuneler, a)%15 Al ve b)%35 Al

4 TARTIŞMA

Uygulanan deney şartlarında yalnızca susuz boraks ve SiC kullanılarak borlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Borür tabakası kalınlıkları işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Alaşımdaki Al miktarının artması tüm işlem şartları için borür tabakası kalınlığını düşürmektedir. Al miktarının artması borlama aktivasyon enerjisini artırmaktadır. Bu da demirdeki alaşım elementi miktarının artmasıyla borun demir içinde difüzyonunun zorlaşacağını göstermektedir.

Borlama sıcaklık ve süresi arttıkça tüm bileşimler için borür tabakası sertliği artmaktadır. Alaşımdaki Al miktarı arttıkça oluşan borür tabakasının sertliği de artmaktadır.

Alaşımdaki Al miktarının artması oluşan borür tabakasının dişimsi morfolojisinin düzleşmesiyle sonuçlanmıştır.

Bilgilendirme

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu ile desteklenmiştir. Deneylerde kullanılan susuz boraks ETİ Bor AŞ, Balıkesir, Türkiye'den temin edilmiştir.

5 KAYNAKLAR

Çelikyürek İ; 2000, Vakumda Ergitme Yolu İle Bazı Düzenli Metallerarası Bileşiklerin Üretimi, ESOGU Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir

Froes F.H. C.Suryanarayana and D.Eliezer, 1992, J. Mat. Sci., 27,p.5113

Genel K., Özbek İ., Bindal C. 2003. Kinetics of Boriding of AISI W1 Steel, Materials Science and Engineering, v. A347, 311-314.

Kim Y S, Kim Y H; 1998, Sliding wear behavior of Fe_3Al-based alloys, Mater. Sci. Engng., A258, p319.

Liu C.T. and Kumar K. S. May 1993, J.O.M., 38

Matuschka A.G, 1980, Boronizing, CarlHanserVerlagMünchenWien.

RW.Cahn, Proceedings of Materials Week '96 on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications, Ohio, 7-9 October 1996, edited by S.C. Deevi, V.K.Sikka, P.J.Maziasz and R.W.Cahn, USA, ASM International (1997) p 3.

Sauthoff G., 1989, Z. Metallkde., 80,p.337.

Şahin S., Meriç C., 2002, " Investigation of the effect of boronizing on cast iron", Materials Research Bulletin, 37, p.971-979

Şen U., Şen S., Yılmaz F. 2004. Structural Characterization of Boride Layer on Boronized Ductile Irons, Surface and Coatings Technology, v. 176, 222-228.

Torun O., 2003, Fe_3Al (Fe-26Al) Alaşımının Difüzyon Kaynağı, ESOGU Doktora Tezi Eskişehir.

Yu L.G., Khor K.A., Sundararajan G. 2002. Boriding of Mild Steel Using The Spark Plasma Sintering (SPS) Technique, Surface and Coatings Technology, v. 157, 226-230.

Borlanmış SAE 1045 Çeliğinin Supap İticisi Olarak Otomobillerde Kullanılabilirliğinin Deneysel Araştırılması

Experimental Investigation of The Usability of Boronized SAE 1050 Steel As Valve Lifter

A. Çalık
Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü, Isparta, Türkiye
M. Şimşek
Süleyman Demirel Üniversitesi, Keçiborlu Meslek Yüksek Okulu, Motor Bölümü, Isparta, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, Murat 131 marka binek otomobil motoru üzerinde kullanılması düşünülen SAE 1045 çeliğinden supap iticisi üretilmiştir. Bu amaçla üretilen supap iticileri kutu borlama tekniği ile borlama işlemine tabi tutulmuştur. SAE 1045 çeliğinden üretilen supap iticileri iki gurup deneye tabi tutulmuştur. Birinci guruptaki deneylere herhangi bir işlem uygulanmamış, diğer gurup numunelere ise 900 ^{0}C' de borlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen borür tabakasının mikroyapı fotoğrafları çekilmiş ve mikro sertlikleri ölçülmüştür. Borlama işlemi uygulanmış ve uygulanmamış numuneler gerçek motor üzerinde ayrı ayrı fakat aynı parametrelerde aşınma ve performans deneylerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlara göre borlama işleminin işlemsiz numunelere nazaran iki kat daha iyi sonuç alındığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde borlama işleminin supap iticilerinin aşınma ömürleri arttırarak motorun performans özelliklerini iyileştirildiği belirlenmiştir. SAE 1045 çeliğinin binek (Murat 131 marka) otomobillerde supap iticisi olarak kullanılabileceği ve borlama ısıl işleminin iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, valve lifter was produced from SAE 1045 steel a Murat mark automobile on engine. For this aim, box boronizing applied to valve lifter. In the experiments, first valve lifter was boronized, and other wasn't boronized for comparison. Boronizing treatments were make at the 900 ^{0}C. Boride layer thickness, microstructure and microhardness of valve lifter were determined. Boronized Valve lifters and unboronizing samples were subject to performance experiments. Boronized samples gave good results. Boronized an unboronized samples, were both subject to wear and performance test on the real otomobile engine (Şahin Mark). It is observed that boronizing treatment gave good results. As a result, It is seen that, both boronized and unboronizing valve lifter made from SAE 1045 steels can be used on real application, safety.

1 GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte yüksek nitelikli malzemeler bir gereklilik olmuştur.Artık yeni malzemelere üretmek veyahut mevcut malzemelerin özelliklerini ihtiyaçlar doğrultusunda geliştirmek oldukça önemli olmuştur. Gündelik hayatımızda kullandığımız ürünler nitelik ve nicelik açısından gelişmekte ve her gün yeni ürünler hayatımızdaki yerini almaktadır. Tüm bunlar daha yüksek standartlara sahip malzemelerden yapılmaktadır. Dünyada makine sanayindeki aşınma kayıplarının toplamı maddi olarak, üretimde ise zaman kaybı olarak büyük boyutlara ulaşmaktadır. Ancak aşınma, sürtünerek çalışan bütün sistemlerde görülür ve bir malzeme problemi olmayıp, pek çok değişkene bağlı bir sistem problemidir. Bu nedenle, sanayide kullanılan makine elemanları ve parçalar değişik ısıl işlem yöntemleri kullanılarak aşınmanın geciktirilmesine ve kullanım ömürlerinin arttırılmasına çalışılmaktadır. Abrazyonun ve tribooksidasyonun temel aşınma mekanizması olduğu durumlarda, borlanmış malzemeler en düşük aşınmayı sergilemektedir. Malzemeye, yüksek yüzey sertliği, düşük sürtünme katsayısı, yüksek korozyon direnci kazandırması ve işlem sonrası ana malzemeye ısıl işlem uygulanabilmesi, borlama işleminin diğer yüzey sertleştirme işlemlerine olan üstünlükleri arasında yer almaktadır. Ayrıca, sertliğin ön plana çıktığı yerlerde alaşımsız çelikler borlanarak alaşımlı çeliklere alternatif olarak kullanılması ekonomik açıdan büyük bir avantaj sağlamaktadır (Karaman, 2003).

1.1 Borlama ısıl işlemi

Borlama yüksek sıcaklıkta ana metalin yüzeyinde bor atomlarının difüzyonla borür tabakası oluşturulması İşlemidir. Bor kaplama , yüzeyde bileşik oluş-

turacak şekilde bor atomlarının difüzyonu olarak da bilinmektedir (Şen, 1997).

Borlama, termokimyasal yüzey sertleştirme işlemidir. Bu işlem demir esaslı , demir esaslı olmayan malzemeler ve sermet materyallere uygulanabilir. İşlem iyi temizlenmiş bir materyalin 700 ^{0}C-1000 ^{0}C arasında 1 ila 12 saat boyunca borlayıcı bir ortamda uygulanmasıyla elde edilir. Bor içeren malzeme katıtoz ,pasta, sıvı yada gaz şeklinde olabilir. Ayrıca gelişmeler neticesinde de plazma borlaması ve akışkan yatak borlaması gibi yeni tekniklere de geçilmiştir. (Sinha, 1991). Ayrıca termokimyasal olmayan Fiziksel Buhar Biriktirme(PVD) , Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) , plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleri de Borlama amacıyla kullanılan yöntemlerdir. (Sinha, 1991).

Borlama , metal ve alaşımların yüzeylerinde sertlik , aşınma direnci ve korozyon direncini artırırken , aynı zamanda bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda korumak ve erozyon direncini de artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Borlama işlemi; endüstriyel olarak daha çok demir esaslı alaşımlara uygulanmaktadır(Şen, 1997).

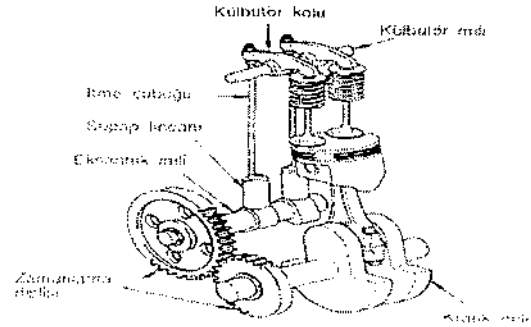
Borlama işleminde borun malzeme yüzeyinde yayınması sonucunda en üst kısımda (dış yüzeyde) borür tabakası, onun altında geçiş (difüzyon) bölgesi, bunun altında da ana yapı (matris,çekirdek) oluşmaktadır. Borür tabaksının kalınlığı malzemenin kimyasal bileşimine(cinsine), ergime sıcaklığına, ostenitleme (dönüşüm) sıcaklığına, alaşım elementlerinin oranına ve dağılımına bağlı olarak etki eder(Çalık, 2005).

İçten yanmalı motorlarda meydana gelen en önemli problemlerden biriside aşınmadır. Motor elemanlarında sürtünme ve aşınma davranışlarını etkileyen özellikler diğer mekanik ve kimyasal özellikler kadar önem taşımaktadır. Motor parçalarında kullanılan elemanlar ve ekipmanların en büyük ortak sorunlarından birisi de sürtünmeden dolayı oluşan aşınmalardır. Aşınmadan kaynaklanan sorunları ortadan kaldırabilmek ve en aza indirebilmek için bazı tedbirlerin alınması gerekir. Bunlardan bazıları birbiriyle temas eden parçaların yağlanması, yüzeylerin pürüzlülüğünün azaltılması ve sertleştirilmesi ile kaplama gibi işlemler yapılabilir. Bu çalışmada bu işlemlerden yüzey sertleştirme ve kaplama yöntemi olan borlama işlemi seçilmiş ve SAE 1045 çeliğinin subap iticisi olarak kullanılabileceği araştırılmıştır.

1.2 Supap Sistemi

Dört zamanlı içten yanmalı motorlarda, emme zamanında açılan kanaldan hava yakıt veya sadece hava silindirlere dolar. Aynı şekilde eksoz zamanında, ikinci bir kanaldan yanmış gazlar dışarı atılır. Bu kanallara supap portları denir. Silindire açılan bu portları açıp kapayan ve belli süre açık tutan, motor elemanına da supap denir. Her silindirde pistonun durumuna göre supapları açıp kapayan elemanların tamamına supap sistemi denir (Çalık, 2005).

Supaplar, taze gaz girişini ve yanmış gazların çıkışlarını ve çıkış sonunu kontrol etmeye yararlar. Supaplar yüksek derecede mekanik, termik ve kimyasal zorlamayla çalışırlar. Emme supabı 550 °C, egzoz supabı 800 °C' de çalışır. Egzoz ayrıca yüksek düzeyde kimyasal korozyonla karşı karşıyadır. Supap yuvasında da aşınmalar meydana gelir. Şekil 1'de supap sisteminin komple resmi verilmiştir.



Şekil 1. Supap sisteminin komple resmi

Kam mili, supapları dört zaman çevrimine göre, zamanında açan, piston kursu boyunca açık tutan ve yaylar yardımıyla kapatan, setli bir mildir. Bunun yanında üzerinde bulunan bir dişli vasıtasıyla distribütör ve yağ pompasını çalıştırır. Ayrıca bir özel kam vasıtasıyla da benzin pompasını çalıştırır.Supap iticileri, kam mili ile supap sistemi arasında bulunan, supap iticileri, kam hareketini supaplara iletir. Kam mili ile devamlı temas halinde olmasından dolayı sürtünmeden dolayı aşınmalar meydana gelir. Bunun sonucunda supap sistemi görevini tama olarak yapamayacak ve motor verimi azalacak yakıt sarfiyatı artacaktır. Bu yüzden supap iticilerin temas yüzeylerinin sert iç yapısı darbeye dayanıklı olacak şekilde yapılmalıdır (Çalık,2005).

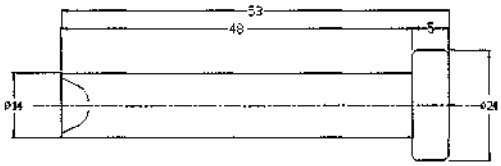
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada içten yanmalı motor parçalarında meydana gelen hasarların en önemlisi olan aşınmanın en az seviyeye indirilmesi ve aşınma sonucu meydana gelen mekanik, maddi ve zaman kaybının minimum düzeyde tutulması için SAE 1045 malzemeden supap iticisi tasarlanmıştır. Aşınma sonucu meydana gelen malzeme kayıpları ve bu parçaların onarımı ya da değişimi için harcanan para düşünüldüğünde aşınmanın ülke ekonomilerine verdiği zarar kolaylıkla anlaşılabilir. Bu bakımdan içten yanmalı motorlarda kullanılan parçalardan hasara uğrayan ve

motor performansına etki eden, supap mekanizmasında bulunan ve aşınan parçalardan biri olan supap iticileri olarak SAE 1045 çeliğinden imal edilmiş ve borla yüzeyi setleştirilmiş ve ömrünün uzatılması düşünülmüştür. Bunun için SAE 1045 çeliği yüzeyi borlama ile sertleştirilmiş ve oluşan borür tabakalarının özellikleri sertliği, mikro yapısı ve aşınma özellikleri incelenmiştir.

2.1 Deneylerde kullanılan malzemeler

Bu çalışmada borlamaya tabi tutulacak malzeme Asil Çelik Firmasından temin edilen Ç 1045 çeliği torna tezgâhında orijinal supap itici (Murat 131 Motoru) boyutlarına getirilmiştir. Supap itici ölçüleri şekil 2' de görülmektedir.



Şekil 2. Supap itici ölçüleri

Malzemenin element analizi Eskişehir Şeker Fabrikaları Makine atölyelerinde bulunan spektrometre analiz cihazında yapılmıştır. Alaşım oranları % ağırlık olarak çizelge 1 ve 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan SAE 1045 iticinin kimyasal bileşimi (Ağırlık %)

Mlz	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Sn	Fe
SAE 1045	0,42	0,22	0,411	0,011	0,004	0,158	0,113	0,0004	0,0032	0,2	0,011	98,54

2.2 Borlama ısıl işlemi

Borlama işlemi Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi laboratuarında bulunan ve şekil 3.3'te gösterilen 1200 ^{0}C sıcaklık kontrollü ve ± 5 ^{0}C hassasiyetli Nüve marka elektrik dirençli ve mikro işlemci kontrollü programlanabilir kül fırını kullanılmış ve katı borlama yöntemi ile kaplama işlemi yapılmıştır.

Bor kaynağı olarak % 90 ticari Ekabor 2 tozu ile %10 SiC tozu iyi bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım daha önceden hazırlanmış olan 110x90x80 mm boyutlarındaki yüksek ısıya dayanıklı paslanmaz çelik pota içerisine yaklaşık 1 cm kalınlığında toz halindeki karışım serildi. Daha sonra numuneler toz karışım içerisine en az 1cm aralıklarla yerleştirilmiştir. Kutunun kenarları tarafındaki numuneler arasında da yine en az 1 cm mesafe kalacak şekilde aralık bırakılarak kutunun tamamı bor verici karışımla doldurulduu. Üst kısmı da yine 1 cm' den az olmayacak şekilde toz karışım ile doldurulduu. Daha sonra çelik potanın kapağı kapatıldı ve kapakla kutu arasından sızıntı olmaması için etrafı şamot harcı ile tamamen kapatılarak, kül fırını içerisine yerleştirildi.

Fırın 850 ^{0}C ve 4 saat süreye programlandıktan sonra çalıştırıldı. Süre tamamlandıktan sonra fırın kapağı açılarak soğumaya bırakılmış. Soğuma tamamlandıktan sonra numuneler pota içerisinden çıkarılarak üzerindeki karışım tozları temizlenerek borlama işlemi tamamlanmıştır

2.3 Metalografik incelemeler

Silindirik kesite sahip olan subap iticileri yüzey kısımları görünecek şekilde bakalite alınmış ve numune parlatma cihazında 200 dev/dak hızla sırasıyla 180, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 numaralı zımparalardan ve 6 μ ve 1 μ' luk elmas parlatıcılarla çuhada parlatılmıştır. Parlatılan numuneler % 4 nital çözeltisiyle 10 saniye süreyle dağlanmıştır.Metalografik olarak hazırlanan numuneler, optik mikroskop ile incelenmiştir. Aynı mikroskopta mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir. Yüzeye yakın FeB fazı ile bunun altında yer alan Fe_2B fazı dağlama ile elde edilen renk farkından dolayı ayırt edilebilmektedir.

2.4 Sertlik ölçümü

Kaplama kalınlıklarının ve matrisin sertlik dağılımları S.D.Ü Teknik Eğitim Fakültesi laboratuarlarında bulunan Metkon marka mikro-vickers sertlik ucu kullanılarak 100 gr. yük ve 15 sn süreyle gerçekleştirilmiştir. Ölçme işlemi yüzeyden itibaren matrise kadar belirli aralıklarla yapılmış ve az beş değerin aritmetik ortalaması alınarak bulunmuştur

2.5 Aşınma deneyi

Aşınma deneyleri Murat 131 marka 4 silindirli 4 zamanlı benzinli motorda ve Pin-On Disk cihazında iki şekilde yapılmıştır. Birincisi olan motor üzerindeki deneyde aşınmayı daha kısa sürede tespit edebilmek için kuru sürtünmeye maruz bırakılabilmesi için motor çalışmadan kam mili bir elektrik motoru ve triger kayışı yardımıyla 1400 dev/dak ile 4 dakikalık periyotlar halinde döndürülmüştür. Bu devir ise motorun çalışma devrine yakın bir devirdir. Burada kayma hızı ise, kam milinin çevresi ($Ç_k$) 105 mm kam mili devri (n) 1400 dev/dak olduğuna göre formüle (1) edilirse;

$$V_k = Ç_k \times n / 60 \times 1000 \text{ m/s} \qquad (1)$$

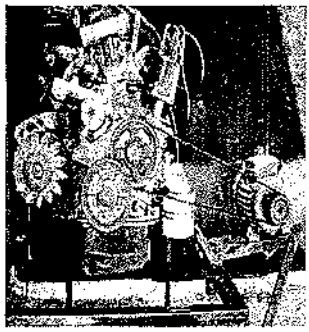
Yukarıdaki formülde (1) değerler yerine konulduğunda bulunan ortalama kayma hızı 2,45 m/s ola-

rak bulunur. Her bir periyot süresi (t) boyunca kayma mesafesi (S_k) ise ;

$$S_k = V_k \times t \qquad (2)$$

(2) formülünde değerler yerine konursa toplam kayma mesafesi (aşınma yolu) 588 m olarak bulunur.

Deney düzeneği şekil 3'de ve aşınmaya maruz kalan supap iticisinin şematik resmi ise şekil 4'de görülmektedir. Yeni kam mili kullanılmış ve kam mili ile temas halinde olan supap iticilerinden borla kaplı olanlar ve işlem yapılmadan kullanılan iticiler aynı sürelerde ve aynı şartlarda denenmişler her periyot sonunda motordan sökülüp etil alkolle temizlendikten sonra meydana gelen aşınmalar (ağırlık kayıpları) S.D.Ü. Pomza Araştırma Merkezinde bulunan Sartorius Basic marka 0.1 mg hassasiyetindeki terazi ile tartılarak tespit edilmiştir.

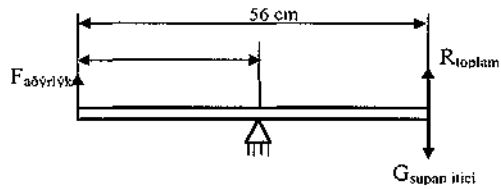


Şekil 3. Motor deney düzeneği

Borlanan supap iticilerinin aşınma özelliklerin tespitinde kullanılan diğer yöntem ise S.D.Ü. Keçiborlu Meslek Yükekokulu'nda ASTM G99 standartlarına uygun olarak tasarlanan Pin-On Disk cihazında yapılan aşınma deneyidir. Aşındırıcı olarak disk üzerine takılan 1000 numaralı zımpara kullanılmıştır. Her periyotta ve numune değişiminde zımparanın yenisi kullanılarak işlem yapılmıştır. Burada kayma hızının hesaplanması aşağıdaki formülle bulunabilir. Bu cihazda kullanılan 0.35 kW gücünde, üç fazlı 1350 dev/dak dönen asenkron motor bulunmaktadır. Supap iticisinin disk üzerindeki sürtünme çapı ise 80 mm dir. Bu verilere göre kayma hızı (V_k), sürtünme çapı (d_s), motor devri (n), ise;

$$V_k = 2 \times 3.14 \times d_s \times n / 60 \text{ mm/s} \qquad (3)$$

Yukarıdaki formülde (3.3) değerler yerine konulduğunda bulunan ortalama kayma hızı 5,66 m/s olarak bulunur. Her bir periyot süresi (t) boyunca kayma mesafesi (S_k) ise, (2) formülünde yerine konulduğunda toplam kayma mesafesi (aşınma yolu) 340 m olarak bulunur. Supap iticileri Pin-On Disk cihazına takıldığı anda supap iticileri üzerine etkiyen yük cihaza asılan ağırlıklarla sağlanmıştır. Aşağıdaki denge denklemine göre hesap edilebilir. $G_{supap\ itici}$, supap iticisinin ağırlığı 70 g, $F_{ağırlık}$, cihaza asılan ağırlık 2000 g, R_{toplam} supap iticilerine uygulanan toplam kuvvettir, şekil 4'de supap iticilerine gelen kuvvet grafiği verilmiştir.



Şekil 4. Supap iticilerine gelen kuvvet

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Mikro yapı inceleme sonuçları

Borlama işlemi yapılmış ve SAE 1045 çeliğinden üretilmiş supap itici numunelerinin mikro yapı incelemeleri sonucunda borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana yapının optik mikroskop fotoğrafları çekilerek borür tabakası, geçiş bölgesi ve ana yapı tespit edilmiştir.

SAE 1045 çeliğinden yapılmış olan supap iticisinin yüzeyinde dişli yapıda yaklaşık 115 μm kalınlığında borür tabakası oluştuğu, geçiş bölgesinde tane irileşmesinin meydana geldiği şekil 5'de belirlenmiştir. SAE 1045 çelik numunenin ana yapısında ise borlama işlemi normalizasyon ısıl işlemi yaptığının tane dağılımından belirlenmiştir. Hadde ile üretilmiş olan SAE 1045 numunede hadde doğrultusunda yönlenmiş taneleri homojen taneler haline getirdiği, hadde yönünde oluşan taneleri normalize ederek numune dışından merkeze doğru taneleri inceltiği ve bunun sebebinin borlama ısıl işlem sıcaklığından (sıcaklık gradyentinden) kaynaklandığı belirlendi.

Şekil 5. Borlanmış 1045 çeliğin mikroyapısı

3.2 Mikrosertlik ölçüm sonuçları

Borlama ortamı ve malzeme bileşimine bağlı olarak sertlik ölçümleri, borlama işleminin malzeme sertliği, aşınma gibi mekanik özelliklerine etkisinin ortaya çıkarılması açısından önemlidir. Borlama işlemine tabi tutulan her iki malzeme için yüzeyden itibaren belirli bir derinliğe kadar 100 gr yük ve 15 s süreyle sertlik ölçümleri yapılarak borür tabakası, geçiş bölgesi ve matris bölgelerinin sertliği tespit edilmiştir. Deney numunelerinin mikrosertlik ölçümlerinin sonuçları çizelge 2'de verilmektedir. SAE 1045 numunedeki sertliklere bakıldığımda özellikle borür tabaka kalınlığı ve sertliği ve sertliği anayapıya göre çok yüksek çıkmıştır.

Çizelge 2. Borlanmış numunelerin mikrosertlikleri

Numune	Tabaka Kalınlığı (μm)	Tabaka Sertlik Değeri (HV)	Geçiş Böl. Sertlik Değeri (HV)	Anayapı Sertlik Değeri (HV)
Borlanmış SAE 1045 Supap iticisi	115	1950	550	213
Borlanmamış SAE 1045 Supap iticisi	-	296	288	286

3.3 Aşınma deney sonuçları

Aşınma deneyleri hem gerçek motor üzerinde ve laboratuar şartlarında yapılan Pin-on Disk cihazında 4'er dakikalık periyotlar halinde yapılmış ve parametreler her iki durumda aynı ve sabit tutulmuştur ve sonuçlara çizelge 5.1'de verilmiştir. Motor üzerinde yapılan aşınma testlerinde elde edilen sonuçlar çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere Ç 1045 çeliğinden yapılmış supap iticileri, borlanmış ve borlanmamış durumda motor üzerinde yapılan deneylerde borlanmış numunenin aşınma kayıpları borlanmamış supap iticisine göre 12.8 kat daha az aşındığı belirlendi. Çizelge 3'de elde edilen aşınma değerleri verilmiştir.

Çizelge 3. Aşınma değerleri

Malzeme Durumu	Çalışma süresi	İlk Ağırlık (gr)	Son ağırlık (gr)	Ağırlık kaybı (gr)
Borlanmamış SAE 1045 supap iticisi	Başlangıç	0,0000	0,0000	0,0000
	1 dakika	72,2594	72,2374	0,0220
	1 dakika	72,2374	72,2118	0,0256
	1 dakika	72,2118	72,1894	0,0224
	1 dakika	72,1894	72,1686	0,0208
	1 dakika	72,1686	72,1448	0,0238
	1 dakika	72,1448	72,1271	0,0177
	1 dakika	72,1271	72,1004	0,0267
Borlanmış SAE 1045 supap iticisi	Başlangıç	0,0000	0,0000	0,0000
	1 dakika	73,3394	73,3326	0,0068
	1 dakika	73,3326	73,3299	0,0027
	1 dakika	73,3299	73,3269	0,0030
	1 dakika	73,3269	73,3262	0,0007
	1 dakika	73,3262	73,3235	0,0027
	1 dakika	73,3235	73,3202	0,0033
	1 dakika	73,3202	73,3184	0,0018
Toplam	**7 dakika**			**0,0210**

4 SONUÇLAR

Metalografi teknikleriyle hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskobik incelemeler sonucu borür tabakası, geçiş bölgesi ve anayapının mikroyapıyısını net olarak ortaya çıkarmıştır. Bununla beraber, borlu tabaka kalınlığı, oluşan borür dişleri arası mesafe ile mikrosertlik ölçümlerinde metalografik incelemelerden faydalanılmıştır. Metalografik incelemeler bor bileşiklerinin SAE 1045 çeliğinde dişli bir yapıda oluşmuştur.

Borlanan numunede sertlik, en dış yüzeyden matrise doğru gidildikçe azalma göstermektedir. Bor difüzyonunun borür yapmadığı kısımdan itibaren de matrisin sertliğine düşmüştür. En yüksek sertlik değerleri borürlerin bulunduğu kolonlarda ölçülmüştür

Aşınma deneylerinde motor üzerinde ve pin-on disk cihazında yapılan testler sonucunda SAE 1045 çeliğinden yapılmış numunenin iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. SAE 1045 çelikleri subap iticisi olarak kullanılabileceği ve borlama işlemi yapılarak kullanıldığında da iyi sonuç alınacağı böylece görülmüştür.

KAYNAKLAR

Karaman Y., 2003. Endüstriyel Borlama ve Tekstil Endüstrisinde Bir Uygulama. Süleyman Demirel Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.Lisans Tezi, 121s, Isparta.

Şen U., 1997. Küresel Grafitli Dökme Demirin Borlanması ve Özellikleri. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 177s, İstanbul.

Sinha, A.K., 1991, ASM Handbook, Boronizing, 4, ASM International,Materials Park, Ohio, USA, , S.437

Taylan F., Özsoy, A., 2002. Erimiş Boraks Banyosunda Karbürleme İşlemi. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 118-123, Kütahya,

Özsoy A., 1991. Çeliğin Borlanmasında Borür Tabakası, Geçiş Zonu ve Ana Matriksin Özelliklerinin İyileştirilmesi. Anadolu Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 101s, Eskişehir.

Çalık A., ÖZSOY A., 2002. Termal Çevirimli Borlama İşleminin Ç1010 Çeliğine Etkileri. 11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, İstanbul.

Çalık, A., 2005, Termokimyasal Borlama Yöntemleri Ve Önemi, 4th International Advaced Technologies Symposium, Konya

Çelikyürek, İ., Baksan, B., Gürler, R., 2004 Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Borlanması.. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.

Crouse, H., W., Anglin, D.,L., 1994. Automotive Engines. ISBN 0-07-113884-6, Gelencoe, Macmillan, New York. ABD

Toyota, 1996. Servis Eğitim Katoloğu.

Şimşek, M., 2005, İçten Yanmalı Motorlarda Borlama İle Mukavemet Özelliklerinin İncelenmesi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 102 s. Isparta

Ticari EKabor®-II Tozunun Borlama İşleminde Tekrar Kullanma Sayısının Araştırılması

Investigation of Reusing of Commercial Ekabor® II Powder in Boriding Process

Y. Kayalı, Y. Yalçın & Ş. Taktak
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, A.N.S. Kampüsü, 03200, Afyon

ÖZET: Bu çalışmada, ticari Ekabor®-II tozunun borlama işleminde tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla küresel grafitli dökme demir numuneler, daha önce borlanmış paslanmaz çelik kutu içerisinde Ekabor®-II tozuna gömülerek 900 °C de 2 saat borlanmıştır. İşlemde kullanılan borlama tozu borlama şartları aynı olmak üzere ikinci ve üçüncü kez kullanılmıştır. Borlama tozunun tekrar kullanım sayısına bağlı olarak malzeme üzerinde oluşan borür tabakasının morfolojisi, bileşimi, kalınlığı ve sertliği incelenmiştir. Ayrıca, borlanan numunelerin farklı yükler altındaki aşınma davranışları araştırılmıştır.

Borlama tozunun tekrar borlama işleminde kullanılmasıyla borür tabaka kalınlığının azaldığı gözlenmiştir. Oluşan borür tabakasının bileşimi ve sertliğinin de tozun tekrar kullanılma sayısına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Tozun ilk kullanımında malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakası FeB ve Fe_2B fazlarından meydana gelirken, toz tekrar kullanıldıkça FeB fazı azalmış ve hemen hemen sadece Fe_2B den oluşan tek fazlı bir kaplamaya dönüşmüştür. Dolayısıyla azalan FeB fazıyla birlikte tabaka sertliğinde düşüş meydana gelmiştir. Aşınma deneyleri neticesinde ise artan kullanım sayısı ve artan yük ile aşınma hızının arttığı belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, reuse of commercial Ekabor®-II boriding powder was investigated. Ductile cast iron samples were pack borided in Ekabor® II powder at a temperature of 900 °C for 2 h. Boriding powder was used second and third times at same boriding conditions. Hardness, thickness and morphology of boride layer was examined depending on number of reuse. In addition, wear behaviour of borided samples was investigated under different loads.

It was observed that boride layer thickness decreased with the reuse of Ekabor®-II. In addition, phase content and hardness of boride layer was changed depending on number of reuse. While boride layer consisted of FeB and Fe_2B layers after first usage of boriding powder, after second and third usages boride layer constituted of a Fe_2B mono-layer only. Consequently, boride layer hardness decreased due to decreasing FeB content. Wear experiment results showed that wear rate increased with an increase in load and number of reuse.

1 GİRİŞ

Borlama termo-kimyasal bir difüzyon işlemi olup borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınımıdır. Borlama işlemi bütün çeliklere uygulanabildiği gibi demir dışı metal ve alaşımlarına da uygulanabilmektedir. (Özbek, 2000, Usta, 2004). Borlamanın diğer yüzey sertleştirme işlemlerine üstünlüğü, yüzey tabakasının çok sert olmasının yanında yüksek aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncine sahip olmasıdır (Bindal, 1991). Borlama işlemi genellikle, 700–1000 °C sıcaklık aralığında 1–10 saat sürelerle çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Borlama ortamı katı, sıvı, gaz ve plazma olup bor kaynağı olarak katı ortamda B_4C, ferro-bor ve amorf-bor (Genel, 2003), gaz ve plazma ortamında B_2H_6, BCl_3 ve $(CH_3)_3B$ (Pengxun, 1992, Bartsch, 1999) ve sıvı ortamında boraks ve borik asit (Şen, 2004) bileşikleridir.

Borlama işleminin en önemli karakteristik özelliği elde edilen borür tabakasının çok yüksek sertlik (1400 – 3000 HV), aşınma dirençi, ergime sıcaklığı ve sürtünme katsayısına sahip olmasıdır (Sinha, 1991). Borür tabakası sertliğini nispeten

yüksek sıcaklıklarda (550–600°C) muhafaza edebilmektedir. Ayrıca demir esaslı malzemelerin oksitleyici içermeyen seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon dirençlerini artırmaktadır (Biddulph, 1977, Bindal, 1996).

Kutu proseslerinde kullanılan çok değişik borlama tozları mevcuttur(Sinha, 1991). Bunlardan birisi de ticari olan Ekabor®-II borlama tozudur. Yaklaşık kimyasal bileşimi %5 B_4C, %90 SiC, %5 KBF_4 dir. Genellikle borlama tozu sadece bir kez kullanılmakta ikinci bir borlama işleminde kullanılmamaktadır. Tozun oldukça pahalı olması ve başka bir şekilde değerlendirilememesi maliyeti artırmaktadır. Tozun, borlama işleminde tekrar kullanılabilirliğine yönelik bir çalışmaya rastlanamaması bu çalışmayı yapmaya teşvik etmiştir.

Bu çalışmanın amacı Ekabor®-II ticari borlama tozunun borlama işleminde tekrar kullanılabilirliğini araştırmak ve tozun tekrar kullanılması durumunda malzeme özelliklerine etkisini incelemektir. Bu amaca ulaşmak için ilk borlamada kullanılan toz ikinci borlamada, ikinci borlamada kullanılan toz ise üçüncü borlamada kullanılarak borlanmış küresel grafitli dökme demir malzemeler elde edilmiştir. Borlama tozunun tekrar kullanım sayısına bağlı olarak malzeme üzerinde oluşan borür tabakasının morfolojisi, bileşimi, kalınlığı ve sertliği incelenmiş, borlanan numunelerin farklı yükler altındaki aşınma davranışları araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Borlama işlemi

Çalışmada borlanacak altlık malzeme olarak, kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilen küresel grafitli dökme demir kullanılmıştır. Numuneler 10x10x17 mm boyutlarında kesilerek metalografik olarak hazırlanmıştır.

Tablo 1. Deneysel malzemenin ağırlıkça kimyasal bileşimi.

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Cu
3,64	2,52	0,38	0,051	0,10	0,084	0,26

Borlama işlemi, ticari Ekabor®-II kullanılarak 900 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile bir paslanmaz çelik pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz pota içerisine ilk önce 1,5 cm yüksekliğinde ticari Ekabor® II tozu yerleştirildikten sonra numunenin üzerini kapatacak şekilde tekrar ticari Ekabor®-II tozu konulmuştur. En üst yüzeye numunelerin atmosferle ilişiğini kesmek amacıyla Ekrit tozu konulmuştur. Borlama işleminden sonra kullanılan toz alınarak ikinci borlamada ve ikinci borlamada kullanılan toz ise üçüncü borlamada kullanılmıştır. Bu işlemler her bir numune için toz miktarları ve borlama şartları aynı kalacak şekilde yapılmıştır. Borlanan numuneler ortadan kesilerek 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gritlik zımparalardan geçirilmiş ve 1 μm'lik alümina ile parlatılmıştır. Parlatılan ve % 2'lik nital ile dağlanan numuneler optik mikroskop (Olympus BX–60) altında incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Tabaka kalınlıkları optik mikroskop yardımıyla ölçülmüş ve her bir numune için 40 ölçümün ortalaması alınmıştır. Numune yüzeylerinden Cu K_α radyasyonu kullanılarak X-ışınları difraksiyon analizi (Shimadzu XRD–6000) yapılmıştır. Ayrıca, numune yüzeyinde oluşan bor tabakasının kalınlığı optik mikroskoba bağlı olan optik mikrometre ile ölçülmüştür.

2.2 Borür tabakasının sertliği ve aşınma direnci

Borlanmış numunelerin sertlik değerleri mikrosertlik cihazında (Shimadzu HM–2) Vickers uç kullanılarak 50 gr. yük altında yüzeyden matrise doğru sıra sertlik alınarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri ise 5, 10 ve 15 N yükler altında 0,3 m/s kayma hızında 1000 metre mesafe boyunca aşındırılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı malzeme olarak 4,6 mm çapında WC-Co bilye kullanılmıştır. Aşınma hızı, Perthometer M2 marka pürüzlülük cihazından elde edilen aşınma izleri kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Aşınma hızı} = \frac{\text{Aşınan hacim miktarı}}{\text{Uygulanan yük x Kayma mesafesi}}, \text{mm}^3/\text{Nm}$$

3 DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Mikroyapı ve tabaka kalınlığı

900°C'de 2 saat borlanmış olan numunelerin optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 1'de görülmektedir. Borür tabakası düz bir morfolojiye sahiptir. Bilindiği gibi çelikteki karbon miktarının artışı kolonsal olan borür tabakasını düzleştirmektedir (Carbucicchio vd., 1984). Bor tozunun tekrar kullanımı borür tabakasının morfolojisinde belirgin bir değişikliğe yol açmamış ancak tabaka bileşimi ve kalınlığını etkilemiştir. Numune yüzeylerinden alınan x-ışını difraksiyon analiz sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Tozun ilk kullanımında küresel grafitli dökme demirin yüzeyindeki borür tabakası FeB (baskın) ve Fe_2B fazlarından oluşmaktadır. Şekil 2'nin dikkatle incelenmesiyle 2. ve 3. kullanımdan sonra FeB fazının kaybolduğu ve yapının tamamen Fe_2B'den oluştuğu görülmektedir. Knocke ve Barın'ın yapmış olduğu çalışmalarda, FeB ve Fe_2B borürlerinin oluşumuna ait termodinamik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

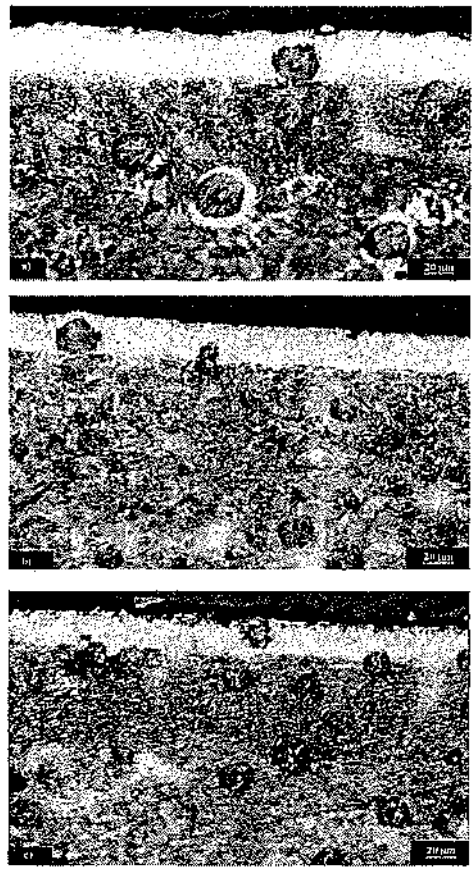
$$Fe_{(k)} + FeB_{(k)} \rightarrow Fe_2B_{(k)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -7099 + 1{,}590\ T\ (cal/mol) \qquad (I)$$

Eşitlik 2'ye göre FeB fazı, daha önceden oluşmuş Fe_2B fazının ortamdaki bor ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmaktadır. Bu reaksiyonun gerçekleşme ihtimali Eşitlik 1'e göre ΔG^0_T değerinin daha yüksek olması sebebiyle daha yüksektir. Fe_2B fazı kuvvetli olarak tercihli yönlenerek öncelikli olarak oluşmaktadır. Borür tabakasının büyüme mekanizması, Fe_2B çekirdeğinin oluşması ve bu çekirdeğin matris bileşimi ve işlem şartlarına bağlı olarak iğnesel bir şekilde büyüyerek bor

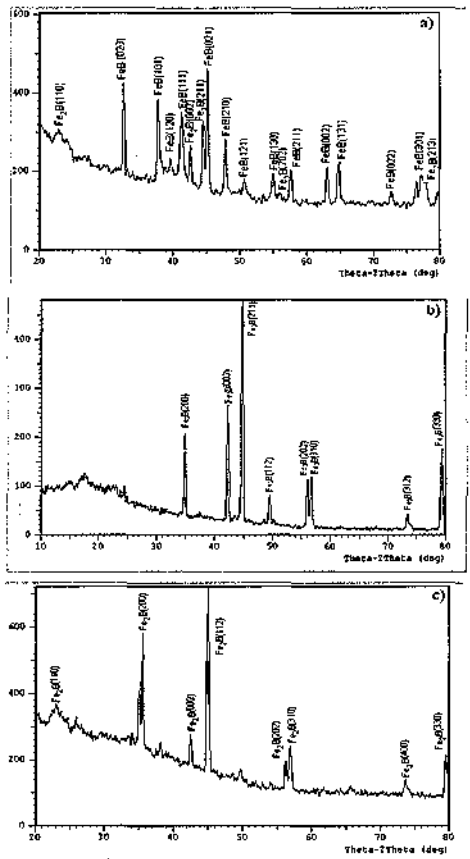
$$Fe_2B_{(k)} + B_{(k)} \rightarrow FeB_{(k)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -10301 + 1{,}097\ T\ (cal/mol) \qquad (2)$$

konsantrasyonu boyunca ilerlemesi şeklindedir. (Barın vd. 1973, Konecke vd. 1991) Bizim çalışmamız da ise Eşitlik 2 reaksiyonu baz alındığında ilk oluşan Fe_2B ile tekrar kullanım sayısının artmasıyla yetersiz kalan Bor konsantrasyonundan dolayı FeB fazında azalma görülmüştür. Bu durum borlayıcı ortamdaki bor kaynağının (B_4C), EKabor®-II tozunun tekrar kullanımıyla azaldığını göstermektedir.

Bor tozunun kullanım sayısına bağlı olarak numune yüzeyinde elde edilen borür tabaka kalınlığının değişimi Şekil 3'de verilmiştir. Bor tozlarının tekrar kullanım sayısının artmasıyla küresel grafitli dökme demirin yüzeyinde oluşan borür tabaka kalınlığı azalmıştır (Şekil 3). Borlama tozunun kullanım sayısına göre elde edilen tabaka kalınlıkları sırasıyla 60,6 ±4 µm, 45 ±3 µm ve 35 ±5 µm olarak ölçülmüştür. Tozun ilk kullanımına göre ikinci kez kullanılmasıyla tabaka kalınlığında ≈%25'lik, üçüncü kez kullanılmasıyla ise ≈%42'lik bir azalma olduğu tespit edilmiştir. İkinci kez borlamada kullanılan toz üçüncü kez kullanılırsa tabaka kalınlığındaki azalmanın %22 civarında olduğu belirlenmiştir. Dördüncü defa kullanılmış tozlarla da deney yapılmış ve yetersiz tabaka kalınlığı (5 µm) elde edilmiştir. Borür tabakası genelde çelikler üzerinde 30 µm ve üzeri tabaka kalınlığı oluşmaktadır (Sinha 1991). Dördüncü defa kullanılan tozlarda elde edilen borür tabaka kalınlığı amaca hizmet edecek kalınlıkta değildir.



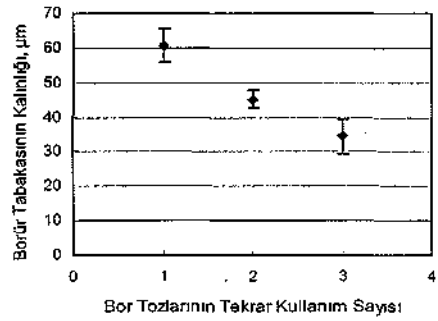
Şekil 1. EKabor®-II tozuyla 900 °C'de 2 saat borlanmış olan Küresel Grafitli Dökme Demirin optik mikro yapısı, a) Tozun ilk kullanımı b) Tozun 2. kullanımı c) Tozun 3. kullanımı.



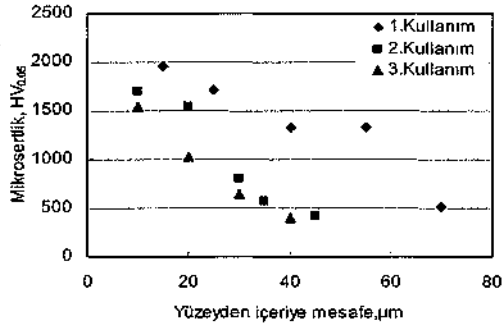
Şekil 2. EKabor®-II tozuyla 900 °C'de 2 saat borlanmış olan Küresel Grafitli Dökme Demirin X-ışınları difraksiyon analiz paterni a) Tozun ilk kullanımı b) Tozun 2. kullanımı c) Tozun 3. kullanımı.

3.2 Sertlik ve aşınma direnci

Borlanan numunelerin yüzeylerinden içeriye doğru sertlik dağılımı Şekil 4'de görülmektedir. Oluşan borür tabakasının yüzeyden itibaren sertlik dağılımlarında, borür tabakası boyunca yüksek sertlik değeri elde edilmekte ve matrise gelindiğinde ani düşüş görülmektedir. Sertlik değerlerindeki değişmeler bor tozlarının kullanım sayısına bağlı olarak değişmektedir. Borlanmış Küresel Grafitli Dökme Demir (KGDD)'in yüzey sertliğinin 2100–1800 HV arasında değiştiği literatürde kaydedilmektedir (Sinha, 1991). Bu çalışmada ilk kullanılan borlama tozunda dökme demir yüzeyinde elde edilen sertlik yaklaşık 1958 iken 2. ve 3. kullanımdan sonra yüzey sertliklerinin 1705 ve 1537 $HV_{0.05}$ değerlerine sırasıyla düştüğü görülmektedir.



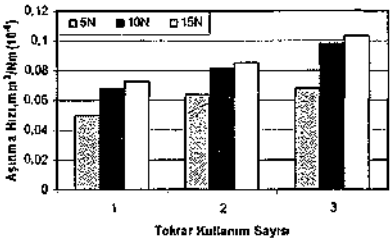
Şekil 3. Bor Tozlarının tekrar kullanım sayısına bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi.



Şekil 4. Bor Tozlarının tekrar kullanım sayısına göre borlanmış KGDD'lerin yüzeyinden içeriye doğru mikro sertlik dağılımı.

Aynı tozun tekrar kullanımı ile borlanmış küresel grafitli dökme demir numunelerin farklı yükler altında yapılan aşınma deneylerinden elde edilen kullanım sayısı ve uygulanan yük ile aşınma hızının değişim grafiği Şekil 5'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bütün kullanımlarda yükün artmasıyla aşınma hızı artmaktadır. İlk kullanılan tozda borlanmış dökme demirin aşınma hızının düşük olduğu ve tozun kullanım sayısı artıkça aşınma hızının da artığı görülmektedir. Borür tabakasında mevcut FeB fazının çekmeye, Fe_2B fazının ise basmaya çalıştığı bilinmektedir (Martini vd., 2004). İki fazın borür tabakasında olması yorulmaya çalışan sistemlerde, arayüzeyde oluşan farklı gerilmelerden dolayı, yüzeyde pullanma ve tabakalaşma gibi aşınma hasarları ortaya çıkarmakta ve aşınma hızının artışına neden olmaktadır. Burada çift fazlı da olsa yüzey sertliğinin aşınma direncine olumlu katkısının daha etkili olduğu söylenebilir.

Ayrıca mevcut bilye-disk aşınma sisteminde çift fazlı borür tabaka yapısının daha az aşınma göstermesi, sistemde yorulmanın çok fazla etken olmamasına bağlanabilir.



Şekil 5. Bor Tozlarının tekrar kullanım sayısına göre borlanmış KGDD'lerin farklı yükler altındaki aşınma dirençleri.

4 SONUÇLAR

- Borür tabaka kalınlığındaki azalma ve tabakadaki Fe_2B fazındaki artış dikkate alınarak ticari Ekabor®-II tozu küresel grafitli dökme demirlerin borlanmasında birden fazla kullanılabilir.
- İlk borlama işleminde FeB (baskın faz) ve Fe_2B dan oluşan çift fazlı bir borür tabakası oluşurken tozun ikinci ve üçüncü kullanımında FeB fazı kaybolmakta ve Fe_2B dan oluşan tek bir tabakadan meydana gelmektedir.
- Ticari Ekabor tozunun artan tekrar kullanma sayısıyla borür tabakası kalınlığının azaldığı ve sırasıyla 60,6 ±4 µm, 45 ±3 µm ve 35 ±5 µm olduğu ölçülmüştür.
- Tozların kullanım sayısının artmasıyla birlikte, borür tabakasının yüzey sertliğinde azalma meydana gelmiştir. Borür tabakasının sertliği sırayla 1958 $HV_{0.05}$, 1705 $HV_{0.05}$ ve 1537 $HV_{0.05}$ olarak ölçülmüştür.
- Tozların kullanım sayısı ve uygulanan yük miktarının artmasıyla aşınma hızı artmıştır.
- Ticari Ekabor®-II tozunun üçüncü kullanımdan sonra yetersiz kalınlıkta borür tabakası elde edilmemektedir.

KAYNAKLAR

Biddulph RH., 1977, Boronizing for erosion resistance, Thin Solid Films, 45:341-347.

Bindal C., 1991, Ticari karbon çelikleri ve düşük alaşımlı çeliklerin yüzeyine borlamayla seramik kompozit kaplama ve bazı malzeme özelliklerine etkileri, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.

Bindal, C., Erdemir A., 1996, Appl. Phys. Lett., 86(7): 923–925.

Bartsch K., Leonhardt A., 1999, Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes, Surf. & Coat. Techn., 116–119:386–390.

Carbucicchio M., Palombarini G., Sambogna G., 1984, Composition and structure of boride layers grown an low-manganese ternary iron alloys, J.Mater Sci.19(12);4035-39

Genel K., Özbek I., Bindal C., 2003, Kinetics of boriding of AISI W1 steel, Materials Science and Engineering A347:311-314.

Martini C., Palombarini G., Poli G., Prandstraller D., 2004, Sliding and abrasive wear behavior as boride coatings, Wear 256:608-613

Özbek İ, Akbulut H, Zeytin S,Bindal C, Üçışık A.H, 2000, The characterization of borided 99,5% purity nickel, Surface and Coatings Technology, 126:166–170.

Pengxun Y., 1992, Gaseous boronising with solid boronyielding agents, Thin solid films, 214: 44-47.

Sinha, A.K., 1991, Boriding, ASM Handbook, 4:437-447.

Şen U., Şen Ş., Yılmaz F., 2004, Structural characterization of boride layer on boronized ductile irons, Surface and Coatings Technology, 176:222–228.

Usta, M., 2004, The characterization of borided pure Nb, Surface and Coatings Technology,

Barın I., Konecke O., 1973, Thermo-Chemical Properties of Inorganic Subtances, First Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Newyork.

Konecke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., 1991, Thermo-Chemical Properties of Inorganic Subtances, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Newyork.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Amorf Bor'un Boroksit'ten Eldesi ve Soxhlet Yöntemiyle Saflaştırılması

Production of Amorphous Boron from Boron Oxide and Purification by Soxhlet Method

M. Erdoğan & T. Özgen
Kimya Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü , 35430-Urla, İzmir, Türkiye
S. Okur
Fizik Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü , 35430-Urla, İzmir, Türkiye
S. Okur
Malzeme Bilimi Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü , 35430-Urla, İzmir, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada boroksitin (B_2O_3) magnezyumla (Mg), 750 ^{0}C'de, Ar atmosferinde tavlanarak elde edilen üründen Soxhlet yöntemi kullanılarak ilk defa saf amorf bor elde edilmiştir. Bu yöntemde tavlamayla elde edilen karışım Soxhlet düzeneğinde 6M HCl çözeltisiyle saflaştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Böylece, Soxhlet düzeneğinin işleyişi gereği ürün her seferinde saf asit çözeltisiyle reaksiyona girdiğinden, tavlama reaksiyonu sonunda oluşan yan ürünlerin derişik asitle çözülme işlemi hızlanmakta ve saflaştırma işlemi çok kısalmaktadır (yaklaşık 3-4 saat). Önerdiğimiz yeni yöntemde 1 : 2,3 mol oranında B_2O_3: Mg karıştırılarak 3 metrik ton basınçla oluşturulan peletler, 750 ^{0}C'de Ar atmosferinde 2 saat tavlandıktan sonra ürünün yüzey alanını artırmak için öğütülerek daha küçük boyuta indirilmektedir. Soxhlet düzeneğinde 6M HCl çözeltisiyle 3 döngü yıkanması sonunda yaklaşık %93,19 saflıkta amorf bor elde edilmiştir.

ABSTRACT: In this research study, amorphous boron has been obtained by using Soxhlet method for the first time, after heating the mixture of boron oxide (B_2O_3) and magnesium (Mg) in appropriate amounts at 750 ^{0}C in a tube furnace under argon atmosphere. In this method, the mixture obtained by heating was subjected to a purification procedure in a Soxhlet apparatus with 6 M HCl. Hence, the dissolution of side products with concentrated acid was speeded up and also the purification procedure time was minimized (down to 3-4 hours) since the product was reacted with pure acid solution in each cycle with the aid of Soxhlet apparatus. In the proposed method, B_2O_3:Mg (1:2.3 mole ratio) were mixed and the pellets were formed by 3 metric tons pressure and heated for 2h at 750 ^{0}C under argon atmosphere. The product was grinded to smaller size to increase the surface area for better dissolution of the side products. As a result, 93.19 % pure, amorphous boron was obtained by washing with 6 M HCl solution 3 times in the Soxhlet apparatus.

1 GİRİŞ

Günümüzde var olan elektrik enerjisinin minimum kayıpla transfer edebilmesi ve en verimli şekilde kullanması çok önemli hale gelmiştir. Bu nedenle elektriksel olarak sıfıra yakın direnci olan, dolayısıyla enerji kaybı olmayan süperiletken teller ve malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesi yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. (Okur, 2005)

2001 yılında magnezyum borürün (MgB_2) üstüniletken özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır (Nagamatsu, 2001). Son bir kaç yılda yapılan yoğun çalışmalar, bu malzemelerden 20 K' de santimetre kare başına bir milyon amperin üzerinde akım geçebildiğini ve üstüniletkenliğin bozulmadığını göstermiştir (Takano, 2001).

Boroksitten süperiletken MgB_2 eldesi daha önceki bir yayında açıklanmıştı (Yavaş, 2005). Bu işlem iki basamakta gerçekleştirilmektedir. İlk basamakta B_2O_3 , Mg ile belli oranlarda karıştırılıp tavlanarak elementel bor karışım halinde elde edilmektedir. Buradan çıkarak saf bor elde edilmesi konusunda bu teknik literatürde en ekonomik yöntem olarak bilinmektedir (Kirk-Othmer, 1967). İkinci basamakta ise saflaştırılan amorf bor magnezyumla tekrar tepkimeye sokulup MgB_2 elde edilmektedir.

Bu işlemler içinde saf amorf bor eldesi önemli bir basamağı oluşturmaktadır. Tavlamayla elde edilen karışım yan ürünleri içermekte ve bu nedenle bor yüzdesi düşük olmaktadır. Karışımdaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için asitle yıkama yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde karışımın 0,5M HCl ile 15 kere yıkanmasıyla yapılan saflaştırma işlemi yaklaşık 10 gün sürmektedir. Yöntem kullanıldığı şekliyle hem uzun zaman almakta hem de yeterli saflığa ulaşmak zor olmaktadır.

Önerdiğimiz yeni yöntemle karışımdan yan ürünlerin uzaklaştırılması için çözündürme işleminde

Soxhlet düzeneğinin kullanılması, hem işlemleri hızlandırmış, hem de daha saf amorf bor eldesi sağlanmıştır. Düşük oranda ortamda kalan magnezyum safsızlığı bir sonraki aşamada üretilecek olan magnezyum borürün (MgB_2) sentez aşamasında reaksiyon hammaddelerinden biri olduğundan sakıncası yoktur.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Örnek Hazırlama

Amorf elementel borun üretilmesi için ilk olarak B_2O_3 (%98.5, Eti Bor) ile Mg (Fluka, %99, 50-150 mesh) 1:4,6 mol oranında B_2O_3:Mg karıştırılarak hazırlanan peletler 800°C'de Ar ortamında 1 saat süreyle tavlama reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu tavlama reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünün tanecik boyutu bilyalı değirmen ile uygun boyuta küçültülmüştür. Ürün Soxhlet ekstraksiyon sistemiyle 6M Hidroklorik asit (HCl) (Riedel-de Haën, %37) ile 3 defa yıkama işleminden geçirilerek magnezyum oksitten (MgO) arındırılması sağlanmıştır. Asitle yıkama işlemlerinden sonra ortalama %85,71 amorf bor elde edilmiştir.

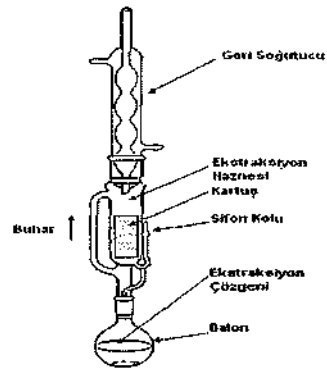
İlgili reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.

$$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow[\text{Ar Atmosferi}]{1\ \text{Saat},\ 800\ ^{0}C} 2B + 3MgO$$

%85,71 saflık oranı yeterli görülmeyerek bazı parametreler değiştirilmiş ve bir seri yeni deneyler yapılmıştır.

Daha sonra 1:2,3 mol oranında B_2O_3:Mg karıştırılarak ve 3 metrik ton basınç uygulanarak elde edilen peletler 750 ^{0}C'de Ar ortamında 2 saat süreyle tavlama reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu tavlama reaksiyonu sonucunda oluşan karışım paslanmaz çelik bilyalı değirmende öğütülüp istenilen boyuta indirilerek Soxhlet ekstraksiyon yöntemiyle saflaştırılmış ve ortalama %93,19 gibi yüksek saflıkta amorf bor elde edilmiştir.

Daha önce bahsedilen klasik yöntem, kullanıldığı şekliyle hem uzun zaman almakta hem de yeterli saflığa ulaşmak zor olmaktadır. Ayrıca açık ortamda yapıldığından kullanılan asidin molaritesi de yüksek olamamaktadır. Karışım 0,5 M HCl içinde ısıtılıp kısmi çözünme sağlandıktan sonra süzülüp tekrar asitle yıkanıyor ve bu döngülerin 15 kez tekrarlanması gerekiyordu. Bu işlem çok zaman aldığı gibi (yaklaşık 10 gün) ara basamaklar da atmosferik etkilere de açık oluyordu. Oysaki Soxhlet düzeneğinde asitle yıkama işlemi en fazla 3-4 saat arasında bitmektedir. Ayrıca 6M gibi yüksek konsantrasyondaki asitle çalışmak da mümkün olmaktadır. Şekil 1'de Soxhlet düzenek şeması görülmektedir.

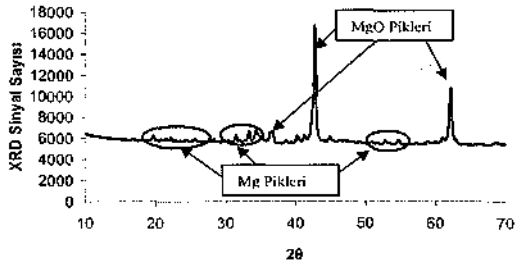


Şekil 1 Soxhlet Ekstraksiyon Düzeneği

Ekstraksiyon için değirmende iyice öğütülmüş karışım, kartuşa konularak Soxhlet düzeneğinde 6 M HCl asit çözeltisiyle ile 3 kere yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında kartuş, içindeki maddeyle birlikte asitliği gidene kadar saf suyla yıkanıp, daha sonra ürün oda sıcaklığında saat camı içinde kurutulmuştur.

Elde edilen numunelerin SEM (Scanning Electron Microscopy)-EDX (Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy) ve XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy) ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü-Malzeme Araştırma Merkezi' nde (İYTE-MAM) yapılmıştır.

Şekil 2'de tavlama sonucu elde edilen ürünün öğütülmesinden sonra alınan XRD spektrumu verilmiştir. Spektrumda reaksiyon sonucu oluşan MgO pikleri ile tepkimeye girmeden kalan Mg pikleri gözlenmektedir.



Şekil 2 Soxhlet uygulanmadan önceki XRD Spektrumu

2.2. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Tablo 1'de, 800 ^{0}C'de 1:4,6 mol oranında B_2O_3: Mg karışımın tavlanması sonucunda elde edilen ürünün asit yıkama işleminin öncesi ve sonrasıyla ilgili SEM-EDX verileri listelenmiştir. Tablo-1 den de görüldüğü gibi Soxhlet uygulanarak asit yıkaması sonunda elde edilen maksimum bor yüzdesi % 85,71 olarak bulunmuştur.

Tablo 1. 800 ^{0}C'de yapılan sentezin Soxhlet uygulandıktan önceki ve sonraki SEM- EDX verileri

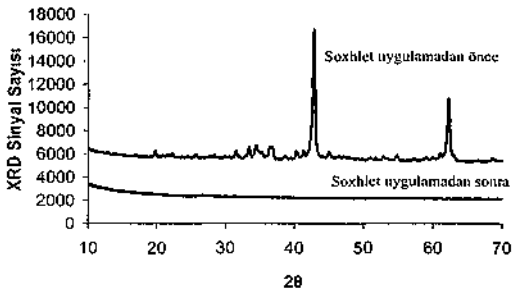
	Ağırlıkça Yüzdesi % (Asit Yıkamasından Önce)	Ağırlıkça Yüzdesi % (Asit Yıkamasından Sonra)
B K	26.83	85.71
Mg K	44.86	9.71
O K	28.31	4.58

Tablo 2'de, 750 ^{0}C'de 1:2,3 mol oranında B_2O_3: Mg karışımının tavlanması sonucunda elde edilen ürünün Soxhlet uygulaması öncesi ve sonrasına ait SEM-EDX verileri görülmektedir. Burada Soxhlet uygulanarak asit yıkaması sonunda elde edilen maksimum bor yüzdesi % 93,19 olarak bulunmuştur.

Tablo 2. 750 ^{0}C'de yapılan sentezin Soxhlet uygulandıktan önceki ve sonraki SEM- EDX verileri

	Ağırlıkça Yüzdesi % (Asit Yıkamasından Önce)	Ağırlıkça Yüzdesi % (Asit Yıkamasından Sonra)
B K	39.05	93.19
Mg K	27.82	3.21
O K	33.13	3.60

Şekil 3'te ise 750 ^{0}C'de yapılan çalışmanın XRD Spektrumları verilmiştir.



Şekil 3 750 ^{0}C de tavlanmış malzemelerde Soxhlet uygulanmadan önceki ve sonraki XRD Spektrumları

Şekil 3'ten de görüldüğü gibi asit yıkamasından sonra MgO pikleri tamamen yok olmuş ve Mg pikleri çok küçülmüştür. Bu durum Tablo 2'deki SEM-EDX sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

Az miktarda magnezyumun ortamda kalması ileriki kademeler için bir sakınca göstermemektedir. Çünkü bir sonraki aşamada elde edilen amorf bor, magnezyumla tepkimeye sokularak MgB_2 eldesi amaçlanmaktadır.

750 ^{0}C'de 1:2,3 mol B_2O_3:Mg oranında karışımın tavlanmasıyla daha iyi sonuçların elde edilmesinin nedeni, karışımdaki magnezyumun stokiyometrik oranının azaltılmasıdır. Çünkü, fazla miktardaki B_2O_3 Mg'u çevreleyerek tavlama sırasında Mg'un hava ile temasını azaltmakta ve böylelikle fazla MgO'in oluşmasını önlemektedir.

3 SONUÇ

B_2O_3'in Mg ile indirgenerek saf amorf B elde edilmesi sırasında oluşan yan ürünler 6M HCl çözeltisiyle ilk defa Soxhlet düzeneği kullanılarak, kolayca daha kısa zamanda giderilmiş ve %93,19 saflıkta amorf bor elde edilmiştir. Sonuçta geride kalan az miktardaki Mg safsızlığının daha sonraki MgB_2 süperiletken üretiminde kullanılacağı için sorun yaratmayacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte Soxhlet tekniğindeki döngü sayısı artırılarak ve tavlama sıcaklığı optimize edilerek daha saf bor üretilmesi mümkündür.

DESTEKLER

Bu çalışma, Tübitak MAG-105M368, 2005- İYTE-16 ve 2005-İYTE-25 nolu projelerle desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technolgy, edited by Herman F. Mark, Vol.3 Interscience Publisher, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1967

Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranka T., Zenitanim Y., Akimitsu J., Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature 410*, 63 (2001).

Okur S., Kalkanci M., Yavas M., Egilmez M., Ozyuzer L., "Microstructural and electronic characterization of Ti and Mg doped copper-clad MgB2 superconducting wires, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 7, 411-415, 2005

Takano K., Takeya H., Fujii H., Kumakura H., Hatano T., Togano K., Superconducting properties of MgB_2 bulk materials prepared by high-pressure sintering, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2914, (2001).

Yavaş M., Okur S., Eğilmez M., Kalkancı M., and Özyüzer L., " Fabrication of Superconducting MgB_2 from Boron Oxide and Its Microstructural and Electrical Characterization" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 1, February 2005, p. 407-410.

Amonyum Tetraborat Tetrahidrattan Bor Oksit Üretimi

Production of Boron Oxide from Ammonium Tetraborate Tetrahydrate

Ö. Şahin, M.S. İzgi & H. Demir
Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

ÖZET: Bu çalışmada, amonyum tetraborat tetrahidratın bor oksite bozundurulma davranışı 120 °C ile 350 °C arasındaki sabit sıcaklıklarda bir gaz – katı akışkan yatağında incelendi. Sabit sıcaklıklarda yapılan deneylerde 300 °C' den sonraki kalsinasyonlarda amonyum tetraborat tetrahidratın bor okside dönüşümü tamamlanmadan sinterleşme gözlendiğinden, daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle iki adımlı kalsinasyon incelenmiş, fakat bu yöntemle de en iyi durumda en az % 13' lük bir sinterleşme görülmüştür. Çalışmanın diğer bir bölümünde amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri ile kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) karışımı akışkan yatakta farklı iki adım kullanılarak kalsine edilmiş ve %99.55 B_2O_3 içeren bir ürün elde edilmiştir. Farklı adımlarda elde edilen ürünlerin döküm yoğunlukları, % B_2O_3 içeriği, partikül dağılımı ve mikroskobik fotoğrafları kullanılarak amonyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyon gidişatı gözlemlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, thermal decomposition of ammonium tetraborate tetrahydrate was determined at constant temperatures of 120-350 °C in a gas-solid fluidized bed. The agglomeration was started in the conversion of ammonium tetraborate tetrahydrate to boron oxide at temperatures higher than 300 °C. Hence, the conversion of ammonium tetraborate tetrahydrate to boron oxide could not be finished at the temperatures above 300 °C. For that reason the other parts of experiment was carried out by using two step calcination but in this method, the amount of agglomeration couldn't be lowered than 13%. In order to solve agglomeration problem of ammonium tetraborate tetrahydrate at higher temperatures, a mixing of ammonium tetraborate tetrahydrate particles and $Ca(OH)_2$ was prepared in different amounts at solid state and calcinated in a fluidized bed calcinatory by using two steps. At the end of this experiment 99,55 % content of boron oxide was obtained. The thermal behaviour of ammonium tetraborate tetrahydrate was investigated by using the bulk density, B_2O_3 % content, distribution of particle sizes and microscopic photographs of products.

1 GİRİŞ

Endüstride bor ve bileşiklerinin çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Bor oksit, endüstride yaygın olarak kullanıldığından bor oksit içeriği yüksek olan bileşikler tercih edilmektedir. Bor oksit düşük kırılma indisi ve düşük genleşme ısısına sahiptir. Bu özellikleriyle bor oksit, iletkenlik ve yapısal stabilitiyi sağladığı için cam ve seramik sanayinde genişçe kullanılmaktadır (Li 1996, Erdemir 2002). Aynı zamanda bor oksit, emayelerin üretilmesinde ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır (Patil 2002, Riabov 1999, El Alaily 2003, Ding 2004).

Başlama maddesine göre bor oksit üretimi dört ana grup olarak sınıflandırılabilir.

a. Borik asidin eritilmesi ile veya vakum altında 425 K' den düşük sıcaklıklarda borik asitten bor oksit üretimi (Nakazato 1982, Mitake1988, Mollard 1970).
b. Metal boratlardan % 93-94 saflıkta bor oksit üretimi (Spraque 1969, Schumacher 1969).
c. Borun oksijenle direk olarak reaksiyonu sonucu bor oksit üretimi (Stange 1959).

d. Amonyum pentaborat oktahidratın kalsinasyonuyla bor oksit üretimi (Beker 1995, Marcel 1970).

Yukarıda sözü edilen metotlardan en çok uygulananı (a) eritme yöntemidir. Bu yöntemin dezavantajları erimiş bor oksidin korozitif etkisi, erimiş halde elde dilen bor oksidin içinde safsızlıkların oluşması ve vakum altında çalışılması durumunda kompleks cihazlara ve uzun zamana ihtiyaç duyulmasıdır. Bu dezavantajların yanında ayrıca, elde edilen son ürünü kırma, öğütme ve eleme gibi ekstra işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. Bor oksidin eritilerek üretimi, enerji harcanması ve korozyon bakımından çok ekonomik ve dikkate değerdir. Bor oksit üretimi, borik asidin ve amonyum pentaboratın akışkan yatakta kalsinasyonu ile suyun ve amonyağın uzaklaştırılması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Beker 1995, Marcel 1970 ve Youchi 1990).

Akışkan yataklı kalsinatörler, sabit sıcaklık, partiküller arasında yüksek ısı transferi ve suyun kontrollü uzaklaştırılması sebebiyle bir çok avantaja sahiptir. Bu tip sistemlerin bor oksit üretiminde kullanılması enerji harcanması ve korozyon açısından çok avantajlıdır. Aynı zamanda sistemin ısı girişi diğer metotlara göre daha düşük ve kırma, öğütme gibi işlemlere de ihtiyaç duyulmamaktadır.

Daha önceki çalışmalarda akışkan yatak kurutucu kullanılarak bazı boratların, susuz ve toz şekli çok adımlı kalsinasyonla elde edilmiştir (Youchi 1990, Gürbüz 1994, Sahin 2005, Sahin 1999, Kocakuşak 1996, Sahin 2002). Akışkan yatak metodunun en önemli dezavantajı, kristal suyu ve yapı suyunun uzaklaştırılması esnasında partiküllerin sinterleşmesi veya şişmesidir. Bu nedenle Amonyum tetraborat tetrahidrattan bor oksit üretiminin termal davranışının incelenmesi ve yeni metotların geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amonyum tetraborat tetrahidratın sabit sıcaklıkta yapılan kalsinasyonunda 300 °C' nin üstündeki sıcaklılarda sinterleşme gözlendiğinden tek adımla amonyum tetraborat tetrahidrattan bor oksit üretimi sağlanamamıştır. Çünkü daha yüksek sıcaklıklarda amonyum tetraborat tetrahidrat kendi suyunda eriyerek birbirine yapıştığı için sinterleşmeye neden olmaktadır.

Bizim sistemimizde sinterleşme problemi, amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri yüksek erime sıcaklığına sahip bir materyalle kaplanarak giderildi. Bu amaçla amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri $Ca(OH)_2$ ile katı hal ortamında karıştırıldı. Yüksek sıcaklıklarda amonyum tetraborat tetrahidrat ile akışkan yatakta bulunan $Ca(OH)_2$, onun 500 °C ye kadar olan sıcaklıklarda sinterleşmesini önlemektedir.

Amonyum tetraborat tetrahidrat ve $Ca(OH)_2$ partikülleri arasındaki çekim kuvvetleri sebebiyle bor oksit partikülleri etrafında kalsiyum boratlardan oluşan bir kaplama oluştuğu tahmin edilmektedir. Ortamda fazla olarak bulunan $Ca(OH)_2$ partikülleri akışkan havanın hızı, değiştirilerek uzaklaştırıldı.

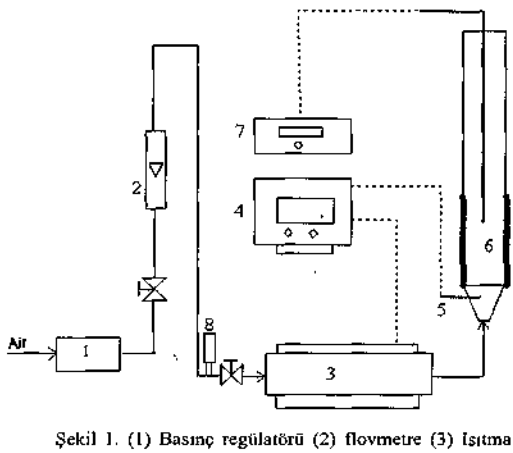
Bu metodla amonyum tetraborat tetrahidrattan, 45 dakikada, kalsiyum hidroksit varlığında ve iki adımda % 99.55 bor oksit içeren bir ürün elde edilmiştir.

Alkali boratların dehidratasyonu üzerinde bir çok çalışma olmasına rağmen, akışkan yatakta amonyum tetraborat tetrahidratın dehidratasyonu ile alakalı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın temel amacı, akışkan yatakta amonyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonuyla sinterleşme olmadan bor oksit elde etmektir. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda termal bozunma sonucunda elde edilen ürünün döküm yoğunluğu, elek analizi ve bor oksit içeriği tespiti yapılmıştır.

2 DENEYSEL KISIM

Amonyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyon işlemi Şekil 1' de gösterilen sistemle yapılmıştır.



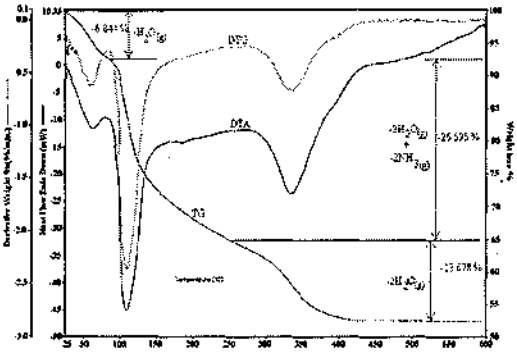
Şekil 1. (1) Basınç regülatörü (2) flovmetre (3) Isıtma fırını (4) Sıcaklık kontrol cihazı (5) Termokapıl (6) Akışkan yatak (7) Yatak sıcaklığı kontrol cihazı (8) nem ölçer

Bu sistemde işlemleri gözle görebilmek için ısıya dayanıklı bir cam kolön (30 mm-ID, 600 mm height) kullanılmıştır. Cam kolonun dış kısmı izolasyon için, 50 mm kalınlıkta bir cam yünle kaplanmıştır. Akışkan hava bir basınç regülatörü yardımıyla, bir debi ölçere ve bir PID tipi sıcaklık kontrol sistemiyle kontrol edilen ısıtıcıya verilmiştir. Sisteme giren akışkan havanın sıcaklığı NiCr-Ni sıcaklık probu yardımıyla ölçülmüştür. Ayrıca sisteme giriş yapan havanın nemini ölçmek için de ısıtıcıdan önce bir nem ölçer kullanılmıştır. Sabit sıcaklıkta, 15 gr

amonyum tetraborat tetrahidrat akışkan yatağın üst kısmında bulunan ve sistemle termal dengede bulunan kalsinatörün üst kısmından eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan amonyum tetraborat tetrahidratın partikül boyutları 500-710 μm' dir. Tüm deneyler boyunca örnekler, belli zaman aralıklarında vakum uygulanarak alınmıştır.
Sabit sıcaklıktaki kalsinasyonlarda bor oksit içeriğini incelemek için titrimetrik metot kullanıldı (Snell 1968). Döküm yoğunluğu standart bir metotla ölçüldü (ISO 1975).

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Amonyum tetraborat tetrahidratın TG, DTG ve DTA eğrileri azot atmosferi altında ve 5°C/dak. Isıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2, analizlerin TG – DTG - DTA sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 2. Amonyum tetraborat teterahidratın 5 °C/dak. ısıtma hızıyla bozunmasının TG-DTG ve DTA eğrileri

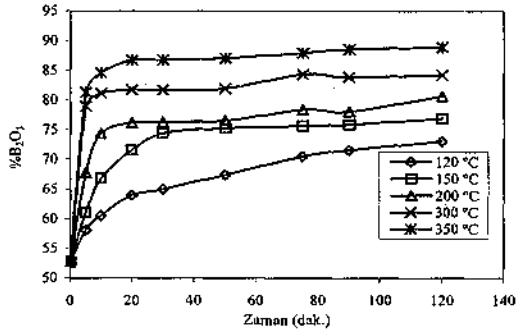
Şekil 2' den de anlaşılacağı gibi amonyum tetraborat tetrahidratın termal bozunması üç adımda gerçekleşmektedir. Literatürde ise bir çok bor bileşiklerinin, yapı suyu ve kristal suyu veya amonyak grupları içerdiğinden termal bozunmaları bir hidratasyon adımından diğerine çok adımlı bozunma ile gerçekleşmektedir (Ekmekyapar 1997, Sahin 2001, Touboul 1999). Amonyum tetraborat tetrahidrat $(NH_4)_2B_4O_5(OH)_4.2H_2O$ şeklinde formüle edilebilir (Bokii 1966, Janda 1981, Heller 1986). Bu sebeple amonyum tetraborat tetrahidratın termal etkiyle NH_4, OH ve H_2O gruplarına bozunması beklenir. Şekil 2' den toplam kütle kaybı, 25 °C - 450 °C arasında % 47.12 olarak hesaplanmıştır. Toplam kütle kaybına göre amonyum tetraborat tetrahidratın bozunma reaksiyonu

$$(NH_4)_2B_4O_5(OH)_4.2H_2O(k) \xrightarrow{450^\circ} 2B_2O_3(k) + 5H_2O(g)+2NH_3(g)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Şekil 2' de görüleceği gibi amonyum tetraborat tetrahidratın bor okside bozunması, bir çok adım üzerinden aşamalı olarak gerçekleşmektedir. Şekil 2' deki TG eğrisinde ilk adım 25°C de başlamakta ve 70.6 °C de bitmekte olup, DTA eğrisinde 59.3 °C de bir maksimum pike sahiptir. Bu ilk adım, 1 mol kristal suyun kaybıyla son bulmaktadır. 70,6 ile 250 °C aralığındaki (109.99 °C) keskin pik, 1 mol amonyum ve 3 mol suyun uzaklaştığını göstermektedir. En son adımda ise 250 °C ile 450 °C aralığında olup 334,83 °C de geniş endotermik bir pike sahiptir. Bu en son adım, amonyum tetraborat tetrahidrat yapısındaki $(OH)_4$ gruplarının bozunmasıyla kalan 1 mol yapı suyu ve 1 mol amonyumun 450 °C ye kadar bozunmasını göstermektedir.

Deneysel çalışmaların ilk kısmında, akışkan yatakta amonyum tetraborat tetrahidratın değişik sabit hava sıcaklıklarındaki davranışı incelenmiştir. Şekil 3, farklı sabit giriş sıcaklıklarında amonyum tetraborat tetrahidratın bor okside zamanı bağlı bozunma davranışını göstermektedir.

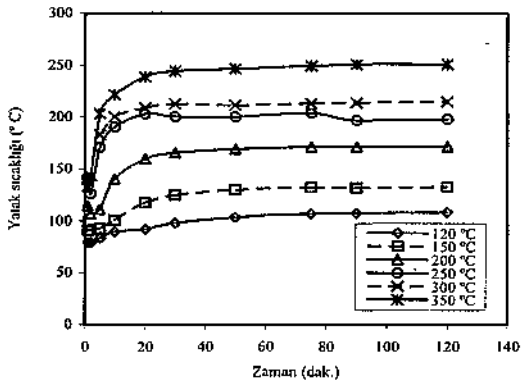


Şekil 3. Amonyum tetraborat tetrahidratın farklı sabit sıcaklıklardaki bozunma davranışının zamanla değişimi

Şekil 3' te görüldüğü gibi amonyum tetraborat tetrahidratın 300 °C' de 20 dakika sonra bozunması sonucu yapıdan 1 mol su ve 3 mol amonyak uzaklaşarak Şekil 2' deki 70 °C -250 °C arasında gerçekleşen ikinci bozunma adımı yapısına gelmiştir. Diğer tarafta 350 °C de sinterleşme başladığından 300 °C' de kalsinasyon, tek adımda yapılamamıştır.

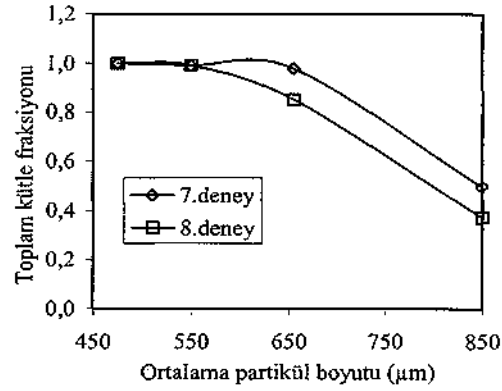
Katıların kurutulması, ısının akış ortamından katının içine transferi ve ısı etkisiyle uyarılan su buharı veya başka grupların katının gözeneklerinden katı yüzeyine taşınması ve katı yüzeyinden taşıyıcı gaza karışması adımlarını içerdiğinden dolayı Şekil 3 ve 4' te görüleceği gibi kalsinasyon sıcaklığı ne kadar yüksek olursa o kadar kısa bir süre zarfında istenilen oranda B_2O_3 içeren bir ürün elde etmek

mümkündür. Aynı zamanda herhangi bir katının termal davranışı en iyi kurutma hızını etkileyen kurutma periyotları 3 gruba ayırabiliriz. Bunlar (a) Katı içindeki moleküllerin yeniden düzenlendiği uyarılma periyodu. (b) Katının nem ile doyurulmuş yüzeyinden uzaklaştırıldığı sabit hız periyodu. Partikül yüzeyindeki sıcaklık, bu periyot boyunca kurutma havasının, yaş termometre temperatüründe sabit kalır. (c) Katının nem ile doymuş alanlarının adımlı azalması sonucu katı içerisindeki suyun uzaklaştığı azalan hız periyodu (Anderson 2005).
Bu bilgiler ışığında, Şekil 4' te de görüleceği gibi partiküllerin yüzeyindeki sıcaklık sabit kalmadığından amonyum tetraborat tetrahidratın termal bozunması, sabit ısıtma periyodunda gözlemlenmedi. Bu sebeple, amonyum tetraborat tetrahidratın termal bozunması basınç gradienti, kapiler akış, büzülme ve difüzyon gibi
mekanizmaların sebep olduğu azalan hız periyodu tarafından kontrol edildiğini söyleyebiliriz. Pürüzlü materyallerde, buharlaşma yüzeyi yerine içinde oluşabilir. Bu olay döküm yoğunluğu ve elek analizlerindeki değişim ile açıklanabilir.



Şekil 4. Amonyum tetraborat tetrahidratın yatak sıcaklıklarındaki davranışının zamanla değişimi

Sabit sıcaklık deneylerinde elde edilen sonuçlara göre amonyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu ile bor oksit üretimi, sinterleşmeden dolayı 300 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda tamamlanmamaktadır. Bu nedenle çalışmanın ikinci kısmında iki adımlı kalsinasyonlara geçilmiştir. Tablo 1' de iki adımda gerçekleştirilen kalsinasyon sonuçları verilmiştir. Bu tablodan da görüleceği gibi iki adımlı kalsinasyon ile amonyum tetraborat tetrahidratın minimum sinterleşmesi ancak % 13' e kadar düşürülebilmiş ama tamamen yok edilememiştir. Sinterleşme sorununu gidermek amacıyla çalışmanın üçüncü kısmında ise amonyum tetraborat tetrahidrat partikülleri ve $Ca(OH)_2$ partiküllerinin farklı miktarları karıştırılarak farklı ısıtma prosedürleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'deki 4 - 8 deneylerinde verilmiştir. Bu deney sonuçlarından görülebileceği gibi 1. adım sıcaklığının 170 °C nin altında olması oldukça önemlidir. Zira 170 °C' de yapılan deneyde amonyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin sinterleşmesi % 2 ye kadar düşürülebilmiştir. 8. deneyde ise sinterleşme tamamen ortadan kaldırılmıştır. Bunun nedeni, 8. deneyde uygulanan prosedürün farklılığından dolayıdır. 8. deneyde 170 °C de kristal suların hızlı bir şekilde uzaklaşmasına izin verilmiş ve amonyum tetraborat tetarhidrat partikülleri % 3 civarında $Ca(OH)_2$ ile 1. adım sonunda, elde edilen ürüne karıştırılarak 465 °C' ye atılmıştır. Bu deneyin sonucuna göre $Ca(OH)_2$' in varlığının, yapı suyunun ve amonyağın yavaş uzaklaşması adımı üzerinde daha etkin olduğunu söyleyebiliriz.



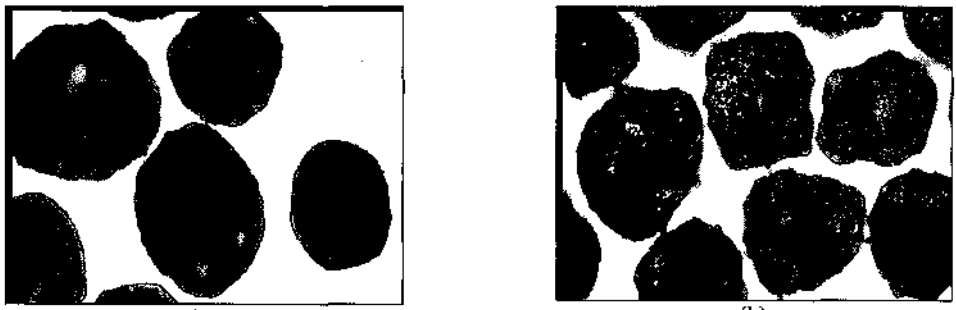
Şekil 5. Ortalama partikül boyutuna bağlı olarak toplam kütle fraksiyonu değişimi

Şekil 5, Tablo 1' de verilen 7. ve 8. deneylere ait ortalama partikül boyut dağılımına bağlı olarak kütle fraksiyonlarının değişimi göstermektedir.
Şekil 5'te görüleceği gibi sinterleşme gözlenmeyen 8. deneydeki partikül boyut dağılımı daha düzenli olup 7. deneyde ise sinterleşmeden dolayı ortalama partikül boyutu 650 µm' den daha büyük olanların kütle fraksiyonu daha yüksektir.

7. ve 8. deneylerden elde edilen son ürünlerin mikroskobik fotoğrafları ise Şekil 6a ve Şekil 6b' de verilmiştir. Şekil 6b' de görüleceği gibi 8. deneyden elde edilen son ürünün partiküllerinde büzülme gözlenirken Şekil 6a' da ise şişme gözlenmektedir.

Tablo 1. Amonyum tetraborat tetrahidrattan bor oksit üretimine farklı sıcaklıkların ve $Ca(OH)_2$'in etkisi

Deney No		I.adım sıcaklığı	Isıtma hızı (°C/dak.)	II. adım sıcaklığı	Sonuç
1	Sıcaklık (°C)	200	5	450	65. dakikadan sonra sinterleşme görüldü
	$\%B_2O_3$			97.85	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)				
	$\%Ca(OH)_2$	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	15		60	
2	Sıcaklık (°C)	200	5	430	%15 kadarı sinterleşti
	$\%B_2O_3$	76.15		98.75	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.45	
	$\%Ca(OH)_2$	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
3	Sıcaklık (°C)	225	5	435	% 13 kadarı sinterleşti
	$\%B_2O_3$	77.21		98.17	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.45	
	$\%Ca(OH)_2$	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	
4	Sıcaklık (°C)	150	-	450	% 3.4 kadar bir sinterleşme görüldü
	$\%B_2O_3$	79.85		98.65	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.584	
	$\%Ca(OH)_2$	1			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		30	
5	Sıcaklık (°C)	200	-	450	% 4.5 kadar bir sinterleşme görüldü
	$\%B_2O_3$	83.42		99.75	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)	0.36		0.47	
	$\%Ca(OH)_2$	1		1	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		60	
6	Sıcaklık (°C)			470	Tümü sinterleşti
	$\%B_2O_3$				
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)				
	$\%Ca(OH)_2$			3	
	Kalsinasyon süresi (dak.)				
7	Sıcaklık (°C)	170		450	% 2 kadar bir sinterleşeme görüldü
	$\%B_2O_3$			98.84	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.34	
	$\%Ca(OH)_2$	2		3	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	
8	Sıcaklık (°C)	170		465	Sinterleşme gözlenmedi
	$\%B_2O_3$			99.55	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.338	
	$\%Ca(OH)_2$			3	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	



(a) (b)

Şekil 6. Tablo 1' deki 7. ve 8. deneylerden elde edilen numunelerin mikroskobik fotoğrafları (a) 7 nolu deney, (b) 8 nolu deney

KAYNAKLAR

Anderson, Yu. E., Bubnova, R.S., Filatov, S.K., Polyakova, I.G., Krzhizhanovskaya, M.G., 2005. Thermal behaviour of landerellite, $H_4N[B_5O_7(OH)_2].H_2O$, *Zapiski RMO* N1 103-113.

Beker, Ü.G., Bulutcu, N., 1995. *Chem. Engineering and Processing*, 34, 415-420.

Bokii, G.B., Kravchenko, V.B., 1966. Zh. Strukt. Khim. 7 920

Çelik, M.S., Suner, F., 1995. A thermodynamic analysis of the decrepitation process, *Thermochimica Acta* 245, 167-174

Ding, X.X., Huang, Z.X., Huang, X.T., Gan, Z.X., Cheng, Tang, C. and Qi, S.R., 2004. *Journal of Crystal Growth* 263(1-4), 504-509

Erdemir, A. Frenske, G.R., Erck, R.A. 1990. *Surf. Coat. Technol.* 43/44, 558

El-Alaily, N.A., Mohamed, N.A. 2003. *Materal Science and Engineering B*, 98(1-2), 193-203

Eymir, Ç. Okur, H., 2005. Dehydration of ulexit by microwave heating, *Thermochimica Acta* 428, 125-129

Ekmekyapar, A., Baysal, A., Kunkul, A., 1997. Dehydration of Tincal and Borax by Thermal Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (9) 3487

Gürbüz-Beker, Ü., Recepoğlu, O., Bulutcu, A.N., 1994. Identification of the thermal decomposition behavior of ammonium pentaborate, *Thermochimica Acta* 235, 211-216

Heller, G.A., 1986. *Survey of Structural Types of Borates and Polyborates. Topics in Chemistry*, Vol. 131, Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, pp. 39-99.

ISO 3424, 1975. *Sodium perborate for industrial use-determination of bulk density*

Janda, R., Heller, G. and Piskardt, J., 1981. *Z. Kristallogr.* 154, 1

Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, H.J., Savaşcı, Ö.T. and Tolun, R.,1996. Production of Anhydrous, Crystalline Borax in a Fluidized Bed. *Ind.Eng.Chem.Res.* 35, 1424

Li, D., Ching, W.Y. 1996. *Phys. Rev.* 354, 13616

Marcel, C. and Demille, O., 1970. Boric Oxide, *Ger. Offen.* 2 139 924

Mitake, R. 1988. Mehod of Continous Manufacture of High Purity Boric Oxide Powder, *Jpn. Patent* 88103 818Patil, P.T., Malshe, K.M., Kumar, P., Dongare, M.K., Kemnitz, E., 2002. *Catalysis Communications*, 3 (9) 411-416

Nakazato, K., 1987. Manufacture of boric oxide, *Jpn. Patent* 62 181 112, 1982,; Chem. Abstr., 107, 10144 w

Niels, N.P., 1980. Alkali-Metal Borates: Physical and Chemical Properties, in J.M. Mellor *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol.5, Supplement 1, Part A: Boron, Longman (London)

Riabov, A.B., Yartys, V.A., Hauback, B.C., Guegan, P.W., Wiesinger, G., Harris, I.R. 1999. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, 93-100

Sahin, O., Genli, N., Ozdemir, M., 2005. A new method for producing anhydrous puffed borax, *Chemical Engineering and Processing* 44, 1-6

Sahin, Ö., Bulutcu, A.N., 1999. Dehydration Kinetics of Sodium Perborate Tetrahydrate to Monohydrate in a Fluidized-Bed Drier, *Chem.Eng. Sci.* 54 , 115

Sahin, Ö., Bulutcu, A.N., 2002. Dehydration Behaviour of Borax Pentahydrate to Anhydrous Borax by Multi-Stage Heating in a Fluidized Bed, *Turk. J. Chem.* 26, 89

Sahin, O., Ozdemir, M., Aslanoglu, M. and Gurbuz-Beker, Ü., 2001. Calcination Kinetics of Ammonium Pentaborte Using the Coats-Redfern and Genetic Algorithm Method by Thermal Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 1465

Schumacher, J.C., Theodore, R., Fairchild, J.L., 1966. Boric oxide, *US Patent* 3 3450 497

Snell, D.F., Hilton, C.L., 1968. *Encylopedia of Industrail Chemical Analysis*; Wiley, New York, vol. 7

Spraque, R.W., 1969. Direct production of boric oxide from metal borates, *US Patent* 3 468 628

Stange, H., Clark, S.L., 1959. Olin Mathieson Chemical Corp., *US Patent* 2867502

Şahin, Ö., Cennetkusu, E.S., Dolaş, H. and Özdemir, M., 2006. Thermochimica Acta 440, 7-12

Thurner, F.,.Sclünder, E.-U., 1986. *Chem. Eng. Process.* 20, 9-25

Touboul, M., Penin, N. and Nowogrocki, G.,1999. Crystal Structure and Thermal Behavior of $CS_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$, *J.Solid State Chem.* 143 260

Touboul, M., Penin, N., Nowogrocki, G., 2000. Crystal Structure and Thermal Behavior of $Rb_2[B_4O_5(OH)_4]_3.6H_2O$, *J.Solid State Chem.* 149, 197

Touboul, M., Betourne, E., 1993. Solid State Ionics 63-65 340

Waclawska, I., 1997. Structural mechanism of tehermal reactions of landerellite, *J. Alloy, Compd.* 257 191-195.

Waclawska, I., 1998. Controlled rate thermal analysis of hydrated borates, *J. Therm. Anal.* 53 519-532.

Youchi, L., Wang, F. And Zeng , Q., 1990. A new process for preparing boric oxide by high temperature dehydration of boric acid in fast fluidized bed, Ins. *Chem. Metall. Acard.Sing.*, 6, 43-95

Asetik Asit Çözeltilerinde Boraksın Çözünme Kinetiği

Dissolution Kinetics of Borax in Acetic Acid Solutions

M. Tunç, N. Mermerci & M.Yeşilyurt
Yüzüncüyıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Van
M.M.Kocakerim & S.Çolak
Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum

ÖZET: Dünya bor rezervlerinin yaklaşık olarak %70 'ine sahip olan Türkiye'nin en önemli yer altı zenginlik kaynaklarından biri de Boraks'tır. $Na_2O.B_2O_3.10H_2O$ formülüne sahip olan boraks doğal olarak çıkartılmakla beraber bünyelerinde çeşitli kil minerallerini içermektedirler. Bu nedenle, endüstride, boraks çeşitli reaktiflerle çözündürüldükten sonra ya saflaştırılmaktadır ya da çözeltiden farklı bor bileşikleri üretilmektedir.

Bu çalışmada boraks sulu asetik asit çözeltilerde çözündürülmüş ve çözünme kinetiği üzerine tanecik boyutu, asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, çalışılan aralıkta, sıcaklık ve asit konsantrasyonun artırılması ile arttığı, tanecik boyutu ve katı/sıvı oranlarının arttırılmasıyla azaldığı bulunmuştur. Elde edilen deneysel veriler, grafiksel ve istatistiksel metodlarla değerlendirilmiş ve çözünme kinetiğinin, akışkan filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT: Borax is one of the most important richnesses of Turkey, which has approximately 70% of world boron reserves.Boron is no present in elemental form in the earth. Its minerals is usually in the form of metal borates, especially calcium and sodium borates and they also include clays. The borax formula is $Na_2O.B_2O_3.10H_2O$. In the industry, either pure borax or different boron compounds are produced from solution after the dissolution of tincal dissolved with various reactants.

In this study, dissolution kinetics of borax has been investigated by using parameters such as particle size, acid concentration, solid-to-liquid ratio, stirring speed and reaction temperature.It has been found that dissolution rate increased with decreasing particle size and solid-to-liquid ratio and increasing with reaction temperature, acid concentration and stirring speed. Dissolution kinetics has been examined according to heterogenous reaction rate models and has determined that dissolution process is controlled by diffusion through gas film.

I GİRİŞ

Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık olarak %70'i Türkiye de bulunmaktadır. Yeryüzünde, bor cevherleri genel olarak metal boratlar halinde, özellikle de sodyum ve kalsiyum borat bileşikleri halinde bulunurlar. En yaygın bor minerallerinden biri olan boraks, $Na_2O.B_2O_3.10H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir.

Bor, endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır. Bu sektörlerden bazıları; cam, seramik, deterjan, tarım, metalurji, nükleer, tekstil ve yakıttır. Bor bileşikleri genellikle uleksit, kolemanit ve boraks minerallerinden üretilmektedir. (Kemp,1956; Nemodruk et al., 1965).

Bor cevherlerinin, organik ve inorganik asitlerde çözünürlüğü üzerine yapılmış pek çok çalışma mevcuttur(Tunc ve ark. 1999, Yeşilyurt ve ark, 2005). Kalacheva ve ark. (1980) okzalik asitte, Neurozova ve ark.(1973) dikarboksilik ve hidrokarboksilikte, Yurıtsina ve ark.(1980) sülfürik asitte bor minerallerinin çözünürlüğünü araştırmışlardır. Sulu CO_2 çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmada(Kocakerim ve ark., 1993), çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Imamutdinova ve Abdrashitova(1967) asetik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünü incelemişler ve çözünmenin belirli bir asit konsantrasyonundan sonra azaldığını bulmuşlardır. Özmetin ve ark. (1996), asetik asit çözeltilerinde, kolemanitin çözünürlüğü üzerine tane boyutu, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığının

etkilerini araştırmışlar ve çözünmenin homojen birinci mertebeye uyduğunu bulmuşlardır. Bor minerallerinin çözünme kinetiğini ve mekanizmasını açıklamak için, inorganik asitlerle yapılan çalışmalarda (İmamutdinova, 1967,1978; Zdanovski, 1967) reaksiyon sonucu meydana gelen ürünün, cevher yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının, reaksiyon hızını etkilediği ifade edilmiştir.

Bu çalışmada ise, boraksın asetik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine tanecik boyutu, asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

2 MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan boraks cevheri Kütahya-Emet'deki ocaklardan temin edilmiştir. Mineral görünür safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra laboratuar tipi bir kırıcıda kırılmış ve laboratuar tipi bir bilyeli değirmende öğütülerek fraksiyonlara ayrılmıştır. Örnek, analiz edilmiş; % 29,32 B_2O_3, %16 Na_2O, 49,60 H_2O ve % 7,78 oranında safsızlık bulunduğu tespit edilmiştir.

Çözme işlemleri atmosferik basınçta 250 ml'lik silindirik bir cam balonda gerçekleştirilmiş tir. Reaktör muhtevasını karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı, reaksiyon ortamını belirli bir sıcaklıkta tutmak için bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmış ve buharlaşma kayıplarını önlemek için de reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır.

Denemelerde reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak kullanılmıştır. Kullanılan parametreler ve değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1.Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Parametre Değerleri
Tane boyutu(mesh)	-14+20*, -20+30, -30+40
Asit Konsantrasyonu (M)	0.6*, 1, 2, 3, 4
Katı/sıvı oranı($g.mL^{-1}$)	0,04, 0,07, 0,10*
Karıştırma hızı (s^{-1})	21, 41,87*, 62,80
Reaksiyon sıcaklığı (K)	278, 285, 293, 303*, 313, 323, 333

* Diğer parametre değerleri değişirken sabit tutulan parametre değerleri

Çözünme işlemlerinde önce 100 mL asetik asit çözeltisi reaksiyon kabına konulmuş ve istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Karıştırma işlemi devam ederken belirli bir miktar örnek çözeltiye ilave edilmiştir. Belirli bir reaksiyon süresi sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş ve reaktör içeriği süzülmüştür. Süzüntüdeki B_2O_3 miktarı volumetrik olarak tayin edilmiş (Furman, 1962) ve mineralin çözünme kesri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X_{B_2O_3} = \frac{\text{Çözünen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Orijinal örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı}}$$

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

Çözünme Reaksiyonları

Boraks, asetik asit çözündürüldüğü zaman aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir;

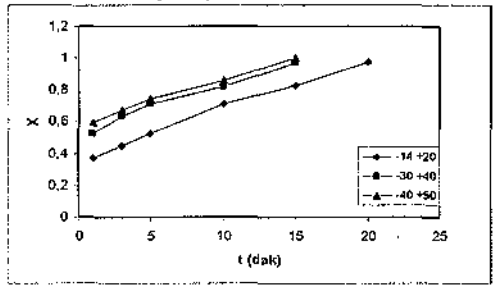
$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \quad (1)$$

$$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O \rightleftharpoons 2\,Na^+ + B_4O_7^{-2} + 10\,H_2O \quad (2)$$

$$B_4O_7^{-2}(aq) + 2\,H_3O(aq) + 3\,H_2O\,(s) \rightarrow 4\,H_3BO_3(aq) \quad (3)$$

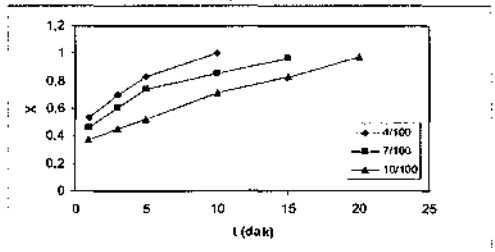
Parametrelerin Etkileri

Çözünürlük üzerinde tane boyutunun etkisi Tablo 1'deki tane boyutu aralıkları kullanılarak incelenmiştir. Sabit tutulan diğer parametre değerleri ise Tablo 1'de "*" işareti ile belirtilmiştir. Şekil 1 de görüldüğü gibi, tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır. Bu da örneğin küçüldükçe yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir.



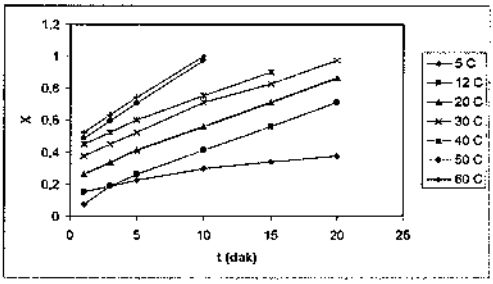
Şekil 1. Asetik asit çözeltilerinde boraksın çözünürlüğü üzerine tane boyutunun etkisi

Katı/sıvı oranının etkisi, Tablo 1 de verilen değerler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 2'den de görüleceği gibi katı/sıvı oranının azalmasıyla çözünme hızı artmıştır. Bu durum reaksiyon karışımında birim miktar katıya düşen reaktan miktarının artması ile açıklanabilir.

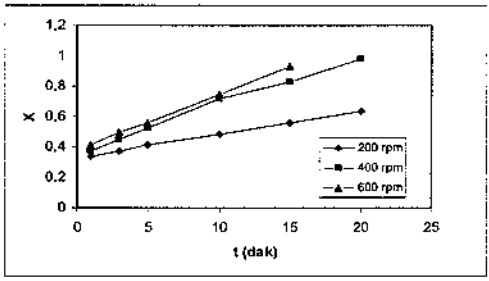


Şekil 2. Asetik asit çözeltilerinde boraksın çözünürlüğü üzerine katı/sıvı oranının etkisi

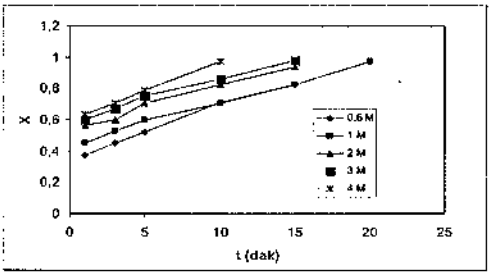
Şekil 3'ten, reaksiyon sıcaklığının, şekil 4'ten, karıştırma hızının ve şekil 5'ten ise, asit konsantrasyonunun çözünürlük üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 3. Asetik asit çözeltilerinde boraksın çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 4. Asetik asit çözeltilerinde boraksın çözünürlüğü üzerine karıştırma hızının etkisi



Şekil 5. Asetik asit çözeltilerinde boraksın çözünürlüğü üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

Kinetik

Çözünme ile ilgili veriler kullanmak suretiyle bu proses için kinetik bir inceleme yapılmıştır.

A(akışkan) + bB (katı) → ürünler

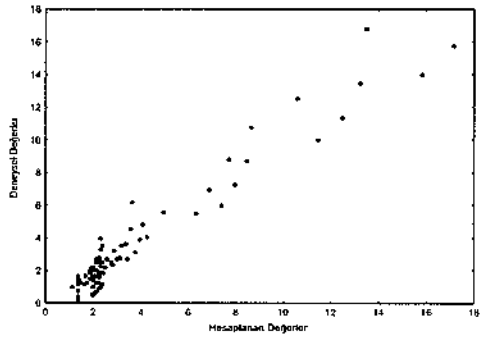
şeklindeki bir heterojen reaksiyon sisteminde ideal modeller akışkan konsantrasyonu sabit alınarak türetilmiştir (Levenspiel, 1999). Buna göre bu tür sistemler için, akışkan filminden difüzyon, kül filminden difüzyon ve yüzeyden kimyasal reaksiyonla kontrol olmak üzere üç ideal modelden biri ile reaksiyon hızının kontrol edilebileceği ifade edilmiştir. Burada Ushakov ve Esipov(1979)'un akışkan konsantrasyonunun sabit olmadığı haller için geliştirdiği model eşitlikler kullanılmıştır. Elde edilen dönüşüm değerleri, istatistiksel ve grafiksel olarak analiz edildiğinde, akışkan filminden difüzyonla kontrol için türetilen

$$kt = \left[(M-1)X + 3L\right]\left[\frac{1}{\left(1-X\right)^{1/3}}\right]$$ formülüne uyduğu tesbit edilmiştir. Burada M= asetik asitin başlangıç mol sayısının, tinkalin başlangıç mol sayısına oranıdır.

Statistica programı kullanılarak, dönüşümün parametrelere bağlılığını ifade eden aşağıdaki denklem türetülmiştir.

$$k = 4x10^{-6}.TB^{-0.305}.(K/S)^{-1.28}.KH^{0.3}.C^{1.1}.e^{\frac{-299.4}{RT}}$$

Türetilen kinetik modelden elde edilen çözünürlük değerlerine karşı deneysel veriler grafik edildiğinde (Şek. 6), türetilen modelin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki ilişki

KAYNAKLAR

Furman, N.H., 1962, " Standart methods of chemical analysis", Sİsth ed., Van Nostrand, New York.

Imamutdinova, V.M. and n.Abdrashitova, 1967, "rates of dissolution of borates in acetic acid solutions", Zh.Prikl.Khim.,43(2),452-5.

Imamutdinova, V.M. 1967, "Kinetics of dissolvingof borates in inorganic acid solutions", Zh.Prikl.Khim., 40(11), 2593-6.

Imamutdinova, V.M. and A.N.Vladykina,1967, "Rate of decomposition of native borates in perchloric acid solutions", Zh.Prikl.Khim., 42(5), 1172-5.

Kalacheva, V.G., Karazhanov, Kim, Ge., and Kasr-david, G.O., 1980, "Treament of borate ores by oxalic acid", Khim. Prom-st, 6, 355-6.

Kemp,H.P. 1956,"The Chemistry of Borates:Part I, Borax Consolidated Ltd.,London.

Kocakerim, M.M. S.Çolak,T.Davies and M.Alkan,1993, "Dissolution kinetics of ulexite in CO_2-saturated water",Can.Metall.Q., 32(4), 393-396.

Levenspiel, O. 1999, "Chemical Reaction Engineering", 3rd edition, Wiley, New York, 566-586.

Neurozova, G., Kh. And Benkovskii, V.g, 1973, " Kinetics of decomposition of naturel borates in aqueous solutions of dycarboxylic and hydrocarboxylic acids", Tr. Inst. Khim Nefti Prir. Solei, Akad Nauk Kaz.. SSr, 5, 41-53.

Nemodruk, A.A. and Z.K.Karalova, 1965, Translated to Eng by R.Kondor., ed.by E.Seijffers, "Analytical Chemistry of Boron",V.1,Section 2, Israel Program for Scientific Translations, Jarusalem.

Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., Yartaşı, A., 1996, "A Semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3COOH solutions", Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2355-2359.

Tunç, M., M.M.Kocakerim, A.Gür and A.Yartaşı, 1999, "A semi-empirical kinetic model for dissolution of ulexite in aqueous acetic acid solutions", Ener.,Edu.Technol., 3(1), 1-10.

Ushanov, G.V. and G.Z.Esipov,1979, "Kinetic equations for the noncatalytic heterogeneous Solid-liquid reaction", Teoreticheskie Osnovy Khimicheskol Tekhnologii, 16(3), 343-7.

Yesilyurt, M., Çolak, S., Çalban, T., Genel, Y., 2005, "Determination of the optimum conditions for the dissolution of colemanite in H_3PO_4 solutions", Ind. Eng. Chem. Res., 44, 3761-65.

Yuritsina, G.G., Kim, G.E., and Kolecheva, V.G., 1980, "Study of decomposition of borates by a mixture of sulfuric acid", Inst. Khim Nefti Prir. Solei, 92(6), 3678-90.

Zdanovskii, A.B. and L.G.Biklagirova,1967, "Mechanismsof the decomposition of calcium borates in phosphoric acid solutions", Zh.Prikl.Khim.,40(12), 2659-63.

Probertitin Borik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi

Investigation of Dissolution of Probertite in Boric Acid Solutions

M.H. Demirhan, A. Mergen, B. Şentürk & O. Yılmaz
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, İstanbul Yolu, 9. km, Güvercinlik, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bu çalışma farklı tane boyut fraksiyonlarındaki probertit cevherinin ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$) farklı borik asit derişimlerinde (%5, 10, 15 ve 20 H_3BO_3), farklı sıcaklık (50°C, 60°C ve 80°C) ve sürelerde çözünürlüğünün incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Borik asit derişimi ve sıcaklık arttıkça propertit çözünürlüğü artmaktadır. %15 ve %20 borik asit derişimlerinde ve 80°C'de propertit çok hızlı bir çözünürlüğe sahip olup, propertitin %100'ü ilk 15 dakikada çözeltiye geçmektedir. %5 borik asit derişimlerinde ise 80°C'de bile propertit çözünürlüğü 2 saat sonunda dahi %70'i geçmemektedir. % 10 borik asit derişimlerinde ise ilk 15 dakikada propertitin %90'dan fazlası çözeltiye geçmektedir.Yapılan bu çalışmalar neticesinde optimum çözünürlük değerleri %10 H_3BO_3 80°C veya %15 H_3BO_3 60°C/80°C olarak verilebilir.

ABSTRACT: This study was made to investigate the dissolution of probertite ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$) in different concentrations of boric acid solutions at various temperatures and times. As the boric acid concentration and temperature rised, the dissolution of probertite increased. At 15% and 20% of boric acid concentrations and at 80°C, the probertite has a high dissolution rates that 100% of probertite dissolved in 15 minutes. On the otherhand, at 5% of boric acid concentration the dissolution of probertite is maximum 70% even at 80°C. In addition, at 10% of boric acid concentration more than 90% of probertite is dissolved in 15 minutes. As a result of this study, the optimum conditions were found as 10%H_3BO_3, 80°C or 15% H_3BO_3, 60/80°C.

1 GİRİŞ

Boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$), yoğunluğu 1,880 g/cm^3 olan trigonal yapıda bir sodyum borat hidratıdır. Ticari boraks pentahidrat genellikle, 4,67 mol su içermektedir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü bünyesinde üretilen konsantre tinkalin bir kısmı burada boraks pentahidrat üretiminde değerlendirilmektedir. Boraks pentahidrat üretiminde kristalizasyon işleminin dayandığı temel nokta şu şekilde açıklanabilir.

Boraks çözeltilerinin pH'si, derişiminden hemen hemen bağımsız olup, 9,2-9,5 arasında değişmektedir. Boraksın çözünürlüğü, sıcaklığın artması ile artmakta, penta ve dekahidratların çözünürlük eğrileri 60,6 ve 60,8 °C civarında kesişmektedir. Buradan da 100°C' de doymuş boraks çözeltisinin 60°C'ye soğutulması halinde boraks penta hidratın, kristalleneceği anlaşılmaktadır (Yavaşoğlu, N., Özcan, N., 1995 Acceleration of probertite prencipitation in Borax Solution by Polyelectrolites, seperation Science and technology, Vol 30(18),3535, Kirk-Othmer, 1992)

Kırka Bor İşletmesinde tinkal konsantresi çözme reaktörüne beslenerek 98°C'de çözülmekte ve elde edilen sıcak süspansiyon basınçlı filtrelerden geçirilerek çözünmeyen katılar çözeltiden ayrılmaktadır. Üretilen berrak çözelti kristalizatörde 66°C'ye soğutularak kristallendirilmektedir. Hidrosiklon ve santrifüjden geçirildikten sonra döner kurutucuda kurutulan boraks pentahidrat kristalleri %48-48,5 B_2O_3 içerikli ürün olarak satılmaktadır.

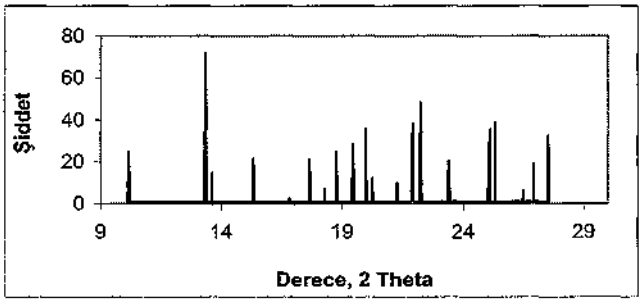
Borik asidin çözünürlüğü oda sıcaklığında %5,04 olup, çözünürlük sıcaklıkla artar ve 100°C'de %40,25'e ulaşır (Tolun ve Bedri, 1974). Farklı sıcaklıklarda borik asit derişiminin propertit çözünürlüğüne etkisi araştırılırken, kullanılan sıcaklık değerlerinde borik asidin sudaki çözünürlüğü de göz önüne alınmış ve seçilen borik

asit derişiminin borik asitin çözünürlük değerleri ile uyumlu olması sağlanmıştır. Bu çalışmada propertit çözünürlüğü 50°C, 60°C ve 80°C'de ve %5, 10, 15 ve 20'lik H_3BO_3 derişim değerlerinde çalışılmış ve bu sıcaklıklardaki borik asit derişimi, belirtilen sıcaklıklardaki borik asidin sudaki çözünürlük değerini geçmeyecek şekilde seçilmiştir. 50°C'de borik asidin sudaki çözünürlüğünün %11,54 olması nedeniyle bu sıcaklıkta sadece % 5 ve %10'luk H_3BO_3 konsantrasyonlarının etkisi, 60°C'de ise %5, 10 ve 15'lik H_3BO_3 derişimlerinin etkisi ve 80°C'de ise %5, 10, 15 ve 20'lik H_3BO_3 derişimlerinin etkisi araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Kırka Bor İşletmesinden sağlanan numunenin karakterizasyonu

Çözünme deneylerinde başlangıç hammaddesi olarak Kırka Bor İşletmelerinden sağlanan ve boru hatları ile ısı eşanjörlerinde oluştuğu bilinen örnekler kullanılmıştır. Uygulanan X-ışınları difraksiyon analizi sonucunda, Kırka Bor İşletmesinden sağlanan numunenin temel olarak probertit olduğu fakat bununla birlikte bir miktar tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 1) (Gülsel, 1995). Kırka İşletmesinden sağlanan örneğin kimyasal analizi ise Tablo 1'de verilmiştir. Buna göre numuneler yaklaşık %46 B_2O_3, %8,90 Na_2O ve %14,51 CaO içermektedir. Propertitin kimyasal formülü ise $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$ olup, % 49,57 B_2O_3, % 8,83 Na_2O ve % 15,95 CaO içermektedir. Buna göre Kırka Bor İşletmesinden sağlanan örneklerin kimyasal analizi stokiometrik probertite yakındır. Probertitin 1100°C'deki kızdırma kaybının % 26,65 dolayında olduğu tespit edilmiş olup, bu değer stokiometrik probertitin teorik ağırlık kaybı olan %25,64'e yakındır.



Şekil 1. Kırka Bor İşletmesinden sağlanan örneğin XRD analizi(Fat).

Tablo 1. Kırka Bor İşletmesinden sağlanan örneğin kimyasal analizi. (Fat)

	Probertit
B_2O_3 (%)	46,04
Na_2O (%)	8,90
CaO (%)	14,51
SiO_2 (%)	0,57
MgO (%)	0,84
Fe_2O_3 (%)	0,1
Al_2O_3 (%)	0,15
Kızdırma Kaybı (%)	24,53 (500°C) 26,65 (1100°C)

2.2 Çözünme deneyleri

Çözünme deneyleri, 4 litrelik hacme ve mekanik karıştırıcıya sahip olan ve karışımın istenilen sıcaklığa gelmesini ve bu sıcaklıkta kontrolünü sağlayan bir kriyostata bağlanmış ceketli bir cam reaktörde yapılmıştır. Deney süresince karışım 250 devir/dakika'lık sabit hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi teflon kaplı bir karıştırıcı

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Probertitin borik asit çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün zamana bağlı olarak belirlenebilmesi amacıyla farklı sürelerde deneyler gerçekleştirilmiş ve deney bitiminde elde edilen çözeltide filtre edildikten sonra sodyum, kalsiyum ve bor analizleri yapılmıştır. Bor analizi volumetrik yöntemle yapılırken, sodyum ve kalsiyum analizleri için Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Varian SpectraAA-300) cihazı kullanılmıştır. Probertitin borik asit çözeltisi içerisindeki çözünme yüzdeleri çözelti içerisine ilave edilen probertit bünyesindeki teorik Ca miktarı ve çözünme sonrası çözeltiye geçen Ca miktarı kullanılarak hesaplanmıştır:

2.3 Probertitin çözünme tepkimeleri

Probertit suda aşağıda verilen tepkimeye göre iyonize olmaktadır (Yartaşı,1998):

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O\ (k) + 8H_2O\ (s) = 2\ Na^+\ (sl) + 2Ca^{2+}\ (sl) + 6B(OH)_4 + 4H_3BO_3 \quad [1]$$

Borik asitin sudaki iyonizasyonu ise aşağıda verilen tepkime şeklindedir (Yartaşı,1998):

$$H_3BO_3\ (k) + 2H_2O\ (s) = 6B(OH)^-_4 + H_3O^+ \quad [2]$$

Oluşan bu reaksiyonlar neticesinde probertitin borik asit içerisindeki çözünme reaksiyonunu aşağıda verildiği şekilde yazılabilir:

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O + 8H_3BO_3 + 16H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2Ca^{+2} + 5H_2B_4O_7 + 8B(OH)_4^- + H_2O \quad [3]$$

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Probertiti çözeltiye almak için borik asit çözeltisi kullanılmıştır. Farklı derişimlerde borik asit çözeltisi kullanılması durumunda probertit kolaylıkla çözeltiye alınabilmiştir. Borik asit kullanılarak yapılan çözünme deneylerinde borik asit derişiminin, sıcaklığın ve sürenin probertitin çözünmesi üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla farklı borik asit derişimlerinde, farklı sıcaklıklarda ve farklı tepkime sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.1 Sıcaklığın probertit çözünmesine etkisi

Farklı borik asit derişiminin propertit çözünmesine etkisini gözlemlemek amacıyla, 0,5-1 mm tane boyutu aralığındaki propertit sıcaklık ve zamana bağlı olarak çözünme deneylerine tabi tutulmuştur. Şekil 2'de farklı borik asit derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak probertitin çözünme eğrileri verilmiştir. Şekil 2'den de görüleceği üzere sıcaklık ve zaman arttıkça propertitin çözünmesi artmaktadır.

Ağırlıkça %5 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde 15 dakikalık tepkime süresi sonunda 50°C, 60°C ve 80°C'de çözünen probertit miktarları yaklaşık aynıdır (Şekil 2a). Ayrıca, %5 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde 2 saatlik tepkime süresi sonunda 80°C'de bile probertit çözünmesi %65'in altındadır (Şekil 2a). Diğer bir ifadeyle düşük borik asit derişimlerinde probertit çözünmesi yavaş bir şekilde ilerlemektedir. 50°C'de ise probertit çözünmesi %50 civarında olup, bu sıcaklıkta probertit çözünmesi zamana pek bağlı değildir. %5 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak 50°C'de ilk 30 dakikada probertit çözünmesi yaklaşık % 49 iken 2 saat sonunda bu değer ancak %52'ye ulaşmıştır.

Ağırlıkça %10 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde ise 50°C'de bile ilk 15 dakikalık tepkime süresi sonunda %70'e yakın probertit çözünmektedir (Şekil 2b). %10 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde tepkime süresiençok 60 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni, 60°C ve 80°C'de 60 dakika sonunda çözünen probertit oranının %100'e yaklaşmasıdır. Ayrıca, %10'luk borik asit derişiminde 80°C'de ilk 15 dakikalık tepkime süresi sonunda çözünen probertit miktarı %92'ye yakın olup, 30 dakikalık tepkime süresi sonunda çözünen probertit miktarı %96 ve 90 dakikalık tepkime süresi sonunda %99'dur. Bu ise %10'luk borik asit derişiminde 80°C'de ilk 15 dakikadan sonra tepkime süresinin probertit çözünmesi üzerine çok fazla etkisi olmadığını göstermektedir.

Ağırlıkça %15 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde ise sadece 60°C ve 80°C'de probertit çözünmeleri incelenmiştir. Bunun nedeni, 50°C'de borik asitin sudaki çözünürlüğünün %15'in altında olmasıdır. %15'lik borik asit derişiminde 60°C ve 80°C'de ilk 5 dakikada çözünen probertit miktarı %70'in üzerindedir (Şekil 2c). 80°C'de ise ilk 15 dakikada probertitin tamamı yani %100'ü çözünmüştür. 60°C'de ise 30 dakikalık tepkime süresi sonunda çözünen probertit miktarı %90'a yakındır. Ağırlıkça %15 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre borik asit derişimi %15 iken 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda probertit kısa zamanda çözünebilmektedir.

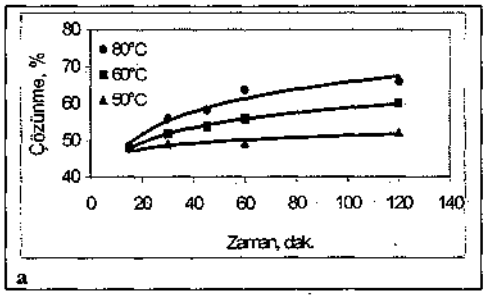
Ağırlıkça %20 H_3BO_3 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde ise sadece 80°C'de probertit çözünmeleri incelenmiştir. Bunun nedeni, 50°C ve 60°C'de borik asitin sudaki çözünürlüğünün %20'nin altında olmasıdır. %20 H_3BO_3 içeren çözeltilerde probertit çözünmesi ilk 5 dakikada %80'e yakın olup, 15 dakika sonunda probertitin tamamı çözeltiye geçmektedir (Şekil 2d).

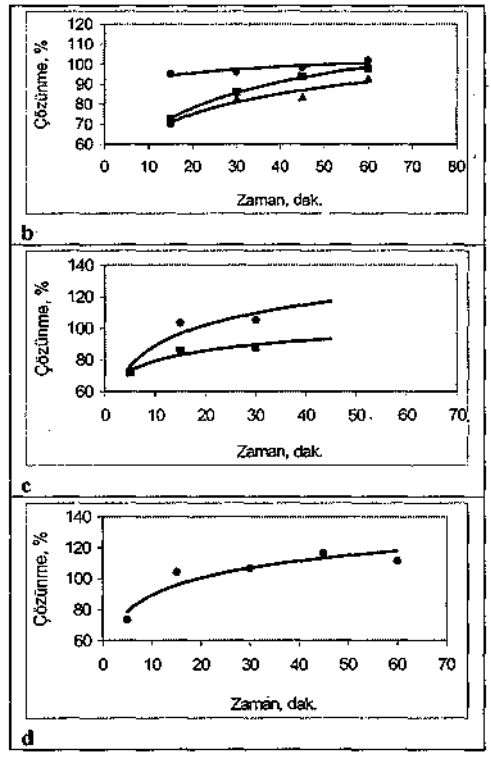
Farklı borik asit derişimleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde probertit

çözünmesinin %5 H_3BO_3 içeren çözeltilerde yüksek sıcaklıklarda (80°C) bile yavaş ilerlediği görülmüştür. Fakat, borik asit derişimi %10 ve üzerine çıktığında probertit çözünmesi hızlanmaktadır. Ağırlıkça %10'luk borik asit çözeltilerinde 60°C ve 80°C'de 60 ve 45 dakikalık tepkime süreleri sonunda %100'e yakın probertit çözünürken, 50°C'de ise %90'a yakın probertit 60 dakikalık tepkime süresi sonunda çözünmüştür. %15 ve %20'lik borik asit çözeltilerinde ise probertitin tamamı 80°C'de ilk 15 dakika içerisinde çözeltiye geçmektedir.

3.2 Borik asit derişiminin probertit çözünmesine etkisi

Borik asit derişiminin probertit çözünmesine etkisini gözlemlemek amacıyla, 0,5-1 mm tane boyutu aralığındaki probertit farklı sıcaklık ve borik asit derişimlerinde çözünme deneylerine tabi tutulmuştur. Probertit çözünmesi borik asit derişimi arttıkça artmaktadır (Şekil 3). Özellikle, %5'lik H_3BO_3 derişiminde her bir sıcaklık değerinde probertit çözünmesi düşük seviyelerdeyken, borik asit derişimi %5'in üzerine çıktığında önemli oranda artmıştır. Ayrıca, 60°C ve 80°C'lerde yapılan çalışmada özellikle düşük tepkime sürelerinde %5'in üzerindeki farklı borik asit derişimlerinde probertit çözünmesinin birbirine yakın olduğu yani %5'in üzerindeki borik asit derişimlerinin probertit çözünmesini çok fazla etkilemediği görülmüştür. 80°C'de %15 ve %20 H_3BO_3 derişimlerinde tüm tepkime sürelerinde probertit çözünme değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu ise 80°C'de %15 ve %20 H_3BO_3 derişiminin probertit çözünmesini çok fazla etkilemediğini göstermektedir.

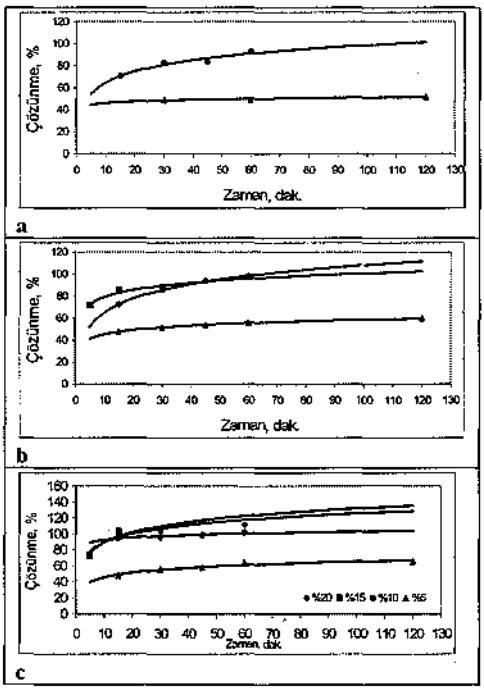




Şekil 2. Probertitin ağırlıkça a)%5, b)%10, c)%15 ve d)%20 H_3BO_3 çözeltisindeki çözünürlüğü

3.3 Tane boyutunun probertit çözünürlüğüne etkisi

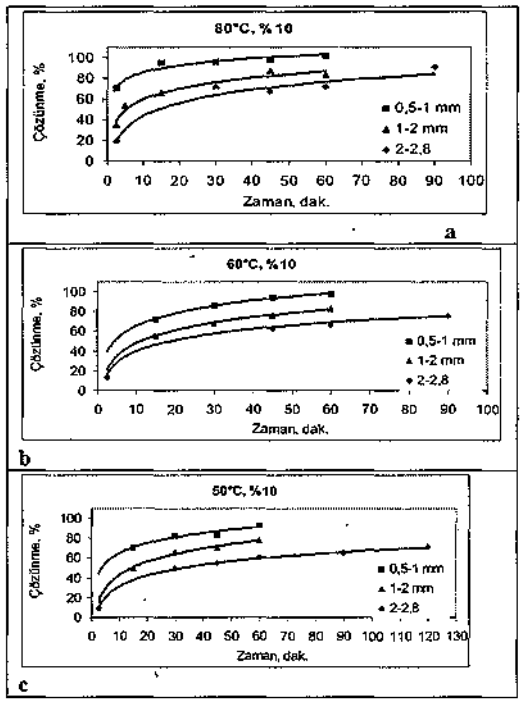
Propertit tane boyutunun çözünmeye etkisini gözlemlemek amacıyla, 0,5-1,0 mm, 1,0-2,0 mm ve 2,0-2,8 mm tane boyutu aralığında, %10 borik asit derişiminde çözünme deneylerleri yapılmıştır. Tüm sıcaklıklarda tane boyutu arttıkça probertitin çözünürlüğü düşmektedir (Şekil 4). Özellikle düşük tane boyutlarında probertitin çözünmesinin daha uzun süreler gerektirdiği tespit edilmiştir. Düşük sıcaklık ve yüksek tane boyutlarında uzun sürelerde dahi (120 dakika) probertitin ancak %60'ı çözeltiye alınabilmiştir.



Şekil 3. Borik asit derişiminin probertitin çözünmesine etkisi a) 50°C, b) 60°C ve c) 80°C.

4 SONUÇLAR

- Yapılan kimyasal analiz, XRD analizi ve DTA-TG analizi sonucunda Kırka Bor İşletmesinde hatlarda ve ısı eşanjörlerinde oluşan kabuğun probertit olduğu tespit edilmiştir.
- Farklı borik asit derişimleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde probertit çözünmesinin %5 H_3BO_3 içeren çözeltilerde yüksek sıcaklıklarda (80°C) bile yavaş ilerlediği görülmüştür.
- Borik asit derişimi ve sıcaklık arttıkça probertit çözünürlüğü artmaktadır. %15 ve %20 borik asit derişimlerinde ve 80°C'de probertit çok hızlı bir çözünürlüğe sahip olup, probertitin %100'ü ilk 15 dakikada çözeltiye geçmektedir.
- Belirlenen optimum çözünürlük değerlerinde borik asit çözeltisi içerisindeki çözünebilecek maksimum probertit miktarı %20 H_3BO_3 çözeltisi için 80°C'de 55 g/l ve %15 H_3BO_3 çözeltisi için 60°C'de 35 g/l, 80°C'de 45 g/l olarak bulunmuştur.
- Probertit tane boyutunun çözünürlük üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla yapılan çalışmalar, tane boyu küçüldükçe probertitin çözünürlüğünün arttığını göstermiştir.



Şekil 4. Tane Boyutunun probertit çözünürlüğüne etkisi a) 80°C, b) 60°C ve c) 50°C

KAYNAKLAR

Gülsel G. 1995 Tinkal Cevherinden Bor Tuzları Üretiminde Safsızlıkların Flokülasyon Davranışları İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eylül.

Kirk-OthmerEncyclopedia of Chemical Technology 4th Ed. Vol. 4, John Wiley & Sons, Inc. 1992.

Tolun, R. Ve Bedri, D.E. 1974 Tinkal Konsantresinden Sülfürik Asit ile Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, Tübitak-MAM, Haziran.

Yamaşı, A., Özmetin, C., Kocakerim, M. Ve Demirhan, M.H. 1998 Kinetics and Mechanism of Leaching Colemanite in Boric Acid Solutions, *Chemica Acta Turcica*, 26, 7-13

Yavaşoğlu, N., Özcan, N., 1995 Acceleration of probertite prencipitation in Borax Solution by Polyelectrolites, seperation Science and technology, Vol 30(18),3535

Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Kurutulma Kinetiği

Drying Kinetics of Potassium Tetraborate Tetrahydrate

Ö. Şahin, E. S. Cennetkuşu & M.S.İzgi
Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

ÖZET: Potasyum tetraborat tetrahidratın akışkan yatak tipi bir kurutucuda 120 °C ile 380 °C arasındaki termal davranışı sabit sıcaklıkta, $Ca(OH)_2$ varlığında ve çok adımlı farklı sıcaklıklarda incelendi. Sabit sıcaklıklarda yapılan deneylerde sinterleşme nedeniyle 250 °C üzerindeki sıcaklıklarda Potasyum tetraborat tetrahidrat'ın kalsinasyonu tamamlanmamıştır. Bu nedenle iki adımlı deneylere geçilmiş fakat bu yöntemle de düşük döküm yoğunluklu ürünler elde edilmiştir. Katı halde Potasyum tetraborat tetrahidrat ve $Ca(OH)_2$ partiküllerin karışımı akışkan yatağa beslendiğinde hem tek adımlı hem de iki adımlı kalsinasyonla susuz Potasyum tetraborat tetrahidrat elde edilmiştir. Eğer döküm yoğunluğu yüksek bir ürün isteniyorsa başlangıç kalsinasyon sıcaklığı 150 °C alınmak şartıyla % 1 $Ca(OH)_2$ içeren Potasyum tetraborat tetrahidrattan % 99.82 $K_2B_4O_7$ içeren, 0.48 döküm yoğunluklu bir ürün elde edilebilir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen son ürünlerin elek analizi, % $K_2B_4O_7$ döküm yoğunluğu ve mikroskobik fotoğrafları çekilerek kalsinasyon yürüyüşü incelenmiştir.

ABSTRACT: The thermal behavior of potassium tetraborate tetrahydrate was determined in fluidized bed calcinatory at constant temperature range between 120- 380 °C in presence of $Ca(OH)_2$ and multi-stage calcination. Because of agglomeration problem of potassium tetraborate tetrahydrate at temperatures higher than 250 °C, the calcinations couldn't be carried out. Hence, two step calcination experiments were carried out but at the end of this process a product of low bulk density was obtained. By calcination of potassium tetraborate tetrahydrate and $Ca(OH)_2$ mixture, an anhydrous potassium tetraborate tetrahydrate was obtained in single and two step calcinations. If a product with high bulk density is desired the starting calcinations temperature must be about 150 °C. Then, from a mixture of 1 % $Ca(OH)_2$ and potassium tetraborate tetrahydrate a 99.82 % anhydrous product with 0.48 $g.cm^{-3}$ bulk density can be obtained. The calcination of potassium tetraborate tetrahydrate was investigated. by using sieve analysis, content of $K_2B_4O_7$ %, bulk density and microscopic photographs .

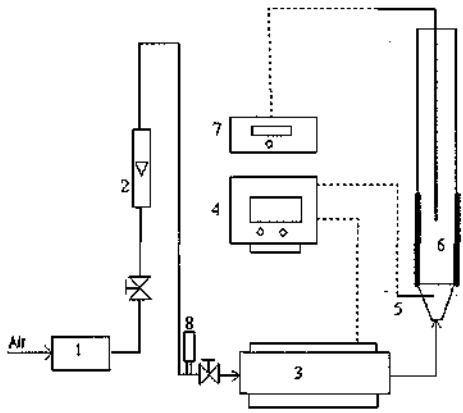
1 GİRİŞ

Bor doğada serbest olarak bulunmayıp genellikle alkali ve toprak alkali boratlar veya borik asit olarak bulunur (Ullman 1974). Doğada bulunan bor tuzları borik asit ve K, Na, Ca ve Li gibi elementlerin hidroksit bazların reaksiyonu sonucu oluşan tuzlardır. Bor minerallerinde olan potasyum tetraborat tetrahidrat ($K_2B_4O_7.4H_2O$), borik asit ile potasyum hidroksitin kontrollü reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidrat ($K_2B_4O_7.4H_2O$); cam (Toyoyuki 2003), yağlayıcılarda (Yasuo 2003, Kazuhiro 2004), antimikrobiyal (Zhenze 2004), lens çözeltilerinde (Xıa 1999, Chris 2000), deterjanlarda (Andrea 1994) ve kozmetik (Lai 1986) gibi bir çok sanayii dallarında uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca potasyum tetraborat, boraksın kullanıldığı heryerde boraks yerine kullanılabilme imkanına sahiptir. Fakat cam, metalurji, firit ve diğer bazı uygulama alanlarında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısındaki 2 molü kristal ve 2 molü yapı suyu olmak üzere toplam 4 mol su uygulamada çeşitli sorunlara neden olduğu için yapıdan uzaklaştırılması istenir. Bu nedenle potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan hem kristal hem de yapı sularının giderilmesi zorunludur. Yapı sularının uzaklaştırılması, kristal sulara göre daha zor ve

yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda sözü edilen bor bileşiğinin kalsinasyon kinetiği ısı transferinin en iyi olduğu düşünülen ve endüstrinin bir çok dalında uygulama alanı bulan bir katı-gaz akışkan yatağın kullanılması ile gerçekleştirilecektir. Fakat hangi sistem kullanılırsa kullanılsın borik asit, boraks, sodyum perborat gibi bir çok bor tuzları kurutma işlemi tamamlanmadan partiküllerin birbirine yapışarak sinterleştiği belirlenmiştir (Sahin 2002, Campell 1977) .Böyle bir sorunu gidermek için çok adımlı kurutma ve sözü edilen bileşiklerin yüzeyini ergime noktası kendisinden daha yüksek başka bir bileşik ile kaplanarak giderilebilir. Amonyum tetraborat tetrahidrat ile yapılan bir çalışma da sinterleşmenin bu tip bir yöntemle giderildiği tespit edilmiştir (Demir 2006). Bu çalışmanın amacı, Potasyum tetraborat tetrahidrat' den susuz Potasyum tetraboratın üretim şartlarından akışkan yatak tipi bir kurutucu kullanarak belirlemektir. Potasyum tetraborat tetrahidratın, potasyum tetraborat kalsinasyonuna farklı termal şartların etkisi döküm yoğunluğu, % $K_2B_4O_7$ ve elek analizi yapılarak tespit edilmiştir.

2 DENEYSEL KISIM

Deneysel çalışmalarda kullanılan potasyum tetraborat tetrahidrat toz halinde olup Merck firmasından satın alınmıştır. Piyasada granül halinde satılmadığı için alınan toz halindeki Potasyum tetraborat tetrahidrat 60 °C' de doygun çözeltisi hazırlanarak suyun buharlaştırılmasıyla kristallendirilmesi sağlanmıştır. Farklı partikül boyutlarına sahip olan kristaller elenerek fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu çalışmada +500-710 mikron partikül boyutuna sahip olan potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri kullanılmıştır. Potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu için kullanılan akışkan yatak sistemi Şekil 1' de verilmiştir.



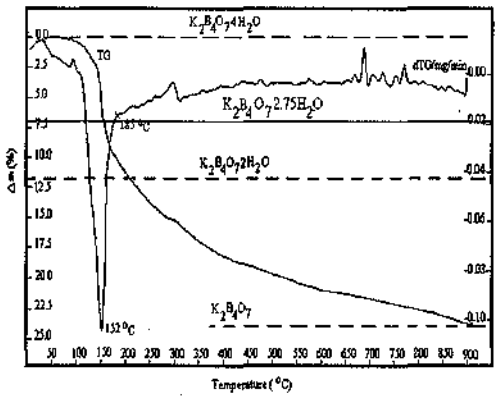
Şekil 1. (1) Basınç regülatörü (2) flovmetre (3) Isıtma fırını (4) Sıcaklık kontrol cihazı (5) Termokapıl (6) Akışkan yatak (7) Yatak sıcaklığı kontrol cihazı (8) nem ölçer

Şekilde görüleceği gibi sistem sekiz ayrı parçadan oluşmaktadır. Potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerini akışkanlaştırmak amacıyla sisteme beslenen havanın debisi bir flovmetre ile kontrol edilirken, nem içeriği ise ısıtma sisteminden önce yerleştirilen bir nem ölçer cihazı tarafından kontrol edilmektedir. Isıtma ünitesi seramik bloklar üzerine yerleştirilen rezistanslardan oluşmaktadır. Bu ünite PID kontrollü bir sıcaklık kontrol cihazı tarafından kontrol edilmektedir. Akışkan yatağa giren sıcak hava ise yatağın 1,5 cm altına yerleştirilen bir adet PT100 sıcaklık probuyla kontrol edilmektedir. PT100 probu akışkanlaştırmayı engellemeyecek şekilde sisteme yerleştirilmiştir. Potasyum tetraborat tetrahidratın kalsine edildiği yatak ise taş yünüyle izole edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında akışkanlaşan numuneden örnek alma işlemi akışkanlaştırma durdurulmadan yatağın üst kısmından bir cam boruya vakum uygulanarak sağlanmıştır. Akışkan yatak istenilen çalışma sıcaklığına geldiğinde yaklaşık 15 gram potasyum tetraborat tetrahidrat yatağa üst kısımdan sisteme beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyona tabi tutulan potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin % $K_2B_4O_7$ içeriği Bor' un mannitol ile yaptığı kompleksleşme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Snell 1968). Uygulanan prosedürler sonucu elde edilen son ürünün döküm yoğunluğu standart bir metotla ölçülmüştür (ISO 1975).

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalara başlamadan önce akışkan yatak sisteminde kurutulması düşünülen potasyum tetraborat tetrahidtatın azot ortamında ve 5 °C/ dak ısıtma hızıyla TG ve DTG' eğrileri çekilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2' de verilmiştir.



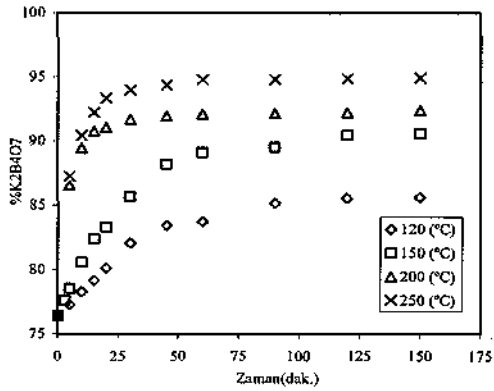
Şekil 2. Potasyum tetraborat tetrahidratın termogravimetrik davranışı

Şekilde görüleceği gibi 100-900 °C arasındaki toplam kütle kaybı %23,59 olup buda 4 mol suya denk gelmektedir. TG- DTG eğrisinde en fazla kaybın 100-200 °C arasında geçekleştiği görülebilir. Yapıda kalan 2 mol yapı suyu ise 900 °C' ye kadar aşamalı olarak uzaklaşmaktadır. Marezio ve arkadaşları (Marezio 1963) potasyum tetraborat tetrahidratın 2 mol kristal suyu ve kalan 2 molün ise OH^- gruplarının birleşmesinden oluşan yapı suyu olduğunu ifade etmiş olup bu durumda potasyum tetraborat tetrahidratın en iyi $K_2[B_4O_5(OH^-)_4].2H_2O$ şeklinde ifade edilebileceğini iddia etmişlerdir.
Bütün bu bilgiler ışığında potasyum tetraborat tetrahidratın bozunma adımlarını aşağıdaki reaksiyon denklemleriyle gösterebiliriz:

$$K_2[B_4O_5(OH^-)_4]\,2H_2O_{(k)} \rightarrow K_2[B_4O_5(OH^-)_4]_{(k)} + 2H_2O_{(g)} \quad (1)$$
(200 °C' yekadar ısıtma)

$$K_2[B_4O_5(OH^-)_4]_{(k)} \rightarrow K_2B_4O_7 + 2\,H_2O_{(g)} \quad (200\text{-}900\ °C) \quad (2)$$

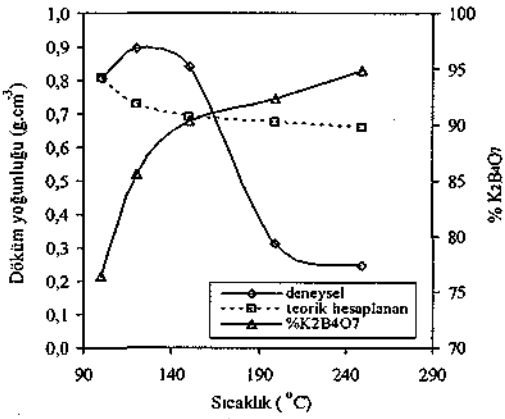
Bu denklemlere göre potasyum tetraborat tetrahidratın Termal bozunmasının dehidrasyon ve dekompozisyon olarak 2 farklı adımda gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Fakat hangi adımın kurutmayı kontrol ettiğini bu aşamada tahmin etmemiz çok zordur.. Bu nedenle hem dehidrasyon hem de dekompozisyon adımlarının potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonuna etkisi akışkan yatakta döküm yoğunluğu ve elek analizi yapılarak incelenmiştir. Deneysel çalışmaların ilk kısmında 120, 150, 200, 250 °C sabit sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın zamana bağlı olarak bozunması % $K_2B_4O_7$ miktarı ölçülerek gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3' te verilmiştir.



Şekil 3. Sabit sıcaklıkta potasyum tetraborat tetrahidratın zamana bağlı olarak bozunma davranışı

Şekilde görüleceği gibi sıcaklık arttıkça potasyum tetraborat tetrahidratın bozunma hızı da hızlı bir şekilde artmakta fakat tek bir adımda potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonu en fazla 250 °C' ye kadar yapılabilmektedir. Bu sıcaklıkta ise elde edilen son ürünün % $K_2B_4O_7$ oranı %95 civarındadır. % 95' in üzerinde bir ürün elde edilmesi için 250 °C üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyulmakta fakat sinterleşmenin başlamasıyla bu mümkün olmamaktadır.

Farklı sabit sıcaklıklara bağlı olarak potasyum tetraborat tetrahidratın 150 dakika boyunca akışkan yatakta akışkanlaştırılması sonucu elde edilen ürünün döküm yoğunluklarının ve % $K_2B_4O_7$ içeriğinin değişimi Şekil 4' te verilmiştir.



Şekil 4. Potasyum tetraborat tetrahidratın döküm yoğunlunun farklı sabit sıcaklıklarla değişimi

Aynı şekilde teorik olarak hesaplanan döküm yoğunluğu da verilmiştir. Potasyum tetraborat tetrahidratın teorik döküm yoğunluğu hesaplanırken partiküllerin kalsinasyonu boyunca şekillerinde herhangi bir değişime uğramadıkları ve deneysel su kaybı göz önüne alınmıştır.

Şekil 4' e göre 170 °C' ye kadar tek adımda yapılan kalsinasyonda deneysel döküm yoğunluğu teorik döküm yoğunluğundan daha yüksektir. 170 °C' nin altındaki sıcaklıklarda ise tersine bir durum söz konusudur.

Potasyum tetraborat tetrahidratın bu davranışı iki farklı etkiyle açıklanabilir. Bunların biri büzülme diğeri şişmedir. Düşük sıcaklıklarda su, yavaş uzaklaştığı için partiküller daha yoğun bir faz olan monohidrat yapısına büzülerek geçmektedir. 170 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise tetrahidratın dihidrata dönüşümü çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği için partiküller şişmektedir. Bu iki olay istenen kalitede susuz potasyum tetrahidrat elde etmek için dikkate alınmalıdır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi potasyum tetraboratın tek adımda susuzlaştırılması mümkün olmadığı için iki adımlı çalışmalara geçilmiştir. Tablo 1' de verilen deney 1-4, bu çalışmaların sonuçlarını göstermektedir.

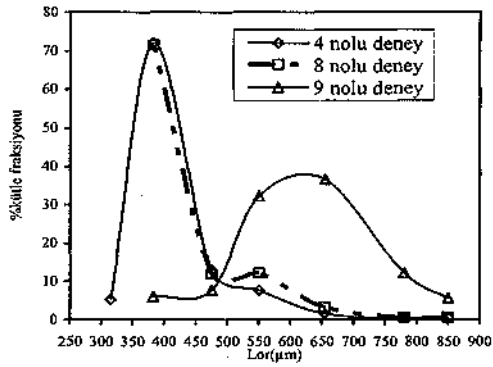
Tablo 1' deki birinci deneyde ortam sıcaklığından 375 °C' ye kadar yapılan kalsinasyonu göstermektedir. İkinci ve üçüncü deneylerde ise 200 °C' den 380 °C' ye 6 °C/ dak. ısıtma hızı ile yapılan deney verilmiştir. Her iki deneyde elde edilen döküm yoğunluğu düşüktür. Üçüncü deneyde ise 225 °C' den 380 °C' ye kadar olan potasyum tetraborat tetrahidratın kalsinasyonundan elde edilen son üründe % 7.5 kadar sinterleşme görülmüştür.

Üçüncü deney prosedürüne benzer bir prosedür ise dördüncü deneyde gerçekleştirilmiştir. Fakat burada ilk sıcaklık 150 °C alınmıştır. Dördüncü deneyde elde edilen döküm yoğunluğu diğer ilk üç deneyde elde edilenden daha yüksektir. Üretim prosesinin daha uygulanabilir olması için ısıtma hızının olmadığı iki adımlı ve tek adımlı deneyler yapılmıştır.Fakat bu deneylerin geçekleştirebilmesi için potasyum tetraborat tetrahidrat partikülleri ile belirli miktarda $Ca(OH)_2$ katı halde birbirine karıştırılarak akışkan yatakta kalsinasyon geçekleştirilmiştir. Tablo 1' de deney 5 ve 9 bu yöntemle elde edilen sonuçları göstermektedir. Deney 5 – 7, % 5 ve % 2 $Ca(OH)_2$ içeren potasyum tetraborat tetrahidratın 350, 325 ve 300 °C'deki kalsinasyonunu göstermektedir.

Bu deneylere göre (deney 5-7) kalsinasyon sıcaklığı düştükçe sinterleşen potasyum tetraborat tetrahidrat miktarı da azalmakta, altıncı deneyde % 0.48 kadar sinterleşmekte ve elde edilen ürün ise % 99.3 $K_2B_4O_7$ içermektedir.

Bu kadar düşük bir sinterleşmenin hava debisinin ayarlanmasıyla giderilebileceği kanaatindeyiz. Dokuzuncu deney ise beşinci deneyle paralellik arz etmektedir. Sekizinci deneyde ise 150 °C' de 10 dakika kalsinasyona tabi tutulan potasyum tetraborat tetrahidrata 370 °C' ye atılmadan önce % 1 $Ca(OH)_2$ katılmıştır. Elde edilen ürün % 99.82 $K_2B_4O_7$ içermekte olup döküm yoğunluğu ise 0.482 olarak belirlenmiştir.

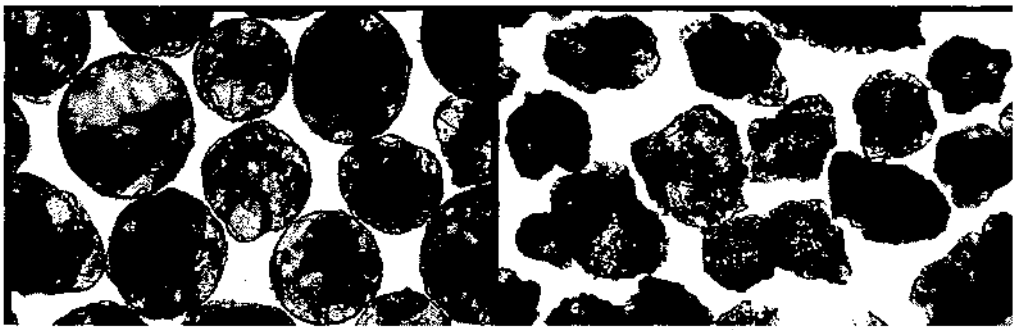
Tablo 1'. e göre uygulamaya en yakın sonuçlar altıncı ve sekizinci deneylerde elde edilmiştir. Fakat altıncı deney sonucu elde edilen döküm yoğunluğu düşük olduğu için sekizinci deney uygulama için daha uygun görülmektedir. Şekil 5 ise Tablo 1' de verilen 4, 8 ve 9 nolu deneylerin elek analizi sonuçlarını vermektedir. 4 ve 8 nolu deneylerin partikül boyutu dağılımı birbirine paralel olup deneysel çalışmalarda kullanılan potasyum tetraborat tetrahidratın başlangıç partikül boyutunun -500 + 425 mikron olduğu düşünülecek olursa Şekil 5' de her iki deney için de (4 ve 8 nolu deneyler) büzülmenin söz konusu olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5. Tablo 1' de verilen 4, 8 ve 9 nolu deneylerin elek analiz sonuçları

9 nolu deneyde ise elek analizi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 5' de görüleceği gibi analiz sonucundaki partikül boyutları deneysel çalışmaların başlangıcında kullanılan 475 mikron ortalama partikül boyutunun oldukça üstünde bir partikül boyutuna sahiptir. Bu nedenle 9 nolu deneyde elde edilen potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin şiştiğini söylemek yerinde olur. Hem 8 hem de 9 nolu deneyler sonucu elde edilen partiküllerin mikroskobik fotoğrafları Şekil 6' da verilmiştir.

Bu yapılar Şekil 5'i doğrulamakla birlikte şişme ve büzülme olayları her iki şekilde de net olarak görülmektedir..



(a) (b)

Şekil 6. Tablo 1' de verilen (a) 9 nolu deneyde, (b) 8 nolu deneyde elde edilen ürünlerin mikroskobik fotoğrafları.

Tablo 1. Potasyum tetraborat tetrahidratın, susuz potasyum tetraborat bozunmasına adımlı ısıtma, iki adımlı kalsinasyon ve $Ca(OH)_2$ varlığının etkisi

Deney No		I.adım sıcaklığı	Isıtma hızı (°C/dak.)	II. adım sıcaklığı	Gözlenen sonuç
1	Sıcaklık (°C)	-	9	375	Sinterleşme gözlenmedi
	$\%K_2B_4O_7$			98.884	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.360	
	$\%Ca(OH)_2$	-	-	-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	-		20	
2	Sıcaklık (°C)	200	6	380	Sinterleşme gözlenmedi
	$\%K_2B_4O_7$			99.35	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)	-		0.35	
	$\%Ca(OH)_2$	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	-		70	
3	Sıcaklık (°C)	225	5	380	%7.5 kadarı sinterleşti
	$\%K_2B_4O_7$	-		98.75	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.38	
	$\%Ca(OH)_2$	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		45	
4	Sıcaklık (°C)	150	3	350	Sinterleşme gözlenmedi
	$\%K_2B_4O_7$			99.55	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.524	
	$\%Ca(OH)_2$	-		-	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	30		90	
5	Sıcaklık (°C)	350			%3.2 kadarı sinterleşti
	$\%K_2B_4O_7$	98.91			
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)	0.15			
	$\%Ca(OH)_2$	5			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	60			
6	Sıcaklık (°C)	325			%0.48 kadarı sinterleşti
	$\%K_2B_4O_7$	99.39			
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)	0.147			
	$\%Ca(OH)_2$	5			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	90			
7	Sıcaklık (°C)	300			%0.25 kadarı sinterleşti
	$\%K_2B_4O_7$	95.9			
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)	0.167			
	$\%Ca(OH)_2$	2			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	120			
8	Sıcaklık (°C)	150		370	Sinterleşme yok
	$\%K_2B_4O_7$	83.31		99.82	
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)			0.482	
	$\%Ca(OH)_2$	-		1	
	Kalsinasyon süresi (dak.)	10		45	
9	Sıcaklık (°C)	350			%3 oranında sinterleşme gözlendi
	$\%K_2B_4O_7$	96.85			
	Döküm yoğunluğu ($gr.cm^{-3}$)	0.192			
	$\%Ca(OH)_2$	5			
	Kalsinasyon süresi (dak.)	45			

KAYNAKLAR

Andrea, M., Guy, B., 1994-03-03. "Automatic Dishwashing Detergent", *Patent* no: WO9404655.

Chris, D.B., Richard, C.F., Anthony, D., Joseph, V., 2000-12-19 .Contact Lens And Ophthalmic Solutions, *Patent* No: US6162393.

Demir, H., Şahin, Ö., İzgi, M.S., Fıratoglu, H., 2006. Production of Granular boron oxide by Calcination of Ammonium tetraborate Tetrahydrate", *Thermochimica Acta*, Volume 445, issue 1, p 1-6,

Campell, G.W.,Wilkins, D.G., Muench, J.T., 1977. Fluid bed dehydration of Borax, US *Patent* 4, 041, 132.

ISO 3424, 1975. Sodium perborate for Industrial use-determination of bulk density

Kazuhiro, Y., Jinichi, I., Takeo, K., 2004-07-21. "Lubricating Oil Composition For Internal Combustion Engine", *Patent* no: EP1439217.

Lai, O., Francis, S., Thomas, M.R., 1986-05-07. Improved disinfecting and preserving solutions for contact lenses and methods of use, *patent no:* EP0180309,B1,B2.

Marezio, M., Plettinger, H.A., Zachariasen, W.H., 1963. The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate, *Acta Crystallogr.*16-975.

Sahin, Ö., Bulutcu, A.N., 2002. Dehydration Behaviour of Borax Pentahydrate to Anhydrous Borax by Multi-Stage Heating in a Fluidized Bed, *Turk. J. Chem.* 26, 89

Snell, D.F., Hilton, C.L., 1968. *Encylopedia of Industrail Chemical Analysis*; Wiley, New York, vol. 7

Toyoyuki, T., Hisashi, O., Hiroaki, K., Jun, V., Kazuhiro, V, Hiroaki, V., 2003-01-07. "Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article", *EUROPEAN PATENT*, *Patent* No: US6503630.

Ullman, 1974. *Encylopedie der technischen Chemie, Bor und Bor verbindungen*, 4. neubearbeite und erweiterte Auflage, Band 8, 663-664, 1974

Xia, E., Simpson, C., Denick, J. Jr., 1999-09-02. "Treatment Of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate", *Patent* no:WO9943363.

Yasuo, I., Shuji, N., Masayuki, Y., 2003-05-18. "Aqueous Lubricant For Plastic Working Of Metallic Material And Method For Forming Lubricant Film", *Patent* no: EP1319703.

Zhenze, H. , Joseph, C. S., 2004-09-23. "Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant", *Patent* no: US2004185028.

Flaş Kalsine Kolemanitin CO_2 Gazı ile Doyurulmuş Sulardaki Çözünürlüğünün İncelenmesi

Investigation of Dissolution of Flash Calcined Colemanite in Waters Saturated with CO_2 Gas

M. Yeşilyurt & S. Çolak
Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum

ÖZET: Bu çalışmada; serbest düşmeli bir flaş kalsinasyon fırınında, kalsinasyon (dehidrasyon) işlemine tabi tutulmuş olan kolemanit cevherinin (optimum fırın çalışma şartları: fırın sıcaklığı; 700 °C, fırın boyu; 125 cm, cevher besleme hızı; 2 g/dak) karbondioksit gazı ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğü incelenmiştir. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının (200- 600 devir/dakika), katı/sıvı oranının (0,005-0,03 g/mL), tepkime sıcaklığının (20-80 °C), tane boyutunun (0,120-0,231 mm) ve CO_2 gönderme hızının (1,24-10,68 g/dak) etkileri belirtilen aralıklarda incelenmiştir. Çözünürlük üzerine karıştırma hızı ile CO_2 gönderme hızının etkisi çok az iken, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun azalması çözünürlüğü olumlu yönde etkilemiştir. Çözünürlük üzerine en etkin parametrenin ise, tepkime sıcaklığı olduğu gözlenmiştir. Grafiksel ve istatistiksel olarak yapılan analizlerde, bu heterojen tepkimeye ait çözünme hızının karışık kinetikle kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin ise, yaklaşık, 33 kj.mol-1 olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu çözünmeyi ifade eden yarı ampirik bir matematiksel model türetilmiştir. Bu model;

$$(2\text{-}X) - 3/2(1\text{-}X)^{2/3} - 1/2(1\text{-}X)^{1/3} = 8{,}4.10^{-4} .(K/S)^{-0,16}. (TB)^{-1,5}. e^{-4022,7/T}. t$$

şeklindedir. Burada X; çözünme kesri, K/S; katı/sıvı oranı, TB; tane boyutu, T; sıcaklık, t; süre'dir.

ABSTRACT: In this study, dissolution kinetics of colemanite calcined at optimum conditions were examined in water saturated with CO_2 by using parameters such as stirring speed (200- 600 rpm), solid-to-liquid ratio (0.005-0.03 g/mL) , reaction temperature (20-80 °C), particle size (0.120-0.231 mm), and CO_2 passing rate(1.24-10.68 g/mL). The optimum conditions for the flash calcination furnace were determined at previous study as; furnace temperature; 700°C, particle size; 0.231 mm, furnace height; 125 cm and feed rate of ore 2g/minute. In result, it was determined that dissolution rate increased with decreasing particle size and solid-to-liquid ratio and with increasing reaction temperature. The stirring speed and CO_2 passing rate had less effect on the dissolution process. Dissolution kinetics were examined according to heterogenous reaction rate models and determined that dissolution process was controlled by the total of ash film diffusion and chemical reaction. Statistical calculations showed that experimental data fitted the following model:

$$(2\text{-}X) - 3/2(1\text{-}X)^{2/3} - 1/2(1\text{-}X)^{1/3} = 8{,}4.10^{-4} .(K/S)^{-0,16}. (TB)^{-1,5}. e^{-4022,7/T}. t$$

Where: X; dissolution fraction of ore, K/S; solid-to-liquid ratio, TB; particle size, T; temperature and t; time.

1 GİRİŞ

Bor, dünyada geniş bir ticari ürün yelpazesinde kullanılmaktadır. Bor mineralleri ve kimyasallarının sanayide hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak 250'ye yakın kullanım alanı mevcuttur. Bor, ülkemizin dünyada söz sahibi olabileceği belli başlı maden varlıklarımızdan birini teşkil etmektedir. Büyüklüğü yanında, bor rezerv kalitesinin yüksekliği de Türkiye'ye bu alanda

önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Türkiye bor yataklarının önemli cevherlerinden biri olan kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$); kısa prizmatik kristaller veya masif agregalar halinde, renksiz, beyaz, sarımsı beyaz ve gri renkte bulunur. Isıtıldığında çatırdayarak dağılma özelliği de gösteren bu mineral, özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılmaktadır. (Kemp,1956; Nemodruk & ark, 1965; Yeşilyurt, 2004)).

Literatürde, asidik çözeltilerde kolemanitin çözünürlüğü üzerinde yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Imamutdinova (1967), inyoit, uleksit, kolemanit ve hidroborasit cevherlerinin çözünürlüklerini H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3 ve HCl asitlerinde incelemiş ve çözünürlüğün; çözünme esnasında cevherin yüzeyinde oluşan, kalsiyum sülfat, kalsiyum-magnezyum-sodyum fosfat ve borik asitten etkilendiğini ifade etmiştir. Ceyhun & ark. (1999), klorla doyurulmuş suda kolemanit'in çözünme kinetiğini incelemişler ve prosesin kimyasal olarak kontrol edildiğini, aktivasyon enerjisinin ise 35,56 kj/mol olduğunu bulmuşlardır. Okur ve ark. (2002), H_2SO_4 çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğü üzerine ultrasesin etkisini araştırmışlar ve lineer olmayan regrasyon analizi ile kinetik verilerin avrami modeline uyduğunu bulmuşlardır. Çolak & ark. (1993), CO_2 ile doyurulmuş suda kolemanit'in çözünürlüğü üzerine CO_2'nin kısmi basıncının ve tepkime sıcaklığının etkilerini incelemişler ve basıncın ve sıcaklığın artmasıyla çözünme hızının arttığını rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada ise, flaş kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş kolemanit cevherinin, karbondioksit gazı ile doyurulmuş çözeltilerdeki çözünürlüğü üzerine tanecik boyutu, tepkime sıcaklığı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve karbondioksit gönderme hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

2 MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan kolemanit cevheri Kütahya-Emet bölgesindeki ocaklardan temin edilmiştir. Mineral görünür safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra laboratuar tipi bir kırıcıda kırılmış ve laboratuar tipi bir bilyeli değirmende öğütülerek fraksiyonlara ayrılmıştır. Örnek, analiz edilmiş ve % 44,05 B_2O_3, %3,98 SiO_2, %0,77 Al_2O_3, %24,85 CaO, %23,65 H_2O bulunduğu tespit edilmiştir.

Çözme işlemleri yapılırken 250 mL'lik çift boyunlu cam bir reaktör içerisine 100 mL saf su konulmuş ve tepkime sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Daha sonra tepkime kabının içerisine belirli bir gaz akım hızında CO_2 gazı gönderilmiş ve sabit sıcaklığa gelene kadar beklenmiştir. Sonra belirli bir katı-sıvı oranında tartılan flaş kalsinasyon fırınında optimum şartlarda (Yeşilyurt,2004) (Fırın sıcaklığı; 700 °C, Tane iriliği; 0,231 mm., Fırın boyu; 125 cm., Cevher besleme hızı; 2 g/dak.) kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş cevher bu çözeltiye ilave edilerek tepkime başlatılmıştır. Tepkime devam ederken belirli sürelerde karıştırma işlemi durdurulup 20 saniye beklendikten sonra tepkime ortamından 1 mL çözelti numuneleri alınmış ve bor tayini (Furman, 1962) için bu numuneler kullanılmıştır. Mineralin çözünme kesri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X_{B_2O_3} = \frac{\text{Çözünen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Orijinal örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı}}$$

Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve parametre değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1.Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Parametre Değerleri
Tane boyutu(mm)	0,120, 0,165, 0,196, 0,231
CO_2 gönderme hızı (g/dak)	1,24, 5,96, 10,68
Katı/sıvı oranı($g.mL^{-1}$)	0,005, 0,01, 0,02, 0,03
Karıştırma hızı (dev/dak)	200, 300, 400,500, 600, 800
Tepkime sıcaklığı (°C)	20, 30, 40, 50, 60, 80

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1 Çözünme Tepkimeleri

Kolemanit, karbondioksit gazı ile doyurulmuş çözeltilere ilave edildiğinde meydana gelen tepkimeler aşağıdaki gibidir;

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(\text{çöz}) \quad (1)$$

$$CO_2(\text{çöz}) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(\text{çöz}) \quad (2)$$

$$H_2CO_3(\text{çöz}) + H_2O(\text{çöz}) \rightleftharpoons HCO_3^-(\text{çöz}) + H_3O^+(\text{çöz}) \quad (3)$$

$$HCO_3^-(\text{çöz}) + H_2O(\text{çöz}) \rightleftharpoons CO_3^{-2}(\text{çöz}) + H_3O^+(\text{çöz}) \quad (4)$$

$$2[2CaO.3B_2O_3.5H_2O](k) \rightleftharpoons 3B_4O_7^{-2}(\text{çöz}) + 4Ca^{+2}(\text{çöz}) + 2OH^-(\text{çöz}) + 9\,H_2O(s) \quad (5)$$

$$B_4O_7^{-2}(\text{çöz}) + 7H_2O(s) \rightleftharpoons 4H_3BO_3(\text{çöz}) + 2OH^-(\text{çöz}) \quad (6)$$

$$Ca^{+2}(\text{çöz}) + CO_3^{-2}(\text{çöz}) \longrightarrow CaCO_3(k) \quad (7)$$

H_3O^+(çöz) + OH^-(çöz) $\rightleftharpoons$ $2H_2O$ (s) (8)

Genel tepkime ise;

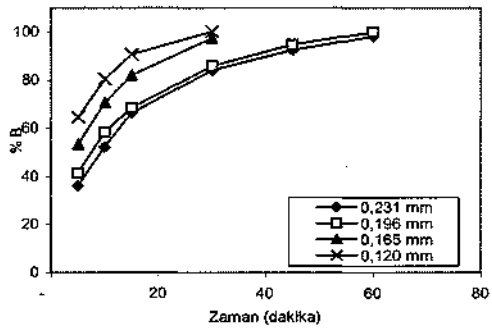
$2CaO.3B_2O_3.5H_2O(k) + 2CO_2(aq) + 4H_2O(s) \rightarrow 6H_3BO_3(aq) + 2\,CaCO_3(k)$ (9)

şeklindedir.

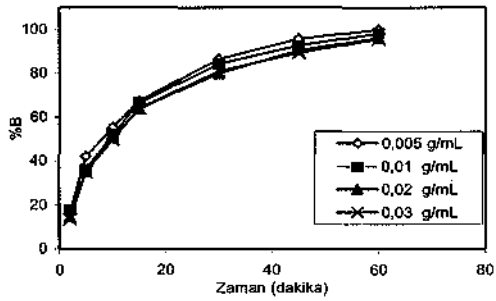
3.2 *Parametrelerin Etkileri*

Kalsine kolemanitin çözünürlüğü üzerine cevherin tane iriliğinin etkisi Tablo 1'de verilen değerler kullanılarak araştırılmıştır. Denemelerde, karıştırma hızı 400 devir/dakika, katı/sıvı oranı 0,01g/mL, tepkime sıcaklığı 20°C ve CO_2 gazı gönderme hızı 1,24 g/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Tane boyutunun küçülmesiyle bor'un çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı artacağından dolayı, taneciğin akışkan reaktan ile temas yüzeyi artacaktır. Böylece küçük tane boyutlarında çözünürlük, büyük taneciklere göre daha fazla olacaktır. Bu çalışmada kullanılan tane boyutları birbirine yakın olduğundan dolayı, tane boyutuna bağlı olarak çözünürlük farkı fazla değildir. Tane iriliklerinin birbirine bu kadar yakın olması serbest düşmeli flaş kalsinasyon fırını ile ilgilidir. Çünkü sistem sürüklemesiz dikey bir reaktör olduğundan, tanecik çapı 0,231 mm'den daha büyük olan tanecikler, reaktörde kalsinasyonu için gerekli olan süre kadar kalamayacaklardır.

Kalsine kolemanitin çözünürlüğü üzerine katı/sıvı oranının etkisini incelemek için, Tablo 1'deki oranlar kullanılmıştır. (Sabit Parametreler: karıştırma hızı; 400 dev/dak, tepkime sıcaklığı; 20°C, tane boyutu; 0,231 mm ve CO_2 gazı gönderme hızı; 1,24 g/dak.) Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştirŞekil 2 incelendiğinde, katı/sıvı oranı küçüldükçe çözünürlüğün arttığı görülmektedir. Katı/sıvı oranının azalması ile birim hacim başına düşen tanecik sayısı azalacak ve katının, sıvı reaktif ile çarpışma sayısı artacaktır. Bu da katı/sıvı oranı azaldıkça çözünürlüğün artmasına neden olmaktadır. Yalnız, çalışılan aralıkta katı/sıvı oranının, proses üzerinde çok etkin olduğu gözükmemektedir.

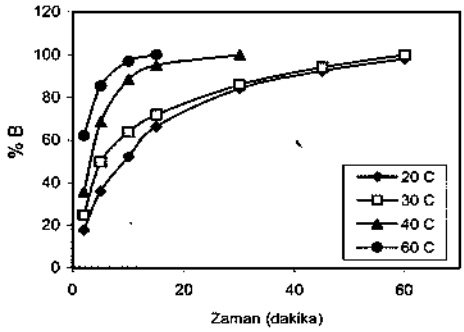


Şekil 1. Kalsine kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyunun etkisi



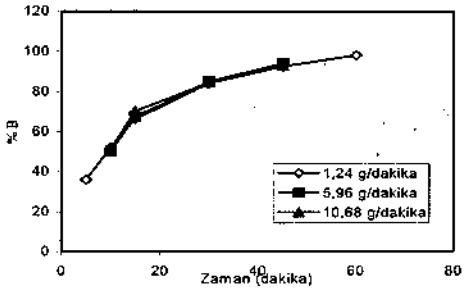
Şekil 2. Kalsine kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Çözünürlük üzerine tepkime sıcaklığının etkisi 20, 30, 40, 60 ve 80°C tepkime sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde; karıştırma hızı 400 devir/dakika, katı/sıvı oranı 0,01g/mL, tane boyutu 0,231 mm ve CO_2 gazı gönderme hızı ise 1,24 g/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde, sıcaklık arttıkça çözünürlüğün oldukça arttığı görülmektedir. 80°C'de, 5 dakikalık bir tepkime süresinde cevherin yaklaşık tamamı çözülebilmektedir. Sıcaklığın artması proses üzerinde hem olumlu ve hemde olumsuz etkisi vardır. Sıcaklığın artması ile taneciklerin kinetik enerjisi arttığından dolayı tepkime hızı artmaktadır. Diğer taraftan, sıcaklığın artmasıyla gazların çözünürlüğünün azalmasından dolayı, reaktörde çözünen çözücü reaktif derişimi azalacaktır. Yalnız, bu proseste sıcaklığın olumlu etkisi, reaktif derişimindeki azalmanın olumsuz etkisinden çok daha baskın olduğu görülmektedir.



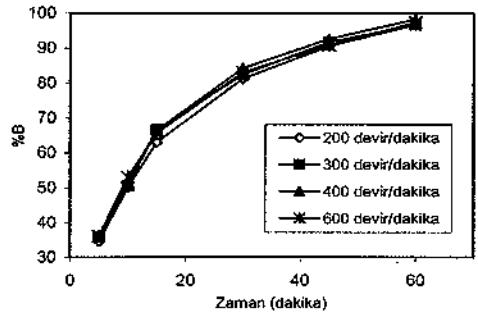
Şekil 3. Kalsine kolemanitin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

Kalsine kolemanitin çözünürlüğü üzerine CO_2 gazı gönderme hızının etkisi 1,24 , 5,96 ve 10,68 g/dakika debi değerlerinde araştırılmıştır. Denemelerde, karıştırma hızı 400 dev/dak, katı/sıvı oranı 0,01g/mL, tepkime sıcaklığı 20°C ve tane boyutu 0,231 mm değerlerinde sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 4'te, verilmiştir. CO_2 akış hızının çözünürlük üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4. Kalsine kolemanitin çözünme hızı üzerine CO_2 gönderme hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisini incelemek için 200, 300, 400 ve 600 devir/dakikalık karıştırma hızları kullanılmıştır. Denemeler, katı/sıvı oranı 0,01g.mL^{-1}, tepkime sıcaklığı 20°C, tane boyutu 0,231 mm ve CO_2 gazı gönderme hızı 1,24 g/dakika değerlerinde sabit tutularak yapılmıştır. Denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 5'te, verilmiştir.



Şekil 5. Kalsine kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Şekil 5'ten görüldüğü gibi, karıştırma hızının çözünürlük üzerine pek etkisi olmadığından, tam süspansiyonun sağlandığı 400 devir/dakika'lık karıştırma hızının ideal bir değer olduğu düşünülmektedir. Cevherin yoğunluğu düşük olduğundan, bu karıştırma hızının üzerindeki hızlarda, cevher reaktörün üst kısımlarında toplanmaktadır. Bunun için, 400 devir/dakikadan daha yüksek karıştırma hızlarında çalışılmaktan kaçınılmalıdır.

3.3 Kinetik

Kolemanit cevherinin karbon dioksit gazı ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğinin incelenmesi, elde edilen deneysel veriler kullanılarak yapılmıştır. Çözünme prosesine ait veriler, akışkan-katı tepkime modelleri için geçerli olan integre hız ifadeleri (Levenspiel,1999) kullanılarak analiz edilmiştir. Grafiksel ve istatistiksel olarak yapılan analizlerde prosesin sabit boyutlu tanecikler için karışık kontrollü (Kül filminden difüzyonla + Kimyasal Tepkime) olduğu bulunmuştur.

Statistica programı kullanılarak, incelenen parametreleri çözünme kesrine bağlayan aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$(2\text{-}X) - 3/2(1\text{-}X)^{2/3} - 1/2(1\text{-}X)^{1/3} = 8{,}4.10^{-4} .(K/S)^{-0,16}. (TB)^{-1,5}. e^{-4022.7/T}. t$$

KAYNAKLAR

Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., 1999. Dissolution Kinetics Of Colemanite In Chlorine Saturated Water. Theoretical Foundations Of Chemical Engineering, 33(3), 253-257.

Çolak, S., Wragg, A.A., Davies, W. and Ekmekyapar, A., 1993. Effects Of Temperature and CO2 Partial Pressure On The Dissolution Of Colemanite In CO2- Saturated Water. Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, 695-702.

Furman, N. H., 1962. Standard Methods of Chemical Analysis. D. Van Nostrand Company, 713s, New York.

Garret, D.E.1998,"Borates",Academic Press Ltd., New York.

Imamutdinova, V.M., 1967. Kinetics Of Dissolution Of Borates In Mineral Acid Solutions. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 40 (11), 2593-2596.

Kemp,H.P. 1956,"The Chemistry of Borates:Part I, Borax Consolidated Ltd.,London.

Levenspiel, O. 1999, "Chemical Reaction Engineering", 3rd edition, Wiley, New York, 566-586.

Okur, H., Tekin, T., Özer, A.K. and Bayramoğlu, M., 2002. Effect Of Ultrasound On The Dissolution Of Colemanite In H2SO4. Hydrometallurgy, 67, 79-86.

Yeşilyurt, M., 2004, Kolemanitin Flaş Kalsinasyonu ve Bazı Reaktiflerle Sulu Ortamlardaki Çözünürlüğünün İncelenmesi, Atatürk Ünv. Fen Bil Ens. Doktora Tezi, Erzurum.

Nadir Toprak Element Katkılı Lityum Triboratın Sentezi ve Karakterizasyonu

Synthesis and Characterization of Rare-Earth Doped Lithium Triborate

B.Ardıçoğlu & G.Özbayoğlu
Mining Engineering Department, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Türkiye
A. Yılmaz
Chemistry Department, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada yeni geliştirilen non-lineer optik bir kristal olan lityum triborat (LBO) katı hal tepkimesi ile üretilmiş ve sonra La_2O_3 ve Y_2O_3 katkılanmış LBO'nun sentezi ve tanımlanması yapılmıştır. Ürünün karakterizasyonu X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve Kızılötesi (IR) Analizi ile yapılmıştır. Ürünün termal özellikleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA), yapısı ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir.

XRD analizlerinden nadir toprak elementlerinin eklenmesiyle lityum triborat'ın X-Işını deseninde farklılık gözlenmemiştir. IR analizine gore, nadir toprak elementlerinin bor atomuna bağlanmadığı görülmüştür. DTA'da ise nadir toprak elementlerinin eklenmesiyle lityum triborat'ın ergime sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. SEM resimlerinde LBO taneciklerinin üzerine yapışmış olan nadir toprak elementleri açıkça görülmektedir.

ABSTRACT: In this study, first, lithium triborate (LBO) which is a newly developed non-linear optical crystal was produced from solid-state reaction and then synthesis and identification of LBO doped with La_2O_3 and Y_2O_3 in different concentrations were carried out. Characterization of products was done by X-Ray powder Diffraction (XRD) and Infrared (IR) analysis. Differential Thermal Analysis (DTA) was used for the examination of thermal properties of compounds, morphology of new compounds was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). From XRD studies, no change in LBO phase related to the addition of rare-earth elements was observed. IR analysis showed that there is no change in B-O link due to the addition of rare-earth elements. DTA studies showed that melting point of LBO decreases with the addition of rare-earth elements. In SEM images, two phases belonging to particles of rare-earth elements and LBO were observed clearly.

1 INTRODUCTION

The first NLO borate described was $KB_5O_8.4H_2O$ in 1975 (Dewey *et al.*, 1975), but intense research on NLO borate materials began with the advent of low-temperature β-BaB_2O_4 (BBO) (Chen *et al* 1985, Liebertz & Stahr 1983) and LiB_3O_5 (LBO) (Chen 1989) which are up to now by far the most frequently used NLO borate materials. Lithium triborate, LiB_3O_5 is a new nonlinear optical crystal. Mazzetti and Carli (Mazzetti & Carli 1926) proved the existence of the LiB_3O_5 compound in 1926, followed by Rollet and Bouaziz (1955). In 1958, a binary phase diagram of Li_2O–B_2O_3 was elaborated by Sastry and Hummel (1958). In this diagram, the presence of the $Li_2O{\cdot}3B_2O_3$ compound, melting incongruently at about 834 °C, was established. The structure of LBO was described by König and Hoppe (1978) 20 years later. According to König and Hoppe, lithium triborate crystallizes in the orthorhombic system with the space group $Pna2_1$–C_{2v}. The unit cell parameters are: a = 8.446 Å, b = 5.13 Å, c = 7.38 Å. Chen *et al.* (1995) discovered the possible application of LBO crystals in nonlinear optics. In 1997, Bétourné & Touboul (1997) refined the LiB_3O_5 cell parameters from those known using X-ray powder diagram: a = 8.456 Å, b = 7.376 Å, c = 5.133 Å, the space group $Pna2_1$. In 1999, Moryc and Ptak (1999) studied the infrared spectra of LBO. Sabharwal *et al.* (2003, 2004) recorded the powder diffraction pattern for LBO material synthesized by solid-state sintering. The powder diffraction pattern matched very well with the powder diffraction data reported in LBO phase (Powder Diffraction File No. 32-0549). Thomazini *et al.* (2001) investigated the structural properties of lithium borate glasses doped with rare-earth ions. LBO glass samples were prepared from mixtures of boron oxide and lithium

carbonate. Some samples were prepared with addition of niobium oxide, Nb_2O_5 to observe the influence of niobium as a network modifier. Then, the LBO samples were doped with Pr^{3+}, Nd^{3+}, and co-doped with Pr^{3+} and Yb^{3+}.

Synthesis and characterization of LBO and doped LBO have been studied for the last few years but there is not enough information related to its thermal and morphological properties. In this study, we have presented the synthesis and characterization, thermal and morphological properties of LBO doped with La_2O_3 and Y_2O_3.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

Appropriate quantities of Li_2CO_3 and H_3BO_3, weighed separately, were mixed and finely powdered in an agate mortar. Homogenized mixtures were transferred into porcelain crucibles and preheated at 300°C for 4 hrs to release CO_2 and H_2O. Then, the mixture was heated at 750°C for 14 hrs. The expected reaction is:

$$Li_2CO_3 + 6H_3BO_3 \rightarrow 2LiB_3O_5 + CO_2 + 9H_2O \quad (1)$$

Rare-earth elements were doped into borate compounds in the form of oxides. LiB_3O_5 and, La_2O_3 and Y_2O_3 samples were weighed separately and ground together in an agate mortar. The mixture was then heated at 750°C for 7 hrs. The concentrations of La_2O_3 and Y_2O_3 doped into LiB_3O_5 are given in Table 1.

Table 1: Concentration of La_2O_3 and Y_2O_3 in LiB_3O_5

Id.	La_2O_3 (wt %)	Id.	Y_2O_3 (wt %)
3La	3	3Y	3
5La	5	5Y	5
7La	7	7Y	7
9La	9	9Y	9
11La	11	11Y	11
15La	15	15Y	15
20La	20	20Y	20
25La	25	25Y	25

X-ray diffraction (XRD) examinations were performed to identify the products. XRD patterns were recorded at $10° < 2\theta < 80°$ by using a Rigaku MiniFlex X-ray Diffractometer with a CuKα radiation source.

Infrared (IR) examinations were performed to determine the structure of the produced new phases. The infrared spectra of the samples were measured in the range of 400-4000 cm^{-1} with a Nicolet 510 FTIR Infrared Spectrometer. IR pellets were prepared using spectroscopic grade KBr with a KBr:Sample ratio of 100mg:3mg. KBr was dried at 180°C for several hours before the preparation of pellets.

Differential thermal analysis (DTA) was carried out to observe thermal behaviour of the samples, using Setaram Labsys TGA/DTA Simultaneous Thermogravimetrik Analyzer and Differential Thermal Analyzer. The analyses were performed in an aluminum crucible with a heating rate of 10°C/min under nitrogen.

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out using JSM-6400 Electron Microscope (JEOL), equipped with NORAN System 6 X-ray Microanalysis System & Semafore Digitizer. The microscope is equipped with secondary and backscattered electron detectors and an X-ray microanalysis system, and it is capable of providing both topographical and compositional information about the specimen. Samples were coated with a very thin layer of a gold-palladium (Au-Pd) alloy or carbon (C) in this device by using HUMMLE VII Sputter Coating Device (ANATECH).

3 RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the LiB_3O_5 obtained from the solid-state reaction of Li_2CO_3 and H_3BO_3 at 750°C for 14 hours and LiB_3O_5 doped with La_2O_3 and Y_2O_3 are given in Figure 1a,b. Peaks belong to LiB_3O_5 were observed with respect to JCDPS Card (Powder diffraction file No. 32–0549). According to Bétourné & Touboul (1997), lithium triborate crystallizes in the orthorhombic system with the space group $Pna2_1$. The unit cell parameters are: a = 8.456 Å, b = 7.376 Å, c = 5.133 Å. The powder diffraction pattern of LBO shown in Figure 1a,b is found to match these data. At lower concentrations the peaks of LBO are still dominant but the peaks belonging to rare-earth oxides are also observed. However, when the concentrations of the rare-earth elements increases, with respect to LBO, the peaks of rare-earth oxides become dominant. On the other

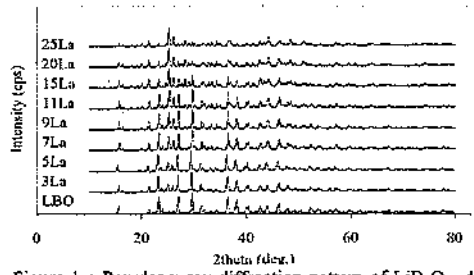


Figure 1-a Powder x-ray diffraction pattern of LiB_3O_5 doped with La_2O_3

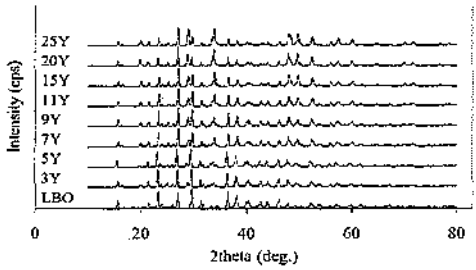


Figure 1-b Powder x-ray diffraction pattern of LiB_3O_5 doped with Y_2O_3

hand, LBO peaks still remain. The addition of 5% La_2O_3 and Y_2O_3 is the limit in crystallinity because at higher La_2O_3 and Y_2O_3 concentrations, peak intensities of LBO decreases.

Figure 2a, b shows the infrared spectra of LBO and LBO doped with La_2O_3 and Y_2O_3. In these figures bands are observed, in good agreement with the literature (Moryc & Ptak 1999). In the LiB_3O_5 compound, the boron atoms have three-fold and four-fold coordination. For the trigonal coordination of boron, the characteristic bands are the stretching bands of the highest intensity, occurring above 1200 cm^{-1} and the weaker bands in the region 700–800 cm^{-1}. For the tetrahedral coordination of boron, the typical bands are situated in the 850–1100 cm^{-1} range.

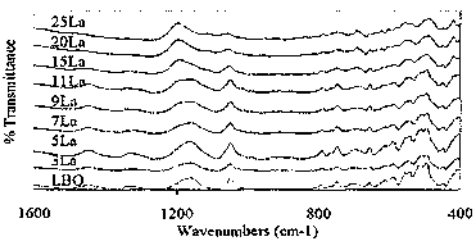


Figure 2-a IR spectrum of LiB_3O_5 doped with La_2O_3

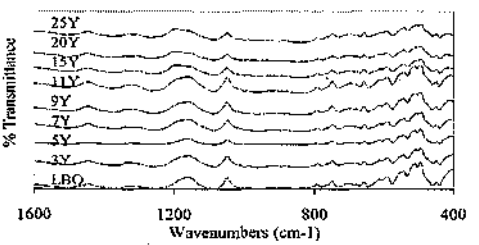


Figure 2-b IR spectrum of LiB_3O_5 doped with Y_2O_3

Figure 3a, b shows the DTA curves of LBO and LBO samples doped with La_2O_3 and Y_2O_3. The DTA plot shows that the compounds are thermally stable up to around 750 °C. For LBO, the peak at 815°C corresponds to the melting point. However, with the addition of 5% La_2O_3, melting point decreases to around 800°C and when the concentration increases to 11% La_2O_3, melting point increases to 843°C and with the addition of 5% Y_2O_3, melting point decreases to around 802°C and when the concentration increases to 11% Y_2O_3, melting point again increases to 815°C. In addition to those, the second peaks of doped samples, around 815°C, prove the presence of two phases.

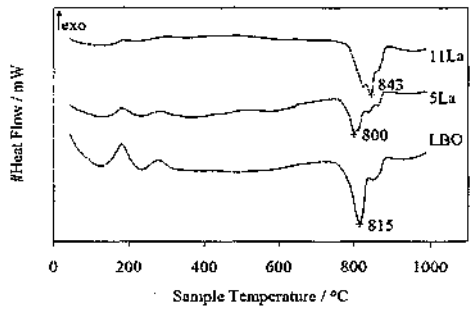


Figure 3-a DTA curves of LiB_3O_5 doped with La_2O_3

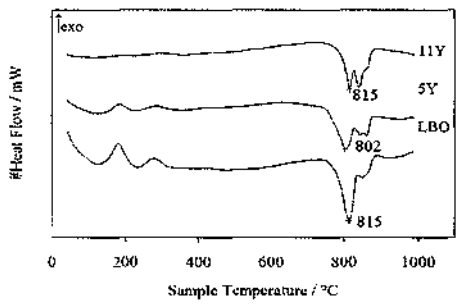


Figure 3-b DTA curves of LiB_3O_5 doped with Y_2O_3

Figure 4a, b, and c shows the SEM images of LBO and LBO samples doped with La_2O_3 and Y_2O_3. In Figure 4a, secondary electron image of the LBO samples is given. Figure 4b and 4c show the La_2O_3 and Y_2O_3 particles that stick on LBO, respectively. By using the X-ray microanalysis system of the microscope, it is proven that the dark coarse particles shown in Figure 4a,b,c belong to the LBO phase and light fine particles shown in Figure 4b are La_2O_3 and Figure 4c are Y_2O_3.

Figure 4-a SEM of LiB_3O_5 obtained from the solid-state reaction of Li_2CO_3 and H_3BO_3 at 750°C for 14 hours

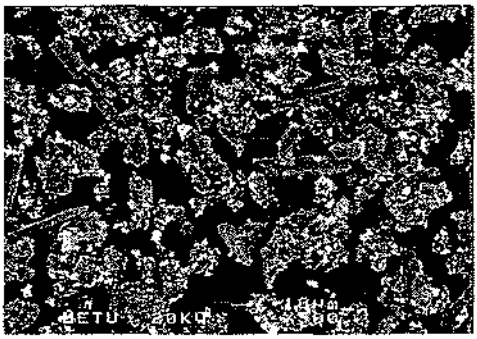


Figure 4-b SEM of LiB_3O_5 doped with 11% by wt. La_2O_3 at 750°C for 7 hours

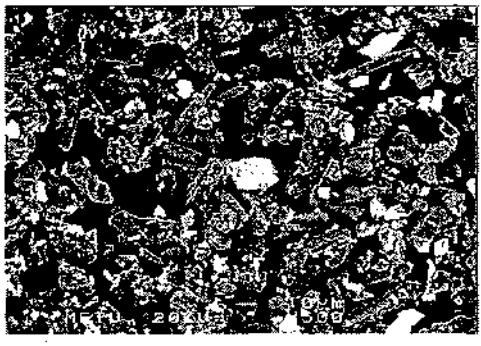


Figure 4-c SEM of LiB_3O_5 doped with 11% by wt. Y_2O_3 at 750°C for 7 hours

4 CONCLUSION

In this study it was found that LiB_3O_5 was produced successfully from the solid-state reaction of Li_2CO_3 and H_3BO_3 at 750°C, and LBO samples were, then, doped with La_2O_3, and Y_2O_3. XRD analysis showed that upon rare-earth addition, peaks belonging to La_2O_3 and Y_2O_3 are observed. However, LBO peaks are still dominant. On the other hand, when the concentrations of the rare-earth elements increase, with respect to LBO, the peaks of rare-earth elements become dominant. IR analysis indicated that with the addition of rare-earth elements, no change related to B-O link was observed. The DTA analysis showed that the compounds are thermally stable up to 750°C. Melting point of LBO decreases with the addition of 5% by wt. rare-earth elements. However, when the concentration of rare-earth elements increases to 11%, melting point increases. In the SEM image two phases belonging to LBO, La_2O_3 and Y_2O_3 are observed clearly. Further studies will be carried out to determine the potential applications of the products.

REFERENCES

Bétourné, E., Touboul, M. 1997. Synthesis of lithium borates (B/Li≥3) as LiB3O5 by dehydration of hydrated precursors . *Journal of Alloys and Compounds* 255: 91-97.

Chen, C., Wang, Y., Wu, B., Wu, K., Zeng, W., Yu, L. 1995. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $Sr_2Be_2B_2O_7$ *Nature* 373: 322.

Chen, C., Wu, B., Jiang, A., You, G. 1985. *Scienctia Sinica B* 28: 235.

Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Wu, B., You, G., Li, R., Lin, S. 1989. *Journal of the Optical Society of America B* 6: 616.

Dewey, C. F., Cook, W. R., Hodgson, R. T., Wynne, J. J. 1975. *Applied Physics Letters* 26: 714.

König, H., Hoppe, R. 1978. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* 439: 71.

Liebertz, J., Stahr, S. 1983. Zeitschrift fuer Kristallographie 165: 91.

Mazzetti, C., Carli, F. D. 1926. *Gazetta Chimica Italiana* 56: 23.

Moryc, U., Ptak, W. S. 1999. Infrared spectra of β-BaB_2O_4 and LiB_3O_5: new nonlinear optical materials. *Journal of Molecular Structure* 511-512: 241.

Powder diffraction file No. 32-0549 JCPDS-ICDD, USA.

Rollet, A. P., Bouaziz, R. 1955. *Comptes Rendus* 240: 2417

Sabharwal, S. C., Tiwari, B., Sangeeta. 2003. Effect of highest temperature invoked on the crystallization of LiB_3O_5 from boron-rich solution. *Journal of Crystal Growth* 249: 502.

Sabharwal, S. C., Tiwari, B., Sangeeta. 2004. Investigations on the growth of LiB_3O_5 crystal by top-seeded solution growth technique. *Journal of Crystal Growth* 263: 327-331.

Sastry, B. S. R., Hummel, F.A. 1958. *Journal of the American Ceramic Society* 41: 11.

Thomazini, D., Lanciotti Jr., F., Sombra, A. 2001. Structural properties of lithium borate glasses doped with rare earth ions. *Cerâmica*, 47: 88-93.

Bir Organik Yakıt Kullanılarak Çözelti Ortamında Kobalt Borat Sentezi

Synthesis of Cobalt Borate in the Solution Medium by Using an Organic Fuel

H.Erdoğan, N.Altuntaş-Öztaş & B. Zümreoğlu-Karan
Hacettepe University Science Faculty Department of Chemistry, Beytepe, 06800 Ankara

ÖZET: Bu çalışmada idiokromatik bir seramik pigmenti olarak kullanılan kobalt-piroborat ($Co_2B_2O_5$), klasik ve çözeltiden yanma yöntemleri ile sentezlenmiş ve elde edilen ürünlerin P-XRD, FT-IR, TGA-DTA analitik yaklaşımları vasıtasıyla karakterizasyonu yapılarak bu tekniklerin birbirlerine olan üstünlükleri değerlendirilmiştir.

ABSTRACT: In this study, cobalt-pyroborate ($Co_2B_2O_5$) which is used as an idiochromatic ceramic pigment was synthesized by both solution combustion and classical methods and the superiorities of the applied techniques were evaluated by characterizing the obtained products with P-XRD, FT-IR, TGA-DTA analytic approaches.

1 GİRİŞ

Kobalt bileşikleri çok eski zamanlardan beri insanlık tarafından sahip oldukları renklerin inanılmaz çeşitliliğinden dolayı kullanılmaktadır. Özellikle kobaltın boroksit tuzları (boratlar) seramik endüstrisinde pigment olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler 1000 °C sıcaklığa kadar termal kararlılık gösterebilen bileşikler olup renkleri ise pembeden mora kadar birçok farklı renkte olabilir. Bu tip pigmentler, idiokromatik seramik pigmentleri grubuna girmektedir. Seramik endüstrisinde alumina, alüminatlar, silikatlar, boratlar, zirkonlar, ve metal iyonlarıyla katkılanmış zirkonlar gibi birçok oksit bileşiğin renklendirici olarak kullanılmasına rağmen kobalt boratlar; renk aralıkları, termal, kimyasal ve indirgen ortamlardaki yüksek kararlılıkları nedeniyle her zaman daha önemli olmuşlardır.

Kobalt bileşiklerinin renkleri koordinasyon sayısına ve geometriye bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Oktahedral olan kobalt bileşikleri pembe ve viyole aralığındaki renklere sahipken tetrahedral olanlar genellikle yeşil renklidir. Bu tür pigmentlerin sentezlenmesinde uygulanan geleneksel yöntem klasik katı faz reaksiyonlarına dayalı yöntemdir. Bu tür reaksiyonlar diffüzyon kontrollü reaksiyonlar olup kinetik anlamda da oldukça engellidirler. Bundan dolayı reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamak için reaktantları uygun koşullar altında uzun süreli olarak yüksek sıcaklıklarda ısıtmak gerekir (1000–1400°C). Bu yöntemle elde edilen ürünler ise genellikle iri tanelidir ve homojen değildirler. Bu da öğütme gibi ek maliyetlerin ortaya çıkmasına neden olur.

Son yıllarda oldukça popüler olan bir başka yöntemle de bu tür pigment malzemeleri sentezlenmektedir. Çözeltide yanma tekniği olarak bilinen bu yöntem, metal nitrat ve bir organik yakıt arasındaki ekzotermik bir redoks reaksiyonu vasıtasıyla ürün sentezi için gereken ısının reaksiyon karışımı tarafından sağlanmasına ve böylece de ürünün hem daha az ısısal işlem ile ve hem de daha kısa bir sürede sentezlenmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde sentezin başarılı olabilmesi için yakıt miktarının çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Reaksiyon tamamlandığında sistem içinde herhangi bir karbon safsızlığı kalmamalıdır(Ghosh, 2000; Mimani, 2000).

Metal nitrat tuzu ve organik yakıttan oluşan karışıma yanabilir redoks karışımı adı verilir (combustible redox mixture). Literatürde birçok farklı yanabilir redoks karışımı örneği mevcuttur(Hedge, 2002). Bunlar arasında en popüler olanlar nitrat-üre (CH_4N_2O), nitrat-

karbohidrazit (CH_6N_4O), nitrat-sitrik asit ve nitrat-malik asit gibi karışımlardır. Bu teknik, klasik sentetik yaklaşıma göre aşağıdaki avantajlara sahiptir:

1) Reaksiyon kendi enerjisini kendisi ürettiği için enerji bakımından daha ekonomiktir.
2) Reaksiyon süresi klasik yönteme göre daha kısadır ve hatta saniyeler mertebesinde, termal kararlılık gösteren birçok malzemenin sentezi olasıdır.
3) Sonuç olarak elde edilen ürünler köpüğümsü özellikte oldukları için kolaylıkla öğütülerek toz haline getirilebilirler.
4) Reaksiyon esnasında meydana gelen büyük miktardaki gaz (CO_2, N_2...) çıkışı nedeniyle elde edilen ürün yüksek yüzey alan ve porozitesine sahiptir.

Bu çalışmada ise çözeltide yanma sentezi için yakıt olarak karbohidrazit (CH_6N_4O) kullanılmıştır ve elde edilen kobalt borat, klasik yöntemle elde edilen ürün ile karşılaştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Kobalt boratın klasik yöntemle sentezlenmesi:

Klasik yöntemle kobalt piroborat ($Co_2B_2O_5$) sentezlemek için 3g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ve 600 mg H_3BO_3 alınarak uygun büyüklükteki bir havanda homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Elde edilen homojen karışım daha önceden 925°C sıcaklığa ısıtılmış olan kül fırınına alındı ve 1 saat bu sıcaklıkta termal muameleye tutuldu. Elde edilen kompakt ve pembe renkli ürün öğütülerek toz haline getirildikten sonra ılık deiyonize su ve etanolle yıkandı ve vakum altıda 40°C sıcaklıkta 24 saat süresince kurutuldu. Kütlece verim : %36

Teorik Reaksiyon Denklemi:

$$2Co(NO_3)_{2(k)} + 2H_3BO_{3(k)} \rightarrow Co_2B_2O_{5(k)} + 4NO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)} + O_{2(g)}$$

2.2 Kobalt boratın çözeltide yanma ile sentezlenmesi:

Çözeltiden yanma ile kobalt piroborat sentezlemek için 3g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ve 600 mg H_3BO_3 ve 1,2 g karbohidrazit (CH_6N_4O) alınarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve daha sonra 350°C sıcaklığa ısıtılmış olan kül fırınına alındı. Suyun buharlaşmasının ardından 1 dakika içinde reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon sonucunda oldukça hacimli ve homojen pembe renkte köpüğümsü özellikte bir ürün elde edildi. Elde edilen köpüğümsü ve pembe renkli ürün öğütülerek toz haline getirildikten sonra ılık deiyonize su ve etanolle yıkandı ve vakum altında 40°C sıcaklıkta 24 saat süresince kurutuldu. Kütlece verim : % 28

Teorik Reaksiyon Denklemi :

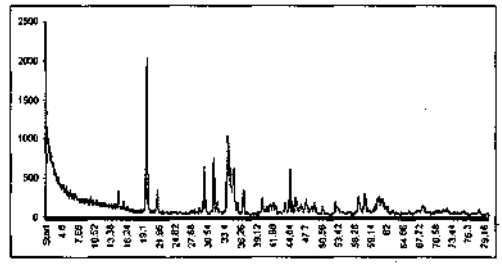
$$4Co(NO_3)_{2(k)} + 4H_3BO_{3(k)} + 5CH_6N_4O_{(k)} \rightarrow 2Co_2B_2O_{5(k)} + 5CO_{2(g)} + 14N_2 + 21H_2O_{(g)}$$

2.3 Karakterizasyon çalışmaları

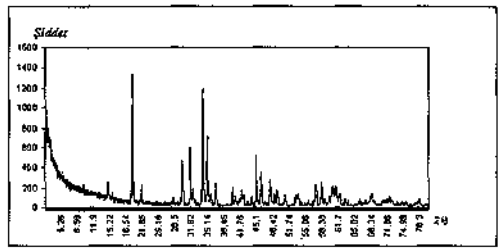
Ürünlerin karakterizasyonu için SHIMADZU DTG 60-H Eş Zamanlı TGA ve DTA Termal Analiz Cihazı, PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FT-IR Spektrofotometre ve RIGAKU-D-MAX 2200 PC XRD Cihazı kullanılmıştır.

3 SONUÇLAR

3.1 P-XRD sonuçları



Şekil 1. Çözeltiden yanma yöntemiyle sentezlenen kobalt piroboratın P-XRD deseni.



Şekil 2. Klasik yöntemle sentezlenen kobalt piroboratın P-XRD deseni.

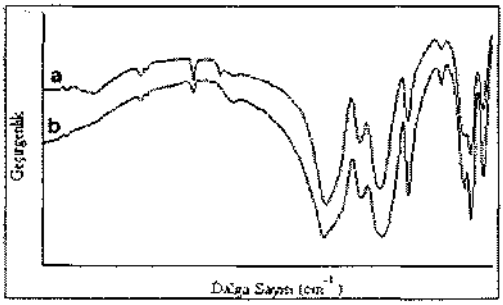
Tablo 1. Klasik yöntemle ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen kobalt boratların d ve 2θ değerlerinin saf kobalt borat fazına ait değerlerle karşılaştırılması.

$Co_2B_2O_5$ (literatür)*		$Co_2B_2O_5$ (klasik yöntem)		$Co_2B_2O_5$ (çözeltide yanma)	
d (Å)	2θ°	d (Å)	2θ°	d (Å)	2θ°
4,35	20,43°	4,79	18,54°	4,71	18,84°
3,95	22,45°	4,06	21,86°	4,00	22,22°
3,12	28,54°	3,13	28,5°	3,08	28,58°
2,75	32,45°	2,81	31,82°	2,70	32,36°
2,52	35,57°	2,53	35,4°	2,51	35,74°
1,97	45,82°	2,01	45,1°	1,97	45,88°

* Kobalt Borat A.S.T.M Kart No: 73-1772

Elde edilen örneklere ait kırınım desenleri literatürde bulunan kobalt piroborat bileşiğine ait kırınım deseni ile karşılaştırıldığında hedef bileşik olan kobalt piroboratın her iki yöntemle başarı ile sentezlendiği ortaya çıkmıştır. Bu faza ait olan en karakteristik yansımalar özellikle 2θ = 10°-45° görülmektedir. Her iki örneğe ait bu bölgedeki yansımalar ve literatürdeki kırınım desenindeki yansımalar büyük oranda örtüşmektedir.

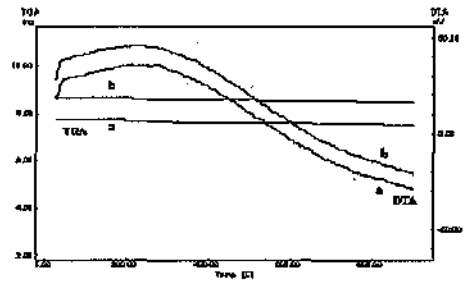
3. 2 FT-IR sonuçları



Şekil 3 a) Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen kobalt boratın IR Spektrumu. b) Klasik yöntemle sentezlenen kobalt boratın IR Spektrumu.

Klasik ve çözeltide yanma teknikleri ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumlarında, karakteristik B-O gerilme titreşim pikleri 1200-1500 cm^{-1} aralığında (çok güçlü bir bant grubu) B_2O_3'e ait B-O eğilme titreşimleri de, 600-800 cm^{-1} aralığındaki bölgede ortaya çıkmıştır. Klasik ve çözeltide yanma yöntemleriyle sentezlenen örneklerin FT-IR spektrumlarının birbirlerine benzemesi, elde edilen boratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını desteklemektedir.

3. 3 Termal analiz sonuçları



Şekil 4 a) Klasik yöntemle sentezlenen kobalt piroborata ait termogram. b) Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen kobalt piroborata ait termogram.

Elde edilen örneklerin termal karalılıkları incelenecek olursa her iki yöntemle de elde edilen kobalt piroborat ürünlerinin 20-900°C sıcaklık aralığında kararlı oldukları gözlenmiştir. Bu sonuç da yine klasik ve çözeltide yanma teknikleri üzerinden elde edilen kobalt piroboratların eşdeğer özelliklerde olduklarını göstermektedir.

4 TARTIŞMA

Bu çalışmada asıl amaç seramik pigmenti olarak kullanılan kobalt piroborat bileşiğinin çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenmesiydi. Bu yöntemle sentezlenen kobalt piroborat klasik yöntemle sentezlenen kobalt piroboratla bazı yapısal özellikleri bakımından karşılaştırıldı. Sonuç olarak her iki sentetik yaklaşımla sentezlenen boratlı malzemelerin yapısal özellik bakımından oldukça benzer oldukları görüldü. Böylece kobalt piroboratın çözeltide yanma yöntemiyle klasik yönteme göre daha kolay bir şekilde, daha kısa sürede ve enerji tasarrufu sağlayan daha düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

Ghosh S., Mimani T. 2000. "*Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink*",CURRENT SCIENCE, Vol. 78, No.7, 10.

Hedge M.S. Khadar A.M, Patil K.C., Prakash A.S. 2002. "*Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides*" Journal of Materials Synthesis and Processing. Vol. 10, No. 3.

Kobaltpiroborat X-Işınları Kırınım Deseni A.S.T.M. Kart No:73-1772.

Çinko Oksit ve Borik Asitten Çinko Borat Üretim Reaksiyonunun Kinetiği

Kinetics of Zinc Borate Production Reaction from Zinc Oxide and Boric Acid

D. Gürhan & İ. Eroğlu
Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06531 Ankara
G.Ö. Çakal
National Boron Research Institute, BOREN, Ankara
S. Özkar
Department of Chemistry, Middle East Technical University, 06531 Ankara

ÖZET: Çinko borat polimerlerde, ahşap uygulamalarında ve tekstil ürünlerinde kullanılan alev geciktirici katkı malzemesidir. Çinko borat ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) borik asit ve çinko oksidin aşı kristalleri varlığındaki reaksiyonu ile, uygun karıştırma ve ısıtma koşullarında sentezlenir. Reaksiyonun başlangıcında bir bekleme süresi olduğu ve hem bekleme süresinin hem de reaksiyon tamamlanma süresinin azalan sıcaklık için arttığı gözlemlendi. Bu çalışmanın amacı kesikli reaktörde çinko borat üretim reaksiyonunu araştırmak ve uygun bir kinetik model önermektir. Çinko borat üretim reaksiyonu reaksiyona girmeyen çekirdek modeline uymuştur. Literatürden farklı olarak, reaksiyon esas itibariyle ürün tabakasından difüzyonun kontrol ettiği duruma uygunluk göstermiştir. Reaksiyona girmeyen çekirdek modelinden farklı olarak, bu reaksiyon için bir bekleme süresi gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 60.8 kJ / mol olarak bulunmuştur.

ABSTRACT: Zinc borate is a flame retardant additive used in polymers, wood applications and textile products. Zinc borate ($2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$) is synthesized from the reaction of boric acid and zinc oxide in the presence of seed crystals at suitable mixing and heating conditions. It was observed that there is a lag time for the reaction to start and both the lag time and the reaction completion time increased with decreasing temperature. The aim of the present study is to investigate the reaction kinetics of zinc borate production reaction in a batch reactor and to propose a suitable kinetic model. Zinc borate production reaction was fitted with the unreacted core model. Different from the literature, reaction mainly was consistent with the case of diffusion through product layer controls. Different from the unreacted core model, lag time was observed for this reaction. The activation energy was calculated as 60.8 kJ / mol.

1 INTRODUCTION

In the world, Turkey, USA and Russia have large reserves for boron mines. With a share of 64 %, Turkey has a total boron reserve of 563 million tons on the basis of B_2O_3 content. Boron minerals can be used in some sectors in the industry as crude minerals. In general, their applications after refining and end-products are wider than crude ones. Boron minerals, borates and compounds have a very wide range of applications, like agriculture, detergents, ceramic, insulation, timber preservation, flame retardants, cosmetics and medicine and metallurgy (Roskill, 2002).

Zinc borate is a boron based inorganic material that is used mainly as flame retardant additive. It is also used to protect wood products aboveground from insect and fungal attacks and used as antibacterial material in some applications (Roskill, 2002).

There are different zinc borates with different chemical compositions and structures. In this study the one with the formula of $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ which was also the widely used zinc borate commercially was studied. This compound has the unusual property of retaining its water of hydration at temperatures up to 290°C. This thermal stability makes it attractive as a fire retardant additive for plastics and rubbers that require high processing temperatures (Shete, 2004). It is widespreadly produced by reaction of zinc oxide and boric acid in proper temperature and mixing conditions. The reaction can be described as follows;

$$6B(OH)_3(aq) + 2ZnO(s) \longrightarrow 2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O\,(s) + 5.5H_2O(l) \quad (1.1)$$

In the previous study (Gürhan et.al, 2005) factors affecting zinc borate production reaction in a batch reactor was investigated at temperatures of 75-95°C, stirring rates of 400-1600 rpm, ZnO particle sizes of 10-25 μm and seed particle size of 2-10 μm. The optimum reaction parameters for the shortest reaction

completion time and minimum particle size of final product were determined. This study focused on modeling of zinc borate production reaction based on the experimental data collected.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Set-up

Experimental set-up consisted of a reactor with a volume of 2 L, a mechanical stirrer, a heating jacket, a thermocouple, a temperature control unit and a vacuum pump (Gürhan, 2005).

2.2 Procedure

Boric acid was dissolved in water considering the saturation point of boric acid at the reaction temperature. After the boric acid solution reached to reaction temperature, the zinc oxide, at stoichometric ratio or in excess, was added slowly into the reactor. Lastly zinc borate acting as seed (about 0.5 % (by wt) of boric acid) was added. This time was considered as the starting time of the reaction. Samples were withdrawn by a syringe, filtered immediately and washed with hot water to remove excess boric acid stacked to the surface.

Solid particles and liquid were collected on filter paper and flask, respectively. Boric acid and zinc oxide percents of the filtrates and the boric acid concentration of the liquid were analyzed. The variation of boric acid and zinc oxide percents with respect to time was considered during modeling. The experiments used during modeling are given in Table 1.

Table 1. Operation conditions (1600 rpm stirring rate, 10 μm seed particle size)

Exp. no	C_{B0} (mol/l)	H_3BO_3/Zn O ratio	Temp (°C)	ZnO Particle Size (μm)
1	5.12	5:1	95	25
2	3.32	5:1	75	25
3	4.31	5:1	85	25
4	4.92	3.5:1	95	10
5	4.87	3.5:1	95	25

3 REACTION KINETICS

Reaction Kinetics was determined by using the following assumptions:

- Both zinc oxide particles and zinc borate particles were spherical
- Zinc oxide particles were insoluble in water
- Borate ions in boric acid solution react with zinc oxide particles on the surface of the latter (Shete, 2004).

Zinc borate production reaction is a heterogeneous reaction with an insoluble product. Zinc borate (in solid form) was formed with the reaction of zinc oxide (in solid form) and boric acid (in aqueous form).

In general for the non-catalytic reaction of particles with surrounding fluid it is considered two simple idealized models, the progressive conversion model and the shrinking unreacted core model (Levenspiel, 1999). Shete and coworkers (2004) suggested the unreacted core model with these following steps;

Step 1: Diffusion of borate ions from the bulk of the boric acid solution to the surface of zinc oxide particles (physical).
Step 2: Penetration and diffusion of borate ions through the blanket of ash layer covering the unreacted core to the surface of unreacted core of zinc oxide (physical).
Step 3: Reaction of borate ions with zinc oxide particles at reaction surface (chemical).
Step 4: Formation of zinc borate and diffusion of coproduct water molecule through the ash layer covering the unreacted core back to the bulk phase (physical).
Step 5 (possibility): Peeling of zinc borate layer due to shear/collisions, etc.

3.1. The case of chemical reaction controls

Since stirring rate had no effect on reaction rate after a value (it was seen in previous study that this value was 800 rpm, Gürhan et.al,2005) the effect of mass transfer on the rate of zinc borate production reaction was negligible. Assuming that the reaction was controlled by first order surface reaction, Shete (2004) derived the following rate expression;

$$\frac{dc_{Bt}}{dt} = k_r \frac{6}{d_{pin}} (1-x)^{-1/3} (c_{Bo} - \frac{3w_{in}x}{mv}) \qquad (3.1)$$

Equation 3.1 can be rearranged as:

$$\frac{dc_{Bt}}{dt} = k_r' f(x) \qquad (3.2)$$

where,

$$k_r' = k_r \frac{6}{d_{pin}} \qquad (3.3)$$

and

$$f(x) = (1-x)^{-1/3} (c_{Bo} - \frac{3w_{in}x}{mv}) \qquad (3.4)$$

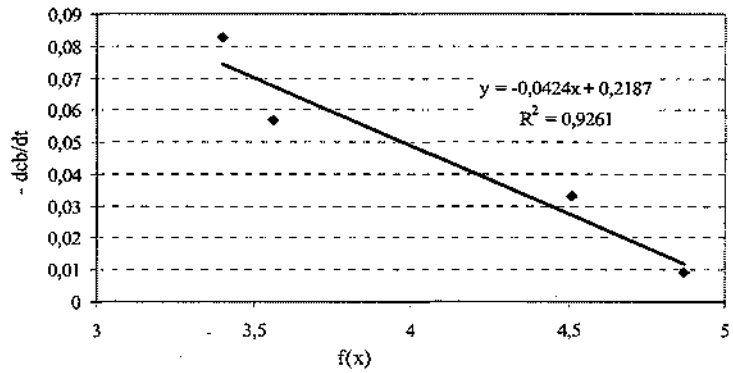


Figure 1. The plot of Equation 3.2 for Experiment 5

The terms in Equation 3.2 was obtained from the experimental data. Experiment 5 was chosen for this study since it was the experiment that zinc borate was synthesized successfully with nearly stoichiometric ratio of the reactants. Figure 1 illustrates the comparison of experimental data with the model (Eqn. 3.2).

Figure 1 supported that the reaction was first order with respect to boric acid. The slope of the line gave the value of k_r'. The initial zinc oxide particle size was 25μm and reaction rate constant was $1.77 * 10^{-5}$ cm / s. The plots of other experiments did not fit to the Equation 3.2. So, an alternative model was suggested to express the behavior of this reaction at different conditions.

3.2. The case of diffusion through product layer controls

The inconsistency of the chemical reaction controlling model for the higher initial ratios of boric acid to zinc oxide made it necessary to develop another model for the high boric acid to zinc oxide ratios.

Unreacted core model was considered with constant flux of reactant through the product layer. In case of constant flux through the product layer the resistance to diffusion through the product layer controls the rate of reaction (Levenspiel, 1999).

If the case was adapted to zinc borate production reaction, both reactant borate ions and the boundary of the unreacted core move inward toward the center of the zinc oxide particle. For this case it was assumed that the concentration gradient of borate ions in the product layer at any time was zero and the unreacted core was stationary.

Different from the classical unreacted core model, there was a lag time in this reaction (t_{lag}). An extra time was necessary for the formation of the product layer and for the stabilizing the flux constant. Thus the rate of reaction at any instant was given by its rate of diffusion to the reaction surface, or

$$-\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r^2 Q_B = 4\pi R'^2 Q_{Br} = 4\pi r_c^2 Q_{Bc} = const. \tag{3.5}$$

For convenience, let the flux of B (boric acid) within the product layer be expressed by Fick's law for equimolar counterdiffusion, through other forms of this diffusion equation would give the same result. Then, noting that both Q_B and dC_B/dr were positive, then

$$Q_B = D_e \frac{dC_B}{dr} \tag{3.6}$$

where D_e was the effective diffusion coefficient of the reactant in the product layer. Often it was difficult to assign a value beforehand to this quantity because the property of the ash could be very sensitive to small amounts of impurities in the solid and to small variations in the particle's environment. Combining Equation 3.5 and 3.6 one obtained the following expression;

$$-\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_B}{dt} = const \tag{3.7}$$

Integrating across the ash layer form R' to r_c;

$$-\frac{dN_B}{dt}\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R'}\right) = 4\pi D_e C_{Bo} \tag{3.8}$$

For a given size of unreacted core, dN_B/dt was constant; however as the core shrank the product layer

became thicker, lowering the rate of diffusion of the reactant. The equation contained three variables t, N_B and r_c one of which had to be eliminated or written in terms of other variables before integration could be performed. As with film diffusion N_B could be eliminated by writing in terms of r_c. This relation was given by,

$$-dN_A = -bdN_B = -\rho_A dV = -\rho_A d(\frac{4}{3}\pi r_c^3) = -4\pi\rho r_c^2 dr_c \quad (3.9)$$

Replacing Eqn 3.9 in Eqn 3.8, separating variables and integrating., we obtain,

$$t - t_{lag} = \frac{\rho_A R'^2}{6bD_e C_{Bo}}\left[1 - 3(\frac{r_c}{R'})^2 + 2(\frac{r_c}{R'})^3\right] \quad (3.10)$$

For the complete conversion of particle r_c=0 and the time required was,

$$\tau = \frac{\rho_A R'^2}{6bD_e C_{Bo}} \quad (3.11)$$

The progression of reaction in terms of the time required for complete conversion was found by dividing Equation 3.10 by Equation 3.11, or

$$\frac{t'}{\tau} = 1 - 3(\frac{r_c}{R'})^2 + 2(\frac{r_c}{R'})^3 \quad (3.12)$$

where,

$$t' = t - t_{lag} \quad (3.13)$$

Unconverted fraction of zinc oxide was expressed as the ratio of the volume of unreacted core to the total volume of the particle

$$1 - x = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R'^3} = (\frac{r_c}{R'})^3 \quad (3.14)$$

Then Equation 3.12 was expressed in terms of conversion,

$$\frac{t'}{\tau} = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \quad (3.15)$$

Equation 3.15 was rewritten as;

$$t' = \tau g(x) \quad (3.16)$$

where

$$g(x) = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \quad (3.17)$$

Since t' and g(x) were calculated from experimental data, τ could be estimated from the slope of the t' vs g(x) graph. The plot of Equation 3.16 for the Experiment 1, 2 and 3 were given in Figure 2.

As could be seen from Figure 2, the intercept at the y-axis gave us the lag time values. The lag time for the temperatures of 75°C, 85°C and 95°C were 71, 44 and 43 min, respectively. Lag time increased as temperature decreased. These results showed that at lower temperatures more time was necessary to form a product layer which allowed constant flux during the reaction.

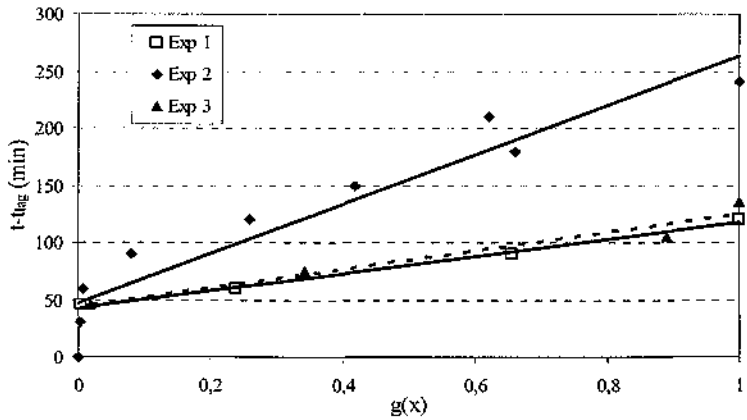


Figure 2. The plot of Equation 3.2 for Experiment 1, 2 and 3

From the slope space time was estimated from the experimental data. The value of the space times for temperatures 75°C, 85°C and 95°C were 172, 81, 75 min, respectively. According to these results space times decreased as temperature increased which was quite reasonable. In other words reaction completion time decreased as temperature increased.

According to Equation 3.11, De value could be calculated with some assumptions. Through calculations R' was taken constant and equal to the initial radius of zinc oxide particle. The other important assumption was that the concentration of boric acid in the liquid (C_{Bo}) was taken constant. The value was accepted as the initial concentration value of the solution.

Table 2 summarizes the model parameters such as diffusion coefficient (De), lag time (t_{lag}) and space time (τ).

Table 2. Model Parameters determined for the case of unreacted core model for the constant flux

Exp. no	t_{lag} (min)	τ (min)	De (cm^2/s)
1	43	75	$3.1x10^{-13}$
2	71	172	$2.1x10^{-13}$
3	44	81	$3.4x10^{-13}$
4	48	102	$3.8x10^{-14}$
5	42	50	$4.9x10^{-13}$

As could be seen from Table 2, the diffusion coefficients were very small. According to the range De falled, diffusion could be accepted to be happened in solid phase (Fogler, 1999). This kind of diffusivity was called "Configurational diffusion" which was the case of diffusion happened in solid matrix. The radii of pores were so small that it behaved as nonporous solid.

There were actually no relations between the De values in terms of concentration or temperature. The mechanism of diffusion of liquids in solids was extremely complicated and generalized theories were not available (Incropera, 2000).

3.3. Calculation of activation energy

Activation energy of zinc borate production reaction from boric acid and zinc oxide was estimated from the Arrhenius law for the diffusion through product layer controlling case. Since flux through the product layer was constant neither boric acid nor zinc oxide should appear on the reaction rate equation so the reaction could be taken as zero order.

$$k_r = Ae^{-Ea/RT} \tag{3.18}$$

where

$$k_r = -\frac{dC_{bi}}{dt} \tag{3.19}$$

where k_r is the rate constant, C_{bi} is the concentration of boric acid in mol/lt, Ea is the activation energy, R is the gas constant (8,314 J/mol-K) and T is the absolute temperature. The term A is constant,. From the natural log of both sides of Equation 3.19, we obtain;

$$\ln k_r = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \tag{3.20}$$

Equation 3.20 has the form of a straight line; it predicts that a graph of lnk versus 1/T will be a line with a slope equal to –Ea/R and a y-intercept equal to lnA.

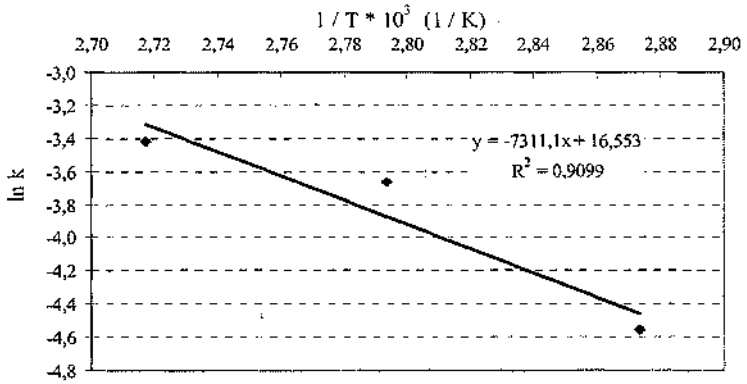


Figure 3. The plot of Equation 3.20

To predict Ea from the Equation 3.20 the results of experiments performed at three different temperatures (75°C, 85°C and 95°C) were used. It was possible to draw Equation 3.20 on a graph, Figure 3, for three different temperatures and estimate activation energy from the slope of the straight line. The straight line obtained in Figure 3 corrected the assumption of zero order reaction made at the beginning of the calculations.
The activation energy was estimated as 60.8 kJ / mol. This value confirmed with the literature (Shete, 2004).

4 CONCLUSIONS

Zinc borate production reaction was fitted with the unreacted core model. Different from the literature, reaction mainly was consistent with the case of diffusion through product layer controls. Different from the classical form of the model, lag time was observed for this reaction. Lag time was necessary to form the product layer which allowed to constant flux during the reaction. It was seen that lag time and space time increased with decreasing temperature. The diffusion coefficients were in the range of $10^{-13} - 10^{-14}$ cm^2/s.

5 NOMENCLATURE

A: Arrhenius constant
b: The ratio of reaction coefficient of zinc oxide to reaction coefficient of boric acid
c_{Bo}: Initial concentration of boric acid, kmol /m^3
c_{Bt}: Concentration of boric acid at time t, kmol/ m^3
dc_{Bt}/dt: Rate of decomposition of boric acid, kmol /m^3 /s
d_{pin}: Initial diameter of particle size of zinc oxide, m
d_{pt}: Diameter of particle size of zinc oxide at time t, m
dN_B/dt: Rate of diffusion of boric acid to the reaction surface
D_e: Effective diffusion coefficient of reactant B
E_a: The activation energy, J / mol
$f(x)$: Function dependent of conversion
g(x): Function dependent of conversion
k_r: Rate constant, cm / s
k_r': Constant, $k_r / 6d_{pin}$, l / s
m: Relative molecular mass of zinc oxide, 81.37
ρ_A: Density of zinc oxide
Q_B: Flux of B through surface of any radius r
Q_{Bc}: Flux of B to the reaction surface
Q_{Bs}: Flux of B through exterior surface of particle (inward +, outward -)
r: Radius of product layer and unreacted core at any time
r_c: Radius of unreacted core
R: The gas constant (8,314J / mol /K)
R': Radius of product layer and unreacted core during the constant flux
τ: Space time
t: Time, s
t_{lag}: Time for formation of product layer and constant flux
T: The absolute temperature, K
v: Volume of boric acid solution, m^3
x: Fractional conversion of zinc oxide at time t
ρ: Density, kg / m^3

REFERENCES

Fogler H.S. (4th Ed.) 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice Hall.

Gürhan D. 2005. Zinc Borate Production in a Batch Reactor. *M.Sc. Thesis*. Middle East Techical University, Ankara

Gürhan D., Çakal G.Ö., Eroğlu İ., Özkar S. 2005. Kesikli Reaktörde Çinko Borat Üretimini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. *1. Ulusal Bor Çalıştayı*, 223-230.

Incropera F.P, DeWitt D.P. (4th Ed.) 2000. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. New York: John Wiley and Sons. Inc.

Levenspiel O. (3rd Ed.) 1999. *Chemical Reaction Engineering*. New York: John Wiley&Sons

Shete A.V, Sawant S.B, Pangarkar V.G. 2004. Kinetics of fluid-solid reaction with an insoluable product:zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* Vol.79: 526-532.

Wilson C.L, Wilson D.W. 1992. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Amsterdam, New York: Elsevier Publications.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Çinko Borat Katkılı Polipropilen Bazlı Kompozitlerin Yanma Davranışları ve Mekanik Özellikleri

Flame Behavior and Mechanical Properties of Zinc Borate Containing Polypropylene Composites

M. Kılınç & G. Bayram
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

ÖZET: Polimerik malzemelerin yanabilirlikleri, onların kullanımlarını sınırlayan önemli faktörlerden biridir. Günümüzde, günlük hayatın her alanında polimerik malzemelerin varolduğu göz önünde bulundurulursa; çıkan bir yangında hem insan hayatının kurtarılması hem de meydana gelebilecek maddi zararların azaltılması açısından alev geciktirici malzemelerin üretimi ve kullanımı önemli bir konudur. Bu çalışmada önemli bir termoplastik polimer olan polipropilenin (PP) yanmazlığını sağlamak amacıyla çeşitli alev geciktirici maddeler değişik oranlarda PP'e eklenerek kompozitler üretilmiştir. Alev geciktirici katkı malzemeleri olarak çinko borat, dekabromodifenil oksit, antimon trioksit, magnezyum hidroksit ve metal kompleksi karışımı kullanılmıştır. Kompozitler çift vidalı ekstrüderde üretilip enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile karakterizasyon deneyleri için kalıplanmışlardır. Kompozitlerin mekanik karakterizasyonu aşamasında çekme dayanımları, çekme modülleri ve darbe dayanımları; yanma davranışı karakterizasyonlarında ise yatay yanma hızları ve dikey yanma hızları belirlenmiştir. Sonuçta ağırlıkça toplamda % 40 katkı maddeleri ilavesinde, kompozitlerin mekanik özelliklerinde belirgin bir düşüş gözlenmezken, yanma hızları belirgin oranda azalmış ve polipropilene önemli derecede yanmazlık kazandırılmıştır.

ABSTRACT: The flammability of polymeric materials is an important issue and one of the key factor that limits their usage. Nowadays, where polymeric materials are everywhere in our daily life, in case of a fire, it is very important to produce and use flame retardant additives not only for preventing human casualties, but also preserving financial loss due to fire damages. In this study, a well known thermoplastic polymer, polypropylene (PP) is combined with various types and amounts of flame retardant additives, such as zinc borate, decabromodiphenyloxide, antimony trioxide, magnesium hydroxide and mixed metal complex. Composites were prepared by using a twin screw extruder and molded by injection molding technique. For mechanical characterization of the composites; tensile strength, tensile modulus and impact strength; for flammability characterization; horizontal and vertical burning rates were evaluated. In conclusion, with the addition of 40 % additive, limited mechanical property was lost, but non-flammability of the PP were attained significantly.

1 GİRİŞ

Termoplastik malzemeler geniş kullanım alanları, proses ve şekil verme kolaylıkları ile pek çok endüstri dalında yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Termoplastik malzemeler içinde en geniş kullanım alanına sahip malzemelerden birisi de polipropilen (PP)'dir. Polipropilen başta ambalaj sanayi olmak üzere, otomotiv endüstrisi, bahçe ve ev mobilyaları, oyuncaklar, vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Troitzsch, 2004).

Gerek termoplastik malzemelerin, gerekse de diğer plastik malzemelerin kullanımını kısıtlayan en önemli faktörlerden birisi, bu malzemelerin yangına ve yangının açığa çıkardığı yüksek ısıya olan sınırlı dayanımlarıdır. Böylesine yaygın kullanım alanı bulunan malzemelerin yangında ortaya çıkan alevlere ve yüksek sıcaklıklara dayanımlarının arttırılması için pek çok bilimsel araştırma gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda polipropilen, polietilen terftalat, polivinil klorür, etilen vinil asetat gibi malzemeler ile yoğun olarak çalışılmıştır (Troitzsch, 2004; Chae, 2005; Demir, 2006; Michel, 1996; Tai, 2001).

Polipropilen üzerine literatürde yapılan çalışmalar ele alındığında genel olarak polipropilene alev geciktirici olarak çinko borat, magnezyum hidroksit, alüminyum trihidrat, çeşitli bromlu bileşikler ve antimon trioksitin eklendiği görülmektedir (Sain, 2004; Wen-Yen, 2001; Velasco, 2001). Ayrıca bazı çalışmalarda ise nano boyutta dolgu maddeleri

termoplastik malzemelere eklenmekte (Morgan, 2006; Noora, 2005; Qiang, 2006) ve bunların etkileri incelenmektedir. Bu malzemelerin genel olarak ufak parçacık boyutuna sahip olmaları ve homojen dağılım göstermeleri sebebiyle yanma sırasında kül oluşumunu arttırak alev ile polimer yüzeyi arasında koruyucu tabaka oluşumunu sağlayıp yanmayı yavaşlattıkları belirlenmiştir.

Termoplastik malzemelerin yanmaya olan dirençlerini arttırmak üzere kullanılan katkı maddeleri halojen içerenler ve içermeyenler olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

Halojen içeren katkı maddeleri genel olarak Cl veya Br elementi ya da bunların çeşitli bileşiklerini içeren malzemelerdir. Bu katkı maddeleri Şekil 1'de de belirtildiği üzere yanma sırasında Cl^* veya Br^* radikalleri oluşturmakta, bu radikaller de hidrojen halit şekline dönüşmektedir. Oluşan hidrojen

$$RX \rightarrow X^\bullet + R^\bullet$$
$$X^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + HX$$

$$HX + H^\bullet \rightarrow H_2 + X^\bullet$$
$$HO^\bullet + HX \rightarrow X^\bullet + H_2O$$

$$X^\bullet + RH \rightarrow HX + R^\bullet$$

X = Cl veya Br

Şekil 1. Halojenli alev geciktiricilerin etki mekanizmaları (Troitzsch, 2004).

halit yanma sırasında oluşan radikalik dönüşüm zincirini bozmakta ve bu sırada da bir döngü şeklinde tekrar hidrojen halit oluşmaktadır. Radikalik döngü zincirinin bozulmasıyla ortamdaki serbest hidrojen atomları tutulmakta, ayrıca su molekülleri oluşmaktadır. Bu sayede yanma sırasında yakıt görevi gören gazların derişimi azalmakta; aynı zamanda ortaya çıkan su molekülleri ile ortam sıcaklığı da düşmektedir.

Yaygın olarak kullanılan bir diğer alev geciktirici de antimon trioksittir. Antimon trioksit özellikle halojenli alev geciktiriciler ile birlikte kullanıldığında sinerjistik etki göstermektedir. Şekil 2'de görüldüğü üzere antimon trioksit, H^* radikalinin oluşumunu önleyerek radikalik dönüşüm zincirini bozmakta ve özellikle halojenli katkı maddeleri ile birlikte kullanıldıklarında alev geciktirici etkisi artmaktadır.

$$Sb_2O_3 + 6\,HX \rightleftharpoons 2\,SbX_3 + 3\,H_2O$$
$$SbX_3 + H^* \rightleftharpoons SbX_2 + HX$$
$$SbX_2 + H^* \rightleftharpoons SbX + HX$$
$$SbX + H^* \rightleftharpoons Sb + HX$$
$$Sb + O^* \rightleftharpoons SbO^*$$
$$SbO^* + H^* \rightleftharpoons SbOH$$
$$SbOH + H^* \rightleftharpoons SbO^* + H_2$$

Şekil 2. Antimon trioksidin alev geciktirici olarak etki mekanizması (Troitzsch, 2004).

Yaygın olarak kullanılan bir diğer alev geciktirici ise magnezyum hidroksittir. Magnezyum hidroksit yapısal olarak 200°C'den sonra bozulmaya başlamakta ve bozulma sonucu yanma sırasında su molekülleri oluşturmaktadır. Ortaya çıkan su molekülleri ortamın ısısını düşürmekte ve yanma gazlarının alev almasını güçleştirmektedir.

Yangın sırasında malzemelerin güç alev almaları ya da yavaş yanmaları kadar bir diğer önemli sorun da yanma esnasında malzemelerin yanma sonucu açığa çıkardıkları gazlar ve dumandır. Bilinen yaygın kanının aksine, yangın sırasındaki can kayıplarının yaklaşık olarak % 20'si alevlere bağlıyken kalan % 80'lik kısım açığa çıkan duman ve gazlara bağlı zehirlenmelerden kaynaklanmaktadır (Troitzsch, 2004). Bu nedenle yanma sırasında açığa çıkan gaz ve dumanları azaltmak içen alev geciktirici içeren malzemelere duman bastırıcılar da ilave edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan duman bastırıcıların başında çinko borat gelmektedir. Genel olarak duman bastırıcı olarak 3.5 sulu çinko borat bileşikleri tercih edilmektedir. Bunun nedeni ise 3.5 su içeren çinko boratların yapılarının bozulup kristal sularını kaybetmeye diğer çinko boratlara göre daha yüksek sıcaklıklarda başlamasıdır.

Bu çalışmada, yaygın kullanım alanı bulunan polipropilenin farklı özelliklere sahip ve değişik miktarlarda alev geciktiriciler ile karıştırılarak yanmaya karşı daha dirençli kompozitler üretilmesi ve üretilen bu kompozitlerin mekanik ve yanma davranışlarının karakterizasyonlarının yapılması amaçlanmıştır.

2 DENEYSEL

Deneysel çalışmada yanmazlığı arttırılmak üzere endüstride yaygın olarak kullanılan, PETKİM, Aliağa tarafından üretilen MH-418 polipropileni kullanılmıştır. MH-418 polipropilenin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Petoplen MH 418 Polipropilenin Özellikleri

Görünüş	Şeffaf Pelet
Ticari İsim	Petoplen MH-418
E. Akış İndisi (g/10 dak.)	4– 6
Renk (B10D65)	1.81

Çalışmada alev geciktirici katkı maddeleri olarak halojen bazlı, ticari ismi Great Lakes DE-83R olan dekabromodifenil oksit, sinerjist etkisi bulunan ve ticari ismi Great Lakes Timonox White Star olan antimon trioksit, ticari ismi Great Lakes Smokebloc AZ-12 olan ve duman bastırıcı, yanmayı geciktirici özellik gösteren metal tozları kompleksi, Üçgen Boya A.Ş., İstanbul'dan temin edilmiş ve kullanılmıştır. Kullanılan bu üç farklı alev geciktirici malzemelerin bazı özellikleri Tablo 2-4'de belirtilmiştir. Bu malzemelere ilave olarak duman bastırıcı, alev geciktirici olarak kullanılmak üzere BOREN'in ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan araştırma ve pilot üretim tesisinde kesikli yöntemle üretilmiş 3.5 sulu çinko borat ve yine alev geciktirici özelliğe sahip, Fluka, Almanya firmasından temin edilmiş magnezyum hidroksit de deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Deneysel çalışmada farklı etki mekanizmalarına ve kimyasal yapıya sahip alev geciktiricilerin seçilmesine, bunların farklı oranlarda ve farklı kombinasyonlarda kullanılmasına çalışılmıştır. Bu sayede kullanılan malzemelerin etkilerinin anlaşılması ve farklı kombinasyonlarda katkı maddelerinin sinerjistik etkiye sahip olup olmadıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tablo 2. Dekabromodifenil Oksit Halojenli Alev Geciktiricisinin Özellikleri

Görünüş	Beyaz Toz
Ticari İsim	Great Lakes DE-83R
Kimyasal Yapı	Dekabromodifenil oksit
Bromin Miktarı (%)	83
Yoğunluk (25 °C,g/ml)	3.3
Erime Sıcaklığı (°C)	300 – 310

Tablo 3. Antimon Trioksit Alev Geciktiricisinin Özellikleri

Görünüş	Beyaz Toz
Ticari İsim	TMS-P/Timonox White Star
Kimyasal Yapı	Sb_2O_3
Yoğunluk (25 °C, g/ml)	5.5
Kimyasal Bileşim	Anitimon Trioksit % 99.5 min. Arsenik % 0.25 max. Kurşun % 0.07 max. Demir % 0.003 max.

Tablo 4. Metal Tozları Kompleksi İçeren Sinerjist Alev Geciktiricinin Özellikleri

Görünüş	Beyaz Toz
Ticari İsim	Smokebloc AZ-12
Parçacık Boyutu (ort., µm)	1.5
Yoğunluk (25 °C, g/ml)	4.4
Kimyasal Bileşim	Antimon % 41 min. Arsenik % 0.13 max. Kurşun % 0.1 max.

BOREN pilot araştırma tesisinde üretilmiş olan çinko borat PP ile birlikte kullanılmadan önce gerekli karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen çinko boratın özellikleri Tablo 5'de görülmektedir.

Alev gecektirici katkılı, yanmazlığı arttırılmış polipropilen kompozitleri, Thermo Prism TSE 16 (L/D=24) model çift vidalı ekstrüder ile üretilmişlerdir. Ekstrüderdeki proses işleminden önce polipropilen 80°C'de 2 saat kurutulmuştur.

Tablo 5. Üretilen Çinko Boratın Özellikleri

Görünüş	Beyaz Toz
Kimyasal Yapı	$2\ ZnO.3\ B_2O_3.3.5\ H_2O$
Yoğunluk (25 °C, g/ml)	2.6
Parçacık Boyutu (ort., µm)	17
Sudaki Çöz. (g/100 ml)	0.25
Kütle Kaybı (%, 400 °C)	1.5

Alev geciktirici katkı maddeleri ise kurutulmadan kullanılmışlardır. Proses sırasında, polipropilen ana besleyiciden; toz halinde bulunan alev geciktirici katkı maddeleri ise mekanik olarak karıştırıldıktan sonra yan besleyiciden ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüzyon sırasında, ekstrüder sıcaklık profili kalıp bölgesinden besleme bölgesine doğru 200-190-180-180-170°C olarak ayarlanmış ve ekstrüder vida hızı 100 dev./dak. olarak sabit tutulmuştur.

Ekstrüderde dokuz farklı kompozisyonda, değişik alev geciktiriciler içeren polipropilen bazlı kompozitler üretilmiştir. Bu komposizyonlar içerdikleri farklı alev geciktiricilere göre P1-x, P2-x ve P3-x olmak üzere üç ana grupta toplanmışlardır. Her üç grupta da alev geciktirici katkı maddelerinin kompozisyonları değiştirilmiş ve bu farklı kompozisyonlar Px-A, Px-B ve Px-C şeklinde gruplanmışlardır. Sonuçta dokuz farklı kompozisyon elde edilmiştir. Bu kompozitlerin formülasyonları Tablo 6-8'de belirtilmiştir. Tablolarda çinko borat ZBP ile, dekabromodifenil oksit DECA ile, antimon trioksit TWS ile, magnezyum hidroksit MDH ile, metal kompleksi karışımı SAZ12 ile, polipropilen ise PP ile gösterilmiştir.

Tablo 6. Halojenli Alev Geciktirici İçeren PP Bazlı Kompozitler Grup 1

	ZBP	DECA	TWS	PP
P1-A	6	23	11	60
P1-B	6	17	17	60
P1-C	6	29	5	60

Tablo 7. Halojenli Alev Geciktirici İçeren PP Bazlı Kompozitler Grup 2

	ZBP	DECA	SAZ12	PP
P2-A	6	23	11	60
P2-B	6	17	17	60
P2-C	6	29	5	60

Tablo 8. Halojenli Alev Geciktirici İçeren PP Bazlı Kompozitler Grup 3

	ZBP	DECA	MDH	PP
P3-A	6	23	11	60
P3-B	6	17	17	60
P3-C	6	29	5	60

Ekstrüzyon aşamasından sonra 100°C'de 4 saat kurutulan malzemeler karakterizasyon deneyleri için DSM Xplore 10 cc mikro enjeksiyonlu kalıplama cihazı ile kalıplanmışlardır. Her bir karakterizasyon deneyi için, ilgili ASTM standardında belirtilen miktarlarda numune hazırlanmıştır.

Enjeksiyonlu kalıplama proses parametreleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Enjeksiyonlu Kalıplama Proses Parametreleri

Parametreler	
Kalıp Sıcaklığı (°C)	25
Eriyik Malzeme Sıcaklığı (°C)	210
Bekleme Süresi (dak.)	4
Uygulanan Maksimum Basınç (bar)	14

Kompozitler kalıplandıktan sonra; mekanik ve yanma davranışı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin mekanik karakterizasyonları için çekme dayanımları ve modülleri ASTM D-638M-91a standardına; darbe dayanımları ise ASTM D-256-91a standardına uygun olarak belirlenmiştir.

Alev geciktirici katkılı polipropilen kompozitlerinin yanma davranışları, yatay yanma testi, ve dikey yanma testi ile, yatay yanma testi ASTM D-635-91 standardına, dikey yanma testi ise ASTM D3801-87 standardına uygun olarak belirlenmiştir.

3 BULGULAR

Polipropilen bazlı, alev geciktirici katkılı kompozitlerin çekme dayanımı karakterizasyonlarını gerçekleştirmeden önce karşılaştırma yapabilmek amacıyla saf MH-418 polipropilenin mekanik karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda saf polipropilenin çekme dayanımı 38.60 ± 1.1 MPa, çekme modülü 1186.70 ± 25.7 MPa olarak ve darbe dayanımı ise 9.6 ± 1.4 kJ/m^2 olarak belirlenmiştir.

Alev geciktirici katkılı kompozitlerin çekme dayanımı ve çekme modülü sonuçları standart sapmaları ile birlikte Tablo 10'da verilmiştir. Genel olarak kompozitlerin çekme dayanımlarında saf polipropilene göre bir düşüş gözlenmemiştir. En yüksek çekme dayanımı değerleri alev geciktirici olarak çinko borat, dekabromodifenil oksit ve antimon trioksit içeren kompozitlerde belirlenmiştir.

Tablo 10. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Çekme Test Sonuçları

	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Modülü (MPa)
Grup 1		
P1-A	34.21 ± 1.42	1302.90 ± 62.82
P1-B	38.77 ± 0.39	1160.25 ± 93.84
P1-C	35.97 ± 1.93	1371.89 ± 10.42
Grup 2		
P2-A	32.96 ± 0.81	891.26 ± 16.86
P2-B	33.68 ± 0.77	1048.14 ± 32.30
P2-C	35.34 ± 0.62	1353.54 ± 35.09
Grup 3		
P3-A	32.78 ± 1.05	1333.01 ± 58.68
P3-B	32.21 ± 0.63	1378.06 ± 80.26
P3-C	32.12 ± 0.65	1110.21 ± 29.65

Çekme modülü değerlerinde ise bazı kompozitlerde saf polipropilene göre azalma gözlenirken bazı kompozitlerde ise artış gözlenmiştir. Çekme dayanımı ve çekme modülleri % 40 katkı maddesi ilavesine rağmen belirgin bir düşüş göstermemiştir. Bu durum, eklenen katkı maddelerinin oldukça küçük tane boyutlarına sahip olmaları ve polimer matriks içinde fiber etkisi göstererek yük taşımalarına bağlanabilir. Ayrıca farklı katkı maddelerinin farklı özellikler göstermeleri de kompozitlerin içindeki katkı maddelerinin farklı tanecik boyutlarına sahip olmaları ile açıklanabilir. Katkı maddelerinin boyut farklılıkları onların matriks içindeki homojen dağılımlarını etkilemektedir.

Kompozitlerin darbe dayanımları incelendiğinde (Tablo 11), tüm formülasyonlarda darbe dayanımında artış gözlenmiş; ortalama olarak saf polipropilene göre darbe dayanımlarındaki artış iki kat civarında gerçekleşmiştir. Darbe dayanımındaki bu artış oldukça küçük boyutlardaki katkı maddelerinin matriks içindeki dağılımlarına bağlı olarak darbe esnasında oluşan enerjinin matriks içinde saf polimer malzemedeki gibi düz bir yol yerine, parçacıkların etrafından dolaşarak matriks içinde daha uzun bir yol alarak ilerlemesi ile açıklanabilir. Bu durumda da darbe enerjisi sistem içinde dağılarak etkisini kaybetmektedir. Sonuç olarak daha fazla darbe dayanımına sahip malzeme özelliği elde edilmektedir.

Tablo 11. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Darbe Dayanımı Test Sonuçları

	Çentiksiz Darbe Dayanımı (kJ/m^2)
Grup 1	
P1-A	20.32 ± 0.87
P1-B	31.26 ± 2.94
P1-C	22.08 ± 2.59
Grup 2	
P2-A	19.95 ± 4.10
P2-B	24.38 ± 1.42
P2-C	19.76 ± 2.59
Grup 3	
P3-A	18.88 ± 3.61
P3-B	19.96 ± 1.55
P3-C	20.05 ± 3.02

Kompozitlerin yanma davranışları iki farklı yöntemle, yatay yanma ve dikey yanma hızı testleri ile belirlenmiştir. Yatay yanma hızı testinde numunelerin yatay yanma hızları, ortalama yanma süreleri ve ortalama olarak yanan miktarları belirlenmiştir. Saf polipropilenin yatay yanma testi yapıldığında, numunelerin tamamen yandıkları belirlenmiştir. Bu durumda saf polipropilenin yatay yanma hızı 22 ± 1.1 mm/dak olarak elde edilmiştir. Kompozitlerin yatay yanma hızları Tablo 12-14'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm kompozitlerin alev uygulamasından belirli bir süre sonra kendiliklerinden söndükleri ve hiçbirinin tamamen yanmadığı gözlenmiştir. Ortalama yatay yanma hızı en düşük kompozitlerin çinko borat, dekabromodifenil oksit ve metal tozları karışımı içeren kompozitler olduğu, ve bu kompozitlerde de halojenli alev geciktirici miktarı azaldıkça yanma

Tablo 12. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Yatay Yanma Hızı Test Sonuçları Grup 1

	P1-A	P1-B	P1-C
Yatay Yanma Hızı (mm/dak)	---	---	---
Ortalama Yanma Zamanı (sn)	9.5	39.2	21.0
Ortalama Yanma Uzunluğu (mm)	36	48.7	45.5

süresinin arttığı gözlenmiştir. Yanma esnasında malzemede meydana gelen tahribatın ölçüsü olan ortalama yanma uzunluklarına bakıldığında genel olarak malzemelerin ortalama olarak 40 mm'lik kısmının yandığı görülmüş, en az tahribat yine çinko borat, dekabromodifenil oksit ve metal tozları karışımı içeren grupta gözlenmiştir.

Tablo 13. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Yatay Yanma Hızı Test Sonuçları Grup 2

	P2-A	P2-B	P2-C
Yatay Yanma Hızı (mm/dak)	---	---	---
Ortalama Yanma Zamanı (sn)	5.0	31.5	8.0
Ortalama Yanma Uzunluğu (mm)	35.5	38.7	36.2

Tablo 14. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Yatay Yanma Hızı Test Sonuçları Grup 3

	P3-A	P3-B	P3-C
Yatay Yanma Hızı (mm/dak)	---	---	---
Ortalama Yanma Zamanı (sn)	39.7	69	68.2
Ortalama Yanma Uzunluğu (mm)	39.5	33.2	39.7

Yanma davranışının belirlenmesi için yapılan dikey yanma hızı testinde, kompozitlere alev uygulamalarından sonra sönmeleri için geçen süre, eğer gözleniyorsa meydana gelen korlaşmanın ne kadar sürdüğü, kompozitin toplam yanma süresi ve yanma esnasında damlatma karakteri gösterip göstermediği belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 15-17'de verilmiştir. Dikey yanma testinde tüm kompozitlerde ikinci alev uygulamasından sonra korlaşma gözlenmemiştir ve bu tablolarda N.O. (not observed) şeklinde belirtilmiştir. Saf polipropilene dikey yanma hızı testi uygulandığında, polipropilen, ilk alev uygulaması ile tamamen yanmıştır. Polipropilen için toplam yanma süresi 21.4 saniye olarak ölçülmüştür. Ayrıca yanma sırasındaki malzemede meydana gelen damlatmanın fazla olduğu belirlenmiştir. Dikey yanma hızı testi esnasında malzemelerde yanma esnasındaki damlatma karakteri numunelerin hiç damlatmamaları, az damlatmaları ya da fazla damlatmaları şeklinde belirtilmiştir. Dikey yanma hızı test sonuçları da yatay yanma hızı test sonuçları ile paralellikler göstermektedir. En az toplam yanma süresi çinko borat, dekabromodifenil oksit ve metal tozları karışımı içeren grupta gözlenmiştir. Özellikle numunelerin ilk alev uygulamasından sonra sönmelerinin ardından yapılan ikinci alev uygulamasından sonra, numuneler oldukça çabuk sönmüşlerdir. Bu durum, kompozitlerin yüzey sıcaklıklarında, yanıcı gaz konsantrasyonlarında önemli ölçüde azalmalar meydana geldiğini göstermektedir. Genel bir davranış olarak halojenli

Tablo 15. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Dikey Yanma Hızı Test Sonuçları Grup 1

	P1-A	P1-B	P1-C
İlk Alev Uyg. Son. Geçen Süre (sn)	28.3	53.6	22.6
İkinci Alev Uyg. Son. Geçen Süre (sn)	2.3	4.0	14.0
Korlaşma Sonrası Geçen Süre (sn)	N.O.	N.O.	N.O.
Toplam Yanma Süresi (sn)	30.6	57.6	36.6
Damlatma Karakteri	Yok	Az	Yok

Tablo 16. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Dikey Yanma Hızı Test Sonuçları Grup 2

	P2-A	P2-B	P2-C
İlk Alev Uyg. Son. Geçen Süre (sn)	13.3	26.6	7.3
İkinci Alev Uyg. Son. Geçen Süre (sn)	1.6	3.0	1.0
Korlaşma Sonrası Geçen Süre (sn)	N.O.	N.O.	N.O
Toplam Yanma Süresi (sn)	14.9	29.6	8.3
Damlatma Karakteri	Yok	Yok	Yok

alev geciktirici miktarı azaldıkça kompozitlerin yanma hızları artmaktadır. Bu durum, halojenli alev geciktirici mekanizmalarının literatürde de belirtildiği üzere oldukça etkin olduklarını desteklemektedir (Sain, 2004; Tai, 2001). Ayrıca metal tozları karışımı, literatürde halojenli alev geciktiriciler ile birlikte kullanılan ve sinerjist etki gösteren antimon trioksite

göre halojenli katkı maddeleri ile birlikte yanma testlerinde daha iyi sonuçlar vermiştir.

Tablo 17. Polipropilen Bazlı Alev Geciktirici Katkılı Kompozitlerin Dikey Yanma Hızı Test Sonuçları Grup 3

	P3-A	P3-B	P3-C
İlk Alev Uyg. Son. Geçen Süre (sn)	43.3	2.0	67.3
İkinci Alev Uyg. Son. Geçen Süre (sn)	9.3	43.0	2.3
Korlaşma Sonrası Geçen Süre (sn)	N.O.	N.O.	N.O.
Toplam Yanma Süresi (sn)	52.6	45.0	69.6
Damlatma Karakteri	Yok	Fazla	Az

4 SONUÇLAR

Sonuç olarak bu çalışmada üretilen dokuz farklı kompozisyondaki polipropilen bazlı alev geciktirici katkılı kompozitler incelendiğinde, kompozitlerin çekme dayanımlarında ve modüllerinde sisteme ilave edilen ağırlıkça toplam % 40 oranındaki katkı maddesine rağmen önemli bir düşüş gözlenmemiştir. Darbe dayanımlarında ise genel olarak iki kata varan bir artış elde edilmiştir.

Kompozitlerin yanma davranışları incelendiğinde genel olarak tüm kompozitlerin saf polipropilene oranla yanmazlıklarının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Çinko borat, dekabromodifenil oksit ve metal tozları karışımı içeren polipropilen bazlı kompozitler diğer kombinasyonlara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca halojenli alev geciktirici miktarı arttıkça, yanma hızlarının genel olarak düştüğü gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Chae, H. H., Yong, B. L., Jin, W. B., Jae, Y. J., Byeong, U. N., Do-Hoon, C., Seuong-Hoon, Y., Kun-Joo, L. 2005. Tensile Properties and Stress Whitening of Polypropylene/Polyolefin Elastomer/Magnesium Hydroxide Flame Retardant Composites for Cable Insulation Application. *Journal of Applied Polymer Science*, 97:2311-2318.

Demir, H., Balköse, D., Ülkü, S. 2006. Influence of Surface Modification of Fillers and Polymer on Flammability and Tensile Behaviour of Polyproylene-Composites. *Polymer Degradation and Stability*, 91:1079-1085.

Michel, L. B., Bourbigot, S., Delporte, C., Siat, C., Tallec, Y. L. 1996. New Intumescent Formulations of Fire-Retardant Polypropylene-Discussion of the Free Radical Mechanism of the Formation of Carbonaceous Protective Material During the Thermo-Oxidative Treatment of the Additives. *Fire and Materials*, 20:191-203.

Morgan, A. B. 2006. Flame Retarded Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review of Commercial and Open Literature Systems. *Polymers for Advanced Technologies*, 17:206-217.

Noora, Ristolainen., Hippi, U., Seppala, J., Nykanen, A., Ruokolainen, J. 2005. Properties of Polypropylene/Aluminum Trihydroxide Composites Containing Nanosized Clay. *Polymer Engineering and Science*, 45:1568-1575.

Qiang, L., Pingkai, J., Ping, W. 2006. Synthesis, Characteristics, and Application of New Flame Retardant Containing Phosphoruos, Nitrogen and Silicon. *Polymer Engineering and Science*, 46:345-350.

Sain, M., Park, S. H., Suhara F., Law, S. 2004. Flame Retardant and Mechanical Properties of Natural Fibre-PP Composites Containing Magnesium Hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 83:363-367.

Tai, C. M., Robert, K. Y. 2001. Mechanical Properties of Flame Retardant Filled Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80:2718-2728.

Troitzsch, J. 2004. *Plastics Flammability Handbook*, 3rd Edition, Munich:Hanser Publishers.

Velasco, J. I., Morhain, C., Arencon, D., Maspoch M. L. 2001. Polyproylene Filled with Flame Retardant Fillers: Mechanical and Fracture Properties. *Macromolecular Symposia*, 169:165-170.

Wen-Yen, C., Howard, H. Phosphate-Containing Flame-Retardant Polymers with Good Compatibility to Polypropylene. II Effect of the Flame-Retardant Polymers on Polypropylene. 2001. *Journal of Applied Polymer Science*, 82:2399-2403.

Borik Asit Üretim Sisteminin Algısal Yöntem ile Denetlenmesi

Inferential Control of Boric Acid Production System

Ö. Dervişoğlu, I. Aşar, İ. Eroğlu & C. Özgen
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

G. Ö. Çakal
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, ODTÜ Yerleşkesi, 06531, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmanın amacı, kolemanit ve sülfürik asitin tepkimeye girmesiyle borik asit üreten birbirine seri şekilde bağlanmış dört sürekli karıştırıcılı tepkime tankındaki borik asit üretiminin algısal (inferential) yöntem ile denetlenmesidir. Bu çalışmada, borik asit üretim sürecinde kullanılan dörtlü tank sisteminin denetiminde değişken olan borik asit derişimi yerine ikincil bir değişken olarak pH ölçümü kullanılımıştır. Denetleç tasarımında ise Model Öngörümlü Denetim tekniği uygulanmıştır. Dördüncü reaktördeki borik asit derişimi sülfürik asitin akış hızını ayarlayarak denetlenirken, kolemanitin akış hızı ve derişimi sistemde bozan etken olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarla elde edilen sistem modeli kullanılarak, algısal denetim kuramsal olarak sınanmış, tasarlanan denetleçin istek değeri takibi, bozan etkenin ortadan kaldırılması ve gürbüzlük (robustness) performansı benzetim (simülasyon) çalışmaları ile irdelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu denetim yönteminin başarı ile kullanılabileceği belirlenmiştir.

ABSTRACT: The aim of this study is to inferentially control the boric acid production by the reaction of colemanite with sulfuric acid in four continuously stirred tank reactors (CSTR) connected in series. In this study, pH of the fourth reactor is measured instead of boric acid concentration for the control of boric acid production system. In the design of controller, Model Predictive Control technique is used. The boric acid concentration in the fourth reactor is controlled by manipulating the flow rate of sulfuric acid whereas the concentration and flow rate of colemanite are disturbance to system. The system model used in the controller design is obtained experimentally. The designed controller's performances are simulated and tested for set-point tracking, disturbance rejection and robustness issues and it is found that, the designed controller is satisfactory with respect to these issues.

1 GİRİŞ

Sürdürülebilir bir dünya elde etmede, yeni enerji kaynakları bulmak için birçok girişimde bulunulmaktadır. Alternatif enerji kaynakları arasında, yakıt pili sistemlerinde temiz ve güvenilir bir şekilde kullanılabilen hidrojen enerjisi de geleceğin yakıtı olarak görülmektedir. Ancak hidrojen enerjisini yakıt pillerinde kullanabilmek için, bir bor bileşiği olan sodyum meta borata ($NaBO_2$) ihtiyaç duyulmaktadır (Kojima, 2003). Bu nedenle, dünyanın geleceği için bor elementi kaçınılmaz bir öneme sahiptir.

Sodyum meta borat üretiminde ise, tepkiyen olarak borik asit kullanılır. Endüstrinin önemli ara hammaddelerinden biri olan borik asit ise Eşitlik (1)'de gösterildiği üzere, bir bor minerali olan kolemanitin öğütüldükten sonra sülfürik asitle tepkimeye girmesiyle üretilebilmektedir:

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O+2\ H_2SO_4 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ CaSO_4.2H_2O + 6\ H_3BO_3 \quad (1)$$

Kolemanitten borik asit üretimi üzerine yapılan çalışmalar çok fazla bulunmamaktır. Yapılan çalışmalarda ise özellikle, kolemanitin sülfürik asit varlığındaki çözünme özellikleri ve çeşitli parametrelerin çözünme üzerindeki etkileri irdelenmiştir (Tunç ve ark., 1998; Kalafatoğlu, 2000; Çetin ve ark., 2001; Çakal ve ark., 2006).

Algısal Denetim (Inferential Control), süreçlerde çıktının hat üzerinde izlenmesinin zor olduğu veya-

mümkün olmadığı durumlarda, denetlenen değişken yerine ikincil bir değişken kullanılması gereken durumlarda izlenen bir yöntemdir. Bu çalışmada ise amaç, birbirine seri şekilde bağlanmış dört sürekli karıştırıcılı tepkime tanklı (SKTT) borik asit üreten sistemde borik asit derişimi yerine pH'ı ölçerek algısal denetim yapmak ve birinci reaktöre beslenen asit karışımının akış hızını ayarlayarak Model Öngörümlü Denetleç (MÖD) tasarlamaktır.

Bilindiği üzere MÖD, sistemin matematiksel modelini kullanarak, belirli bir tahmin ufku (P) boyunca kullanıcı tarafından belirlenen bir hedef fonksiyonunun optimize edilmesiyle, ayarlanan değişken profilini hesaplayan bir denetim algoritmasıdır (Eaton, 1992). Son 20 yılda, MÖD değişik endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni, MÖD'ün kullanarak uzun süre bir uzmana danışmayı gerektirmeden, yüksek performansta çalışabilen denetim sistemlerinin elde edilebiliyor olmasıdır.

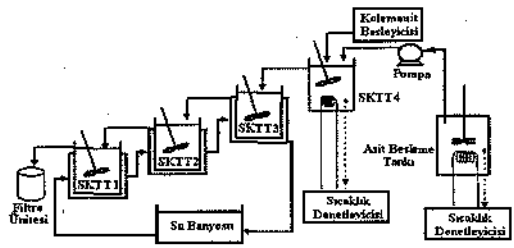
Değişik SKTT sistemlerinde MÖD kullanımı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Özgülşen ve ark., 1993; Afonso ve ark., 1996; Al-Ghazzawi ve ark., 2001; Özkan ve ark., 2003; Vasco de Toledo ve ark., 2005). Bütün bu SKTT sistemlerinde MÖD ve türevleri test edilmiş ve durağan performans sergiledikleri tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, MÖD stratejisinin, borik asit üretim sistemindeki performansı test edilecektir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Modele dayalı denetimde, deneysel ya da kuramsal olarak elde edilmiş bir model kullanılmalıdır. Borik asit üretimindeki tepkime mekanizması oldukça karmaşık olduğundan deneyesel modelleme gerekmektedir. Bu çalışmada yapılan deneyler ve deney düzeneği aşağıda açıklanmaktadır.

2.1 Deney Düzeneği

Çakal (2004) tarafından tasarlanıp kurulan, birbirine seri şekilde bağlanmış dört SKTT'li borik asit üretim sistemi Şekil 1'de verilmiştir. Asit besleme tankında bileşimi, ağırlıkça %5,58 sülfürik asit, %8,00 borik asit ve %86,42 su olan karışım bulunmaktadır ve bu karışımın yoğunluğu 1,03 g/mL'dir. Deney boyunca, asit besleme tankındaki çözeltinin bileşim yüzdeleri bahsedilen değerlerde ve bütün tepkime tanklarının sıcaklığı 85°C'de sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılan Hisarcık kolemanitlerinin kuru bazda yapılan kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Borik asit üretim sisteminin deney düzeneği

Tablo 1. Hisarcık Kolemanitlerinin Kimyasal Analizleri (Ağırlık %'si) (Çakal, 2004)

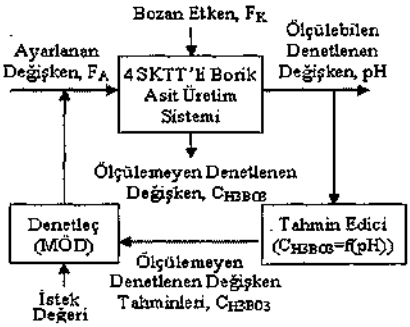
Bileşen	Hisarcık 2 Kolemaniti	Hisarcık 3 Kolemaniti
B_2O_3	43,57	34,61
CaO	30,90	28,41
Diğer	25,53	36,98

2.2 Denetim Sisteminin Değişkenleri

Borik asit üretim sürecindeki en önemli çıktı, ürün olarak elde edilen borik asit derişimidir. Bunun yanında, işletme değişkenlerinin de belirli değerlerde sabit tutulması sürecin verimliliği açısından önemlidir. Bu nedenle amaç, girdi olan öğütülmüş kolemanitin derişimindeki ve akış hızındaki değişikliklerin ürüne olan etkilerini en alt düzeye indirmektir. Bu amaçla, sistemde denetim parametreleri irdelenmiş ve borik asit üretim sistemindeki denetlenen değişken, dördüncü tepkime tankındaki borik asit derişimi olarak seçilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda (Aşar, 2004) tepkime tanklarındaki üründen alınan örneklerin borik asit derişimleri ölçülmüştür. Ancak endüstriyel ölçekte borik asit derişiminin hat üzerinde ölçümü oldukça zorken, pH'ın hat üzerinde ölçümü çok daha kolaydır. Bu nedenle, bu çalışmada pH, denetlenen değişken olarak kabul edilmiş ve borik asit derişimi ile ilişkilendirilerek, sistem için algısal denetim tasarlanmıştır. Modelleme çalışmalarında ve denetim sisteminde kullanılması planan MÖD tasarımında, borik asit derişimi ölçümlerinden yola çıkarak hesaplanan pH değerleri kullanılmıştır.

Sistemden çıkan ürünün borik asit derişimi, asit besleme tankından gelen çözeltinin akış hızına, kolemanitin besleme hızına ve bunların derişimine bağlıdır. Kolemanitin akış hızı sürekli olarak sabit bir değerde tutulamadığı için kolemanit, sistemdeki esas bozan etkendir. Asit derişimini hat üzerinde ayarlamanın güç olması, pratikte ayarlanan değişken olarak seçilmesini engellemektedir. Bu nedenle, asitin akış hızı ayarlanan değişken olarak belirlenmiştir. Sisteme ilişkin akış şeması Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Borik asit üretim sisteminin akış şeması

2.3 *Deneysel Yöntem*

Deneyler, dört tepkime tankının aktarım fonksiyon modelini elde etmek için yapılmıştır. Değişik deney koşullarında, sistem yatışkın durumdayken hem ayarlanan değişkene (F_A) hem de bozan etkene (F_K) adım değişikliği verilerek reaktördeki borik asit derişiminin tepki eğrisi elde edilmiştir. Deneylere ilişkin koşullar Tablo 2'de verilmektedir. Birinci ve ikinci deneylerde, Hisarcık 2 kolemaniti, üçüncü ve dördüncü deneylerde ise Hisarcık 3 kolemaniti kullanılmıştır.

Tablo 2. Deney Koşulları

Deney No.	F_K (g/dk)	%ΔF_K	F_A (g/dk)	%ΔF_A	R	%ΔR
1	5,00	-	48,5	-4,95	1,00	+6.00
2	10,0	-	70,0	-3,86	1,38	+4,35
3	10,0	-10,0	70,0	-	1,27	-7,87
4	10,0	-10,0	90,0	-	1,00	-9,00

Birinci deneyde asitin akış hızı 48.5 g/dk'den 50.9 g/dk'ye, ikinci deneyde ise 70 g/dk'den 72.7 g/dk'ye arttırılmıştır. Kolemanitin akış hızına adım değişikliği vererek iki deney daha gerçekleştirilmiştir. Her iki deneyde de kolemanitin akış hızı 10 g/dk'den 11 g/dk'ye çıkartılmıştır. Bütün deneylerde, borik asit derişimini ölçmek için reaktörlerden 25 dakikalık aralıklarla numuneler alınmıştır.

3 *Denetleç Tasarımı*

3.1 *MÖD Tasarımı*

Model Öngörümlü Denetim tekniğinin matematiksel formülasyonu ile ilgili bilgiler birçok süreç denetimi ders kitabında verilmektedir (Seborg, 1989; Camacho, 2000). MÖD tekniğinde iyi bir denetim performansı elde etmek için ayarlanabilen tasarım parametreleri model ufku (M), denetim ufku (C), tahmin ufku (P), tahmin edilen hatalar için ağırlıklandırma matrisi (W_1), denetim hareketleri için ağırlıklandırma matrisi (W_2) ve örnekleme zamanıdır (Δt) (Seborg, 1989).

Model ufku, denetimin yapılmadığı açık-devre sisteme adım değişikliği verildiğinde, sistemin yatışkın duruma gelmesi için geçen sürenin %99'udur. Denetim ufku ve tahmin ufku, optimizasyon hesaplamalarında kullanılan parametrelerdir ve sırasıyla, sistemin yatışkın duruma erişmesi için geçen zamanın %60'ı (Maurath ve ark., 1988) ve %85'i (Cutler, 1979) olarak seçilebilir. W_1 genellikle birim matrisi (I) olarak seçilirken, W_2, denetleç performansını ayarlamada kullanılan skaler bir tasarım parametresi olan f ile birim matrisinin çarpımı olarak seçilir. Örnekleme zamanı, MÖD tasarımında belirlenmesi gereken diğer bir değişkendir. Sisteme ilişkin dinamik bilgiyi kaybetmemek için küçük seçilmelidir (Seborg, 1989).

3.2 *Tahmin Edici Tasarımı*

Bu çalışmadaki amaç pH'ı ölçerek borik asit derişimi bilgisine ulaşmak, yani, pH ile borik asit arasındaki bağıntıyı bulmaktır. Bu amaçla, borik asit derişiminin pH'a bağlı fonksiyonu kimyasal süreç ve analitik kimya hesaplamalarıyla elde edilmiştir. Elde edilen fonksiyonun geçerliliği daha sonra deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak irdelenmiştir.

Dört SKTT'li borik asit üretim sistemindeki borik asit dönüşümü %100'dür (Çakal, 2004). Dördüncü reaktörden çıkan ürün temel olarak, tepkime sonucunda oluşan borik asit ve $CaSO_4$ kristalleriyle, tepkimeden geriye kalan sülfürik asitin karışımıdır.

Sülfürik asit kuvvetli bir asitken, borik asit oldukça zayıf bir asittir. Borik asitin 85°C'deki çözünme sabiti 10^{-10} mertebesindedir (Lide, 1993). Dolayısıyla, çıkan ürünün pH'ının belirlenmesindeki temel etken ortamdaki sülfürik asitin derişimidir (C_{H2SO4}).

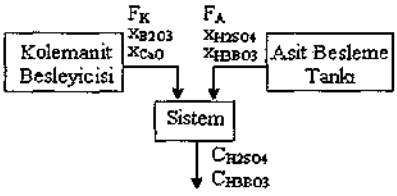
Sülfürik asiti diğer kuvvetli asitlerden ayıran özellik, protonlarından ilkinin kuvvetli asit, diğerinin ise zayıf asit gibi davranmasıdır (K_a(T=85°C)=2,3*10^{-3}) (Marshall ve ark., 1966). Dolayısıyla, toplamda açığa çıkan H_3O^+ miktarı, aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Skoog, 1996):

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+]-C_{H_2SO_4})}{2\,C_{H_2SO_4}-[H_3O^+]} = K_a = 2{,}3*10^{-3} \qquad (2)$$

pH'ın tanımı -log ([H_3O^+]) olduğundan Eşitlik (2), Eşitlik (3)'teki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{(10^{-pH})(10^{-pH}-C_{H_2SO_4})}{2\,C_{H_2SO_4}-10^{-pH}} = 2{,}3*10^{-3} \qquad (3)$$

Dört SKTT'li borik asit ütretim sistemi Şekil 3'teki gibi gösterilebilir.



Şekil 3. Dört SKTT'li borik asit üretim sistemi

Sisteme giren B_2O_3'ün asit tankından gelen SO_4^{-2}'ye oranı R olarak Eşitlik (4)'te tanımlanmıştır.

$$R = \frac{N_{B_2O_3}}{N_{SO_4^{-2}}} = \left\{\frac{(F_K)(x_{B_2O_3})}{m_{A,B_2O_3}}\right\} / \left\{\frac{(F_A)(x_{H_2SO_4})}{m_{A,H_2SO_4}}\right\} \quad (4)$$

F_K, Eşitlik (4)'ten elde edilebilir.

$$F_K = \frac{(R)(F_A)(x_{H_2SO_4})(m_{A,B_2O_3})}{(x_{B_2O_3})(m_{A,H_2SO_4})} \quad (5)$$

Kullanılan kolemanitlerin Tablo 1'deki kimyasal analizlerine bakıldığında B_2O_3/CaO oranının 1,5'tan az olduğu görülmektedir. Yani, B_2O_3'ün tamamı harcanırken, CaO artmaktadır. Tepkimeye giren CaO'nun mol oranı (x_{CaO}) kolemanitin kimyasal formülünden ($2CaO.3B_2O_3$) yola çıkarak Eşitlik (6)'daki gibi ifade edilebilir.

$$x_{CaO} = (2/3)(m_{A,CaO} / m_{A,B_2O_3})(x_{B_2O_3}) \quad (6)$$

Dördüncü reaktörden çıkan üründeki sülfürik asit miktarı madde denkliği kurarak (Eşitlik (1)) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$C_{H_2SO_4} = (N_{H_2SO_4,giren} - N_{H_2SO_4,harcanan})(1/V_A) \quad (7)$$

$$C_{H_2SO_4} = \left[\frac{(F_A)(x_{H_2SO_4})}{(m_{A,H_2SO_4})} - \frac{(2)(F_K)(x_{B_2O_3} + x_{CaO})}{(m_{A,2CaO3B_2O_3})}\right]\left(\frac{\rho_A * 1000}{F_A}\right) \quad (8)$$

Eşitlik (5) ve (6), Eşitlik (8)'e yerleştirildiğinde ve sabit olan değerler denklemde yerine konduğunda, R'ye bağlı sülfürik asit derişimi Eşitlik (9)'teki gibi elde edilmektedir.

$$C_{H_2SO_4} = 0.5865 - 0.3910 * R \quad (9)$$

Son reaktörden çıkan üründeki borik asit derişimi de, madde denkliği kurarak Eşitlik (10) ve (11)'den elde edilebilir.

$$C_{H_3BO_3} = (N_{H_3BO_3,giren} + N_{H_3BO_3,olusan})(1/V_A) \quad (10)$$

$$C_{H_3BO_3} = \left[\frac{(6)(F_K)(x_{B_2O_3} + x_{CaO})}{(m_{A,2CaO3B_2O_3})} + \frac{(F_A)(x_{H_3BO_3})}{(m_{A,H_3BO_3})}\right]\left(\frac{\rho_A * 1000}{F_A}\right) \quad (11)$$

Eşitlik (5), Eşitlik (6) ve diğer sabit değerler Eşitlik (11)'e yerleştirildiğinde, R'ye bağlı borik asit derişimi Eşitlik (12)'deki gibi elde edilmektedir.

$$C_{H_3BO_3} = 1,1729 * R + 1,3333 \quad (12)$$

Eşitlik (3), (9) ve (12) kullanılarak elde edilen, tahmin edicide kullanılacak olan borik asit derişiminin pH ile ilişkisi Eşitlik (13)'te verilmiştir.

$$C_{H_3BO_3} = 3.0927 - \frac{10^{-2pH} + 2,3 * 10^{-(3+pH)}}{(0,3334)(4,6 * 10^{-3} + 10^{-pH})} \quad (13)$$

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Aktarım Fonksiyonu Modellemesi

Deneysel olarak elde edilen tepki eğrileri sistemin ve bozan etkenin aktarım fonksiyonlarını elde etmek için kullanılmıştır. Birinci deneyin sonuçlarıyla pH'ın tepki eğrisi, ikinci deneyin sonuçlarıyla da borik asit derişiminin tepki eğrisi elde edilmiştir. Üçüncü deney değerleriyse bozan etken aktarım fonksiyonunu bulmak için kullanılırken, dördüncü deney üçüncü deneyin geçerliliğini kontrol etmek için kullanılmıştır.

Dördüncü tepkime tankı için elde edilen borik asit derişimi ile asit akış hızı arasındaki aktarım fonksiyonları Tablo 3'te, pH ile asit akış hızı arasındaki aktarım fonksiyonları ise Tablo 4'te verilmiştir. Ayrıca, dört SKTT'li sistemi temsil eden Birinci Dereceden Ölü Zamanlı (BDÖZ) bütünsel aktarım fonksiyonları da elde edilmiştir.

Tablo 3. Borik Asit Derişiminin Tepki Eğrisiyle Elde Edilen Sistem ve Bozan Etken Aktarım Fonksiyonları

		Aktarım Fonksiyonu
Sistem	Tepkime Tankı 4	$[y'_4] = \left[\frac{-0.042e^{-4s}}{(40s+1)(25s+1)(15s+1)(5s+1)}\right][u'_1]$
	BDÖZ Bütünsel	$[y'_4] = \left[\frac{-0.042e^{-31s}}{54s+1}\right][u'_1]$
Bozan Etken	Tepkime Tankı 4	$[y'_4] = \left[\frac{0.123e^{-4s}}{(35s+1)(15s+1)(8s+1)(7s+1)}\right][d'_1]$
	BDÖZ Bütünsel	$[y'_4] = \left[\frac{0.123e^{-29s}}{48s+1}\right][d'_1]$

Tablo 4. pH'ın Tepki Eğrisiyle Elde Edilen Sistem ve Bozan Etken Aktarım Fonksiyonları

		Aktarım Fonksiyonu
Sistem	Tepkime Tankı 4	$[pH'_4] = \left[\frac{-0.036e^{-1.44s}}{(54s+1)(27s+1)(5s+1)(s+1)}\right][u'_1]$
	BDÖZ Bütünsel	$[pH'_4] = \left[\frac{-0.035e^{-20s}}{58s+1}\right][u'_1]$
Bozan Etken	Tepkime Tankı 4	$[pH'_4] = \left[\frac{0.18e^{-4s}}{(40s+1)(5s+1)(17s+1)(6s+1)}\right][d'_1]$
	BDÖZ Bütünsel	$[pH'_4] = \left[\frac{0.19e^{-26s}}{60s+1}\right][d'_1]$

Her bir reaktörün aktarım fonksiyonuyla BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonu MATLAB kullanılarak karşılaştırılmış, yaklaşık aktarım fonksiyonunun bütün sistemi başarıyla temsil edebileceği gözlemlenmiştir.

4.2 MÖD Tasarımı

Borik asit üretim sistemi için tasarlanan MÖD'e ilişkin parametreler Bölüm 3.1'de anlatıldığı gibi hesaplanmıştır. Parametrelerin değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Skaler bir büyüklük olan f ayar parametresi olarak seçilmiştir.

Tablo 5. MÖD Tasarım Parametreleri

Model Ufku (N)	110
Denetim Ufku (M)	66 dk
Tahmin Ufku (P)	94 dk
Örnekleme Zamanı (Δt)	2 dk
f	değişken

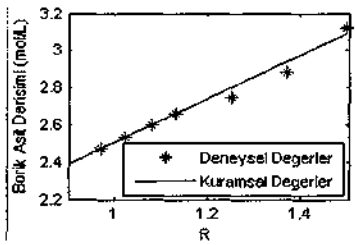
4.3 Tahmin Edici Tasarımı

Dört SKTT'li borik asit üretim sisteminde, Çakal (2004) ve Aşar (2004) tarafından değişik R değerlerinde yapılan deneylerde, sistem yatışkın duruma eriştikten sonra dördüncü reaktördeki borik asit derişimi ve pH değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Şekil 6'da ve 7'de kuramsal değerlerin (Eşitlik (12) ve (13)) deneysel verilerle büyük bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 7'de sadece iki deneysel veri ile eşitliğin doğruluğu gösterilmekte ise de bu konuda bazı ek deneyler daha sonra yapılacaktır.

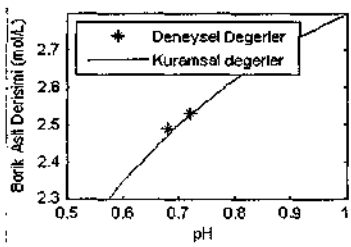
Tablo 6. Değişik R Değerlerinde Borik Asit Derişimi ve pH Ölçümleri

R	C_{H3BO3}	pH
0,97*	2,47	0,68
1,02*	2,53	-
1,08**	2,60	0,72
1,13*	2,66	-
1,25**	2,75	-
1,37**	2,88	-
1,50**	3,12	-

* Çakal (2004) tarafından yapılan deneyler
** Aşar (2004) tarafından yapılan deneyler



Şekil 6. Dördüncü reaktördeki borik asit derişimi ölçümlerinin kuramsal değerlerle karşılaştırılması



Şekil 7. Kuramsal olarak elde edilen borik asit derişimi–pH bağıntısının deneysel değerlerle karşılaştırılması

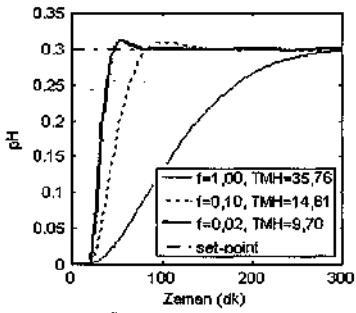
4.4 Benzetim Çalışmaları

Borik asit üretim sistemi için tasarlanan MÖD'ün istek değer takibindeki performansı, bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki performansı ve gürbüzlüğü MATLAB'de bulunan MÖD araç kutusu kullanılarak irdelenmiştir.

4.4.1 MÖD'ün İstek Değeri Takibindeki Performansı

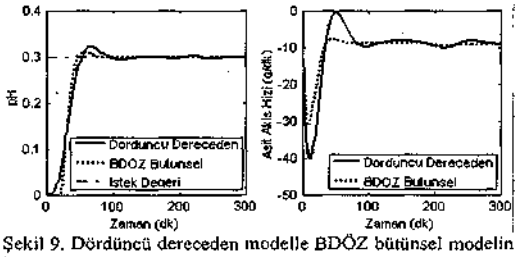
MÖD, Tablo 4'te verilen BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonu kullanılarak tasarlanmıştır. Model ufku, denetim ufku, tahmin ufku ve örnekleme zamanı Tablo 5'te açıklandığı gibi alınmıştır.

Değişik f değerlerinde, istek değerine 0,3'lük bir değişim verilerek elde edilen pH'ın cevap eğrisi Şekil 8'de gösterilmektedir. Cevap süresinin ve Toplam Mutlak Hata (TMH) değerinin az olması dolayısıyla en uygun f değeri olarak 0,02 seçilmiştir.



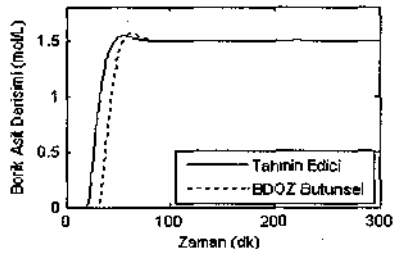
Şekil 8. MÖD'ün değişik f değerlerinde istek değeri takibindeki performansı

Denetlenen ve ayarlanan değişken cevap eğrileri ayrıca, yine f=0,02 değerinde, dördüncü dereceden aktarım fonksiyonu kullanılarak da elde edilmiş ve BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonun verdiği sonuçla karşılaştırılması Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere, BDÖZ bütünsel modelde salınım, cevap süresi ve TMH değeri dördüncü dereceden modele kıyasla daha küçüktür.



Şekil 9. Dördüncü dereceden modelle BDÖZ bütünsel modelin istek değeri takibindeki performansları

Hat üzerinde ölçülebilen pH değerleri tahmin ediciye gönderilerek, Eşitlik (13)'te verilen bağıntıyla borik asit derişimi hesaplanmış ve böylelikle borik asit derişiminin cevap eğrisi tahmini olarak elde edilmiştir. Ayrıca, borik asit derişiminin cevap eğrisi Tablo 3'te verilen borik asit derişimine ilişkin BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonunun kullanılmasıyla da elde edilmiş ve tahmin ediciden çıkan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 10'da da görüldüğü gibi istek değeri takibinde tahmin edici ile denetim daha başarılı bir performans göstermektedir.

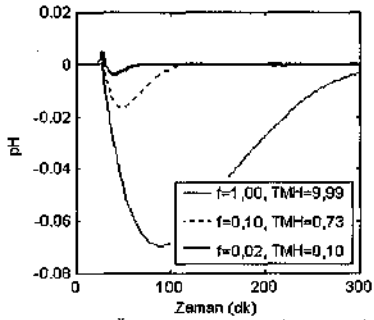


Şekil 10. Tahmin edicinin istek değeri takibindeki performansı

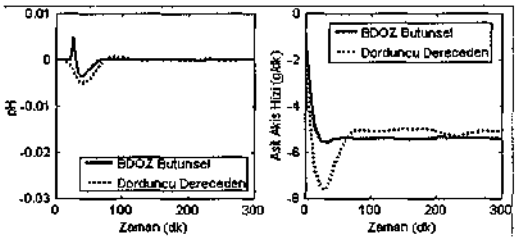
4.4.2 MÖD'ün Bozan Etkenin Ortadan Kaldırılmasındaki Performansı

MÖD'ün bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki performansı kolemanitin akış hızına %10'luk bir değişim verilerek Tablo 4'teki BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonları kullanılarak incelenmiştir. Şekil 11'deki pH'ın cevap eğrisine bakıldığında, yine en uygun f değeri olarak 0,02 belirlenmiştir.

Bozan etkenin ortadan kaldırılmasında da dördüncü dereceden modelle BDÖZ bütünsel model karşılaştırılmıştır. Şekil 12'ye bakıldığında, istek değeri takibinde olduğu gibi daha küçük cevap süresi ve TMH değeri dolaysıyla BDÖZ bütünsel modelin daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmektedir.

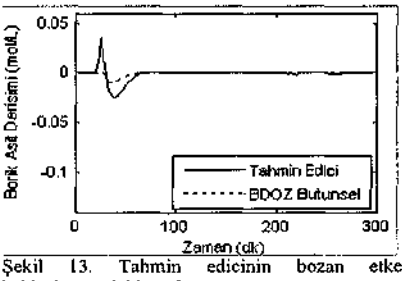


Şekil 11. MÖD'ün değişik f değerlerinde bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki performansı



Şekil 12. Dördüncü dereceden modelle BDÖZ bütünsel modelin bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki performansları

İstek değeri takibinde olduğu gibi bozan etkenin ortadan kaldırılmasında da pH değerleri tahmin ediciye gönderilerek borik asit derişiminin cevap eğrisi elde edilmiştir. Daha sonra, Tablo 3'teki BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonlarının kullanılmasıyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 13'te görüldüğü üzere tahmin edici kullanılarak yapılan denetim daha salınımlıdır. Bununla birlikte borik asit derişiminde ancak ±0,005'lik bir hata görülmektedir.



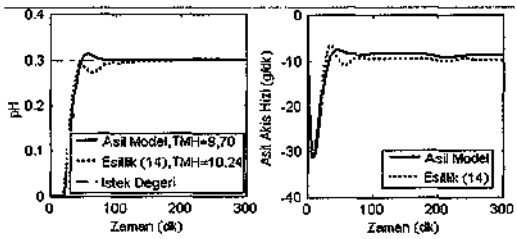
Şekil 13. Tahmin edicinin bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki performansı

4.4.3 MÖD'ün Gürbüzlük Performansı

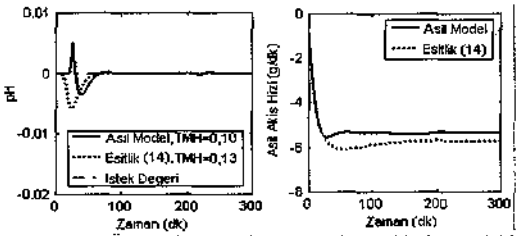
BDÖZ bütünsel model için MÖD'ün gürbüzlüğünü incelemek amacıyla zaman sabitinde, ölü zamanda ve kazançta %-10'luk değişiklik yapılmıştır (sistem/model uyuşmazlığı). Dolayısıyla, sistemin yeni aktarım fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$[y'_4] = \left[\frac{-0{,}0315e^{-18s}}{52{,}2s+1}\right][u'_1] \qquad (14)$$

Eşitlik (14) kullanılarak tasarlanan MÖD'ün hem istek değeri takibindeki hem de bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki gürbüzlüğü incelenmiş, denetlenen ve ayarlanan değişkenlerin cevap eğrileri Şekil 14 ve 15'te verilmiştir. MÖD'ün her iki durum için de gürbüz olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 14. MÖD'ün istek değeri takibindeki gürbüzlüğü



Şekil 15. MÖD'ün bozan etkenin ortadan kaldırılmasındaki gürbüzlüğü

5 SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı kolemanit ve sülfürik asitin tepkimeye girmesiyle borik asit üretilen dörtlü SKTT sisteminin algısal yöntemle denetlenmesidir. Sistemde, borik asit derişimi yerine pH ölçümüyle dördüncü reaktördeki borik asit derişiminin başarıyla denetlenip denetlenemeyeceği irdelenmiştir. Borik asit derişimi ile pH arasında kuramsal olarak geliştirilen ilişkinin geçerliliği deney yapılarak irdelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda geliştirilen bu bağıntının sistem denetiminde başarıyla kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Yine deneysel çalışmalarla sistemin ve bozan etkenin hem dördüncü dereceden hem de BDÖZ bütünsel aktarım fonksiyonları elde edilmiş, BDÖZ bütünsel fonksiyonun sistemi ve bozan etkeni başarıyla temsil edebileceği gözlemlenmiştir. Sistemde kullanılacak olan denetleç Model Öngörümlü Denetim tekniği kullanılarak tasarlanmıştır. Yapılan benzetim çalışmalarında denetleçin, istek değeri takibi, bozan etkenin ortadan kaldırılması ve gürbüzlük bakımından iyi bir performans sergilediği görülmüştür. Ayrıca, yapılan deneylerde borik asit dönüşümünün ikinci reaktörde tamamlandığı, dolayısıyla üçüncü ve dördüncü reaktörlere gerek olmadığı gözlemlenmiştir.

6 SEMBOLLER VE KISALTMALAR

C	denetim ufku, dk
C_i	i maddesinin derşimi, mol/L
d_i	birinci reaktöre kolemanit akış hızı, g/dk
f	skaler tasarım parametresi
F_A	asit akış hızı, g/dk
F_K	kolemanit akış hızı, g/dk
K_a	asitin çözünürlük sabiti
M	model ufku, dk
$m_{A,i}$	i maddesinin molekül ağırlığı, g/mol
N_i	i maddesinin molar akış hızı, mol/dk
P	tahmin ufku, dk
R	B_2O_3/SO_4^{-2} oranı
u_i'	birinci reakröre asit akış hızı, g/dk
V_A	asitin hacimsel akış hızı, L/dk
W_1	tahmin edilen hatalar için ağırlıklandırma matrisi
W_2	denetim hareketleri için ağırlıklandırma matrisi
x_{CaO}	reaksiyona giren CaO'nun mol oranı
x_i	i maddesinin mol oranı
y_i	i'nci reaktördeki borik asit derşimi, mol/L

Latin Harfler

ΔF_A	asit akış hızına verilen adım değşikliği, g/dk
ΔF_K	kolemanit akış hızına verilen adım değşikliği, g/dk
ΔR	R'ye verilen adım değşikliği
Δt	örnekleme zamanı, dk
ρ_A	asitin yoğunluğu, g/mL

Kısaltmalar

BDÖZ	birinci dereceden ölü zamanlı
MÖD	model öngörümlü denetleç
SKTT	sürekli karıştırıcılı tepkime tankı
TMH	toplam mutlak hata

KAYNAKLAR

Afonso, A. F. N. A. P.; Oliveira, M. C. N.; Castro, A. A. M. J. (1996). Model Predictive Control of a Pilot Plant Reactor with a Simulated Exothermic Reaction. *Computers and Chemical Engineering*, Cilt: 20, s: S769-S774.

Al-Ghazzawi, A.; Ali, E.; Nouh, A.; Zafirou, E. (2001). On-line Tuning Strategy for Model Predictive Controllers. *Journal of Process Control*, Cilt: 11, s: 265-284.

Aşar, I. (2004). Model Predictive Control (MPC) Performance for Controlling Reaction Systems, Yükseklisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara

Camacho, E.F., Bordons, C., (1998). *Model Predictive Control*, New York: Springer.

Cutler, C.R., Ramaker, B.L., (1979). Dynamic Matrix Control-A Computer Control Algorithm, AIChe National Meeting, Houston, Texas

Çakal, G. Ö. Y.. (2004). Dynamic Behaviour of Continuous Flow Stirred Slurry Reactors, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniveristesi, Ankara, Türkiye.

Çakal, G. Ö. Y.; Eroğlu, İ.; Özkar, S. (2006). Gypsum Crystal Size Distribution in Four Continuous Flow Stirred Slurry Boric Acid Reactors in Series Compared with the Batch. *Journal of Crystal Growth*, Cilt: 290, s: 197-202.

Çetin, E.; Eroğlu, İ.; Özkar, S. (2001). Kinetics of Gypsum Formation and Growth during the Dissolution of Colemanite in Sulfuric Acid. *Journal of Crystal Growth*, Cilt: 231, s: 559-567.

Eaton, J. W.; Rawlings, J. B. (1992). Model-Predictive Control of Chemical Processes. *Chemical Engineering Science*, Cilt: 47, Sayı: 4, s: 705-720.

Lide, D. R. (1992-1993). *Handbook of Chemistry & Physics*. Londra: CRC Press, Inc.

Kalafatoğlu, İ. E.; Özdemir, S. S. (2000). Hisarcık Kolemanitinin Sülfürik Asitle Çözünme Davranışı. *IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul.

Kojima, Y.; Tetsuya, H. (2003). Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt: 28, s: 989-993.

Marshall, W. L. , Jones, E. V. (1966). Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid from 25 to 350 Evaluated from Solubilities of Calcium Sulfate Acid Solutions. *Journal of Physical Chemistry*, Cilt: 70, Sayı:12, s: 4028-4040.

Maurath P. R.; Mellichamp D. A.; Seborg D. E. (1988). Predictive Comtroller Design for SISO Systems. *IEC Research*, Cilt:27, s:956.

Özgülşen, F.; Kendra, S. J.; Çınar, A. (1993). Nonlinear Predictive Control of Periodically Forced Chemical Reactors. *AIChe Journal*, Cilt: 39, Sayı: 4, s: 589-598.

Özkan, L.; Kothare, M. V.; Georgakis, C. (2003). Control of a Solution Copolymerization Reactor Using Multi-Model Predictive Control. *Chemical Engineering Science*, Cilt: 58, s: 1207-1221.

Seborg, D.E., Edgar, T.F., Mellichamp, D.A., (1989). *Process Dynamics and Control*. Kanada: John Wiley & Sons Inc.

Skoog, D. A., West D.M., Holler F. J. (1996). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. USA: Saunders College Publishing.

Tunç, M.; Kocakerim, M. M. (1998). Kolemanitin H_2SO_4 Çözeltisinde Çözünme Kinetiği. *III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Erzurum.

Vasco de Toledo, E. C.; Martini, R. F.; Maciel, M. R. W.; Filho, R. M. (2005). Process Intensification for High Operational Performance Target: Autorefrigerated CSTR Polymerization Reactor. *Computers and Chemical Engineering*, Cilt: 29, Sayı: 6, s: 1447-1455.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Mikrodalga Enerjisinin Hidrate Bor Minerallerinin Sudaki Çözünürlüklerine Etkisinin Araştırılması

Investigation of the Effects of Microwave Energy on the Solubility of Hydrated Boron Minerals in Water

Ş. G. Özkan & M. F. Eskibalcı
İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü34320 Avcılar-İSTANBUL

ÖZET: Bu çalışmada, değişik güç ve sürelerde mikrodalga radyasyona maruz bırakılan hidrate bor minerallerinden olan kolemanit ve üleksitin çözünürlüğü üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneylerde önce saf kolemanit ve üleksit numunelerinin farklı Pülpte Katı Oranı (PKO), çözünme süresi ve sıcaklıklardaki çözünürlüğü incelenmiş, daha sonra değişik güç seviyelerinde mikrodalga radyasyona maruz bırakılan numunelerin çözünürlük deneyleri yapılarak bir önceki elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde kolemanitin ve üleksitin çözünürlüğünün mikrodalgaya maruz kalma zamanı ile büyük oranda azaldığı gözlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, solubility of hydrated boron minerals such as colemanite and ulexite was investigated with respect to their response to microwave energy with different power and reaction time levels. In the experiments, firstly solubility of pure colemanite and ulexite minerals was investigated at different solid-liquid ratio, residence time and different temperature levels, then the results were compared to each other with respect to microwave radiation at different power levels. Finally, it was observed that microwave energy had a negative effect on solubility values.

1 GİRİŞ

Yer kabuğunda kimyasal formülünde bor elementi içeren iki yüz adete yakın mineral tespit edilmiştir. Bunlar içerisinde ticari önem taşıyan bor minerallerinin sayısı yaklaşık on kadardır (Kocakuşak 1994). Ticari ve Türkiye maden yatakları açısından önem arzeden bor mineralleri arasında: Kolemanit, Boraks (Tinkal), Uleksit, Probertit, Pandermit ve Hidroborasit yer almaktadır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları ise çok ender olarak bulunmaktadırlar. Örneğin Pandermit minerali dünyada sadece Balıkesir-Susurluk ilçesi sınırlarında bulunmaktadır (Özkan 1995).

Bor mineral ve bileşiklerinin makine, metalurji, kimya ve diğer sanayilerdeki kullanımında katma değerinin çok yüksek olması, bunun yanında fosil yakıtlara alternatif olarak ortaya konan ve üzerinde çok ciddi araştırmaların yapıldığı hidrojen enerjisi üretiminde borun taşıdığı büyük önemden dolayı günümüzün en stratejik madenleri arasına girmiş bulunmaktadır. Son rakamlara göre dünya rezervinin yaklaşık %72 sini elinde bulunduran ülkemiz ise bu potansiyeli ile bir kez daha ön plana çıkmış durumdadır.

Günümüzde üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan %90 oranındaki kısmı bor cevherlerinden üretilen borlu bileşikler elde etmek için kullanılmaktadır.

Bor mineralleri genellikle su kullanan cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri ile değerlendirilmektedir (Kocakuşak 1996). Yaş işlemler dolayısıyla hidrate bor minerallerinin bir kısmı suya karışarak çözelti fazına geçmekte ve katı kayıpları kaçınılmaz olmaktadır (Kocakuşak 1995, Özkan 1999-2000). Bu çalışmada hedeflenen normal koşullar altında ve mikrodalga enerjisi yardımı ile hidrate bor minerallerinin sudaki çözünürlük değerlerinin pratik olarak saptanmasıdır. Böylelikle ticari bor bileşikleri eldesi öncesi ve sonrasında su ile çözündürme ve ısıl işlemler tercih edildiğinde borlu minerallerin belli bir oranda çözelti olarak sıvı faza geçtiği ve bunun da ilerleyen zenginleştirme, kimyasal ayırma, kalsinasyon, katı-sıvı ayırma ve kristalizasyon gibi proseslerdeki etkisinin tam olarak

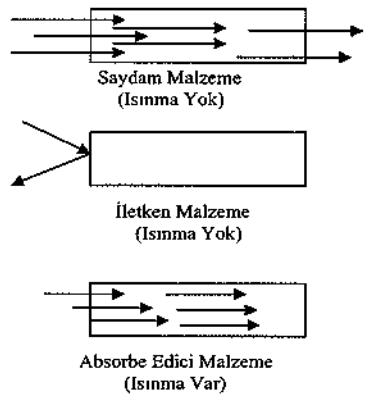
anlaşılması için sudaki çözünürlük değerinin bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca konvansiyonel ve modern bir yöntem olan mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın da genel anlamda bir karşılaştırılması yapılmıştır.

Mikrodalgalar; televizyon, radyo ve radar teknolojisinde kullanılan elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalga frekansları 3 band içermektedir (Kingman 2003). Ultra yüksek frekans (UHF: 300 MHz den 3 Hz e), Süper yüksek frekans (SHF: 3 GHz den 30 GHz'e), Aşırı yüksek frekans (EHF: 30 GHz'den 300 GHz'e kadar olan)

Cisimleri mikrodalga ile olan ilişkileri bakımından üç grupta sınıflandırabiliriz (Kingman 1998). Bunlar; metaller, saydam malzemeler (yalıtkanlar) ve dielektrik malzemeler (absorbantlar).

Metaller yüksek iletkenliğe sahiptirler ve gelen mikrodalgaları aynen yansıttıkları için ısınmazlar. Bu özelliklerinden dolayı mikrodalga fırınlar içinde dalga klavuzu amacıyla kullanılmaktadırlar. Mikrodalga enerjisinin en iyi absorblandığı malzemeler dielektrik özellikteki malzemeler olup kolaylıkla ısıtılabilmektedirler. Su içeren maddeler bunlara örnek verilebilir. Mikrodalgalar için saydam malzemeler yalıtkan olarak sınıflandırılmaktadır. Örneğin; cam, seramik ve hava gibi. Bunlar mikrodalgayı geçirirler veya çok az ısınırlar. Yalıtkan malzemeler mikrodalga fırınlar içerisinde malzemenin ısınmasını desteklemek için sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 1'de mikrodalgaların farklı malzemelerdeki davranışları gösterilmektedir.

Mikrodalga ısıtma sistemlerinde elektromanyetik enerji doğrudan madde içerisinde ısıya dönüşmektedir. Bu nedenle mikrodalga ısıtma sistemlerinde ısı, konvansiyonel sistemlerin tam tersine maddenin içinden dışına doğru taşınır. Bu tip ısıtma sistemlerinde su moleküllerinin rezonansa girmesi ve büyük kayıp açılarına sahip (dielektrik) maddelerin iletim kayıplarının oluşması ile ısı açığa çıkmaktadır (Kingman 2000). Kayıp açıları sıcaklık ile azaldığından mikrodalga ısıtma bir bakıma kendini regüle eden bir sistem gibi çalışmaktadır.



Şekil 1. Mikrodalgaların Farklı Malzemelerdeki Davranışı (Xia 1997).

Bu sistem konvansiyonel ısıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında ısıtma veya kurutma süresinin çok daha kısa olduğu ve daha homojen bir ısıtma ve kurutma sağladığı görülmektedir.

Mikrodalga ısıtma diğer geleneksel yöntemlerden farklılık göstermektedir. Mikrodalgada ısıtma hacimseldir ve materyalin merkezinden başlayarak yüzeye doğru yayılır. Mikrodalga enerjisi; genellikle ön ısıtma, kurutma ve dehidrasyon için uygulanmaktadır. Materyalin iç bölümleri materyalin yüzeyinden daha sıcaktır, bu yüzden suyun içten dışa buharlaşması ve difüzyonu daha basittir. Kurutma boyunca kabuk oluşumu görülmez ve su kolayca buharlaşır. Malzemenin ısıtılması malzemenin kimyasal ve fiziksel yapısına bağlı olmaktadır.

Mikrodalga enerjisinin son 25 yıldan bu yana madencilik alanında da kullanımına yönelik çalışmaların olduğu ve hızla bu yöndeki denemelerin arttığı gözlenmektedir (Kingman 2001). Bu çalışmalarda mikrodalga enerjinin; öğütmede, kurutma ve anhidrasyonda, refrakter altın cevherlerinin ön uygulamasında, kömür desülfürizasyonunda, liç işlemlerinde, kavurmada, karbonun aktivasyonunda, oksitlerin karbotermik redüksiyonunda, atıkların minimizasyonunda uygulama potansiyelinin olduğu belirtilmektedir (Şener ve Özbayoğlu 1996). İlk yatırım maliyetinin yüksek olmasına karşılık en önemli avantajları arasında;

-Proses süresini kısaltması ve buna bağlı olarak düşük enerji tüketimi,

-Fırının duvarları, taşıyıcı bantlar ve içindeki havanın ısıtılmasına gerek olmayışı,

-Doğrudan doğruya hedeflenen malzemenin ısıtılabilmesi,

-Ürün kalitesini arttırarak yüzeyinde kabuklaşmayı önlemesi yer almaktadır.

Özellikle kurutma ve dehidrasyon ile malzemenin öğütülebilirliğine olan etkileri üzerindeki çalışmalar oldukça ilgi çekicidir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme

Bu çalışma kapsamında deneysel çalışmalara esas olan kolemanit ve üleksit numuneleri; ETİ Bor A.Ş. Balıkesir Bigadiç Bor İşletmesinden temsili olarak ayrı ayrı alınmıştır. Kolemanit Simav ocağından alınırken üleksit Acep ocağından temin edilmiştir. Numune temini sırasında mümkün olduğunca saf kristaller alınmaya özen gösterilmiştir.

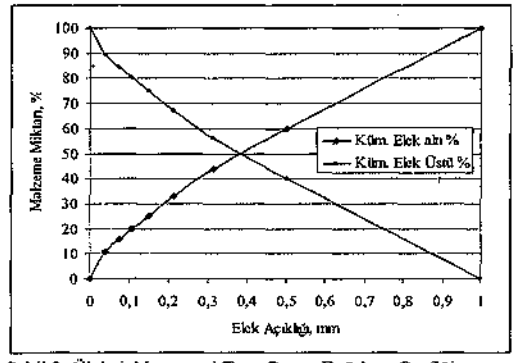
Numune üzerinde ilk olarak yüzeydeki kil ve benzeri safsızlıkların uzaklaştırılması için su ile temizleme uygulanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Ortalama boyutu 200 mm olan numuneler primer bir kırıcı olan laboratuar tipi çeneli kırıcı vasıtası ile iki kademede kırılmıştır. Böylelikle malzeme boyutu tamamı 30 mm altına indirilmiştir. Elde edilen kırılmış ürün 30, 8, 4, 2 ve 1 mm'lik elek serisi kullanılarak boyut guruplarına ayrılmış ve her bir boyut gurubundaki malzeme tartılarak ileriki deneylerde kullanılmak üzere homojen ve temsili bir şekilde naylon poşetlere alınmıştır.

Çözündürme deneylerinde -1 mm tane boyutundaki numuneler kullanılmıştır. numunelerin tam kimyasal analizi Eti Maden Bigadiç Bor işletmesinde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1'de kolemanit ve üleksit numunelerinin tam kimyasal analizi verilmektedir.

Çizelge 1. Numunelerin Tam Kimyasal Analizi

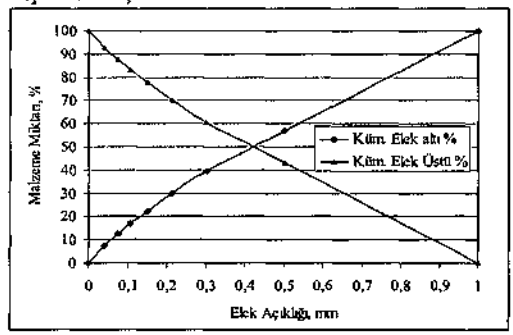
Bileşik, %	Kolemanit	Üleksit
H_2O	0,35	0,10
B_2O_3	49,17	42,98
CaO	26,71	21,18
Na_2O	0,25	3,20
MgO	1,27	0,46
SiO_2	2,95	1,78
SO_4	0,26	0,20
SrO	1,55	0,74
Al_2O_3	0,08	0,05
Fe_2O_3	0,012	0,010
As ppm	3,030	33,33

Kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkarak çalışılan numunelerin saflık oranları hesaplandığında; Kolemanit : %96,79; Üleksit ise: %99,95 olduğu tespit edilmiştir. -1 mm boyutundaki Üleksit ve Kolemanit numunelerinin tane boyut dağılımlarını incelemek için ayrı ayrı elek analizi yapılmış ve oluşturulan kümülatif elek eğrileri sırasıyla Şekil 2 ve 3' de verilmiştir.



Şekil 2. Üleksit Numunesi Tane Boyut Dağılımı Grafiği

Grafik incelendiğinde üleksit numunesinin d_{50} ve d_{80} boyutlarının sırası ile; 0,39 mm ve 0,75 mm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Kolemanit Numunesi Tane Boyut Dağılımı Grafiği

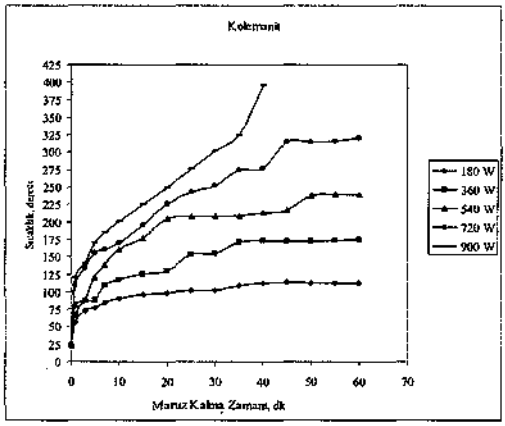
Grafikten Kolemanit numunesinin d_{50} ve d_{80} boyutlarının sırası ile; 0,42 mm ve 0,78 mm olduğu tespit edilmiştir.

Saf kolemanit ve üleksit minerallerinin dielektrik özelliklerinin tespiti için 11 GHz de yapılan ölçümlerde; Kolemanitin dielektrik sabiti: 38.9437 (-5,6703/+1.0569) ve Üleksitin dielektrik sabiti 33.9758 (-1.8721/+5,6812) olarak belirlenmiştir.

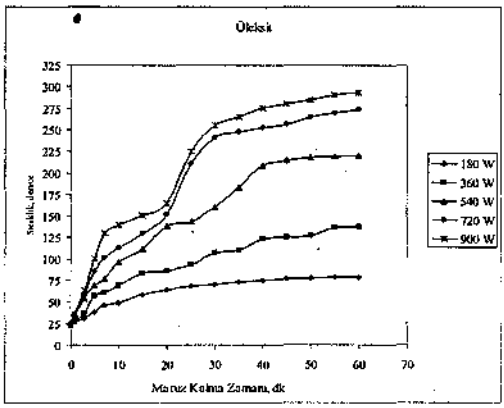
2.2 Yöntem

Mikrodalga ile çözündürme deneylerinde 2450 MHz frekansında çalışan ve 5 farklı güç seviyesi olan ev tipi bir mikrodalga fırın kullanılmıştır. İlk olarak saf kolemanit ve üleksit numunelerinin farklı pülpte katı oranı, çözünme süresi ve sıcaklıklardaki çözünürlüğü incelenmiş, daha sonra değişik güç seviyelerinde mikrodalga radyasyona maruz bırakılan numunelerin çözünürlük deneyleri yapılarak bir önceki elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Öncelikle değişik güç seviyelerinde süreye bağlı numunelerin ulaştıkları sıcaklıklar tespit edilmiştir. Sıcaklık ölçümleri infrared bir termometre ile anlık olarak ölçülmüştür. Kolemanit ve Üleksit minerallerinin farklı Mikro Dalga güç seviyelerinde zamana bağlı sıcaklık değişimleri sırasıyla Şekil 4 ve 5'de verilmiştir.



Şekil 4. Kolemanit Mineralinin Farklı Güç Seviyelerinde Süreye Bağlı Sıcaklık Değişimi

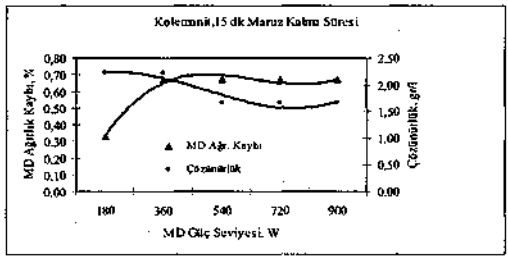


Şekil 5. Üleksit Mineralinin Farklı Güç Seviyelerinde Süreye Bağlı Sıcaklık Değişimi

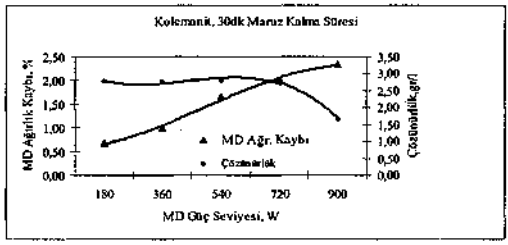
3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Mikrodalgaya bağlı çözünürlük deneylerinde her iki numuneden 30'ar gramı numune ayrı ayrı 5 farklı Mikro Dalga güç düzeyinde 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk ve 75 dk Mikro Dalga radyasyona maruz bırakılmıştır. Her bir örnek Mikro Dalga fırından çıkartıldıktan sonra hemen tartılmış ve ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Buradan bünye suyunun hangi oranda uzaklaştırıldığı belirlenmeye çalışılmıştır. Havadan nem almayacak şekilde soğutulan numuneler %10 PKO, 60 dk çözündürme süresi ve normal su sıcaklığında sabit karıştırma hızı ile yapılan çözündürme deneylerine tabi tutulmuşlardır. Deney sonucunda katı kayıplarından yola çıkarak çözünürlük değerlerine ulaşılmıştır.

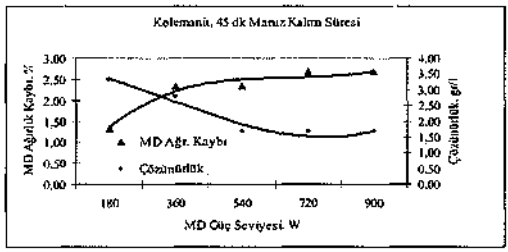
Kolemanit minerali üzerinde yapılan Mikrodalgaya bağlı çözünürlük deney sonuçları Şekil 6,7,8,9 ve 10 da verilmiştir.



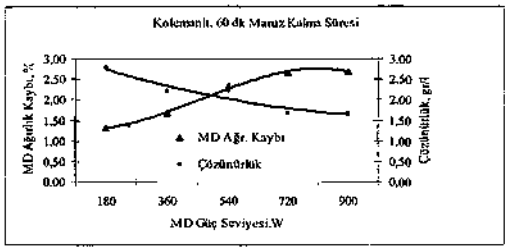
Şekil 6. Farklı MD Güç Seviyelerinde 15 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri



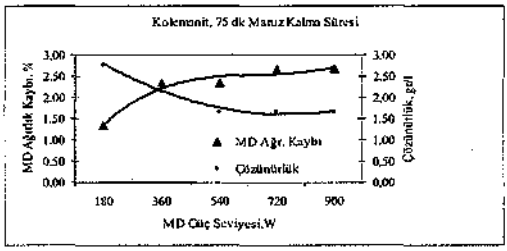
Şekil 7. Farklı MD Güç Seviyelerinde 30 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri



Şekil 8. Farklı MD Güç Seviyelerinde 45 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri

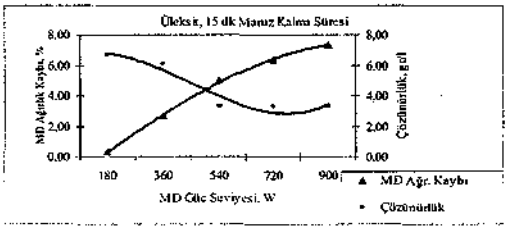


Şekil 9. Farklı MD Güç Seviyelerinde 60 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri

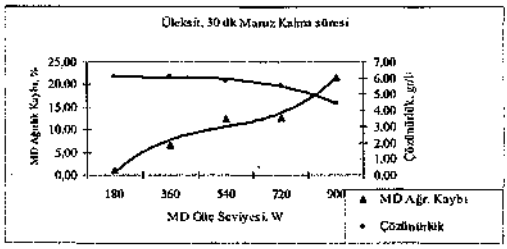


Şekil 10. Farklı MD Güç Seviyelerinde 75 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri

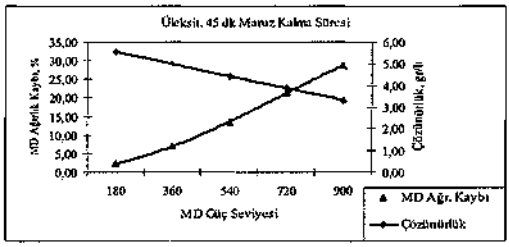
Üleksit minerali üzerinde yapılan Mikrodalgaya bağlı çözünürlük deney sonuçları Şekil 11,12,13,14 ve 15 de verilmiştir.



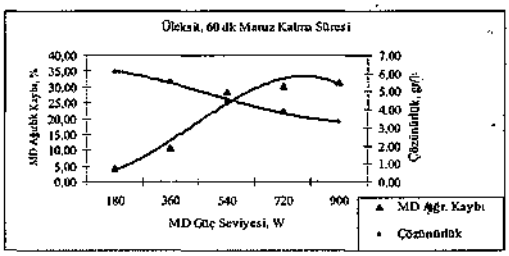
Şekil 11. Farklı MD Güç Seviyelerinde 15 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri



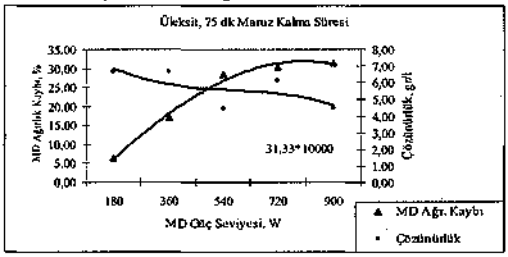
Şekil 12. Farklı MD Güç Seviyelerinde 30 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri



Şekil 13. Farklı MD Güç Seviyelerinde 45 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri



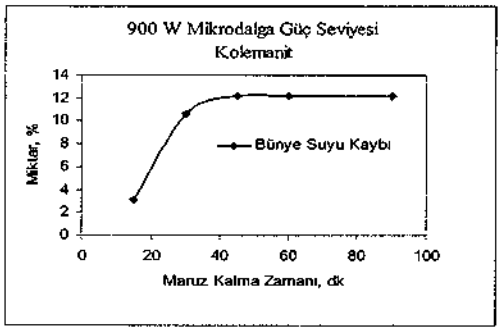
Şekil 14. Farklı MD Güç Seviyelerinde 60 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri



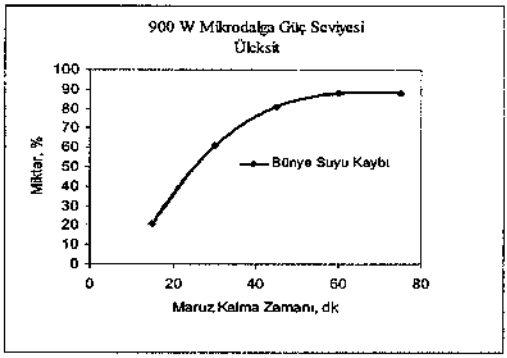
Şekil 15. Farklı MD Güç Seviyelerinde 75 dk Maruz Kalma Süresindeki Çözünürlük Değerleri

Mikrodalga radyasyona maruz bırakılan numuneler, ısıya bağlı olarak meydana gelen yapısal değişimler nedeniyle kolemanit ve üleksitin çözünürlüklerinde sırası ile %57 ve %60 a varan oranda bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.

Kolemanit ve üleksit için mikrodalga radyasyon altındaki bünye suyu kayıpları incelendiğinde sırası ile Şekil 16 ve 17'de bu değerler verilmektedir.



Şekil 16. Kolemanit Mineralinin MD Radyasyon altındaki Bünye Suyu Kaybı



Şekil 17. Üleksit Mineralinin MD Radyasyon altındaki Bünye Suyu Kaybı

Kolemanit ve üleksitin bünyesinde teorik olarak bulunan su miktarı sırası ile %21,91 ve %35,56 dur. Grafikler incelendiğinde kolemanit bünyesindeki suyun max %12.19'u uzaklaşırken bu oran üleksit minerali için %88,11'e ulaşmıştır.

Sonuç olarak mikrodalga enerjisi yardımıyla ısıtılarak yapılan sudaki çözündürme deneyleri göstermiştir ki; hidrate bor mineralleri mikrodalga enerjisi ile ısıtıldıkları zaman kristal yapılarındaki suyu hızla kaybetmekte, böylelikle faz yapıları değişerek, çözünme oranları azalmaktadır.

KAYNAKLAR

D. K. Xia., C.A. Pickles., 1997., Applications of microwave energy in extractive metallurgy, a review, CIM Bulletin, Volume 90, No 1011, pp:96-107.

S. Ersayın., Ş. L. Ergün., H. Benzer., 1994,The effects of heat treatment on grinding and liberation of chromite ores, Progress in Mineral Processing Technology, 5. International Mineral Processing Symposium Cappadocia/Turkey, Demirel&Ersayın (eds), pp: 33-37, Balkema.

S. Kocakuşak., H.J. Köroğlu., E. Ekinci., R. Tolun., 1994, Microwave processing of boric acid to produce granular boron oxide, Progress in Mineral Processing Technology, Demirel&Ersayın (eds), pp: 487-491, Balkema.

S. Kocakuşak., J. H., Köroğlu., E. Ekinci., R. Tolun., 1995, Production of Anhydrous borax using microwave heating, Industrial&Engineering Chemistry Research, No 34, pp:881-885.

S. Kocakuşak., H.J. Köroğlu., T. Gözmen., O.T. Savaşcı., R. Tolun., 1996, Drying of wet Borax pentahydrate by microwave heating, Industrial&Engineering Chemistry Research, No 35, pp:159-163.

S. Şener., G. Özbayoğlu., 1996, Effect of heat treatment on grindability of ulexite, Innovations in Mineral and Coal Processing, 7. International Mineral Processing Symposium Istanbul/Turkey, Atak, Önal& Çelik (eds), pp:29-31, Balkema, Rotterdam.

S. W. Kingman, K. Jackson, A. Cumbane, S. M. Bradshaw, N. A. Rowson and R. Greenwood, 2003, Recent developments in microwave-assisted comminution, International Journal of Mineral Processing, Int. J. Miner. Pross., volume 74, Issue:1-4, p:71-83.

S.W. Kingman, Rowson NA, 1998, Microwave Treatment of Minerals- A Review, Minerals Engineering, vol. 11, No 11, pp 1081-1087.

S.W. Kingman, Vorster W, Rowson NA, 2000, The Influence of Mineralogy on Microwave Assisted Grinding, Minerals Engineering, Vol13, No.3, pp 313-327.

S.W. Kingman, Vorster, W Rowson NA., 2001,The Effect of Microwave Radiation upon the Processing of Neves Corvo Copper Ore, International Journal of Mineral Processing vol. 63, 1, , 29-44.

Ş. G., Özkan, 1999, "A Practical Approach to Solubility of Colemanite Ores", The Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Section C, 108, C53-C55.

Ş.G.,Özkan, 2000, "Investigation of Solubility Parameters prior to Processing of Kestelek Colemanite", Proc. 8th Int. Mineral Processing Symposium, Antalya, 545-548, Balkema, Roterdam.

Ş.G., Özkan, Lyday, P.A., 1995, "Physical and Chemical Treatment of Boron Ores", SME's Annual Meeting, Preprint 95-186, 8 p, Denver.

Kalsiyum Borat Üretiminin Araştırılması

M.E. Çelen & L. Özmen
T.C. Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bor bileşikleri 250 den fazla alanda kullanılmaktadır. Bulardan bazıları; inşaat, tarım, kozmetik, tekstil, seramik, cam, nükleer sanayi; ayrıca askeri araçlar, elektronik cihazlar ve otomotiv sektörüdür. İnorganik boratların genel formülü $xMO.yB_2O_3.zH_2O$ (M:metal) şeklindedir. Metalin cinsine, bor ve su içeriğine göre boratların kimyasal, fiziksel ve termodinamik özelikleri değişmektedir. Bu çalışmada borik asit ve kalsiyumlu bileşikler kullanılarak sulu ortamda yüksek B_2O_3 oranında ve düşük çözünürlükte kalsiyum borat üretimi çalışılmıştır. Bu amaçla tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli teorik koşullar belirlendikten sonra farklı sıcaklık ve karışma oranları denenmiştir. Elde edilen ürünün analizleri yapılmıştır.

ABSTRACT Boron compounds are used in more than 250 fields. Some of these fields are; construction, agriculture, cosmetics, textile, ceramics, glass, nuclear industry; in addition to military vehicles, electronic devices and the automotive industry. The general formula of inorganic borates is $xMO.yB_2O_3.zH_2O$ (M:metal). Type of metal, boron and water contents change chemical, physical and thermodynamic properties of borates. In this study boric acid and compounds with calcium are used in solution to synthesis calcium borates which have high B_2O_3 content and low solubility. First theoretical conditions are determined to produce calcium borates, and then different temperatures and mixing ratios were tried. Analyses of the product were done.

1 GİRİŞ

Bor, doğada tüm canlıların yaşamlarını sürdürmesi için önemli elementlerden birisidir. Bor ve bileşiklerinin özellikle metalürji ve malzeme alanında kullanılması ile ve teknolojik gelişmeler sonucu stratejik bir maden olmuştur [Roskill, 1999].

Bor periyodik cetvelde atom numarası 5 ve atom ağırlığı ortalama 10,811 olan metal, ametal karışımı bir elementtir. Tabiattaki bor atomları dayanıklı B10 ve B11 izotopundan oluşur [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology].

Yoğunluğu 2,34 gr/cm^3, ergime sıcaklığı 2090±20°C ve kaynama sıcaklığı 2550°C ve yarı iletken bir elementtir [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology].

Doğada genelde beyaz veya beyaza yakın renkte bulunmaktadır. 230 çeşit Bor minerali olduğu bilinmektedir. 9,3 mohs sertlik değeri ile elmastan sonra en sert elementtir [Roskill, 1999].

Bor minerallerinde, ticari anlamda önemli olan başlıca 3 cevher vardır. Bunlardan büyük miktarda "Na" içeren Tinkal cevheri, büyük miktarda "Ca" içeren bileşiklerine Kolemanit cevheri, büyük miktarda "Na-Ca" içeriğinde olana ise Üleksit cevheri denir [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry].

Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır [DPT:2608-ÖİK:619, 2001].

Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervleri mevcut olup Kestelek gibi işletmelerde de zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir [DPT: 2608 - ÖİK: 619, 2001].

Tablo 1'de üretim yeri bazında bor rezerv tablosu (B_2O_3 bazında) verilmiştir [DPT: 2608 - ÖİK: 619, 2001].

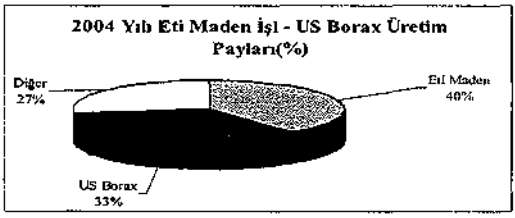
Tablo 1. Üretim Yeri Bazında Türkiye Bor Rezervleri (Brüt Cevher Bazında ton)

Rezerv Yeri	Rezerv Yerlerinin
Bigadic	20,3
Emet	54,9
Kestelek	0,3
Kırka	24,5
TOPLAM REZERV	100,0

Bor ve bileşiklerinin, metalik malzemelere sağladığı yararları, yüksek ısıya dayanım, yüksek mukavemet, yüksek manyetik geçirgenlik, yüksek elastiklik, yüksek yüzey koruma, yüksek kronolojik sıcaklığa dayanım, yüksek iletkenlik, yüksek aşınma ve korozyona dayanım, yüksek ısı transferi, yüksek soğurma, yüksek yapışma ve tutunma gibi özellikler kazandırmaktadır [Roskill, 1999].

Türkiye'deki bilinen borat yatakları özellikle Kırka / Eskişehir, Bigadiç / Balıkesir, Kestelek /Bursa ve Emet / Kütahya'da bulunmaktadır. Eti Maden İşletmelerine ait 64 saha bulunmaktadır [DPT: 2608 - ÖİK: 619, 2001].

Tablo 2. 2004 Yılı Eti Maden İşletmeleri – US Borax Üretim Payları (%)



Türkiye'nin Dünya toplam bor rezervi içindeki payı B_2O_3 bazında 2001 yılı itibariyle %64 iken 2004 yılında %72,2'ye yükselmiştir [Eti Maden İşletmeleri Faaliyet Raporu, 2005].

2 LİTERATÜR

En yaygın olarak bilinen kalsiyum borat bileşiği kolemanit mineralidir. $2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$ formülüne sahip kolemanit B_2O_3 ihtiyacı olan yerlerde kullanılabilmektedir. En çok kullanıldığı yerlerden bazıları cam sektörü, çimento sektörü ve demir çelik sektörüdür. Çözünürlüğü düşük olan bu boratın elementel hesabı Tablo 3' de verilmiştir [Liu, 2006].

Tablo 3. Kolemanit'in Elementel Hesabı

	%		%
Ca	19,50%	CaO	27,28%
B	15,78%	B_2O_3	50,81%
H	2,45%	H_2O	21,91%
O	62,27%		
Toplam	100,00%	Toplam	100,00%

Çözünürlüğü yüksek olan sodyum boratlara nazaran çözünürlüğü çok daha az olan kalsiyum boratlar yağlama yağlarında ve alev geciktiriciliğin gerektiği yerlerde de kullanılmaktadır [Liu, 2005].

Çözünürlüğü düşük olan bir diğer borat çinko borattır. Fakat hammadde maliyeti yüksektir.

Kalsiyum borat kalsiyumlu bir bileşik ve borik asit yardımıyla sulu ortamda gerekli koşullar sağlandıktan sonra sentezlenebilir.

Literatürde kristal suyu içeren bir çok kalsiyum borat mevcuttur. Bunlardan bazılar aşağıdaki tabloda verilmiştir [Roskill, 1999].

Tablo 4. Kristal Suyu İçeren Boratlar

İsim	Formülü	% B_2O_3
Probertit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$	49,56
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.\ 2H_2O$	62,35
Hidroborasit	$MgO.CaO.3B_2O_3.6H_2O$	50,53
İnderborit	$MgO.CaO.3B_2O_3.11H_2O$	41,19
Nobleit	$CaO.3B_2O_3.4H_2O$	61,98
Gowerit	***$CaO.3B_2O_3.5H_2O$***	***58,83***
Florovit	$CaO.B_2O_3.4H_2O$	35,20
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	50,81
Meyerhofferit	$2CaO.3B_2O_3.7H_2O$	46,71
İnyoit	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$	37,62
Preseit(pandermit)	$4CaO.5B_2O_3.7H_2O$	49,83
Tercit	$4CaO.5B_2O_3.2H_2O$	57,21
Ginorit	$2CaO.7B_2O_3.8H_2O$	65,54

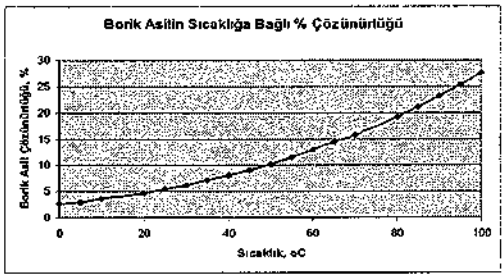
Literatürde kalsiyumlu bileşik olarak kalsiyum hidroksit veya kalsiyum karbonat kullanılarak çeşitli formülasyonlarda kalsiyum borat üretiminden çokça bahsedilmektedir [Roskill, 1999].

Ayrıca sentezlenerek elde edilen kalsiyum boratlardan başka mineral olarak bulunan ve içerisinde kalsiyum ihtiva eden birçok bor minerali vardır. Bunlardan bazıları Tablo 4'de verilmiştir.

Bor kaynağı olarak ise genellikle borik asit kullanılmaktadır. Farklı borik asit ve kalsiyum hidroksit/karbonat oranları kullanılarak farklı kalsiyum boratları üretmek mümkündür [D. Maniu, 2005 ve Zsolt 2001].

3 DENEYSEL YÖNTEM

Öncelikle laboratuarda saf su yardımıyla borik asidin doygun çözeltisi hazırlanmıştır. Borik asidin sudaki sıcaklığa bağlı % çözünürlük değerleri aşağıdaki şekilde verilmiştir. Hazırlanan sulu doygun borik asit çözeltisi en az 75°C ye kadar ısıtılmıştır. Çözelti takribi olarak 75–85°C arasında tutulmuştur.



Isındıkça çözünürlüğü az da olsa artan borik asit yüzünden çözeltinin doygun halde kalması için ortama borik asit ilavesi yapılmadır.

İstenilen doygunluğa ve sıcaklığa gelen çözelti üzerine teorik oranda ve fazlasında kalsiyum hidroksit ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklık kontrol edilmelidir.

Tablo 5. Kalsiyum Hidroksit Yardımıyla Kalsiyum Borat Üretimi

$Ca(OH)_2$	H_3BO_3	=>	$CaO.3B_2O_3.5H_2O$
Kalsiyum	Borik		Kalsiyum
Hidroksit	Asit		Borat
1 mol	6 mol		1 mol

Kalsiyum hidroksitin fazlası da ilave edildikten sonra tepkimenin verimli olabilmesi için kontrollü sıcaklıkta ısıtma bir miktar daha devam ettirilmiştir.

Daha sonra elde edilen çözelti doğal soğumaya bırakılarak çözelti kristalleşmeye başlayınca süzülmüştür.

Elde edilen katı sıcak saf su ile yıkanarak tekrar süzülmüştür. Süzme kâğıdın üstünde kalan katı doğal ortamda kurumaya bırakılarak analizi yapılmıştır. Tablo 5'te sentez için türetilen teorik denklemler görülmektedir.

Deneyler sırasında sıcaklık kontrollü, manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca denemeler esnasında kullanılan hammaddeler teknik kalitededir.

4 SONUÇLAR

Deneyler 3 farklı oranda yapılmıştır. Buna göre sisteme ilave edilen kalsiyum hidroksitin tamamının tepkimeye girmesi için ortamda fazla borik asit bulunmalıdır [James, 1998].

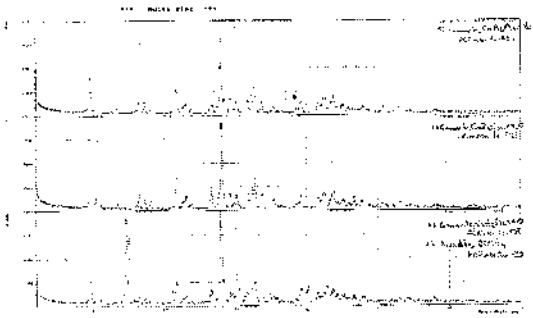
Bu amaçla hazırlanan 3 farklı sistemde teorik oranda ve teorik oranının fazlası borik asit kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen katıların analizi yapıldığında beklenilen şekilde Gowerit elde edildiği görülmüştür.

Elde edilen Gowerit'in B_2O_3 oranı yaklaşık %58 civarındadır. Ürünün elementel analizi Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Gowerit'in Elementel Hesabı

	%		%
Ca	11,29%	CaO	15,80%
B	**18,27%**	**B_2O_3**	**58,83%**
H	2,84%	H_2O	25,37%
O	67,60%		
Toplam	100,00%	Toplam	100,00%

Fakat üçüncü denemede borik asitin fazla ilave edilmesinden dolayı ortamda kala borik asit kaldığı analizlerde görülmüştür. Şekil 1'de 3 farklı numunenin XRD analizlerin görüntüleri verilmiştir.

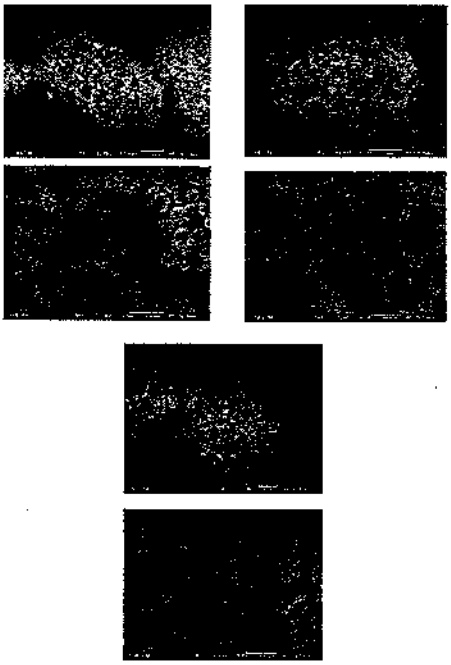


Şekil 1. Elde Edilen 3 numunenin XRD analizleri

Çözünürlüğünün çok az olduğu bilinen kalsiyum boratların özellikle yağlama yağlarında, boyada ve tekstilde kullanılabilmesi için tane boyutunun oldukça küçük olması gerekmektedir.

Bu amaçla elde edilen ürünlerin taramalı elektron mikroskobunda resimleri çekilmiştir. Elde edilen resimler Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2'deki resimlerden de görüldüğü gibi elde edilen Gowerit'in tane boyutu yaklaşık 25–30 mikron arasındadır.



Şekil 2. Elde Edilen Gowerit Kalsiyum Boratının SEM görüntüleri.

Çalışmalar neticesinde borik asit ve kalsiyum hidroksit kullanılarak yüksek bor ihtiva eden ve çözünürlüğü düşük olan Gowerit yapısında kalsiyum borat elde edilmiştir. Elde edilen küçük tane boyutundaki kalsiyum boratın farklı sektörlerde kullanılması için araştırmalar devam etmektedir.

BOREN Türkiye'de ve dünyada bor ürün ve teknolojilerinin geniş bir şekilde kullanımını, yeni bor ürünlerinin üretimini ve geliştirilmesini teminen değişik alanlarda kullanıcıların araştırmaları için gerekli bilimsel ortamı sağlamak, bor ve ürünlerini kullanan ve/veya bu alanda araştırma yapan kamu ve özel hukuk tüzel kişileri ile işbirliği yaparak bilimsel araştırmaları yapmak, yaptırmak koordine etmek ve bu araştırmalara katkı sağlamak amacıyla ile kurulmuştur. Enstitümüz T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın ilişkili kuruluşudur.

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'ne deneylerin ve analizlerin yapımında sağladığı imkânlarından dolayı teşekkür ederiz.

5 KAYNAKLAR

Brotherton RJ, Weber CJ, Guibert CR, Little JL (1999) Boron compounds. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed. Weinheim, Wiley VCH (electronic release).

D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, *Raman study on B_2O_3–CaO glasses*, Journal of Molecular Structure 651–653 (2003) 485–488.

Eti Maden İşletmeleri Faaliyet Raporu, Ankara, 2005

Handbook of Chemistry and Physics 82nd Edition.

James V. Bothe Jr., P.W. Brown, *Phase formation in the system $CaO–Al_2O_3–B_2O_3–H_2O$ at 23 ±1 °C*, Journal of Hazardous Materials B:63 (1998) 199–210.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 4

Li Jun, Gao Shiyang, Xia Shuping, Li Bing, *Thermochemistry of hydrated calcium borates*, J. Chem. Thermodynamics 1997, 29, 1071-1075.

Liu Zhihong, Zuo Chuanfeng, Hu Mancheng, *Hydrothermal synthesis, characterization and thermochemistry of $Ca_2[B_2O_4(OH)_2]·0.5H_2O$*, Thermochimica Acta 435 (2005) 168–171.

Roskill, "The Economics of Boron", 9th edition, 1999.

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2608 - ÖİK: 619, Ankara 2001.

Takeshi Itakura, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, *Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization*, Water Research 39 (2005) 2543–2548.

Z.H. Liu, C.F. Zuo, S.Y. Li, *Synthesis and thermochemistry of $2CaO·B_2O_3·H_2O$*, *Thermochimica* Acta 424 (2004) 59–62.

Zhi-Hong Liu, Ping Li, and Chuan-Feng Zuo, *Standard Molar Enthalpies of Formation for the Two Hydrated Calcium Borates $xCaO.5B_2O_3.yH_2O$ (x=2 and 4, y=5 and 7)*, J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 272-275.

Zhihong Liu, Saying Li, Chuanfeng Zuo, *Standard molar enthalpy of formation of $Ca_2[B_4O_7(OH)_2]$*, Thermochimica Acta 433 (2005) 196–199.

Zsolt Apagyi, Laszlo J. Csetenyi, *Phase equilibrium study in the $CaO–K_2O–B_2O_3–H_2O$ system at 25 °C*, Cement and Concrete Research 31 (2001) 1087–1091.

Farklı Bor İçeriğine Sahip Potasyum Boratların Üretim Yönteminin Araştırılması

M.E. Çelen & L. Özmen
T.C. Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bor mineralleri veya bor minerallerinden elde edilen bor rafine ürünleri kullanılarak üretilen bor bileşiklerinden 250 ye yakın alanda yararlanılmaktadır. İnorganik ve organik bor bileşikleri; inşaat, tarım, kozmetik, tekstil, seramik, cam, nükleer sanayi; ayrıca askeri araçlar, elektronik cihazlar ve otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. İnorganik boratlardan biri olan potasyum boratın genel formülü $xK_2O.yB_2O_3.zH_2O$ şeklindedir. Potasyum, bor ve su içeriğine göre boratların kimyasal, fiziksel ve termodinamik özelikleri değişmektedir. Bu çalışmada borik asit ve potasyumlu bileşikler kullanılarak sulu ortamda farklı kristal yapılarına sahip potasyum borat üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tepkimenin meydana gelmesi için gerekli teorik koşullar belirlendikten sonra farklı sıcaklık ve karışma oranları denenerek farklı kristal yapılarında ürünler elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen ürünlerin analizleri yapılmıştır.

ABSTRACT: Raw borates or refined boron products are used in approximately 250 fields. Inorganic and organic boron compounds are consumed in construction, agriculture, cosmetics, textile, ceramics, glass, nuclear industry, military vehicles, electronic devices and the automotive industry. The general formula for potassium borate, one of the inorganic borates, is $xK_2O.yB_2O_3.zH_2O$. The amount of potassium, boron and water changes chemical, physical and thermodynamic properties of borates. In this study boric acid and compounds with potassium are used to produce potassium borates which have different crystal structures. First theoretical conditions are determined to produce potassium borates. Then different temperatures and mixing ratios were tried to make products which have different crystal structures. Analyses of the product were done.

1 GİRİŞ

Bor, doğada tüm canlıların yaşamlarını sürdürmesi için önemli elementlerden birisidir. Bor ve bileşiklerinin özellikle metalürji ve malzeme alanında kullanılması ile ve teknolojik gelişmeler sonucu stratejik bir maden olmuştur [Roskill, 1999].

Bor periyodik cetvelde atom numarası 5 ve atom ağırlığı ortalama 10,811 olan metal, ametal karışımı bir elementtir. Tabiattaki bor atomları dayanıklı B10 ve B11 izotopundan oluşur [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology].
Yoğunluğu 2,34 gr/cm^3, ergime sıcaklığı 2090±20°C ve kaynama sıcaklığı 2550°C ve yarı iletken bir elementtir [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology].

Doğada genelde beyaz veya beyaza yakın renkte bulunmaktadır. 230 çeşit Bor minerali olduğu bilinmektedir. 9,3 mohs sertlik değeri ile elmastan sonra en sert elementtir [Roskill, 1999].

Bor minerallerinde, ticari anlamda önemli olan başlıca 3 cevher vardır. Bunlardan büyük miktarda "Na" içeren Tinkal cevheri, büyük miktarda "Ca" içeren bileşiklerine Kolemanit cevheri, büyük miktarda "Na-Ca" içeriğinde olana ise Üleksit cevheri denir [*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*].
Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H2O$) ve kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır [DPT:2608-ÖİK:619, 2001].

Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervleri mevcut olup Kestelek gibi işletmelerde de zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Çizelge 1.'de üretim yeri bazında bor rezerv tablosu (B_2O_3 bazında) verilmiştir [DPT:2608-ÖİK:619, 2001].

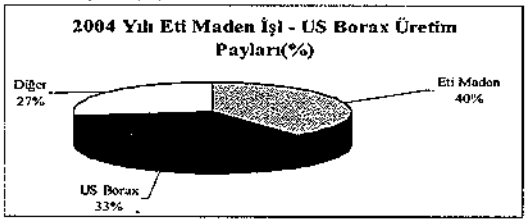
Çizelge 1. Üretim Yeri Bazında Türkiye Bor Rezervleri (Brüt Cevher Bazında ton)

Rezerv Yeri	Rezerv Yerlerinin Toplam İçindeki Payı %
Bigadic	20,3
Emet	54,9
Kestelek	0,3
Kırka	24,5
TOPLAM REZERV	100,0

Bor ve bileşiklerinin, metalik malzemelere sağladığı yararları, yüksek ısıya dayanım, yüksek mukavemet, yüksek manyetik geçirgenlik, yüksek elastiklik, yüksek yüzey koruma, yüksek kronolojik sıcaklığa dayanım, yüksek iletkenlik, yüksek aşınma ve korozyona dayanım, yüksek ısı transferi, yüksek soğurma, yüksek yapışma ve tutunma gibi özellikler kazandırmaktadır [Roskill, 1999].

Türkiye'deki bilinen borat yatakları özellikle Kırka / Eskişehir, Bigadiç / Balıkesir, Kestelek /Bursa ve Emet / Kütahya'da bulunmaktadır. Eti Maden İşletmelerine ait 64 saha bulunmaktadır [DPT: 2608 - ÖİK: 619, 2001].

Çizelge 2. 2004 Yılı Eti Maden İşletmeleri – US Borax Üretim Payları (%)



Türkiye'nin Dünya toplam bor rezervi içindeki payı B_2O_3 bazında 2001 yılı itibariyle %64 iken 2004 yılında %72,2'ye yükselmiştir [Eti Maden İşletmeleri Faaliyet Raporu, 2005].

2 LİTERATÜR

Literatürde potasyum borat üretmek için birçok yöntem mevcuttur. Yöntemlerin çoğunda kullanılan hammaddeler; bor kaynağı olarak borik asit, potasyum kaynağı olarak ise potasyum hidroksit veya potasyum karbonattır [Takeshi, 2005].

Piyasada kullanılan potasyum boratlardan 2 tanesi ticaridir. Bunlardan en çok bilineni potasyum penta borat ve potasyum tetra borattır [Apagyi, 2001].
US Borax'ın da ticari olarak ürettiği bu potasyum boratlardan potasyum penta boratın çözünürlüğü potasyum tetra borattan daha düşüktür. Potasyum penta borat, potasyum tetra borat ve borik asitin sıcaklık ile çözünürlüklerindeki değişimler Çizelge 3'de verilmiştir [Handbook of Chemistry and Physics 82nd Edition].

Çizelge 3. Borik Asit, Potasyum Penta Borat ve Potasyum Tetra Boratın Sıcaklık ile Değişen %Çözünürlük Değerleri

T °C	% çözünürlük		
	Borik Asit	Potasyum Penta Borat	Potasyum Tetra Borat
0	2.52	2.10	8.20
5	2.98	2.40	10.00
10	3.49	2.80	11.80
15		3.20	13.60
20	4.72	3.80	15.80
25	5.46	4.40	17.80
30	6.23	5.00	20.40
35	7.12	5.80	22.70
40	8.08	6.80	25.40
45	9.12	7.80	28.40
50	10.27	9.10	31.40
55	11.55	10.50	34.30
60	12.97	12.00	37.30
65	14.42	13.70	40.60
70	15.75	15.50	43.60
75		17.50	46.80
80	19.10	19.50	50.00
85	21.01	21.80	53.60
90	23.27	24.30	56.60
95	25.22	27.00	60.10

Ayrıca ticari olarak en çok üretilen bu potasyum boratın $K_2O\ 5B_2O_3\ 8H_2O$ elementel hesabı Çizelge 4' verilmiştir.

Çizelge 4. Potasyum Hidroksit, Borik Asit ve Potasyum Boratın, $K_2O\ 5B_2O_3\ 8H_2O$ Elementel Hesabı

Bileşenler	Potasyum hidroksit	Borik asit	Potasyum borat	
B ve B_2O_3	0.00%	17.48%	18.44%	59.36%
K ve K_2O	69.69%	0.00%	13.33%	16.06%
H ve H_2O	1.80%	4.89%	2.75%	24.58%
O	28.52%	77.63%	65.48%	0.00%
toplam	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

Genel bir başka potasyum borat, $K_2O\ 2B_2O_3\ 4H_2O$ için üretimde kullanılan potasyum hidroksit ve borik asitin elementel hesapları Çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 5. Potasyum Hidroksit, Borik Asit ve Potasyum Boratın, $K_2O\ 2B_2O_3\ 4H_2O$ Elementel Hesabı

Bileşenler	Potasyum hidroksit	Borik asit	Potasyum borat	
B ve B_2O_3	0.00%	17.48%	14.16%	45.58%
K ve K_2O	69.69%	0.00%	25.60%	30.83%
H ve H_2O	1.80%	4.89%	2.64%	23.59%
O	28.52%	77.63%	57.61%	0.00%
Toplam	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

Literatürde potasyumlu bileşik olarak potasyum hidroksit veya potasyum karbonat kullanılarak çeşitli formülasyonlarda kalsiyum borat üretiminden çokça bahsedilmektedir.

Bor kaynağı olarak ise genellikle borik asit kullanılmaktadır. Farklı borik asit ve potasyum hidroksit/karbonat oranları kullanılarak farklı potasyum boratları üretmek mümkündür [Gang 2005, Thamizharasan 2000, Ming 2005].

3 DENEYSEL YÖNTEM

Öncelikle laboratuarda saf su yardımıyla borik asidin doygun çözeltisi hazırlanmıştır. Borik asidin sudaki sıcaklığa bağlı % çözünürlük değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Hazırlanan sulu doygun borik asit çözeltisi en az 75°C ye kadar ısıtılmıştır. Çözelti sıcaklığı besleme yapılırken 75–85°C arasında sabitlenmeye çalışılmıştır.

Isındıkça çözünürlüğü az da olsa artan borik asit yüzünden çözeltinin doygun halde kalması için ortama borik asit ilavesi yapılmadır. Borik asidin sıcaklık ile değişimi Çizelge 3'de verilmiştir.

İstenilen doygunluğa ve sıcaklığa gelen çözelti üzerine teorik oranda ve fazlasında potasyum hidroksit ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklık kontrol edilmelidir.

Potasyum hidroksitin fazlası da ilave edildikten sonra tepkimenin verimli olabilmesi için kontrollü sıcaklıkta ısıtma bir miktar daha devam ettirilmiştir. Daha sonra elde edilen çözelti doğal soğumaya bırakılarak çözelti kristalleşmeye başlayınca süzülmüştür.

Elde edilen katı sıcak saf su ile yıkanarak tekrar süzülmüştür. Süzme kâğıdın üstünde kalan katı doğal ortamda kurumaya bırakılarak analizi yapılmıştır. Çizelge 6 ve 7'de sentez için türetilen teorik denklemler görülmektedir.

Çizelge 6. $K_2O\ 5B_2O_3\ 8H_2O$ Üretilmesine Mahsus Denklem

KOH	H_3BO_3	=>	$K_2O\ 5B_2O_3\ 8H_2O$
Potasyum hidroksit	Borik asit		Potasyum borat
2 mol	10 mol		1 mol

Çizelge 7. $K_2O\ 2B_2O_3\ 4H_2O$ Üretilmesine Mahsus Denklem

KOH	H_3BO_3	=>	$K_2O\ 2B_2O_3\ 4H_2O$
Potasyum hidroksit	Borik asit		Potasyum borat
2 mol	4 mol		1 mol

Deneyler sırasında sıcaklık kontrollü, manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca denemeler esnasında kullanılan hammaddeler teknik kalitededir.

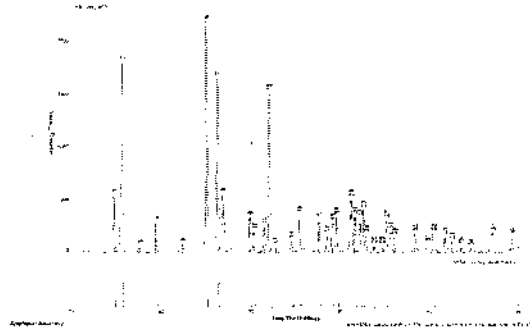
4 SONUÇLAR

Deneyler 3 farklı oranda yapılmıştır. Yapılan ilk deneylerde teorik oranda borik asit kullanıldığı zaman ortamda hala tepkimeye girmemiş potasyum hidroksit bulunduğu gözlemlenmiştir. Buna göre sisteme ilave edilen potasyum hidroksitin tamamının tepkimeye girmesi için ortamda fazla borik asit bulunmalıdır.

Bu amaçla hazırlanan 3 farklı sistemde teorik oranda ve teorik oranının fazlası borik asit kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen katıların analizi yapıldığında beklenilen istenilen ürünün elde edildiği görülmüştür.

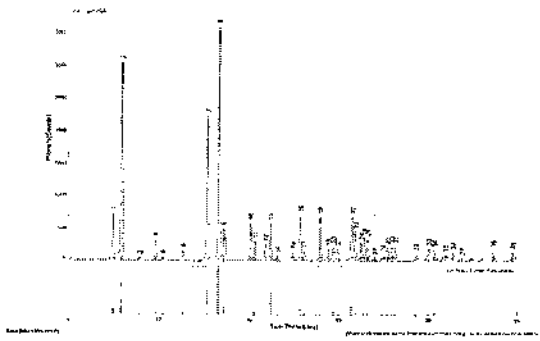
Elde edilen Santite ($KB_5O_8.4H_2O$) B_2O_3 oranı yaklaşık %59,36 civarındadır. Ürünün elementel analizi Çizelge 4'de verilmiştir.

Şekil 1 ve 2 de elde edilen farklı ürünlerin XRD analizlerin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1. Elde Edilen Potasyum Boratın, Santite, XRD Analizi

Çalışmalar neticesinde borik asit ve potasyum hidroksit kullanılarak yüksek bor ihtiva eden ve çözünürlüğü potasyum tetra borata göre daha düşük olan Santite yapısında potasyum borat elde edilmiştir. Elde edilen potasyum boratın farklı sektörlerde kullanılması için araştırmalar devam etmektedir.



Şekil 2. Elde Edilen Potasyum Boratın, Santite, XRD Analizi

BOREN Türkiye'de ve dünyada bor ürün ve teknolojilerinin geniş bir şekilde kullanımını, yeni bor ürünlerinin üretimini ve geliştirilmesini teminen değişik alanlarda kullanıcıların araştırmaları için gerekli bilimsel ortamı sağlamak, bor ve ürünlerini kullanan ve/veya bu alanda araştırma yapan kamu ve özel hukuk tüzel kişileri ile işbirliği yaparak bilimsel araştırmaları yapmak, yaptırmak koordine etmek ve bu araştırmalara katkı sağlamak amacıyla ile kurulmuştur. Enstitümüz T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın ilişkili kuruluşudur.

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'ne deneylerin ve analizlerin yapımında sağladığı imkânlarından dolayı teşekkür ederiz.

5 KAYNAKLAR

Brotherton RJ, Weber CJ, Guibert CR, Little JL (1999) Boron compounds. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed. Weinheim, Wiley VCH (electronic release).

Eti Maden İşletmeleri Faaliyet Raporu, Ankara, 2005].

Gang Yang , Zuohu Li, Yi Zhang, Dehydration of tetrahydrate potassium pentaborate in fluidized bed, Chemical Engineering and Processing 44 (2005) 1216–1220.

Guo-Ming Wang, Yan-Qiong Sun, Guo-Yu Yang, Syntheses and crystal structures of two new pentaborates, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 729–735.

H. Gürbüz, G. Badem, A.N. Bulutçu, Determination of crystal growth kinetics of potassium pentaborate in a fluidized bed crystallizer, Journal of Crystal Growth 283 (2005) 222–229.

H. Nafe , K. Shqau, Determination of the potassium activity in the heterogeneous phase system K-beta-Al2O3/borate glass, MeO/Me, J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 1–5.

Handbook of Chemistry and Physics 82nd Edition.

Hong-Xia Zhang, Jie Zhang, Shou-Tian Zheng, and Guo-Yu Yang , Two New Potassium Borates, K4B10O15(OH)4 with Stepped Chain and KB5O7(OH)2H2O with Double Helical Chain, Crystal Growth & Design 2005 Vol.5,No.1 157-161.

K. Thamizharasan!, S. Xavier Jesu Raja", Francis P. Xavier", P. Sagayaraj, Growth, thermal and microhardness studies of single crystals of potassium penta borate (KB5), Journal of Crystal Growth 218 (2000) 323}326.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,Volume 4.

Li Jun, Gao Shiyang, Xia Shuping, Li Bing, *Thermochemistry of hydrated calcium borates*, J. Chem. Thermodynamics 1997, 29, 1071-1075.

Luis F. Soares a, Daniele C. Menezes a, Rosalice M. Silva a,, Antonio C. Doriguetto b, Javier Ellena b, Yvonne P. Mascarenhas b, Eduardo E. Castellano , Potassium tetrakis(2-mercaptothiazolyl)borate; an open-framework material: synthesis and X-ray structure analysis, Polyhedron 23 (2004) 205–209.

Roskill, "The Economics of Boron", 9th edition, 1999.

S.A. Rajasekare, K. Thamizharasana, A. Joseph Arul Pragasamb, J. Packiam Juliusc, P. Sagayaraje, Growth and characterization of pure and doped potassium pentaborate (KB5) single crystals, Journal of Crystal Growth 247 (2003) 199–206.

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2608 - ÖİK: 619, Ankara 2001.

Takeshi Itakura, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, *Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization*, Water Research 39 (2005) 2543–2548

Zsolt Apagyi, Laszlo J. Csetenyi, *Phase equilibrium study in the $CaO–K_2O–B_2O_3–H_2O$ system at 25 °C*, Cement and Concrete Research 31 (2001) 1087–1091

Borik Asit Çözeltilerinin Sülfürik Asit Varlığındaki Çözünürlük ve Nükleasyon Davranışı ve Endüstriyel Açıdan Önemi

Solubility and Nucleation Behavior of Boric Acid Solutions in The Presence of Sulfuric Acid and Their Industrial Importance

A.A.Ceyhan, M. B. Kuskay Celikoyan & A.N.Bulutcu
Istanbul Technical Univ., Dept. of Chemical Engineering

ÖZET: Borik asit üretim çözeltilerinde her zaman fazlalığı bulunan sülfürik asitin, borik asit çözeltilerinin nükleasyon davranışına etkilerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla, sülfürik asitin, borik asit çözeltilerinin çözünürlüğüne, metastabil bölge genişliğine ve nükleasyon mertebesine etkisi tespit edilmiştir. Çözeltideki sülfürik asit konsantrasyonu % 0.1–1 olacak şekilde 35 °C' de doygun borik asit çözeltileri hazırlanmıştır. % 0.3'e kadar olan sülfürik asit konsantrasyonlarında borik asitin çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlardaki sülfürik asit ise çözünürlüğü düşürmüştür. Bu davranış, elektriksel yüklerin çözünürlük üzerine etkisi ile açıklanmış ve borik asitin aglomerasyon davranışının tahmini için kullanılmıştır. Metastabil bölge genişliği ölçümleri politermal metodla yapılmıştır. Borik asit çözeltilerinin nükleasyon mertebeleri ve metastabil bölge genişlikleri yanında jipsin çözünürlük davranışı dikkate alındığında endüstriyel kristalizörler için optimum sülfürik asit konsantrasyonunun % 0.5 olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT: It is important to investigate the nucleation behavior of boric acid solutions in the presence of sulfuric acid which always exists in boric acid production solutions. For this purpose, the effect of sulfuric acid on the solubility, metastable zone width and nucleation order of boric acid in aqueous solutions were determined. The concentration of sulfuric acid added to the boric acid solution, saturated at 35°C, is varied from 0.1% to 1%. It was found that the solubility of boric acid increased by increasing concentration of sulfuric acid up to around 0.3%. Further increase of sulfuric acid concentration leaded to decrease the solubility. This behavior was explained by the effect of electrical forces on the solubility and was used to predict the agglomeration behavior of boric acid. Polythermal method was used in order to measure the metastable zone width. Optimum sulfuric acid concentration for industrial crystallizers was found as 0.5 % when nucleation orders and metastable zone widths of boric acid solutions and the solubility behavior of gypsum were taken into account.

1 INTRODUCTION

One of the conventional boric acid production processes is based on the heterogeneous solid-liquid reaction between colemanite ore and sulfuric acid (Equation 1).

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O \quad (1)$$

In this process, solids, which are composed of precipitated gypsum and acid insoluble part of ore are filtered and boric acid is crystallized from clear solution (Ulmann, 1985; Bulutcu et al., 1987; Bulutcu et al., 1997). Boric acid production solution always contains excess sulfuric acid in order to modify the habit of precipitated gypsum, which leads to improve its filtration rate and washing characteristics. Excess sulfuric acid concentration is adjusted by pH control in the reaction stage (Bulutcu et al., 1997). High concentration of sulfuric acid leads to increase the corrosion rate in the process equipments and enhance the formation of $CaSO_4.1/2H_2O$ (hemihydrate), which has adverse effect on water balance in process. Therefore excess sulfuric acid concentration in clear solution is kept less then 1% in industrial practice.

In the crystallization of boric acid, one of the important steps is nucleation and nucleation rate dominates the particle size distribution of product. Increasing nucleation rate leads to decrease the average particle size of crystallizing substance and indirectly affect the washing and drying characteristics of product (Mersmann, 1995). Therefore it is important to know the effect of excess

sulfuric acid concentration on the nucleation rate and metastable zone width of boric acid.

The effective metastable zone width at specific conditions (composition, cooling rate, and stirring rate) is an important process development and experimental design tool. Crystallizers are operated away from the boundary of the effective metastable zone (Myerson, 2002). Control of nucleation and growth rates can only be realized by the knowledge of actual metastable zone width and control of the actual operating point within the metastable zone along crystallization process (Ulrich & Strege, 2002).

Nucleation rate (B), which is normally given in units of number/m^3.s, is defined by the power law model as the function of supersaturation (ΔC) as given in Equation 2. k_N and n are nucleation parameters and define the nucleation behavior.

$$B = k_N . \Delta C^n \qquad (2)$$

These parameters can be determined experimentally either by polythermal method (metastable zone width measurement) or isothermal method (induction time measurement). In the polythermal method, maximum possible supercooling (ΔT_{max}) that can be obtained in a saturated solution when it is cooled at different rates is determined. Maximum supercooling is the difference between the temperature at which a visible nuclei appears and the saturation temperature of the solution (Myerson, 2002).

The nucleation rate at the metastable limit, and the maximum supersaturation were defined in Eq. 3 and Eq. 4, respectively.

$$B = \left(\frac{dC^*}{dT}\right) b \qquad (3)$$

$$\Delta C = \left(\frac{dC^*}{dT}\right) \Delta T_{max} \qquad (4)$$

Combining Eqs. 2, 3 and 4 and taking logarithms gives Eq. 5, relating the maximum supercooling (ΔT_{max}) with the cooling rate (b).

$$\log \Delta T_{max} = \frac{1-m}{m} \log\left(\frac{dC^*}{dT}\right) - \frac{1}{m} \log k_N - \frac{1}{m} \log(b) \quad (5)$$

In Eq. 5, m is used in place of n to signify an apparent nucleation order. If the nuclei are visible immediately after they are formed, the true order (n) and the apparent order (m) are identical.

According to Eq. 5, (ΔT_{max}) and (b) have a linear dependence on logarithmic scale and the apparent nucleation order (m) and the rate constant (k_N) are calculated by using the slope and the intercept of this straight line. It is known that k_N values can change drastically in the presence and in the absence of seed crystals. In spite of this, m values are almost constant in both cases. Therefore m values were accepted to characterize the nucleation rate and it is a good tool to compare the effects of impurities on nucleation behavior (Garside et. al., 2002).

In literature, there are many studies on the effects of impurities on the nucleation and growth behavior of several salts. (Glade & Ulrich, 1999; Kuskay & Bulutcu, 2003; Ceyhan & Bulutcu, 2005). There are also similar studies on the growth/nucleation behavior of boric acid in the presence of various impurities. (Sayan & Ulrich, 2001; Karakaya & Bulutcu, 1991).

In this study, the effect of sulfuric acid on the metastable zone width of boric acid in aqueous solutions was determined. The polythermal method was used in order to measure the metastable zone width and to calculate the nucleation rate order by using Equation 5.

The concentration of sulfuric acid was varied from 0.1% to 1%, to obtain the similar condition to industrial process.

2 EXPERIMENTAL

The polythermal experiments were performed in a 50 ml jacketed and tightly covered glass reactor used as a nucleation cell. A constant cooling rate was obtained by a programmed cryostat, which was circulating cooling water through the jacket of the reactor.

Deionized water and analytical grade substances were used for all solutions. Pure and H_2SO_4 added saturated stock solutions were prepared by using excess amount of boric acid to ensure that saturated solution was always in contact with the solid phase. The solutions were left in a water bath in 35 ±0.01°C for at least 12 hours. Then, 25 ml of saturated solution, which was filtered by using a membrane filter (Millipore, pore size: 0.45µm), put into the nucleation cell. The solution was allowed to equilibrate thermally at the temperature 5°C above the saturation temperature. The solution was stirred at a constant rate and cooled at the rates of 20, 25, 32, 40, 50°C/h. The temperature, at which number of small crystals was formed, was observed. The saturation temperatures of the solutions were determined analytically (Braman, 1968).

3 RESULTS AND DISCUSSION

Experimental measurements showed that existence of free sulfuric acid change the solubility of boric acid. Figure 1 shows the variation of solubility as the function of sulfuric acid concentration.

Decreasing of saturation temperature of boric acid means that, solubility of boric acid increases by increasing of sulfuric acid concentration up to around 0.3%. After this concentration, further increase of sulfuric acid concentration leads to decrease the solubility of boric acid. It is not easy to explain this solubility behavior. It is expected that increase of ionic strength should lead to decrease in solubility. The only possible explanation for this behavior can be based on the effect of electrical forces on the solubility of very small crystals, which is known as Knapp effect. According to Knapp theory, electrical forces on crystals become very important in very small particle size range and lead to decrease the solubility. When these forces eliminated partially or completely, solubility can be increased. Details of Knapp theory can be found elsewhere (Mullin, 1993). Existence of electrical forces on boric acid crystals was proven by direct and indirect methods (Sayan, 1995; Sahin, 1999). It is also well known that changing of pH can be used to control the surface potential and it is well practiced in colloidal science to control the zeta potential of particles. When pH is changed, zeta potential decreases (or increases) steadily up to the neutral point, which is called as zero point of charge, and then sign of zeta potential changes. All explanation given above shows that free sulfuric acid concentration in boric acid solution up to the 0.3% has an effect on surface potential of nuclei sized boric acid crystals. In other word, in that region of free sulfuric acid, zero point of charge is reached at around 0.3%. Further increase of free sulfuric acid concentration leads to change the sign of crystal surface potential and to increase the solubility.

One should ask the importance of these results in industrial production process. At this point, effect of free H_2SO_4 concentration on nucleation behavior is not taken into account and the behavior is considered only from the point of other important mechanism of crystallization, such as agglomeration. It is well known experimentally and it is also deduced logically that crystallization around zero point of charge leads to increase the agglomeration tendency of crystal. Therefore crystallization of boric acid around 0.3% free H_2SO_4 can lead to increase the agglomeration tendency of product boric acid. At least from this point of view, one should consider the advantage of either lower or higher concentration of free H_2SO_4. This prediction should be checked experimentally.

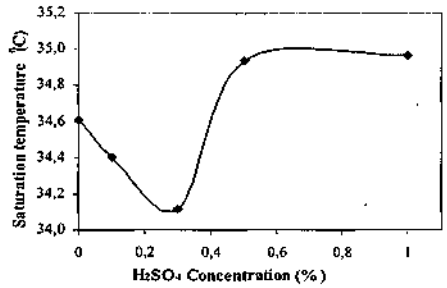


Figure 1. Changing of saturation temperature of boric acid versus H_2SO_4 concentration.

Metastable zone widths of boric acid at different cooling rates and for different H_2SO_4 concentrations were observed. In order to visualize the effect of H_2SO_4 on metastable zone width all measured ΔT_{max} values were plotted as the function of free H_2SO_4 concentration in the same graph (Figure 2).

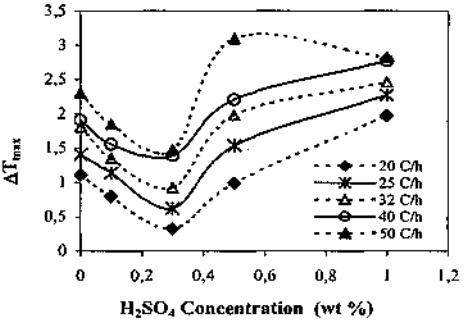


Figure 2. The variation of maximum allowable undercooling with H_2SO_4 concentration.

As it can be seen from Figure 2, behaviors of changing in maximum undercoolings with varying free H_2SO_4 concentration are similar. Each curve has a minimum point around 0.3% H_2SO_4 concentration.

Apparent nucleation orders (m) were calculated from the experimental data. Figure 3 shows a typical plot.

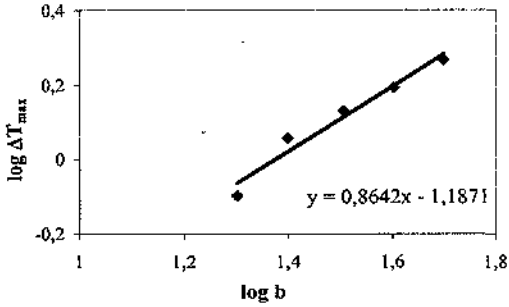


Figure 3. The variation of maximum allowable undercooling with cooling rate in the presence of 0.1% H_2SO_4.

Results of experiments and deduced apparent nucleation orders were summarized in Table 1.

Table 1. Experimental results

Impurity concentration (% w /w)	ΔT_{max} (°C) at different b (°C/h)					Nucleation order (m)
	20	25	32	40	50	
Pure	1.11	1.41	1.81	1.91	2.31	1.30
0.1	0.80	1.14	1.35	1.56	1.85	1.16
0.3	0.32	0.62	0.92	1.39	1.47	0.60
0.5	0.99	1.54	1.98	2.21	3.10	0.87
1.0	1.97	2.27	2.76	2.77	2.82	2.51

Table 1 proves that nucleation order has a minimum value around 0.3% H_2SO_4 concentration. This means that at this specified free acid concentration nucleation tendency is lower comparing the other cases for the same supersaturation level. From this sight it seems to have advantage to crystallize boric acid from the solution containing 0.3% free H_2SO_4 concentration. In fact, this is not the objective decision because decrease in metastable zone width is not considered. Maximum permissible supercooling value in the case of 0.3% of free H_2SO_4 concentration is approximately 1/3 of the values of 0.1% and 0.5% of H_2SO_4 concentrations. Therefore another objective factor should be considered to decide which free H_2SO_4 concentration has more advantage.

Industrial crystallizers work in the range of ¼ to 1/150 of metastable zone width, depending on the type of crystallizer. If one wants to work with 0.3% free H_2SO_4 concentration in boric acid crystallization, he should ensure less then 0.1°C supercooling in the crystallizer by either increasing the volume of crystallizer or increasing the circulation rate. This is not an economical solution. The better way to select the free H_2SO_4 concentration can be derived from two requirements. One is m value (lower value is preferred) the other is ΔT_{max} (Higher value is preferred). For this reason, $m/\Delta T_{max}$ value is plotted as it is shown in Figure 4. The lowest ratio is obtained in 0.5% free H_2SO_4 concentration. Therefore this free H_2SO_4 concentration in boric acid crystallization is accepted as the optimum value.

One more criteria for selecting free H_2SO_4 concentration can be obtained from the solubility behavior of gypsum in boric acid solution. When boric acid solution saturated with respect to gypsum is crystallized, gypsum becomes supersaturated and has a tendency to precipitate which leads to decrease the purity of product boric acid. This inevitable behavior can be controlled by the existence of free H_2SO_4 in solution. During the crystallization of boric acid, concentration of H_2SO_4 increases, too. This increase leads to increase the solubility of gypsum (Bulutcu et al., 1997). For this reason 0.5% free H_2SO_4 concentration seems a good choice.

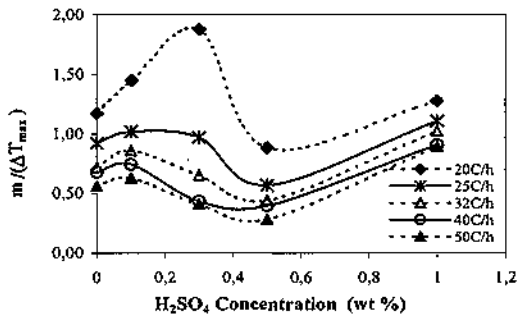


Figure 4. The variation of m / (ΔT_{max}) with H_2SO_4 concentration.

4 CONCLUSIONS

Solubility and nucleation behavior of boric acid solutions in the presence of sulfuric acid were determined and industrial importance of these behaviors were discussed.

Solubility of boric acid increased by increasing of the concentration of sulfuric acid up to around 0.3% and decreased by further increase of acid concentration. This behavior was explained by using Knapp effect and the effect of pH on zeta potential. This behavior was interpreted in terms of agglomeration. It was predicted that crystallization of boric acid around 0.3% free H_2SO_4 leads to increase the agglomeration tendency of product boric acid.

Metastable zone widths and nucleation orders of boric acid solutions were determined. In order to find an appropriate H_2SO_4 concentration, $m/\Delta T_{max}$ value was used. 0.5% of free H_2SO_4 concentration

was found as an optimum value. This value was also evaluated in terms of solubility behavior of gypsum in boric acid solution and accepted as the best choice for industrial processes.

REFERENCES

Braman, R.S. (1968), Boron determination in Encyclopedia of industrial chemical analysis, Vol.7, pp. 384-423, Interscience Publishers, New York.

Bulutcu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R. (1987), Inorganic Technologies, ITU. Faculty of Mining Engineering Press, Istanbul., Turkey (in Turkish)

Bulutcu, A.N., Gurbuz, H., Ozcan, O., Yavasoglu N., Gur, G., Sayan, P. (1997), Special research report for Etibank on Boric Acid production Plant, ITU Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Istanbul, Turkey (in Turkish).

Ceyhan, A. & Bulutcu, A.N. (2005), The common ion effect on the metastable zone width of KCl, 16th International Symposium on Industrial Crystallization, 11th-14th September 2005, pp. 229-234, Dresden, Germany.

Garside, J., Mersmann, A., Nyvlt, J. (2002), Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates", 2nd Edition, Institution of Chemical Engineers (IchemE), UK.

Glade, H. & Ulrich, J. (1999), Perspectives in Control of Industrial Crystallizers, Proceedings of International Workshop "Modelling and Control of Industrial Crystallisation Processes", La Hulpe, Belgium.

Karakaya, C. & Bulutcu, A.N. (1991), Bremen International Workshop on Industrial Crystallization - BIWIC 1991 (ed. J. Ulrich), Verlag Mainz, Aachen, Germany.

Kuskay, M.B. & Bulutcu, A.N. (2003), Effects of KNO_3 on the crystal growth/dissolution rates of $K_2Cr_2O_7$, 10th International Workshop on Industrial Crystallization-BIWIC 2003, 4th –5th September 2003, pp.295-302, Rouen, France.

Mersmann, A. (Ed.) (2001), Crystallization technology handbook, 2nd Edition, Marcel Decker, New York.

Mullin, J. W. (1993), Crystallization, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann., Oxford.

Myerson, A.S. (Ed.) (2002), Handbook of Industrial Crystallization, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston.

Sahin, O. (1999), Effect of surface charge on crystallization kinetics, PhD Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology (in Turkish).

Sayan, P. (1995), The effect of polyelectrolytes on boric acid crystallization, PhD Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology (in Turkish).

Sayan, P. & Ulrich, J. (2001), Effect of various impurities on the metastable zone width of boric acid, Cryst. Res. Technol., 36 (4-5), pp. 411-417.

Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1985), 5th Ed. Volume A4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim Germany.

Ulrich, J. & Strege, C. (2002), Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers, Journal of Crystal Growth, 237-239, pp. 2130-2135.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Püskürtmeli Kurutucu Çalışma Şartlarının Hidrate Sodyum Borat Ürünü Üzerine Etkileri

Effect of Spray Drying Conditions on Hydrated Sodium Borate Powders

E. Özdemir, N. Erdöl Aydın & G. Nasün Saygılı
Istanbul Technical University, Chemical Engineering Department Maslak- Istanbul, Turkey

ÖZET: Püskürtmeli kurutucudaki kurutma şartlarının, hidrate sodyum boratın kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada, sodyum oksit-bor oksit mol oranı 0.20-0.29 aralığında değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda paralel akışlı, döner atomizere sahip Niro marka kurutucu kullanılmıştır. Deneysel parametre olarak kurutma hava sıcaklığı, kurutma hava debisi ve besleme debisi seçilmiş, bu parametrelerdeki değişikliğinin ürün özellikleri üzerine etkileri, besleme sıcaklığı ve atomizer hızı sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen toz boratlarda kimyasal bileşim, nem, dökme yoğunluğu, partikül büyüklüğü ve çözünürlük analizleri yapılmıştır.

ABSTRACT: The effect of spray drying conditions on the chemical and physical properties of hydrated sodium borates by spray drying of the solution having sodium oxide - boric oxide molar ratio of 0.20 to 0.29 has been investigated in this work. A Niro mobile minor type co-current spray dryer fitted with rotary atomizer is used in experimental studies. The effects of inlet air temperature, air flow rate and feed flowrate are investigated while feed temperature and atomizer pressure kept constant. The borate powders have been analyzed for chemical composition, moisture, bulk density, particle size and solubility.

1 INTRODUCTION

Spray drying is the most frequently used industrial process which involves the generation and drying of liquid droplets. Dry fine powders, granules or agglomerates can be continuously produced from liquid solutions, emulsions or suspensions. Spray dried powders are meeting highest quality standards with respect to the drop size distribution of products, final humidity, homogeneity and shape (Reinhold 2001). During the last decades, the process of spray drying has been investigated extensively and is well known. However, there have been no systematic studies on prediction of the physical properties of a spray dried product (Kwapinska & Zbicinski 2005)

The spray drying conditions experienced by a droplet during drying have an important influence on the powder properties (Oakley 1997, Masters 1991, Filkova & Mujumdar 1995). Bulk density determines weight of the material will fit into its designated container. Because small particles fill the voids between large ones, bulk density is affected by size and size range (Nath & Satpathy 1998). A higher proportion of small sizes increase density. Also, flat shapes are generally denser than round or irregular ones, again because of fewer voids. Increasing the drying air temperature produces a decrease in bulk density, due to an increase in particle size and a grater tendency for the particles to be hollow. The former can be caused by particle inflation and ballooning or puffing (Walton & Mumford 1999).

In literature, there are studies dedicated to the effect of drying conditions on physical properties of a product like bulk density (Rulkens & Thijssen 1972, Ellis 1996, Cai & Corke 2000, Kwapinska & Zbicinski 2005), particle size and distribution (Ellis 1996, Cai & Corke 2000) and morphology of single dry droplet, (Greenwald & King 1981, Walton & Mumford 1999) but the available results are sometimes ambiguous. The relations between operating parameters of drying and atomization and powder properties are difficult to describe mathematically because of complicated drying process hydrodynamics, variety of materials to be spray-dried, non-homogeneity of products, and very often cohesive properties of powders.

The hydrated sodium borates are an essential micronutrient for plant growth. Borate fertilizers mixed with other compounds are useful boron-deficient soils. Borates and boric acid are very effective in controlling and eliminating insects and fungi. They are also an effective chemical flame retardant for an ample array of products (Davidson

1987, Haertner & Barth 1992, Barnes 1993, Bensted 1991). Sodium borates take part of the ternary system $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ has been studied by various workers (Kemp 1956, Adams 1964). Generally, sodium borates are produced by reacting boric acid H_3BO_3 with either borax pentahydrate ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) or borax decahydrate ($Na_2B_4O_7.10H_2O$). The borates are produced by this method are disodium octaborate tetrahydrate and sodium pentaborate decahydrate (Adams 1964, Kutcel 2003). The spray dried powders of borax and boric acid mixtures have the approporiate composition of disodium octaborate tetrahydrate.

The objective of this study is to investigate the effect of spray drying conditions on hydrated sodium borate powders. The experiments are carried out on a pilot plant type spray dryer. The effects of drying parameters are inlet air temperature, inlet air flow rate and feed flow rate. The solubility of the produced powders is also determined.

2 MATERIALS AND METHODS

The feedstock is prepared by reacting boric acid with borax decahydrate in solution to provide 20% B_2O_3 containing soluble sodium borate with a Na_2O - B_2O_3 molar ratio of 0.20 – 0.29. The raw materials boric acid (56.3% B_2O_3 43.7% H_2O) and borax decahydrate (16.2% Na_2O, 36.5% B_2O_3, 47.2% H_2O) dissolve in water. The solution is allowed to mix at 85 °C in a jacketed batch reactor using a turbine impeller for about 1 hour. The chemical analysis of the feed solutions is shown in Table 1.

Table 1. Chemical analysis of feeds used (mass %)

Molar ratio	Mass Fractions %		
Na_2O/B_2O_3	B_2O_3	Na_2O	H_2O
0.20	20	3.56	76.44
0.22	20	3.96	76.04
0.25	20	4.45	75.55
0.29	20	5.09	74.91

The solution is dried with a Niro Mobile Minor co-current spray dryer. The mixture is fed by peristaltic pump to the rotary atomizer. The atomizer is located in the centre of the chamber roof. An air turbine drive operating from a 600 kPa compressed air source supplies power to the atomizer wheel. The main chamber is stainless steel with 0.8 m inside diameter. The total height of dryer is 1.5 m. The air is passed through the electrical heaters, flowed concurrently with the spray through the drying chamber. The dried powder and air pass tangentially into the cyclone and powder leaves the bottom of the cyclone via a locking device. The air spirals upwards along the centre axis of the cyclone and passes out at the top. The overall experimental process scheme is shown in Figure 1.

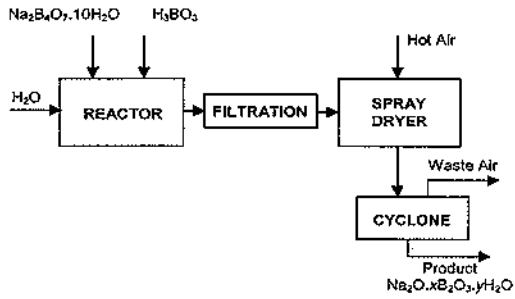


Figure 1. A schematic diagram of the experimental process

The objective of this study is the determination of the relationship between spray dryer operating parameters and chemical composition and physical properties of dried borates such as particle size, bulk density, and residual moisture. The summary of experimental conditions is shown in Table 2.

Table 2. Summary of experimental conditions

Conditions	Range
Inlet gas temperature	250 – 350 °C
Outlet gas temperature	100 – 150 °C
Flow rate of feed	2 – 7 $kg.h^{-1}$
Gas flow rate	75 – 85 $kg.\ h^{-1}$
Atomizer air pressure	50 – 200 kPa
Stoichiometric ratio	0.20 – 0.29

Sodium borate powders which are produced in spray dryer contain a mixture of Na_2O, B_2O_3 and hydrate. Chemical analyses of samples are carried out using volumetric and gravimetric procedures.

Residual moisture is determined by a simple drying oven method. The powders are dried at 85 °C for four hours to constant weight. The difference in weight is determined and the moisture calculated in per cent of the powder weight. The bulk density is determined by weighting the mass of the powder by the volume occupied in the 100 cc cylinder. The particle size of powders is calculated using the image analysis system consists of a stereomicroscope, a video camera, and a computer with image analysis software. The powder morphology is observed by using JEOL JSM T-330

model scanning electron microscope to investigate effect of operating conditions on the particles.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of inlet air temperature and inlet air flowrate

Inlet air temperature is varied in the range 250 – 350 °C in order to study its effect on the performance of the drying process (Özdemir & Saygılı 2006). The powders with the Na_2O/B_2O_3 molar ratio of 0.20, 0.22, 0.25 and 0.29 from the aqueous borate solution contained 20% B_2O_3 are collected in the vessel under the cyclone. The mass fractions of hydrated sodium borates are tabulated in Table 3.

Table 3. Effect of inlet temperature on chemical comp. of powder (Q_a = 85 kg/h, Q_f = 3.4 kg/h, P_C=100 kPa)

Molar ratio Na_2O/B_2O_3	T_{in} °C	Mass Fractions %		
		B_2O_3	Na_2O	H_2O
0.20	250	72.26	12.9	14.84
	275	72.82	12.9	14.28
	300	73.12	13.0	13.88
	325	73.80	13.1	13.10
	350	73.97	13.1	12.93
0.22	250	69.62	13.8	16.58
	275	69.82	13.8	16.38
	300	70.41	13.9	15.69
	325	70.93	14.0	15.07
	350	71.57	14.1	14.33
0.29	250	63.16	16.1	20.74
	275	63.81	16.2	19.99
	300	64.46	16.4	19.14
	325	64.52	16.5	18.98
	350	65.26	16.6	18.14

Chemical analyses indicate that the sodium borates have about 13 to 21 % by weight of water of hydration and sodium oxide – boric oxide molar ratio of the powders are the same as the ratio in the feedstock.

Table 4. Effect of inlet air temperature and air flow rate on chemical composition of borates (Na_2O/B_2O_3 = 0.25, Q_f = 3.4 kg/h, P_C=100 kPa)

Q_a kg/h	T_{in} °C	T_{out} °C	Chemical Composition
75	250	115	$Na_2O.4.07\ B_2O_3.4.58\ H_2O$
	275	120	$Na_2O.4.05\ B_2O_3.4.48\ H_2O$
	300	124	$Na_2O.4.02\ B_2O_3.4.27\ H_2O$
	325	133	$Na_2O.3.96\ B_2O_3.4.05\ H_2O$
	350	139	$Na_2O.4.01\ B_2O_3.3.43\ H_2O$
80	250	118	$Na_2O.4.02\ B_2O_3.4.28\ H_2O$
	275	123	$Na_2O.4.02\ B_2O_3.4.27\ H_2O$
	300	126	$Na_2O.4.00\ B_2O_3.4.21\ H_2O$
	325	137	$Na_2O.4.07\ B_2O_3.3.79\ H_2O$
	350	142	$Na_2O.4.02\ B_2O_3.3.37\ H_2O$
85	250	121	$Na_2O.4.04\ B_2O_3.4.19\ H_2O$
	275	126	$Na_2O.4.04\ B_2O_3.4.14\ H_2O$
	300	130	$Na_2O.3.98\ B_2O_3.3.97\ H_2O$
	325	139	$Na_2O.3.97\ B_2O_3.3.77\ H_2O$
	350	146	$Na_2O.4.07\ B_2O_3.3.34\ H_2O$

The experimental results indicate that at constant feed flow rate, atomizer pressure and inlet air flow rate, increasing of the air temperature leaded to a decrease in bulk density of powder. Effect of the inlet air flow rate and the air temperature on bulk density is shown in Figure 2. The variation in particle size of powders measured in image analyzer system is shown in Figure 3.

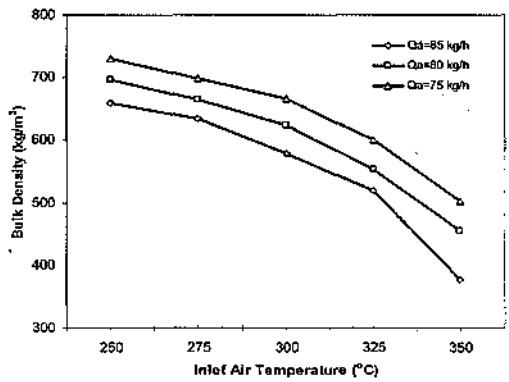


Figure 2. Effects of inlet air temperature and inlet air flow rate on the bulk density (Q_f=3.4 kg/h, P_C=100 kPa)

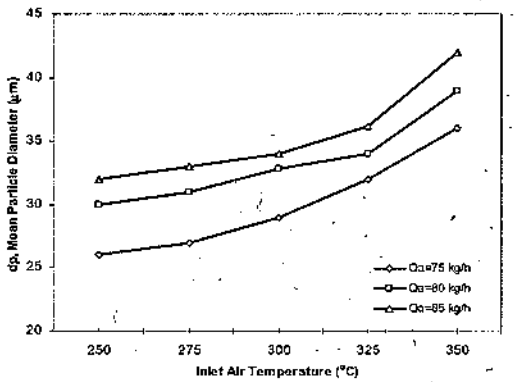


Figure 3. Effects of inlet air temp. and inlet air flow rate on the mean particle diameters

The drying of droplets is accelerated when inlet temperature is raised. This promotes the fast formation of the crust on the particle surface due to rapid generation from water evaporation. On completion of evaporation, air voids are present. The voids lead to decrease in bulk density. The temperature increase from 250 to 350 °C reduced the bulk density by 38.81% at 85 kg/h flow rate. Other techniques also can be used to further vary the particle appearance. Steam injection eliminates air in the droplet, resulting in a highly dense, higher bulk-density powder up to 30%. The possible techniques to obtain higher bulk density are decreasing feed temperature, increasing the feed rate, adding binding (dispersing) agent to feed and pre-crystallization of feed solution (Masters 1991).

The tendency towards expansion and formation of hollow particles plays important role in the final particle size of borates. The SEM picture of samples is shown in Figure 4.

Since the rate of heat and mass transfer is a function of temperature, humidity and transfer properties of continuous phase surrounding each droplet, greater temperature difference between continuous phase and droplets provides the higher evaporation rate of moisture from droplets.

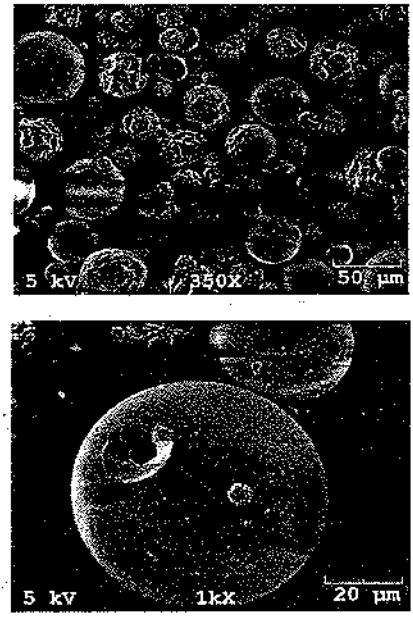


Figure 4. SEM pictures of powders (Q_a = 85 kg/h , Q_f=3.4 kg/h, P_C=100 kPa)

As it is seen in Figure 5, higher inlet air temperature or higher inlet air flow rate cause a decrease in the residual moisture. In the studied operational range, the residual moisture contents obtained to products are found as 0.5 to 2.7%.

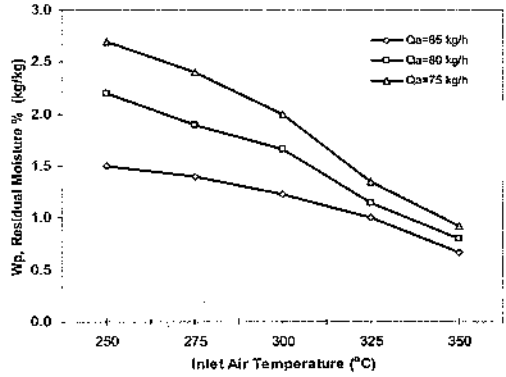


Figure 5. Effects of inlet air temperature and inlet air flow rate on the residual moisture (Q_f=3.4 kg/h, P_C=100 kPa)

3.2 Effect of inlet feed flowrate

The effect of feed flow rate on the properties of dried powders is considered by varying the feed flow rate from 2.2 to 6.7 kg/h. The feed flowrate effect is also examined for various inlet air temperatures. The mass fractions of produced hydrated sodium borates are shown in Table 5.

Table 5. Effect of inlet feed flowrate on chemical comp. of powder (Q_a = 85 kg/h, P_C=100 kPa, Na_2O / B_2O_3 = 0.25)

T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	Q_f (kg/h)	Mass Fractions %		
			B_2O_3	Na_2O	H_2O
250	132	2.2	67.26	15.0	17.74
	121	3.4	67.21	14.8	17.99
	113	4.5	66.76	14.7	19.14
	107	5.6	64.54	14.5	20.96
300	142	2.2	69.56	15.3	15.14
	130	3.4	67.51	15.1	17.38
	124	4.5	67.44	15.0	17.56
	118	5.6	66.92	14.8	18.28
	112	6.7	66.02	14.7	19.28
350	150+	2.2	71.01	15.7	13.29
	146	3.4	69.87	15.3	14.84
	141	4.5	69.45	15.4	15.15
	135	5.6	69.12	15.3	15.58
	129	6.7	68.52	15.3	16.18

At constant atomizer speed, the results indicate that increase in the feed flow rate, residual moisture is increased for all examined temperatures. It's obvious that, larger droplets are formed with increasing feed flow rate. Droplets containing more moisture are produced as a result of increase in the moisture content of the droplets (Figure 6).

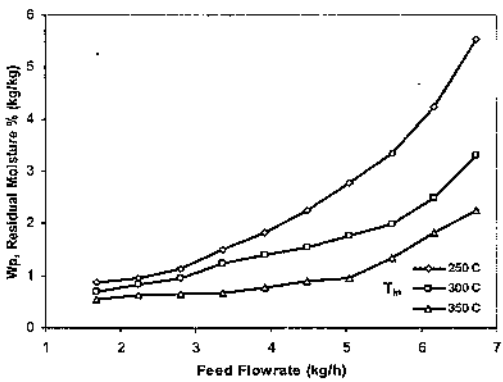


Figure 6. Effect of feed flowrate on the residual moisture of the powders (Q_a=85 kg/h, P_C=100 kPa)

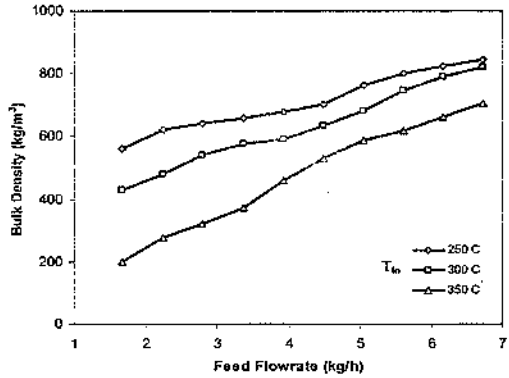


Figure 7. Effects of feed flowrate on the bulk density of the powders (Q_a=85 kg/h, P_C=100 kPa)

Figure 7 indicates that an increase in feed flow rate causes an increase in bulk density. For fixed dryer operating conditions, increased feed flow rate results in higher residual moisture content, and powder bulk density also increases as a result of the higher water density compared to the dry solid. Figure 8 shows the effect of feed flow rate on the powder particle size. As it can be seen that the particle size of the powders are decreased with increasing feed flowrate.

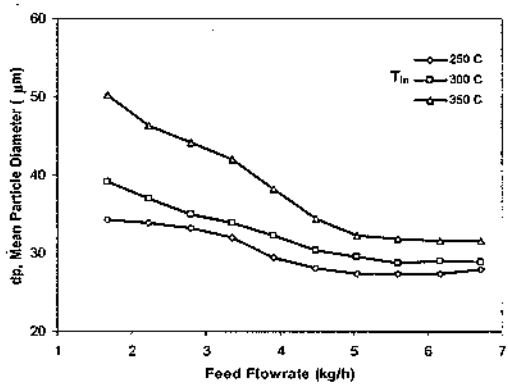


Figure 8. Effects of feed flowrate on the mean particle diameter of the powders (Q_a=85 kg/h, P_C=100 kPa)

3.3 Solubility of the powders

The comparison in the water solubility of powders with the sodium oxide – boric oxide molar ratio of 0.20 to 0.29 is shown in Figure 9. The solubility of spray dried borates in terms of B_2O_3% (w/w) is

higher than the reactants in all temperatures as expected.

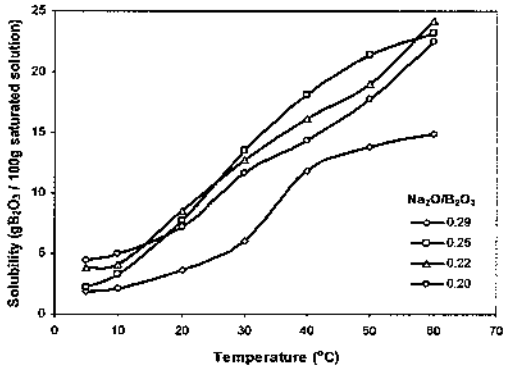


Figure 9. Water solubility of powders in terms of B_2O_3 concentration

4 CONCLUSIONS

The effects of the operating parameters of spray drying process such as air inlet temperature, air flowrate and the feed flowrate are investigated. The results show that changing the continuous phase conditions in spray dryer, such as air inlet temperature and air flowrate, affects the physical properties of the powder, such as bulk density, particle size and residual moisture. An increase in inlet air temperature or inlet air flow rate decreases the final powder moisture and bulk density while the mean particle size increases. The feed flow rate also affects the chemical and physical properties of powders significantly. Increasing feed flow rate increases the bulk density and residual moisture content of the powders. The solubility of the produced sodium borates is also found higher than that of the reactants in all examined temperatures.

5 NOMENCLATURE

P	pressure	Pa
Q	flow rate	$kg\ h^{-1}$
T	temperature	°C
W_p	residual moisture content	kg/kg
b.d.	bulk density	$kg.m^{-3}$
d_m	mean particle size	μm

Subscripts

a	air
c	compressed air
f	feed
in	inlet
p	particle
out	outlet

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their sincere gratitude to Prof. Dr. Mustafa Ürgen (ITU, Metallurgical Engineering Department) for the SEM analysis of this study and would also like to thank ETI Mine for raw materials.

REFERENCES

Adams R. M. (1964), Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Interscience Publishers, 98-109

Barnes, H. M., Landers, R. W. & Williams, L. H. (1993), Thermal Treatment of Southern Pine Timbers With Borates, Forest Products Journal, 43(3), 33-34

Bensted, J. (1991), Comparative Study of the Efficiency of Various Borate Compounds As Set – Retarders of Oilwell Cement, Cem. Concr. Res., 21(4), 663-8

Cai, Y.Z. & Corke, H. (2000), Production And Properties Of Spray – Dried Amaranthus Betacyanin Pigments Particles. *Journal of Food Science* , 6 (65), 1248 – 1252.

Davidson, J. (1987), Sodium Octoborate – Containing Water Soluble Wood Preservatives, Brit. UK. Pat. Appl. GB 2,208,150

Ellis, S. (1996) The Effects of Spray-Drying Parameters on Some Chemical and Physical Characteristics of Powdered Phenol – Formaldehyde Resin, Forest Products Journal, 46 (9), 69–75.

Filkova, I. & Mujumdar, A. S. (1995), Industrial Spray Drying Systems, *Handbook of Industrial Drying*, 2nd ed., Arun S. Mujumdar (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, vol 1, 263 – 305.

Greenwald, C.G. & King, C.J. (1981), The Effects of Design and Operating Conditions on Particle Morphology for Spray-Dried Foods. *Journal of Food Process Engineering*, 4, 171–187.

Haertner, H. & Barth V. (1992), Aqueus Solutions With High Boron Content for Impregnation of Wood, Eur. Pat. Appl. EP 468,150

Kemp P.H. (1956), *The Chemistry of Borates Part I* Borax Consolidated Limited, London, 26-41.

Kutcel K. (2003), Method For Preparing Polyborate Compounds and Uses For the Same, US 2003/ 0083218

Kwapinska, M. and Zbicinski, I. (2005), Prediction of Final Product Properties After Cocurrent Spray Drying, *Drying Technology*, 23, 1653–1665

Masters, K. (1991), *Spray Drying Handbook*, 5th Ed., Longman Scientific Technical: London, England.

Nath, S. and Satpathy G.R. (1998), A Systematic Approach for Investigation of Spray Drying Processes, *Drying Technology*, 16 (6), 1173–1193

Oakley, D.E. (1997), Produce Uniform Particles by Spray Drying. *Chemical Engineering Prog.*, 93 (10), 48–54.

Özdemir, E. & Nasün-Saygılı, G. (2006), Effect of Continuous Phase Conditions on Hydrated Sodium Borate Production in Spray Dryer, 15th International Drying Symposium, Budapest, Hungary.

Reinhold, M., Horst, C., & Hoffmann U. (2001), Experimental and Theoretical Investigations of a Spray Dryer with Simultaneous Chemical Reaction, *Chemical Engineering Science*, (6), 1657 – 1658

Rulkens, W.H. & Thijssen, H.A.C. (1972), The Retention of Organic Volatiles in Spray Drying Aqueous Carbohydrate Solutions, *Journal of Food Technology*, 7, 95–105.

Walton, D.E. & Mumford, C. J. (1999), Spray – Dried Product Characterization of Particle Morphology, *Trans IChemE*, 77 part A, 21–37.

Walton, D.E. & Mumford, C. J. (1999), The Morphology of Spray-Dried Particles: The Effect of Process Variables Upon The Morphology of Spray-Dried Particles, *Trans. IChemE*, 77, 442–460.

Boraks Dekahidratın Islanma Isısının Aktifleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi

Change of Immersion Heat of Borax Decahydrate in Terms of Dehydration Temperatures

H. Bircan & E. Yörükoğulları
Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Eskişehir, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilen %99.90 saflıktaki Boraks Dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve Boraks Pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) numunelerinin önce TGA/DTA ve DSC kalorimetrik analizleri yapılmıştır. Daha sonra aynı numunelerin oda sıcaklığındaki deiyonize su içinde ıslanma ısıları Calvet tipi C-80 kalorimetresiyle belirlenmiştir. Dehidrasyon işlemi yapılmayan ve çeşitli sıcaklıklarda dehidrasyona uğramış Boraks dekahidrat numunelerinin ıslanma ısı değerleri belirlenerek sıcaklıkla değişim grafiği çizilmiştir. Dehidrasyon işlemine tabi tutulmayan numunelerin ıslanma ısılarının endotermik çözünme etkileri gösterdiği gözlenmiştir. Dehidrasyon işlemine tutulmayan numunelerdeki ıslanma ısılarında endotermik çözünme etkileri görülmüştür. Dehidrasyon işlemine tabi tutulan numunelerde, çözünme etkileri görülmesine rağmen su moleküllerinin kristaldeki önceki yerlerine tekrar gelmelerinden dolayı ekzotermik etkilerin daha baskın olduğu gözlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, borax decahydrate ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) and borax pentahydrate ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) samples obtained from Eti Mine Works General Management, with 99,90% purity, were firstly analyzed by TGA/DTA and DSC calorimetric methods. Then, immersion heats of the samples in the deionized water at room temperature were determined by using Calvet-type C-80 calorimeter. Graph of immersion heats of dehydrated and untreated borax decahydrate samples was plotted versus temperature. It was observed that immersion heats of untreated samples show endothermic dissolution effects. Although endothermic dissolution effects were observed at dehydrated samples, it was determined that exothermic effects are more dominant since the water molecules are rearranged into its position in the crystal.

1 GİRİŞ

1.1 Materyal

Deneylerde kullanılan boraks dekahidrat (disodyum tetraborat dekahidrat, $Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve boraks pentahidrat (disodyum tetraborat pentahidrat, $Na_2B_4O_7.5H_2O$) numuneleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden sağlanmış olup, ihraç edilen %99.90 saflıktaki işlenmiş numunelerdir. Doğada bulunan ve daha fazla safsızlık içeren mineral isimleri sırasıyla tinkal ve tinkalkonit olarak adlandırılır, her iki mineral de sodyum tuzlarıdır (Taşcıoğlu, S., 1992).

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KULLANILAN METODLAR

2.1 Islanma Isısı Analizleri

Islanma Isısı ölçümleri Setaram marka Calvet tipi C-80 kalorimetre ile yapılmıştır. Kalorimetrenin paslanmaz çelikten yapılmış ıslanma ısısı ölçmek üzere tasarlanmış iki adet hücresi vardır, referans hücresi ile numune hücresi arasındaki termal ısı akışı grafiği bilgisayardan izlenebilmektedir. Numuneler kalorimetreye konulmadan önce vakum ortamında asetilen gazı kullanılarak özel cam tüplere kapatılır. Cam tüp 4 ml deiyonize su ile birlikte numune hücresine dikkatlice yerleştirilir, referans ile numune hücresi arasında termal denge sağlandıktan sonra numune hücresi içindeki cam tüp kırılır, vakum etkisiyle su cam tüpün içine girer ve numune ile su arasındaki etkileşim enerji pikleri elde edilir. Camın kırılmasından dolayı yaklaşık 3 joule değerindeki ekzotermik etki dikkate alınmıştır. Islanma ısısı katı yüeyi ile ıslatan sıvı arasındaki etkileşmeler bağlıdır. (Silvetre-Albero ve ark. 2001)

Deneylerde yaklaşık 500 mg numune kullanılmış olup, numunelerin 40 ^{0}C deiyonize sudaki ıslanma ısıları, daha sonra boraks dekahidrat numunesinin 50 ^{0}C, 80 ^{0}C, 110 ^{0}C sıcaklıklarda 3 saat ve 6 saat bekletildikten sonra 30 ^{0}C'deki deiyonize sudaki

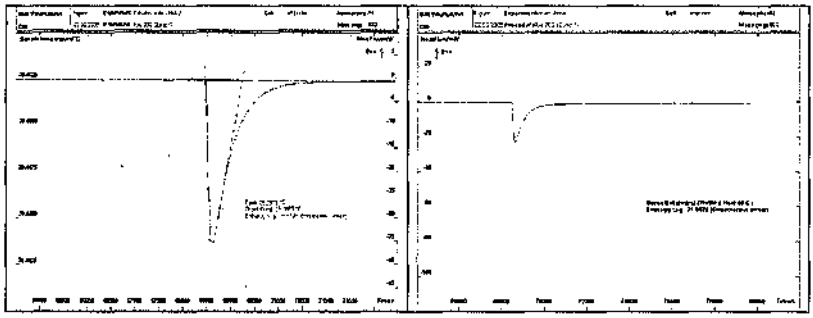
ıslanma ısıları ölçülmüştür. Deneyler iki kere tekrar edilerek ortalamaları alınmıştır. Numunelere ait ıslanma ısısı grafikleri Şekil 1-5'de verilmiştir. Elde edilen verilerden boraks dekahidrat için dehidrasyon sıcaklığına karşı ıslanma ısısı değişimi grafiği çizilmiştir, Şekil 6.

2.2 TGA, DTA ve DSC Ölçümleri

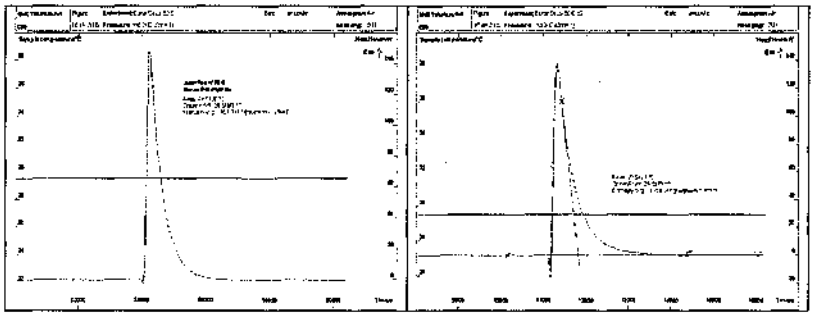
Numunelerin TGA ve DTA analizleri Setaram marka Setsys Evolution-1750 termal analiz cihazında 10 °C/dak ısıtma hızında, Al_2O_3 referans maddesi kullanılarak azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir Numunelere ait TGA ve DTA analizleri Şekil 7 ve Şekil 8'de görülmektedir.

DSC analizi ise Setaram marka DSC151R cihazında 5 °C/dak ısıtma hızında, Alüminyum referans maddesi kullanılarak azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Boraks dekahidrat'a ait DSC analizi Şekil 9'da verilmiştir.

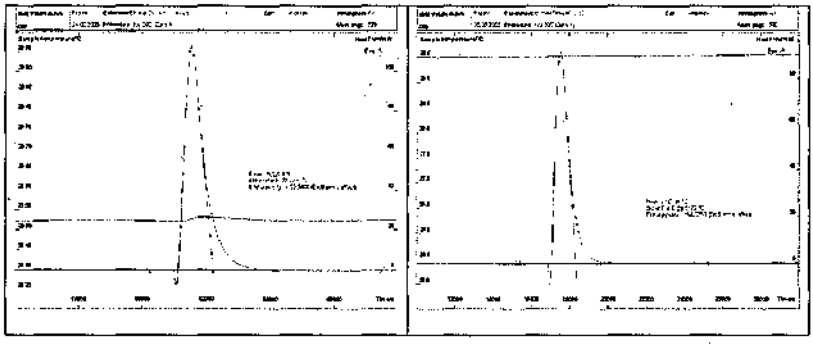
2.3 Fotoğraflar, şekiller, eşitlikler ve çizelgeler



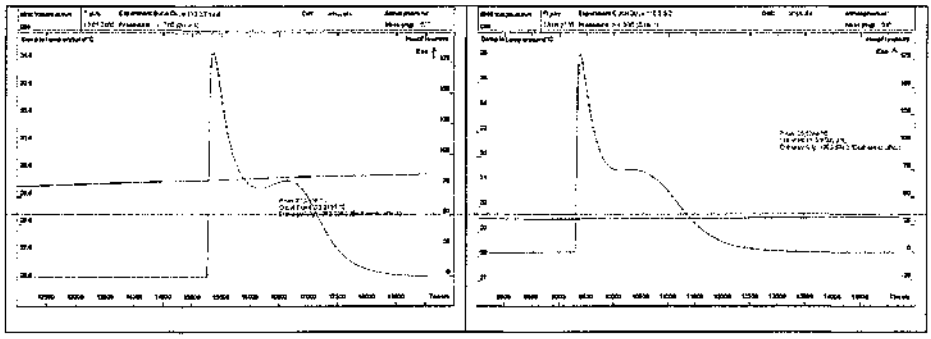
Şekil 1. Boraks Dekahidrat'ın 40 °C deiyonize sudaki ıslanma ısısı deneyleri.



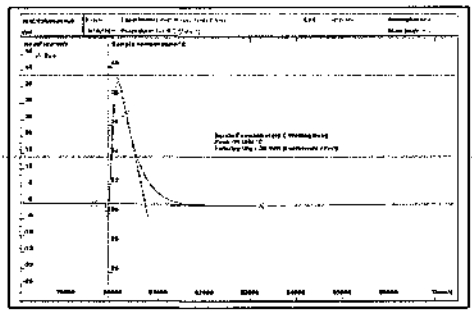
Şekil 2. 50 °C'de aktiflenmiş Boraks Dekahidrat'ın 30 °C deiyonize sudaki ıslanma ısısı.



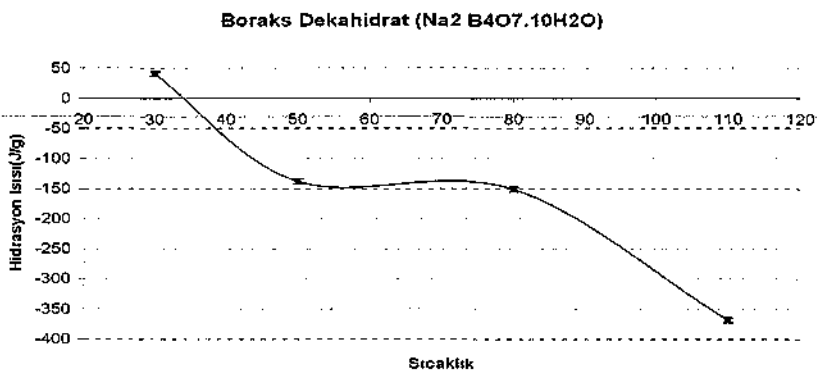
Şekil 3. 80 °C'de aktiflenmiş Boraks Dekahidrat'ın 30 °C deiyonize sudaki ıslanma ısısı.



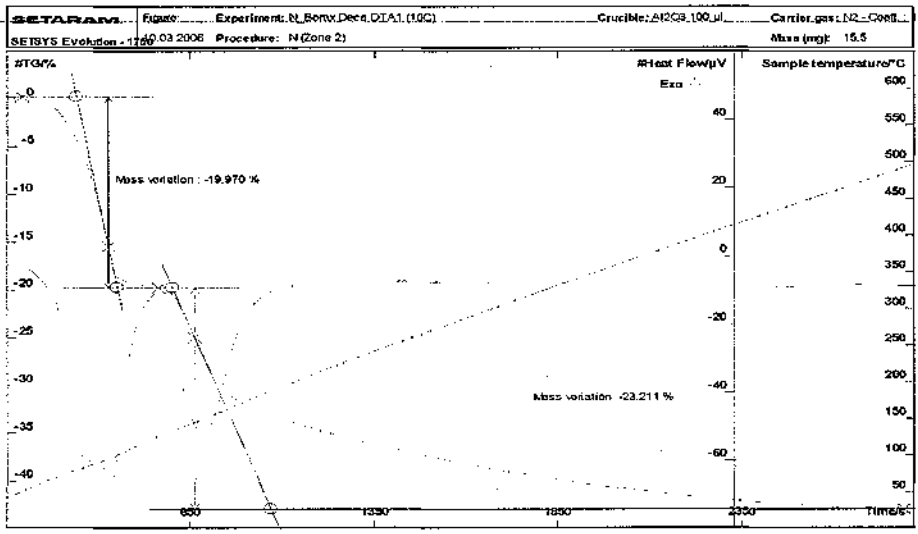
Şekil 4. 110 °C'de aktiflenmiş Boraks Dekahidrat'ın 30 °C deiyonize sudaki ıslanma ısısı.



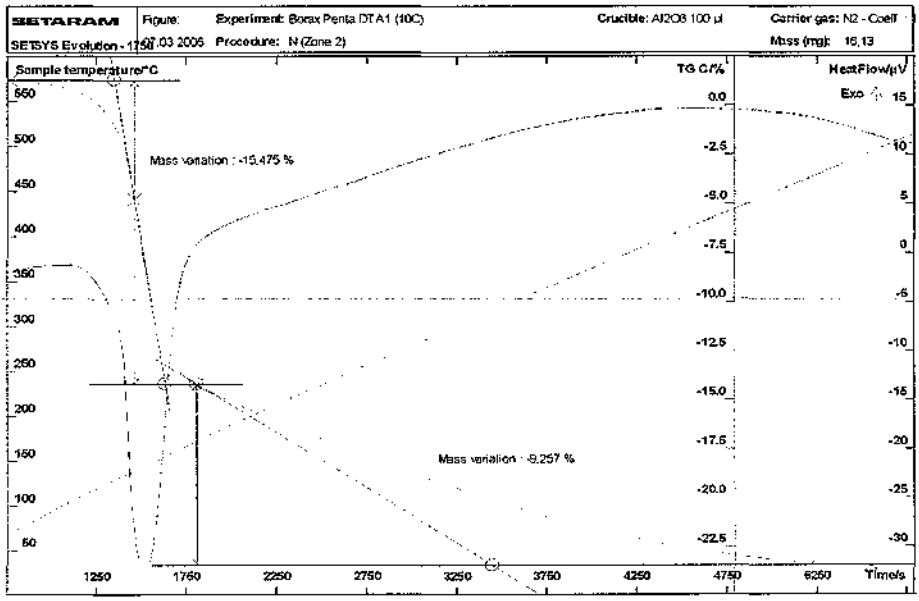
Şekil 5. Boraks Pentahidrat'ın 40 °C deiyonize sudaki ıslanma ısısı



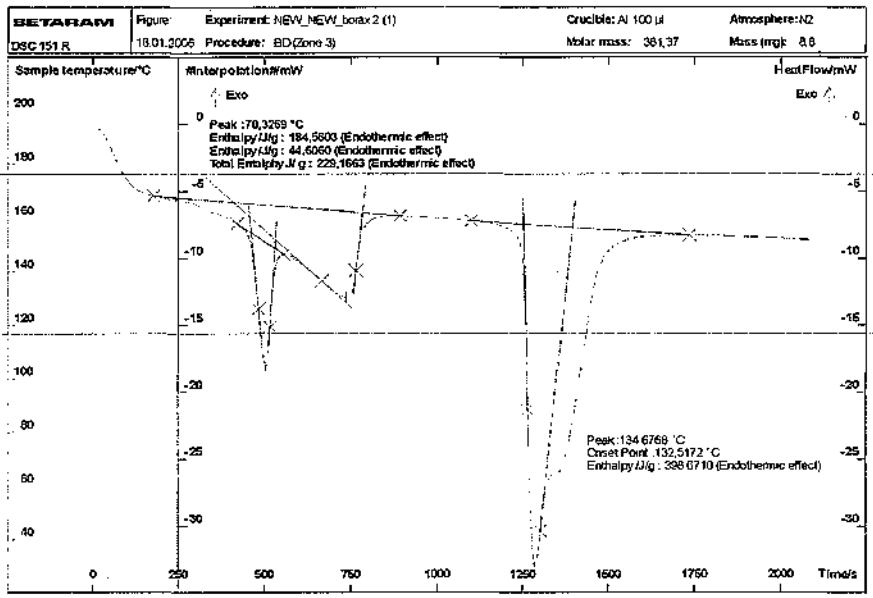
Şekil 6. Boraks dekahidrat'ın sıcaklıkla ıslanma ısısı değişimi.



Şekil 7. Boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) numunesinin TGA/DTA analizi.



Şekil 8. Boraks Pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) numunesinin TGA/DTA analizi.



Şekil 9. Boraks Dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) numunesinin DSC analizi.

3 KISALTMALAR, SEMBOLLER VE BİRİMLER

TGA : Termo Gravimetrik Analiz
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
J/g : Joule / gram (Numuneni 1 gramına karşılık gelen enerji)

4 SONUÇLAR

Şekil 1'de grafiklerdeki yaklaşık 35 J/g değerindeki endotermik pikler çözünme etkisinden kaynaklanmaktadır. Tuzların sudaki çözünme ısıları genelde endotermiktir[1]. Şekil 2 ve 3'de 50 ^{0}C ve 80 ^{0}C'de etüvde aktiflenen numunelerde de endotermik çözünme piki gözlense de ekzotermik olup yaklaşık -145 J/g'dır. Şekil 4'de 110 ^{0}C'de numunelerde ıslanma ısısı -375 J/g olup en büyük değerdedir. Pentahidrat için Şekil 6'daki ıslanma ısısı ekzotermik olup yaklaşık -35 J/g değerindedir. Buradan dekahidratın 50 ^{0}C ve 80 ^{0}C'de aktiflenmesi sonucu pentahidrata dönüşmüş olabileceği söylenebilir. Aktifleme süresi olarak 3 saatlik ve 6 saatlik süreler seçilmiştir. Sonuçlardan ıslanma ısısının aktifleme süresiyle çok değişmediği görülmüştür. Boraks dekahidratın ıslanma ısısının dehidrasyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Islanma sonucunda su moleküllerinin boraks kristali etrafına yerleştikleri söylenebilir.

Şekil 7'deki TGA/DTA analiz sonuçlarına göre Boraks dekahidrat 50 ^{0}C ile 100 ^{0}C arasındaki birinci pik yaklaşık %20 kütle kaybını göstermektedir. Buna ait DTA pikinden erime noktası 74.3 ^{0}C'de olup bulunmuştur. İkinci pik 125-250 ^{0}C arasında %16'lık kütle kaybını göstermektedir. Buna ait DTA piki de 131,5 ^{0}C'dedir. 250 ^{0}C'den daha yüksek sıcaklıklardaki kütle kaybı daha yavaş olup, 500 ^{0}C'ye kadar toplam yaklaşık %43 kütle kaybı olmaktadır. (Gedikbey, 2004)

Şekil 8'deki TGA/DTA analiz sonuçlarına göre Boraks pentahidrat 100 ^{0}C ile 180 ^{0}C arasındaki birinci pik yaklaşık %15,5 kütle kaybını göstermektedir. Buna ait DTA piki yaklaşık 135^{0}C'dedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki kütle kaybı daha yavaş gerçekleşerek 500 ^{0}C'ye kadar toplam yaklaşık %25 kütle kaybı olmaktadır. (Şahin ve Bulutçu, 2003)

Şekil 9'daki Boraks dekahidratın DSC analiz sonuçlarına göre DSC grafiğinde önce 50 ^{0}C ile 105 ^{0}C arasına yayılan, maksimumu 70 ^{0}C'de ve 90 ^{0}C olan endotermik iki pik görülmektedir. Burada interpolasyon işlemi kullanılarak yapılan hesaplardan birinci pik için entalpi değeri toplam 230 J/g bulunmuştur. 120 ^{0}C ile 170 ^{0}C arasında daha büyük

bir pik çıkmıştır. Bu pikin entalpi değeri 400 J/g olarak bulunmuştur.

DSC ve TG-DTA verilerinden kütle kaybının sadece sudan kaynaklandığını düşünürsek Boraks Dekahidrat'ın 75 ^{0}C civarında verdiği ilk pik yaklaşık 5 mol, 135 ^{0}C civarında verdiği ikinci pik yaklaşık 3 mol su kaybına karşılık geldiği söylenebilir.(Akar ve ark. 2005), (Cirit ve ark. 1996).

Boraks'ın ısıl özellikleri dikkate alındığında iyi bir enerji depolama malzemesi olabilir. Yörükoğulları ve Batar bu konuda yaptıkları çalışmalarında boraksın hacimsel ısı kapasitesini 6,09 10^3 J/m^3 bulunmuşlardır ve bu değer su, granit, mermer, şabazit ve klinoptilolitten daha yüksektir. (Yörükoğulları ve Batar, 1991).

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Anadolu Üniversitesi'ne ve bu çalışmada kullanılan numuneleri bizlere sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akar, A. Mordoğan, H., Kemal, M., Batar, T., Kahraman, B., Helvacı, C., 2005. Bor Cevherlerine Uygulanan Isıl İşlemler. I. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara

Cirit, N. E., Perek, K. T., Batar, T., Çelik, M. S., 1996. Boraksın Isıl İşlem Altında Büyüme Davranışı ile Optimum Kazanma Veriminin İlişkilendirilmesi. IX. Mühendislik Sempozyumu, İsparta.

Gedikbey,T., 2004. Kırka Tinkalinin Dehidratasyonunun ve Çözünürlüğünün İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5,1,151-157.

Silvestre–Albero, J., Gomez de Salazar, C., Sepulveda-Escribano, A., ve Rodriguaz-Reinoso F., 2001. Characterization of microporous Solids by immersion Calorimetry, Colloids and Surfaces, a: Physicochem. Eng. Aspects, 15-165.

Şahin, Ö., Bulutçu, A. N., 2003. Evaluation of Thermal Decomposition Kinetics of Borax Pentahydrate Using generic Algorithm Method by Isotermal Analysis. Turkish Journal of Chemistry, 27, 197-207.

Yörükoğulları, E., ve Yersel, G., 1991. Enerji Depolama Malzemesi Olarak Boraks'ın Kullanımı. Anadolu Üniversitesi Fen Ed. Fak. Dergisi, 3, 2, 81-92.

Fosforik Asit Çözeltilerinde Üleksitin Çözünme Kinetiği

Dissolution Kinetics of Ulexite in Phosphoric Acid Solutions

M. Tunç & M.H.Çalımlı
Yüzüncüyıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Van

S.Çolak, Ö.Küçük & M.M.Kocakerim
Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum

ÖZET: Uleksit, Dünya bor kaynaklarının yaklaşık %72'sine sahip olan Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginlik kaynaklarından biridir. $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ formülüne sahip olan uleksit çeşitli kil minerallerini içerir.

Bu çalışmada tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı kullanılarak sulu fosforik asit çözeltilerinde uleksitin çözünme kinetiği incelendi. Çalışmada, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının küçülmesiyle ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme hızının arttığı, 0,1M'dan 1M'a kadar olan asit konsantrasyonlarında çözünme hızının arttığı ve 1M dan sonra ise, asit konsantrasyonu arttıkça çözünme hızının azaldığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine fazla etkili olmadığı bulunmuştur.

Uleksitin çözünme kinetiği, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve çözünme olayının kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Ayrıca prosesin aktivasyon enerjisinin 28,15 $kJ.mol^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Grafiksel ve istatistiksel metotlarla deneysel verilerin en iyi bir şekilde aşağıdaki modele uygunluğu bulunmuştur.

$$\frac{t}{t^*} = kt = \left\{(M-1)\left[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)\right]+6\left[\frac{1-(1-X)^{1/3}}{(1-X)^{1/3}}+Ln(1-X)^{1/3}\right]\right\}$$

ABSTRACT: Ulexite is one of the most important richnesses of Turkey, which has about 72% of world boron reserves.Boron is no present in elemental form in nature.its minerals is in the form of metal borates, especially calcium and sodium borates.Ulexite, having a formulea as $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ contains various clay minerals.

In this study,dissolution kinetics of ulexite was investigated by using parameters such as particle size, acid concentration, solid-to-liquid ratio, stirring speed and reaction temperature.

In result, it was determined that dissolution rate increased with decreasing particle size and solid-to-liquid ratio and increasing reaction temperaturei In acid concentrations up to 1.0M, dissolution rate increased with increasing acid concentration, in bigger acid concentrations than 1.0 M, dissolution rate was diminished as acid concentration increased. Stirring speed was no effect on the dissolution rate.

Dissolution kinetics were examined according to homogenous and heterogenous reaction rate models and determined that dissolution process was ash film difüsion controlled with activation energy of 28,15 $kJmol^{-1}$. Graphical and statistical methods showed that experimental data fitted very well to the following model.

$$\frac{t}{t^*} = kt = \left\{(M-1)\left[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)\right]+6\left[\frac{1-(1-X)^{1/3}}{(1-X)^{1/3}}+Ln(1-X)^{1/3}\right]\right\}$$

1 GİRİŞ

Türkiye dünya bor cevheri rezervlerinin yaklaşık olarak %72 sine sahiptir. Bor tabiatta elementel halde bulunmaz. Mineralleri, metal boratlar, özellikle sodyum ve/veya kalsiyum boratlar şeklindedir. En yaygın bor minerallerinden biri olan uleksit $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir(Garret, 1998).

Endüstrinin birçok alanlarında kullanılan bor bileşikleri başta uleksit, kolemanit ve tinkal olmak üzere bor cevherlerinden üretilir. Bu kapsamda sodyum borat ve perboratların üretiminde tinkal, borik asit üretiminde ise kolemanit ve uleksit kullanılır. Bor bileşikleri dezenfektanlar ve ilaçların hazırlanması için tıpta, kimyasal olarak kararlı camların üretiminde ve emaye sanayisinde kaynak teknolojisinde oksidasyona karşı metallerin korunmasında, nikel kaplamada elektrolitlere katkı maddesi olarak, kozmetik, deri, lastik ve boya sanayisinde kullanılır.Son zamanlarda bor bileşikleri nükleer teknolojide , sert ve refrakter alaşımlarda yüksek kaliteli çeliklerin ve ısıya dayanıklı polimerlerin üretiminde ve katalizör olarak da kullanılmaktadır (Kemp,1956; Nemodruk et al., 1965).

Asidik sulu çözeltilerde uleksitin çözünürlüğü üzerinde yapılmış birçok çalışma vardır. Imamutdinova(1967) H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3 ve HCl çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünün asit konsantrasyonundan ve sıcaklıktan nasıl etkilendiğini incelemiştir, sonuçta, çözünme prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu bulmuştur. Zdanovskii ve Biktagirova(1967) ise H_3PO_4 çözeltisinde uleksitin çözünürlüğünü incelemişler ve ağırlıkça %5 lik asit çözeltisinde uleksit kristalleri üzerinde oluşan borik asit filminin uleksitin çözünürlüğünü sınırladığını ifade etmişlerdir. Sulu SO_2 ve CO_2 çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerindeki çalışmalarda, çözünme işleminin CO_2 halinde difüzyon kontrollü, SO_2 çözeltilerinde ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur(Alkan, 1937; Gülensoy, 1978; Kocakerim, 1993; Yapıcı, 1994). Zdanovskii ve Imamutdinova(1963) uleksitin HCl çözeltisinde çözünmesi ile ilgili çalışmalarında, çözünürlüğün difüzyon kontrollü olduğu ve uleksit kristalleri üzerinde oluşan katı bir borik asit filminin mineralin çözünmesini sınırladığını bulmuşlardır. Imamutdinova ve Abdrashitova(1967) asetik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünü incelemişler dir. Araştırmacılar, çözünme hızının 510-20 lik asit konsantrasyonların da maksimum olduğunu, daha yüksek asit konsantrasyonlarında ise artan asit konsanrasyonu ile azaldığını bulmuşlardır. Imamutdinova ve Vladykina(19679 perklorik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün HNO_3 ten daha hızlı olduğunu belirlemişlerdir. Künkül(1996) ve arkadaşları CO_2 ile doyurulmuş NH_3 çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünü incelemişler ve çözünme kinetiğinin pseudo-homojen birinci mertebe hız modeline uyduğunu ifade etmişlerdir. H_2SO_4 çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünü inceleyen Tunç ve arkadaşları(1999), hızın uleksit tanecikleri üzerinde bir film oluşturan $CaSO_4$ ve/veya $CaSO_4.2H_2O$ ve H_3BO_3 den H_3O^+ nun difüzyonuyla kontrol edildiğini rapor etmişlerdir.

H_3PO_4 çözeltilerinde uleksitin çözünme şartları ve çözünme kinetiğinin incelenmesi, azalan reaksiyon hızı ve süzme gibi H_3BO_3 üretiminde karşılaşılan problemlerin çözümünde yararlı olacaktır. Ayrıca asit olarak H_3PO_4 ün kullanılması yan ürün olarak fosforlu gübre üretimi için bir alternatif olabilir. Bu bakımdan, sunulan çalışmada çözünmenin kinetik ve mekanizması ile oluşan ürünlerin tespiti üzerinde durulmuştur.

2 MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan uleksit örnekleri Balıkesir-Bigadiç bölgesindeki ocaklardan temin edildi. Mineral görünür safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra bir kırıcı ile kırıldı, bir öğütücü ile öğütüldü ve ASTM standart elekler kullanılarak -1500+850, -850+600, -600+425, -425+300 ve -300+250 µm'lik fraksiyonlara ayrıldı. Örneğin yaş kimyasal metotlarla yapılan analiz sonuçlarına göre %40.51 B_2O_3, %13,94 CaO, %7,36 Na_2O, %35,55 H_2O içerdiği ve % 2,64 oranında da safsızlık bulunduğu tespit edilmiştir.

Çözme işlemleri atmosferik basınçta 250 ml'lik silindirik bir cam reaktörde gerçekleştirilmiş tir. Reaktör muhtevasını karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı, reaksiyon ortamını belirli bir sıcaklıkta tutmak için bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmış ve buharlaşma ile çözelti kaybını önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır.

Denemelerde reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak kullanılmıştır. Kullanılan parametreler ve aralıkları Tablo 1 de verilmektedir.

Tablo 1.Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Parametre Değerleri
Tane boyutu(µm)	-1500+850*, -850+600,-600+425, -425+300 -300+250
Asit Konsantrasyonu(molL^{-1})	0,10, 0,25, 1,00*, 2,00, 3,00
Katı/sıvı oranı(g.mL^{-1})	0,05, 0,08, 0,10*
Karıştırma hızı(s^{-1})	41,87*, 62,80, 83,73
Reaksiyon sıcaklığı(K)	298, 303*, 313, 323, 333

* Diğer parametre değerleri değişirken sabit tutulan parametre değerleri

Çözünme işlemlerinde önce 100 mL H_3PO_4 çözeltisi reaksiyon kabına konuldu ve istenilen sıcaklığa getirildi. Karıştırma işlemi devam ederken belirli bir miktar örnek çözeltiye ilave edildi. Belirli bir reaksiyon periyodu sonunda karıştırma işlemi durduruldu ve reaktör içeriği süzüldü. Süzüntüdeki B_2O_3 miktarı potansiyomet rik olarak tayin edildi(Garret, 1998). Mineralin çözünme kesri aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$X_{B_2O_3} = \frac{\text{Çözünen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Orijinal örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı}}$$

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

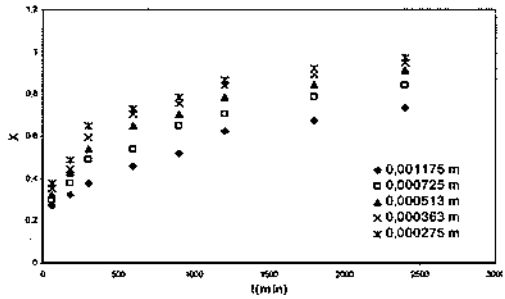
Çözünme Reaksiyonları

Uleksit fosforik asit çözeltisine ilave edildiği zaman ortamda meydana gelen reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O_{(k)} + 3H_3PO_{4(aq)} \rightarrow 2Na^{+}_{(aq)} + 2Ca^{2+}_{(aq)} + 3H_2PO_{4(aq)}^{-} + 10H_3BO_{3(aq)} + 4H_2O \quad (1)$$

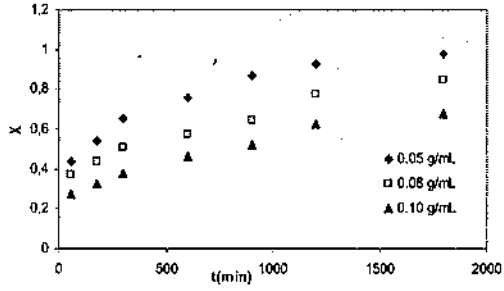
Parametrelerin Etkileri

Çözünürlük üzerinde tane boyutunun etkisi Tablo 1.deki tane boyutu fraksiyonları kullanılarak incelendi. Diğer parametre değerleri için Tablo 1 deki * işaretli parametre değerleri kullanıldı. Şekil 2 de görüldüğü gibi, çözünme hızı örneğin spesifik yüzey alanı arttığı için tanecik boyutunun azalmasıyla arttı.



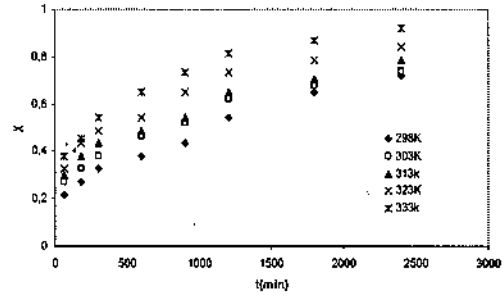
Şekil 2. Fosforik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine tane boyutunun etkisi

Katı/sıvı oranının etkisi standart şartlarda Tablo 1 de verilen değerler kullanılarak incelendi. Şekil 3 de görüldüğü gibi katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme hızı azaldı. Bu durum reaksiyon karışımında birim miktar katıya düşen reaktan miktarının azalmasıyla açıklanabilir.

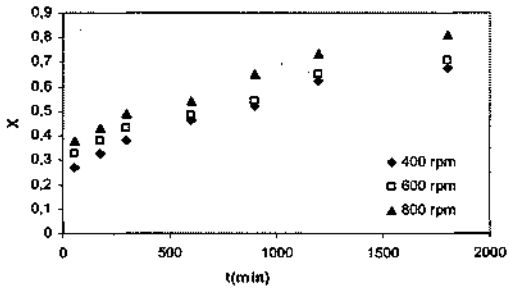


Şekil 3. Fosforik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Şekil 4, artan reaksiyon sıcaklığının Arrhenius eşitliğindeki hız sabitinin üstel bağımlılığından beklendiği gibi, çözünme hızı üzerinde artan bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Şekil 5 ise, karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

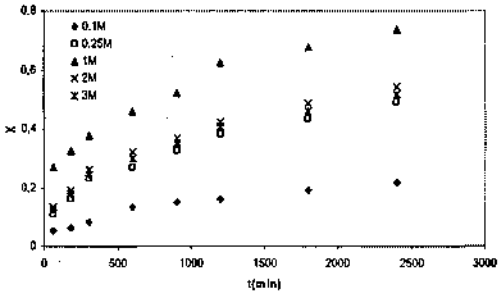


Şekil 4. Fosforik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 5. Fosforik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine karıştırma hızının etkisi

Çözünürlük üzerinde fosforik asit konsantrasyonunun etkisi Tablo 1.de verilen asit konsantrasyonu değerleri kullanılarak standart şartlarda incelendi. Deneysel sonuçlar, 1M asit konsantrasyonuna kadar asit konsantrasyonunun artmasıyla çözünmenin arttığını, daha büyük asit konsantrasyonlarında ise asit konsantrasyonunun artmasıyla çözünürlüğün azaldığını gösterdi. Şekil 6. da grafik olarak görülen bu durum şu şekilde açıklanabilir: Artan asit konsantrasyonuyla daha hızlı bir şekilde oluşan borik asit filmi yeterli hızda çözeltiye geçemez. Bu da reaksiyona girmemiş tanecik etrafında katı bir borik asit filmi kalmasına sebep olur ve hidronyum iyonları bu filmi geçmekte zorlanır. Sonuçta çözünme hızı azalır.



Şekil 6. Fosforik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

Kinetik

Çözünme ile ilgili veriler kullanmak suretiyle bu proses için kinetik bir inceleme yapıldı. Normal olarak,

A(akışkan) + bB (katı) → ürünler

şeklindeki bir heterojen reaksiyon sisteminde ideal modeller akışkan konsantrasyonu sabit alınarak türetilmiştir(Levenspiel, 1999). Buna göre bu tür sistemler için akışkan filminden difüzyon, ürün filminden difüzyon ve yüzey kimyasal reaksiyon şeklinde ifade edilen üç ideal modelden biri ile reaksiyon hızının kontrol edilebileceği ifade edilmiştir. Burada Ushakov ve Esipov(1979) un akışkan konsantrasyonunun sabit olmadığı haller için geliştirdiği model eşitlikler kullanılmıştır.

$$\frac{t}{t^*}=kt=F(X)=\left\{(M-1)\left[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)\right]+6\left[\frac{1-(1-X)^{1/3}}{(1-X)^{1/3}}+Ln(1-X)^{1/3}\right]\right\}$$

Burada, t*, tam dönüşüm için gerekli zaman olup $R^2C_{BO}/6bMDC_{AO}$ a eşittir. Statistica programı kullanılarak bir PC yardımıyla türetilen eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$k = k_0.TB^a.(K/S)^b.KH^c.C^d.e^{\frac{-E}{RT}}$$

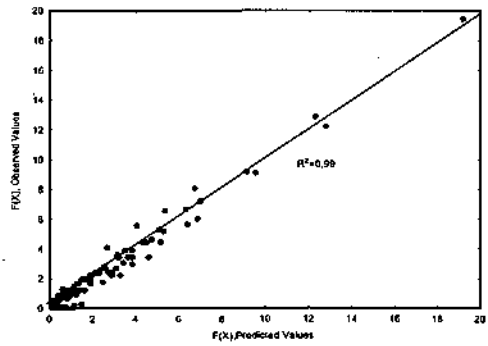
$$k = 5{,}03x10^{-8}.TB^{-1{,}08}.(K/S)^{-3{,}32}.KH^{0{,}99}.C^{0{,}37}.e^{\frac{-28148}{RT}}$$

k değeri yukarıdaki eşitlikte yerine yazılarak aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$\left\{(M-1)\left[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)\right]+6\left[\frac{1-(1-X)^{1/3}}{(1-X)^{1/3}}+Ln(1-X)^{1/3}\right]\right\}=$$

$$(5{,}03x10^{-8}.TB^{-1{,}08}.(K/S)^{-3{,}32}.KH^{0{,}99}.C^{0{,}37}.e^{\frac{-28148}{RT}}).t$$

Türetilen kinetik modelden elde edilen çözünürlük değerlerine karşı deneysel veriler grafik edildiğinde (Şek. 7), türetilen modelin deneysel verilerle uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 7. Deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki ilişki

KAYNAKLAR

Alkan, M. and M.M.Kocakerim, 1987, "Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by sulfur dioxide,J.Chem.Tech.Biothecnol., 40, 215-222.

Garret, D.E.1998,"Borates",Academic Press Ltd., New York.

Gülensoy, H. and M.M.Kocakerim,1978, "Solubility of ulexite in CO_2-containing water", Bull.Min.Res. Expl. Inst. Turkey, 36-47.

Imamutdinova, V.M. and N..Abdrashitova, 1967, "rates of dissolution of borates in acetic acid solutions", Zh.Prikl.Khim.,43(2),452-5.

Imamutdinova, V.M. and A.N.Vladykina,1967, "Rate of decomposition of native borates in perchloric acid solutions", Zh.Prikl.Khim., 42(5), 1172-5.

Imamutdinova, V.M. 1967, "Kinetics of dissolvingof borates in inorganic acid solutions", Zh.Prikl.Khim., 40(11), 2593-6.

Kemp,H.P. 1956,"The Chemistry of Borates:Part I, Borax Consolidated Ltd.,London.

Kocakerim, M.M. S.Çolak,T.Davies and M.Alkan,1993, "issolution kinetics of ulexite in CO_2-saturated water",Can.Metall.Q., 32(4), 393-396.

Künkül, A. S.Yapıcı, M.M.Kocakerim and M.Çopur,, 1996, "Dissolutionkinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO_2", Hydrometallurgy,44, 135-45.

Levenspiel, O. 1999, "Chemical Reaction Engineering", 3rd edition, Wiley, New York, 566-586.

Nemodruk, A.A. and Z.K.Karalova, 1965, Translated to Eng by R.Kondor., ed.by E.Seijffers, "Analytical Chemistry of Boron",V.1,Section 2, Israel Program for Scientific Translations, Jarusalem.

Tunç, M., M.M.Kocakerim, A.Gür and A.Yartaşı, 1999, "A semi-empirical kinetic model for dissolution of ulexite in aqueous acetic acid solutions", Ener.,Edu.Technol., 3(1), 1-10.

Ushanov, G.V. and G.Z.Esipov,1979, "Kinetic equations for the noncatalytic heterogeneous Solid-liquid reaction", Teoreticheskie Osnovy Khimicheskol Tekhnologii, 16(3), 343-7.

Yapıcı, S. M.M.Kocakerim,1994, "Optimization of production of H_3BO_3 from ulexite",Tr.J.Eng.Env. Sci., 18,91-94.

Zdanovskii, A.B. and L.G.Biktagirova,1967, "Mechanismsof the decomposition of calcium borates in phosphoric acid solutions", Zh.Prikl.Khim.,40(12), 2659-63.

Zdanovskii, A.B. and V.M.Imamutdinova,1963,"Kinetics solution of native borates in HCl solutions", Zh.Khim., 37(5), 1095-9.

$Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ve $Na_2B_2O_3.4H_2O$ İlavelerinin Killerin Vizkozite ve Plastiklik Özelliklerine Etkileri

Effects of $Ca(BO_2)_2.H_2O$ and $Na_2B_2O_3.4H_2O$ Addition on Viscosity and Plasticity Values in Clays

V. Uz & İ. Işık
Dumlupınar Üniversitesi,Mühendislik Fakültesi,Seramik Mühendisliği Bölümü,KÜTAHYA

H. Özdağ
Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR

ÖZET: Bu çalışmada, kiremit kili, kaolen ve bentonite %0.25-0.50-0.75-1 oranlarında $Ca(BO_2)_2.2H_2O$, $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinin bu killerin vizkozite ve plastikliğine etkileri incelenmiştir. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ kiremit kilinde vizkoziteyi arttırmış, $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ düşürmüştür. Kaolen ve bentonitte her iki ilave vizkoziteyi düşürmüştür. Kiremit kilinde her iki ilavede, kaolende $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ plastikliği arttırmıştır. Her iki katkının bentonite %0.25 oranında ilavesi plastikliği arttırmış artan oranlarda plastiklik azalmıştır. İlavelerin killerin vizkozite ve plastiklik özelliklerine etkileri farklı olduğu görülmüştür. Na^+ ve Ca^{++} içerikli bor ilavelerinin kullanılan kile uygun seçilerek kil bünyelerin reolojik özelliklerinin ayarlanabileceği saptanmıştır.

ABSTRACT: In this study, 0.25,0.50, 0.75 and 1 percent (by weight) additives of $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ and $Na_2B_2O_3.4H_2O$ into common clay, kaolin and bentonite are studied in terms of the effects on their properties of viscosity and plasticity. It is determined that the viscosity of the common clay increased with the additive of $Na_2B_2O_3.4H_2O$ and decreased with the additive of $Ca(BO_2)_2.2H_2O$. The viscosity of kaolin and bentonite decreased with both additives. The plasticities of common clay decreased with both additives and for kaolin decreased with $Ca(BO_2)_2.2H_2O$. The plasticity of bentonite increased with the addition of 0.25% for both additives and decreased with the addition of the other percentages. It is deducted that the effects of the additives on the clay properties of viscosity and plasticity were different. It is concluded that the rheological properties of the clays can be adjusted by selecting the appropriate additive containing either Na or Ca bearing borates.

1 GİRİŞ

Grimshaw (1971)'a göre killer genellikle kil minerallerinden oluşur. Ancak önemli miktarda safsızlık da içerebilirler ve bu safsızlıklar malzeme özelliklerini etkiler. Işık (1996)'a göre ise kil; doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişme sonucu sertleşebilen malzeme için kullanılan terimdir. Eğer kile yeterli miktarda su ilave edilirse bir süspansiyon oluşur; bir miktar suyun uzaklaştırılmasıyla macun kıvamında bir kütle meydana gelir. Suyla temas halinde olan kilin sahip olduğu karakteristikler, kilin kolloidal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle killerin şekillendirme davranışlarını anlayabilmek için kolloidal sistemlerin bilinmesi gerekir.

Seramik malzemelerin şekillendirilmesinde örneğin slip dökümde, şerit dökümde veya granül eldesinde uygun stabiliteye sahip yüksek katı konsantrasyonunda süspansiyon hazırlanması öncelik kazanmaktadır (Thompson, 2000). Kaolin ve simektit kil partikülleri, oktahedral ve tetrahedral tabakalarındaki yüksek değerli katyonlar ve düşük değerli katyonlarının izomorf yer değişimleri sonucunda negatif yük taşımaktadırlar. Seramik kaolinlerinde mevcut değişebilir katyonlar

çoğunlukla çok değerlikli (Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2} gibi) olmasına rağmen bazen alkali (Na^{+} ve K^{+}) ve hidrojen iyonları da olabilir. Böylesi katyonlar, genişleme özelliği bulunmayan illit ve hidrate mika kil mineralleri plaka yapılarında da bulunmaktadır (Phelps vd., 1982). Su içinde dağıtılan kil partikülleri, kilin ocaktan çıkarıldıktan sonra işlenmesine de bağlı olarak, belirli bir süre sonra salkımlar oluşturarak çökerler. Kil-su sistemlerinin deflokülasyonu, sistemdeki doğal olarak oluşmuş iyonların türü ve miktarına, katyon değişimine, su içindeki çözünebilir tuzlara ve deflokülant miktarına bağlıdır.

Bir seramik süspansiyonundaki deflokülant kullanımının temel amacı, yüksek katı konsantrasyonda akışkanlığın sağlanabilmesi ve çalışılabilir süspansiyon eldesidir (Reed, 1986). Çok valanslı katyonların tuzları, tek valanslı katyonların tuzlarına göre daha etkili flokulantlardır. Doğal killerin deflokulasyonunu önlemek için genellikle kalsiyum, magnezyum veya demir sülfatlar gibi çözünür tuzlar kullanılabilir (Worral, 1986).

Simektitler yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptirler ve değişim reaksiyonları beklenebilir ve kısmen de deflokule olurlar. Sodyum montmorillonit su içinde süspanse edildiğinde suyun yapı içine girmesiyle şişme meydana gelecektir, böylece katının işgal ettiği hacim artacak ve viskozite de artacaktır. Sodyum iyonları nedeniyle her ara yüzeydeki zeta-potansiyeli yüksek olduğundan, elektrostatik itme kuvvetleri uzak mesafelerde dahi etkili olur, böylece bu şişme etkisini daha fazla göstermiş olur. Belirli zaman sonra itme ve çekme kuvvetleri birbirini dengeler ve bunun sonucunda oluşan yüksek viskoziteli yapı içinde yüksek oranda su bulunduran bir jel meydana getirebilir (Worral, 1986).

Killerin plastikliği, kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içerisinde levhacıklar üst üste birikmiş paketler halinde bulunur. Su ile çamur yapıldığında su levhacıklar arasına girer. Çamur bir taraftan basıldığında levhacıklar birbiri üzerinde kayarak verilen şekli alır. İki cam levha ıslatıldığında nasıl birbiri üzerinde kayarsa killerde öyle kayar. Islak olan iki cam levhayı birbirinden ayırmak nasıl güç ise kil levhaları da aynen böyle olup sağlamlık kazanırlar (Uz, 2004). Reolojik bakış açısından, kilin plastik bünyeleri süspansiyonlara benzemez, ana fark şekillendirmede katı konsantrasyonun daha yüksek olmasıdır. Plastiklik her bir tanecik etrafındaki su filmlerinin oluşumu ile ilişkilidir. Gerekenden az su miktarı üründe plastiklik özelliğini azaltırken çatlaklara neden olur, su içeriği daha düşük olduğunda birleştirilmiş tanecikler dağılır ve plastiklik yok olur (Grimshaw, 1971).

Killerdeki katyon tipleri plastisite üzerinde belirgin etkilere sahiptirler. Bu olayda elektrolitlerin etkisi oldukça büyük bir ölçüde göz önünde bulundurulmalıdır. Çözülebilir tuzların eklenmesi killerin plastisitesini çok etkiler. İtici kuvvetler katyon veya anyon absorpsiyonunun bir sonucu olarak kütle içindeki taneleri değiştirebilir aynı zamanda sıvı ortamın yüzey gerilimi de değişir. Her iki durumda kil kütlelerinin plastisitesinde güçlü bir etkiye sahiptir. Alkali katyonları absorplandığı zaman kil tanelerinin çevresindeki su filmi oldukça esnektir, sonuç olarak deforme yetenekleri büyüktür (Grimshaw, 1971).

Grabowska-Olszewska (2003) yaptığı çalışmada, kaolinit ve montmorillonit karışımının hidrofobik özelliklerini ortaya koymuştur. Sonuçta; bu özellikler katyon (Ca, Na) değişimiyle ve spesifik yüzeylerle etkilenmektedir. Güngör ve Tülün (1991) tarafından çeşitli killerin dispersiyon özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, elektrolit olarak Na_2CO_3 ve $CaCl_2$ elektrolitleri kullanılmış, Na_2CO_3 ilave edilen kil-su sistemlerinde $CaCl_2$ ilave edilen sistemlere göre akmaya karşı direncin daha fazla arttığı belirlenmiştir. Özel vd. (1997) yaklaşık %50 oranında kil içeren döküm çamuruna Na_2CO_3, Na_2SiO_3, $BaCO_3$ ve $Na_6P_4O_{13}$ ilavelerinin etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak döküm çamuruna % 0.47 Na_2SiO_3 ilavesinin % 0.5 Na_2CO_3 ilavesine göre daha iyi akışkanlık sağladığını, %0.47 Na_2SiO_3 içeren döküm çamuruna $BaCO_3$ ve $Na_6P_4O_{13}$ ilavesinde $Na_6P_4O_{13}$'ın daha etkili sonuçlar verdiğini ve viskozitenin azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada döküm çamuru özelliklerine kullanılan suyun etkisi araştırılmış, süspansiyon hazırlamada distile su ve şebeke suyu kullanımı sonrası süspansiyon için gerekli optimum elektrolit miktarının distile su kullanımı sonrası azaldığını, bunun nedeni olarak distile suda Ca^{+2}, Mg^{+2} gibi floküle edici iyonların eser miktarda olduğunu belirtmişlerdir. Rossington vd. (1998), kil bazlı bir sistemde anyon (Cl^{-} ve SO_4^{-2}) ve katyon (Na^{+} ve Ca^{+2}) etkisini araştırmışlar, anyon ve katyon etkisine en fazla maruz kalan süspansiyondaki fraksiyonun kil partikülleri olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmanın amacı; farklı bileşimlerdeki kiremit kili, kaolen ve bentonitte tek değerlikli Na^{+} ve çift değerlikli Ca^{++} katyonları içeren bor bileşikleri olan $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ve $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'ın farklı oranlarda ilavelerinin bu hammaddelerin vizkozite ve plastikliğine olan etkilerini araştırmaktır.

2 MATERYAL VE METOD

Deneylerde kullanılan malzemelerden kil, kiremit kili olarak kullanılmakta olan Eskişehir bölgesinden temin edilmiş, kaolen porselen üretiminde kullanılan kaolendir. Bentonit ise Na ağırlıklı şişme özelliği olan bentonittir. Killerin kimyasal analizi Perkin Elmer 1100B model atomik absorbsiyon

spektroskopisi ile Kütahya Porselen A.Ş. Ar-Ge laboratuarlarında, Mineralojik analizleri Dumlupınar Üniversitesi Laboratuvarlarında Rigaku Miniflex marka XRD cihazında yapılmıştır. Bu killere katılan ilaveler Eti Holdin A.Ş.'den temin edilmiş olan $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ve $Na_2B_2O_3.4H_2O$'dir. İlaveler her üç kile ayrı ayrı eklenirken katı miktarı üzerinden %0.25-%0.50-%0.75 ve %1 oranlarında bünyeye katılmıştır. Deneylerde kullanılan killer etüvde 80°C' de 24 saat kurutulduktan sonra merdaneli kırıcı ile 1mm' nin altına indirilmiştir.

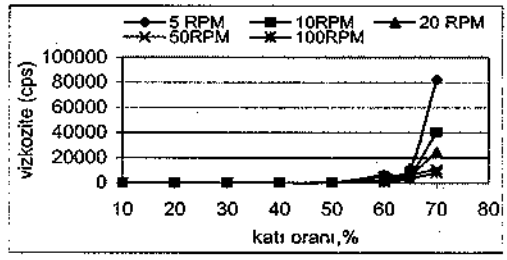
Kilin vizkozite ölçümü için su içinde katı oranının tespiti yapılmış, artan ilavelerle vizkozite değerleri tespit edilmiş 5 RPM' deki vizkozite değerleri verilmiştir. Vizkozite ölçümünde Brookfielde DV II marka vizkozimetre kullanılmış, ölçümlerde farklı RPM hızlarında ölçümler yapılarak vizkozite değerleri tespit edilmiştir. Sonuçlarda RPM ve vizkozite değerleri grafiği çizilmiş, karşılaştırmalarda 5 RPM deki vizkozite değerleri alınmıştır. Kilin vizkozite değerlerini tespit edebilmek için öncelikle katı oranının tespit edilmesi gerektiğinden dolayı artan oranlarda katı miktarları ile süspansiyonlar hazırlanmış, hazırlanan süspansiyonların vizkoziteleri ölçülmüş, sonuçlara göre ideal katı oranı tespit edildikten sonra seçilen katı oranına daha sonraki aşamalarda ilaveler eklenmiş vizkozite ölçümleri yapılmıştır. Artan oranlarda bor ilavelerinin killerin plastiklik limitine etkisinin incelenmesinde Atterberg'e göre plastiklik değerlerinden likit limiti değerleri 25 düşüşe karşılık gelen su miktarları, Pfefferkorn'a göre plastik limit değerleri orta sertlikteki çamur için 24 mm'ye karşılık gelen su miktarları alınmıştır (Uz, 2004).

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

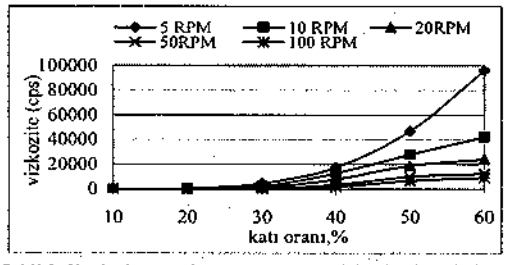
Deneylerde kullanılan kil, kaolen ve bentonitin kimyasal, tane boyu ve mineralojik analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Kiremit kilinde %50 katı oranına kadar vizkozitelerde herhangi bir artış olmamış, bu katı oranından sonra %65 katı oranına kadar lineer bir artış olduktan sonra %70 oranında vizkozite de bir yükseliş gözlenmiştir. Buna göre katı oranı olarak %60-65 alınabileceği görülmüş, bundan sonraki kil vizkozite ölçümlerinde % 60 katı oranı seçilmiştir (Şekil 1). Kaolende %20 katı oranına kadar vizkozitelerde bir artış olmamış, bu noktadan sonra %50 katı oranına kadar düzgün bir artış olduktan sonra %60 oranında vizkozitede yükseliş gözlenmiştir. Buna göre kaolende katı oranı olarak %40-50 alınabileceği görülmüş, bundan sonraki kaolen süspansiyonları için vizkozite ölçümlerine baz olarak % 40 katı oranı seçilmiştir (Şekil 2). Bentonitte ise vizkozite-katı oranı grafiği çizilmiş ve grafikte en uygun katı oranının % 10 olduğu görülmüştür (Şekil 3).

Tablo 1. Örneklerin kimyasal, tane boyu ve mineralojik analiz sonuçları

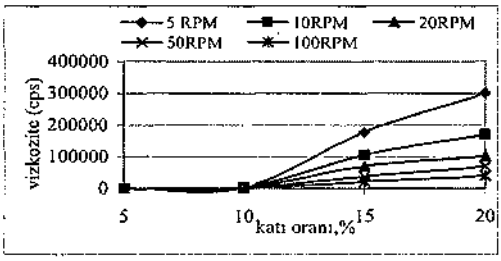
Oksitler	Kil	Kaolen	Bentonit
Major Kimyasal Bileşim (%)			
SiO_2	45.59	45.65	58.98
Al_2O_3	15.02	37.63	18.64
Fe_2O_3	12.23	0.73	4.79
CaO	9.83	0.30	2.91
MgO	4.89	0.27	2.73
Na_2O	1.48	0.62	2.12
K_2O	1.11	2.40	1.90
TiO_2	1.70	0.13	0.09
A.Z.	7.15	11.91	7.14
Tane Boyu Dağılımı, (Ağırlıkça %)			
Kum	20μm> 56.54	20μm> 6.23	20μm> 20.6
Silt	2-20μm 38.34	2-20μm 77.47	2-20μm 71.38
Kil	2μm< 5.12	2μm< 16.30	2μm< 7.99
Mineralojik Analiz			
	montmorillonit klorit, feldispat mika/illit, kuvars	kaolinit+klorit, muskovit+illit, kuvars, feldispat	montmorillonit kuvars,felsispat dolomit



Şekil 1. Kilin artan katı oranına göre vizkozite eğrileri



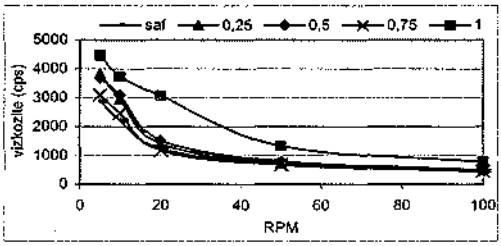
Şekil 2. Kaolenin artan katı oranına göre vizkozite değerleri



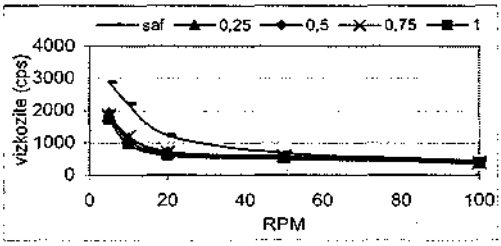
Şekil 3. Bentonitin artan katı oranına göre vizkozite değerleri

3.1 Bor ilavelerinin vizkozite üzerine etkileri

Kiremit kilinde $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesi vizkoziteyi artırmıştır. %1 ilaveli olanda vizkozite çok daha fazla bir artış göstermiştir (Şekil 4). Kiremit kilinde $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli süspansiyonların tersine $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ vizkoziteyi düşürmüştür (Şekil 5).

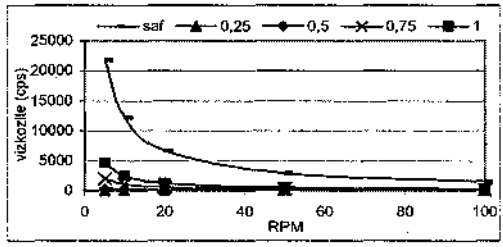


Şekil 4. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli kiremit kilinin farklı RPM değerlerinde vizkozite eğrileri

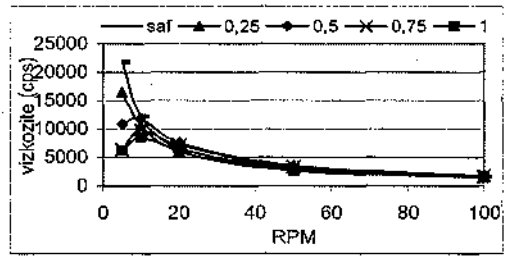


Şekil 5. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli kilin farklı RPM değerlerinde vizkozite eğrileri

Kaolende hem $Na_2B_2O_3.4H_2O$ hem $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ vizkoziteyi belirgin bir şekilde düşürmüş, $Na_2B_2O_3.4H_2O$, $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'a göre daha belirgin vizkozite düşüşü sağlamıştır. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ inorganik bir deflokulanttır ve kaolenler Na ve Li katyonlarının varlığıyla düşük konsantrasyonlarda suda çok iyi disperse olurlar (Reed, 1986). Özellikle Na tuzunun düşük konsantrasyonunda kaolen çok iyi disperse olacağından %0.25 $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinde viskozite 40 cps'ye inmiştir (Şekil 6 ve Şekil 7).

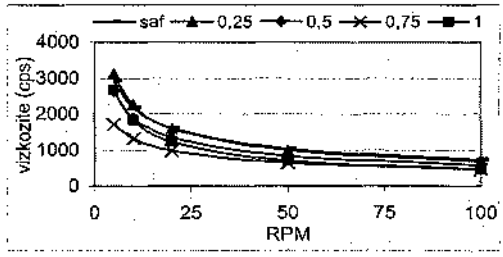


Şekil 6. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli kaolenin farklı RPM değerlerinde vizkozite eğrileri

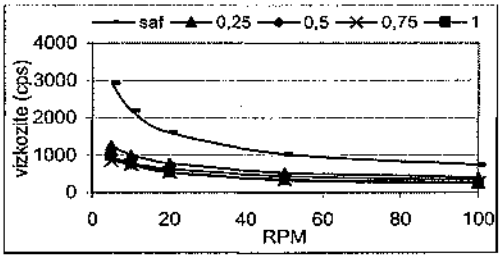


Şekil 7. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli kaolenin farklı RPM değerlerinde vizkozite eğrileri

Bentonite %0.25 $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesi vizkoziteyi saf bentonit süspansiyonun vizkozitesine göre artırmış ancak bu noktadan sonra artan ilavelerle azalmıştır (Şekil 8). $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinde ise vizkoziteler düşmüştür (Şekil 9).



Şekil 8. $Na_2B_2O_3.4H_2O$'tın bentonitte farklı RPM değerlerinde vizkozite eğrileri



Şekil 9. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli bentonitin farklı RPM değerlerinde vizkozite eğrileri

İlave oranlarına göre 5 RPM'de ölçülen vizkozite değerleri Tablo 2' de verilmiştir.

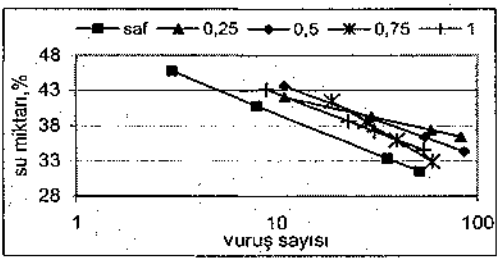
Tablo 2. Killerde ilave oranlarına göre 5 RPM'de ölçülen vizkozite değerleri

İlave	İlave Oranı (%)				
Adı	0	0.25	0.50	0.75	1.00
Kil					
Na	2870	3837	3677	3097	4454
Ca		1830	1940	1850	1710
Kaolen					
Na	21800	40	360	2040	4680
Ca		16410	10860	6440	6160
Bentonit					
Na	2930	3120	2620	1720	2680
Ca		1260	960	860	980

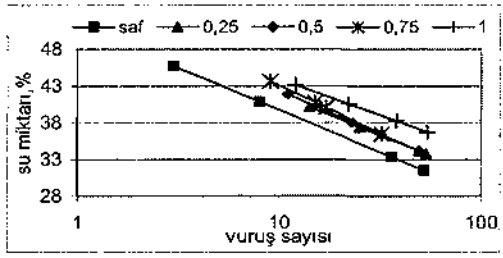
Na: $Na_2B_2O_3.4H_2O$, Ca: $Ca(BO_2)_2.2H_2O$

3.2 Bor ilavelerinin Attenberg likit, plastik limit ve plastisite indisine etkileri

Kiremit kiline $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinde likit limit eğrileri sağa doğru belirgin olarak kaymış ve likit limit değerleri saf kile göre artmıştır (Şekil 10). Kile eklenen $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilave oranlarıyla paralel olarak likit limit eğrileri de sağa doğru kaymış likit limit değerlerini saf kile göre artırmıştır (Şekil 11).

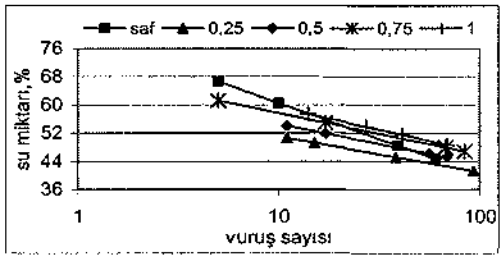


Şekil 10. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli kilin likit limit eğrileri

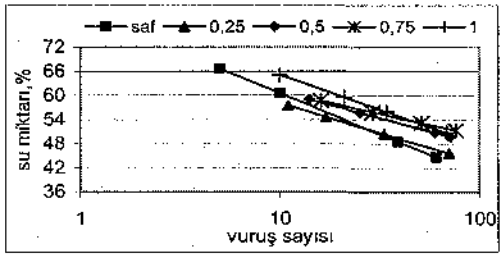


Şekil 11. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli kilin likit limit eğrileri

Kaolene $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinde %0.25-0.50 oranlarında ilave miktarları ile likit limit değerleri saf kilin altında olmakta, %0.75-1 ilavelerle likit limit saf kile göre yükselmektedir (Şekil 12). $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'ın % 0.25 ilavesinde saf kilin likit limit grafiği altında kalmakta, artan oranlarla birlikte likit limit değerleride yükselmektedir (Şekil 13).

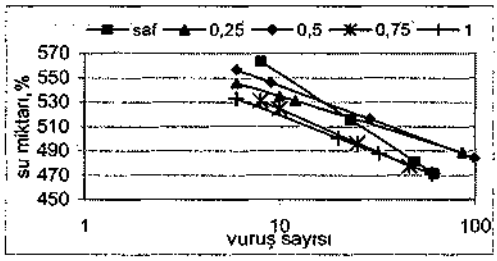


Şekil 12. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli kaolenin likit limit eğrileri

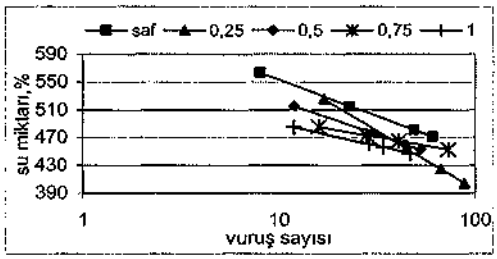


Şekil 13. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli kaolenin likit limit eğrileri

Bentonitte $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinde likit limit eğrileri artan ilave oranıyla yatayla yaptığı açı artmaktadır. Buna göre %0.25-0.50 oranlarında ilavelerin eğimi daha azdır (Şekil 14). $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesi ile likit limit eğrileri saf bentonitin altında yer almakta, likit limit değerlerini azaltmaktadır (Şekil 15).



Şekil 14. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli bentonitin likit limit eğrileri



Şekil 15. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli bentonitin likit limit eğrileri

Atterberg' e göre, likit limit, plastiklik limiti ve likit limit ile plastiklik limitinin farkı olan plastisite indisi Tablo 3'te verilmiştir.

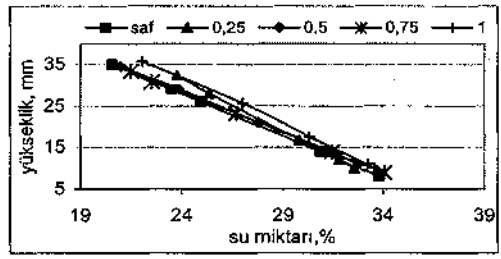
Tablo 3. Killerin ilave oranlarına göre Atterberg plastiklik değerleri

İlave	Plastiklik	İlave Oranı (%)				
		0	0.25	0.50	0.75	1
Kil						
Na	L.L.	35.15	39.85	39.94	39.37	38.27
	P.L.	21.00	22.83	22.73	22.71	22.20
	P.İ.	14.15	17.02	17.21	16.66	16.07
Ca	L.L.	35.15	37.39	37.63	37.87	40.03
	P.L.	21.00	23.53	25.33	26.35	27.00
	P.İ.	14.15	13.86	12.30	11.52	13.03
Kaolen						
Na	L.L.	52.33	47.03	50.13	53.01	54.21
	P.L.	30.35	30.22	29.10	29.88	29.48
	P.İ.	21.98	16.81	21.03	23.13	24.73
Ca	L.L.	52.33	52.17	55.54	58.04	58.21
	P.L.	30.35	30.57	32.12	31.48	32.79
	P.İ.	21.98	21.60	23.42	26.56	25.42
Bentonit						
Na	L.L.	512.49	515.25	519.80	496.24	494.60
	P.L.	41.09	39.19	40.51	38.05	40.83
	P.İ.	471.40	476.06	479.29	458.19	453.77
Ca	L.L.	512.49	497.20	482.16	475.90	464.78
	P.L.	41.09	38.66	38.58	38.06	35.25
	P.İ.	471.40	458.54	443.58	437.84	429.53

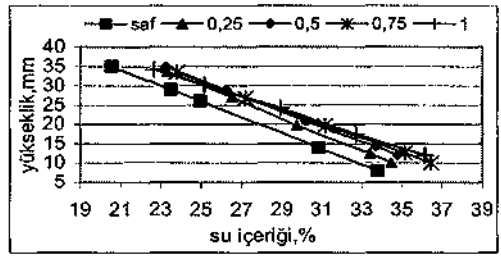
L.L.:Likit Limit, P.L.: Plastik Limit, P.İ.:Plastisite İndisi, Na: $Na_2B_2O_3.4H_2O$, Ca: $Ca(BO_2)_2.2H_2O$

3.3. Bor ilavelerinin Pfefferkorn plastiklik limitine etkisi

Kiremit kiline $Na_2B_2O_3.4H_2O$'tın % 0.25 ve % 1 ilavelerinde plastiklik değerleri artış göstermiştir. %0.50 ve % 0.75 oranlarında ise plastiklik değerleri saf kile göre çok az bir artış sağlamıştır (Şekil 16). $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'ın kile ilavesi ile plastiklik eğrileri belirgin bir şekilde sağa kaymakta ve plastiklik değerlerini artırmaktadır (Şekil 17). En yüksek plastik limit değeri %1 $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinde % 28. 87 olarak elde edilmiştir (Tablo 4).

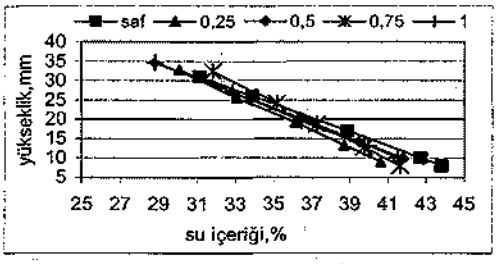


Şekil 16. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli kilin Pfefferkorn eğrileri

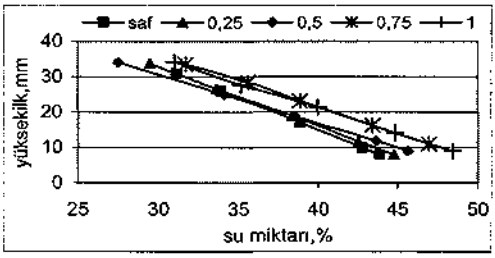


Şekil 17. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli kilin Pfefferkorn eğrileri

Kaolene $Na_2B_2O_3.4H_2O$'tın ilavesinde sadece %0.75 ilave oranında plastiklik eğrisi saf kaolenin üzerinde olmakta diğer ilavelerde saf kaolen eğrisinin altında yer almaktadır (Şekil 18). $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinde kaolenin plastiklik limiti en yüksek %0.75 ilavede %35.07 en düşük değer ise %0.25 ilavede %33.94 olmaktadır (Tablo 4). $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesi ile kaolenin plastiklik eğrilerinde %0.25-0.50 ilavelerde saf kaolenin altında ve sol tarafında çıkmakta, %0.75-1 ilave oranlarında ise saf kaolene göre eğriler sağda ve üstte yani plastikliği artırmaktadır (Şekil 19). En yüksek plastiklik değeri %0.75 ilavede %38.20 en düşük %0.50 ilavede %34.77 olmaktadır (Tablo 4).

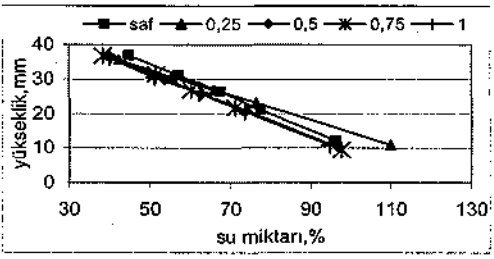


Şekil 18. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli kaolenin Pfefferkorn eğrileri

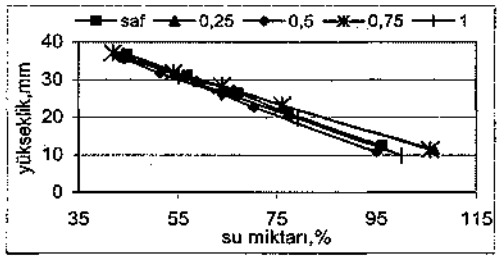


Şekil 19. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli kaolenin Pfefferkorn eğrileri

Bentonitte % 0.25 $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli karışımda plastiklik limiti eğrisi saf bentonitin plastiklik limit eğrisinden yukarıda ve sağında, diğer ilavelerin eğrileri ise saf bentonit eğrisinin solunda yer almaktadır (Şekil 20). En yüksek değer %0.25 ilavede %73.98 en düşük ise %1 ilavede %66.14 bulunmuştur (Tablo 4). $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinde %0.75 ilaveli bentonitin eğrisi saf bentonite göre sağda çıkmakta, diğer ilave oranları ile plastiklik eğrisinin yatayla yaptığı açı azalmaktadır (Şekil 21). En yüksek değer %0.75 ilavede % 74.43 en düşük %1 ilavede %70.07 olarak elde edilmiştir (Tablo 4).



Şekil 20. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveli bentonitin Pfefferkorn eğrileri



Şekil 21. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveli bentonitin Pfefferkorn eğrileri

Vizkozite ölçümlerine göre kiremit kilinde $Na_2B_2O_3.4H_2O$ katkısız kile göre vizkoziteyi arttırmış, $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesi vizkoziteyi azaltmıştır. Kiremit kilinde yüksek vizkozite değerleri $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinde elde edilmiştir. Kaolende ise kiremit kilinin tersi olmakta $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveleri $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavelerine göre daha düşük vizkozite değerleri sağlamaktadır. Ancak kaolende $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ve $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinin her ikisinde de katkısız kile göre vizkozite değerleri düşmüştür. Bentonitte sadece %0.25 $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinde vizkozite katkısız kile göre artmış 3120 cps olmuştur. Diğer ilave oranlarında vizkozite değerleri katkısız kilin vizkozite değerlerinden düşük çıkmıştır. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ve $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerini karşılaştırıldığında $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinin $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavelerine göre daha yüksek vizkozite değerleri verdiği tespit edilmiştir (Tablo 2)

Tablo 4. Killerin ilave oranlarına göre Pfefferkorn plastiklik değerleri

İlave Adı	İlave Oranı (%)				
	0	0.25	0.50	0.75	1.00
Kil					
$Na_2B_2O_3.4H_2O$	25.64	27.03	26.31	26.24	27.47
$Ca(BO_2)_2.2H_2O$		27.87	28.70	28.84	28.87
Kaolen					
$Na_2B_2O_3.4H_2O$	34.91	33.94	34.41	35.07	34.33
$Ca(BO_2)_2.2H_2O$		35.26	34.77	38.30	37.99
Bentonit					
$Na_2B_2O_3.4H_2O$	71.81	73.98	66.94	66.45	66.14
$Ca(BO_2)_2.2H_2O$		74.26	67.93	74.43	70.07

4 SONUÇLAR

Kilde en yüksek likit limit ve Plastisite indisi değeri % 0.50 $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinde 39. 94 ve plastisite indisi % 17.21 ile elde edilmiştir. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveleri likit limiti artırmıştır. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinde en yüksek likit limit değeri %1 ilavede %40.03 olmuştur. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilave oranlarıyla plastiside indislerine baktığımızda saf kilin plastiside

indisi değerlerinden düşük çıkmıştır. En düşük plastiside indisi % 0.75 ilavede % 11.52 ; en yüksek plastiside indisi %0.25 ilave ile %13, 86 olmuştur. Kaolende $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinde % 0.25 ilavede likit limit düşmekte ve % 47.03 olmakta bu noktadan sonra ilave oranları ile değerleri artmakta ve %0.75 ilaveden sonra likit limit değeri saf kaolenin likit limit değerinin üzerine çıkmaktadır. Plastisite indisinde en yüksek değer %1 $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavede %24.73 olmaktadır. Kaolende %0.25 $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavede en düşük likit limit değeri elde edilmiş %52.17 olmuştur. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinde en yüksek likit limit değeri %1 ilavede %58.21 olmaktadır. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinde plastik limit saf kaolinin plastik limitinden yüksek çıkmış ve %1 ilavede en yüksek değer olarak %32.79 bulunmuştur. En yüksek plastiside indisi %0.75 ilavede %26.56 olmuştur (Tablo 3).

Bentonitte artan $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveleriyle paralel olarak likit limit değerleri azalmaktadır. En düşük likit limiti %1 ilavede %464.78 bulunmuştur. Plastiklik limitinde en düşük %1 ilavede %35.25 elde edilmiştir. Plastiside indisi en düşük %1 ilavede %429.53 olmaktadır. $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerde en yüksek likit limit %0.50 ilavede % 519.80 en düşük plastik limit ise %0.75 ilavede %38.05 bulunmuştur. Plastisite indisi en yüksek %0.50 ilavede %479.29 en düşük %1 ilavede %453.77 olmaktadır. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'ın artan ilave oranına paralel olarak plastisite azalmaktadır (Tablo 3).

Pfefferkorn'a göre, $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavelerde plastiklik değeri $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerine göre daha yüksek olmakta burada Ca^{+2} değerlikli olması etkisini göstermektedir. Kiremit $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ artan ilave oranıyla plastikliği artırmaktadır (Tablo 4). $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinde %0.25 ve %1 oranlarında artmış, %0.50-0.75 ilave oranlarında plastik düşmüştür.

Kaolen üzerinde $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ plastiklik artışı üzerine etkili olmaktadır. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'ın kaolene %0.75 ilave oranından sonra belirgin bir şekilde plastikliği artırarak %38.30 olduğu, %1 ilave oranındada artış olduğu ancak bu noktadan sonra plastikliğin düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Katyon türüne göre tek değerlikli $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ve çift değerlikli olarak $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveleri farklı kil tiplerinde Vizkozite ve plastiklik özelliklerine farklı etkiler göstermiştir. Kil tipinin kullanım alanına göre ilave edilecek katkı amaçlı bor ilavelerinin deflokülant, flokülant, bağlayıcı veya sıvılaştırıcı amacıyla katılmasında Na^+ ve Ca^{++} katyonlarınında gözönünde bulundurularak tercih edilmesi gerektiği belirlenmiştir. Kiremit kilinde $Na_2B_2O_3.4H_2O$ vizkoziteyi ve plastikliği arttırmakta, $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ vizkoziteyi azaltmakta plastikliği arttırmaktadır. Yarı katı şekillendirmede plastikliği arttırıcı olarak $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ve $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilaveleri kullanılabilir. Kaolende $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilaveleri $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'a göre vizkoziteyi etkin bir şekilde azaltmakta, plastikliği çok az etkilemektedir. $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesi ise vizkoziteyi azaltmakta plastiklikte %0.75 ilaveden sonra artmaktadır. Kaolenin döküm çamuru olarak kullanımında $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesinin deflokülant olarak kullanımı $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'un ise yarı katı şekillendirmede plastikliği arttırıcı olarak kullanımının uygun olacağı görülmüştür. Bentonitin döküm çamurlarında kullanımında vizkozitenin azaltılması amacıyla $Ca(BO_2)_2.2H_2O$'ın $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavesine göre etkili olacağı, yarı katı şekillendirmede %0.25 $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ve $Na_2B_2O_3.4H_2O$ ilavelerinin plastiklik arttırıcı olarak kullanılabileceği, $Ca(BO_2)_2.2H_2O$ ilavesinin $Na_2B_2O_3.4H_2O$'a göre plastikliği daha belirgin arttırdığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Grabowska-Olszerwska, B., 2003. Modelling physical properties kaolinite and montmorillonite, Elsevier Science Publications, Applied Clay Science, No 22. 251-259 p.

Grimshaw, R.W., 1971. The Chemistry And Physics Of Clays,Tech Books, 4012

Güngör, N. ve Tülün, T., 1991. Bazı Türk bentonitlerinin zeta potansiyelleri tayini, V. Ulusal Kil Sempozyumu, 180-181 s.

Işık, İ., 1996. Kil ve Kil Minerali Tanımı: AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu (Çeviri), Seramik Dünyası Dergisi, Temmuz-Ağustos sayısı, 15 s.

Phelps, G.W, Maguire, S.G., Kelly, W.J. and Wood, R.K., 1982. Rheology and Rheometry of Clay–Water Systems, Cyprus Industrial Minerals, Sandersville, CA,39-41 p.

Rossington, K. R., Senapati, U., Carty, W. M., 1998. A critical evaluation of dispersants for clay-based systems, Ceram. Eng. Sci. Proc., 19 [2], 77-86 p.

Reed, J.,1986. Introduction to the principles of ceramic processing, Wiley-Interscience Publications, New York, 134-144. 230-231, 380-386 p.

Thompson, T., 2000. The Rheology of Ceramic Kaolins, International Ceramics, Issue 1. 12 p.

Özel, E., Ay, N., Pütün, E., Eylül 1997. Kil içeren döküm çamurlarının reolojisine elektrolitin ve kimyasal ilavelerin etkisi, VIII.Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler kitabı, Kütahya, 109-116 s.

Uz, V., 2004. İnorganik, Organik ve Biyolojik Bazlı İlavelerin Killerin Seramik Özellikleri Üzerine Etkisi, Osmangazi Üniv. Fen Bil. Ens. Doktora Tezi, Eskişehir,507 s.

Worrall, W.E., 1986. Clays and ceramic raw materials, Elsevier science publishing co., In., 52. Vanderbilt Avenue, New York, NY 10017. USA, 27-47 p.

Krom Borat Eldesi İçin Farklı Sentetik Yaklaşımların Değerlendirilmesi

Evaluation of Altenative Synthetic Approaches for the Preparation of Chromium Borate

Ö. F. Öztürk & B. Zümreoğlu-Karan
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, 06800 Ankara

ÖZET: Bu çalışmada, değişik sentetik yaklaşımlarla hazırlanan krom borat örneklerinin yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Krom kaynağı olarak metalik Cr, Cr_2O_3, $Cr_2(SO_4)_3.15H_2O$ ve bor kaynağı olarak B_2O_3, H_3BO_3, $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$, $(NH_4)_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ ve kristalin B kullanılarak Cr:B=1:3 mol oranında yapılan klasik katı hal ve çözelti fazı tepkimeleriyle elde edilen ürünler; FT-IR spektroskopisi, X-ışınları kırınımı ve termal yöntemlerle analiz edilmiş ve SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Krom(III) sülfat ve borat başlatıcılarından yüksek sıcaklık katı hal yöntemiyle elde edilen ürünlerin, yüksek saflıkta krom ortoborat ($CrBO_3$) yapısı gösterdiği bulunmuştur.

ABSTRACT: In this study, the structural properties of chromium borate samples prepared by different synthetic approaches were comparatively investigated. Metallic Cr, Cr_2O_3 and $Cr_2(SO_4)_3.15H_2O$ were used as chromium sources and crystalline B, B_2O_3, H_3BO_3, $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ and $(NH_4)_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ were used as boron sources. The products obtained at Cr:B=1:3 mol ratio were analysed based on FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and by comparing the SEM images. It was found the products obtained by high temperature solid state synthesis with chromium(III) sulfate and borate precursors show high purity chromium orthoborate($CrBO_3$) structure.

1 GİRİŞ

Anorganik boratlar, katı oksitlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Özellikle geçiş metal boratları ($M^{III}BO_3$, $M_3^{II}(BO_4)_2$, $M^{II}BO_4$, $M_3^{III}(BO_4)O_2$,...); yüksek metal içerikleri, elektronik, optik ve manyetik özelliklerine dayalı çeşitli teknolojik uygulamaları nedeniyle önemli malzemelerdir[1]. Bu özelliklerin nedeni, hatasız kristal yapı ve oksit matriksindeki çok küçük B atomlarının dispersiyonu sonucu oluşan elektronik yapılardır. Katı boratların kimyasal yapısı çeşitlilik gösterir, çünkü B atomu 3 veya 4 tane oksijen atomuna bağ yapma yeteneğiyle, ortoboratlarda olduğu gibi izole BO_3 veya BO_4 grupları ya da metaboratlarda olduğu gibi oligomerik veya polimerik yapılar oluşturabilir.

Bir çok saf M^{III}-borat (M^{III}: Ti, V, Fe, Cr) bileşiği kalsit ($M^{III}BO_3$) yapısındadır. Bu sınıftaki bileşikler manyetik özellikleriyle ilgi çekerler [2]. Bu bileşiklerdeki manyetizmanın oksit iyonları aracılığıyla olduğu düşünülmektedir. Krom alaşımları ve kromun diğer metallerle yaptığı bileşikler değişik manyetik özellikler göstermektedir. Ancak, katı hal tepkimeleriyle istenen kristalin özelliğe sahip krom borat elde edilmesinde karşılaşılan güçlükler nedeniyle, krom boratların özellikleri henüz tam olarak bilinememektedir. Geleneksel sentez, krom tuzlarının, hidroksitlerinin veya anhidrözoksilerinin B_2O_3 ile fırında bozunmasıdır. Krom tuzları hava ortamında 600 °C'nin üzerinde Cr_2O_3 şeklinde bozunurlar. B_2O_3 ise 1000 °C civarında kolayca buharlaşır. Hedef ürün $CrBO_3$, 1220 °C üzerinde bozunmaktadır. Saf $CrBO_3$ fazlarının elde edilmesinde, çalışılan sıcaklık aralığının doğru seçilmesinde bu nedenlerle problemler yaşanmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek homojenlik gösteren $CrBO_3$ fazlarının elde edilmesine yönelik değişik sentetik yaklaşımların irdelenmesi amaçlanmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Klasik Katı-Hal Tekniği:

Farklı katı krom ön ürünleri ve bor ürünleri içeren başlatıcılarının yüksek sıcaklık bozunma

tepkimeleriyle krom borat yapılarına dönüşmesi incelendi.

Tüm başlangıç maddeleri, Cr:B oranı 1:3 olacak şekilde porselen havanda öğütülerek karıştırıldı ve 1000°C'de 12 saat kül fırınında ısıl işleme tabi tutuldu. Oluşan ürün saf su ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında vakum ortamında kurutuldu. Aşağıda farklı türdeki krom ve bor başlatıcılarıyla yapılan deneylerde A1, A2 ve A3'ün başlatıcıları ısıl işleme tabi tutulmadan önce 5 saat bilyeli değirmende öğütülmüştür.

A1: $Cr_2O_{3(k)} + 3B_2O_{3(k)} \rightarrow 2CrBO_{3(k)} + 2B_2O_{3(k)}$

A2: $Cr_{(met.)} + 3B_{(kris.)} + 6H_2O_{(s)} \rightarrow CrBO_{3(k)} + B_2O_{3(k)} + 6H_{2(g)}$

A3: $Cr_{(met.)} + 9B_{(kris.)} + Cr_2O_{3(k)} + 15/2\ O_{2(g)} \rightarrow 3CrBO_{3(k)} + 3B_2O_{3(k)}$

A4: $2Cr_2(SO_4)_3.15H_2O_{(k)} + 3(NH_4)_2B_4O_7.4\ H_2O_{(k)} \rightarrow 4CrBO_{3(k)} + 6NH_{3(g)} + 6SO_{3(g)} + 4B_2O_{3(k)} + 45H_2O_{(g)}$

A5: $5Cr_2(SO_4)_3.15H_2O_{(k)} + 3(NH_4)_2.B_{10}O_{16}.8H_2O_{(k)} \rightarrow 10CrBO_{3(k)} + 6NH_{3(g)} + 15SO_{3(g)} + 10B_2O_{3(k)} + 102H_2O_{(g)}$

A6: $Cr_2(SO_4)_3.15H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \rightarrow 2CrBO_{3(k)} + 3SO_{3(g)} + 2B_2O_{3(k)} + 24H_2O_{(g)}$

2.2 Sulu çözeltide çöktürme tekniği:

Farklı krom ve bor ön ürünleri içeren başlatıcıların sulu çözeltilerden çöktürülmesini takiben ısısal yöntem uygulanarak krom borat elde edilmeye çalışıldı.

Bu teknikte çözelti fazında karıştırılan başlatıcılar soğuk aseton yardımıyla çöktürüldü, soğuk etil alkol yardımıyla da katılaştırıldı. Oluşan ön ürünlerden, ısısal işlem neticesinde kükürt dioksit ve su çıkmasıyla krom ortoboratın,

$Cr_xB_yO_z(SO_4)_n.mH_2O \rightarrow Cr_xB_yO_{z(k)} + nSO_{2(g)} + mH_2O_{(g)}$

tepkimesiyle oluşabileceği beklentisiyle aşağıdaki kombinasyonlar çalışıldı:

B1. $Cr_2(SO_4)_3.15H_2O + (NH_4)_2.B_4O_7.4H_2O$
B2. $Cr_2(SO_4)_3.15H_2O + (NH_4)_2.B_{10}O_{16}.8H_2O$
B3. $Cr_2(SO_4)_3.15H_2O + H_3BO_3$

2.3 Çözeltide yanma tekniği:

Bu teknikte krom ve bor başlatıcıları ile bir organik yakıtın sulu fazdaki karışımının ani ısıtma işlemi ile madde oluşu sağlanmaya çalışılmıştır.

Farklı miktarlardaki krom nitrat, borik asit ve üre içeren sulu çözeltilere, kül fırınında farklı sıcaklıklarda (250, 300 ve 350 °C) ısısal işlem uygulanmasıyla yeşil renkli ürünlerin oluştuğu gözlendi .

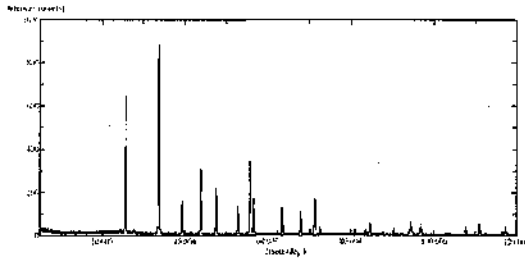
3 ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

IR spektrumları KBr ile Perkin Elmer FT-IR spektrometreyle kaydedilmiştir. Isısal Ölçüm Analizleri (TGA) ve Diferansiyel Isısal Analizler (DTA) Shimadzu DTG-60H Thermal Analyzer ile azot atmosferinde ölçülmüştür. Ürünlerin X-ışınları kırınımı ölçümü Rigaku DMAX 2200 XRD. (Cu lamba, $\lambda_{K\alpha}$=1,5418) marka cihaz ile gerçekleştirmiştir. Elektronik spektrumlar Shimadzu UV-3600/UV-VIS-NIR Spectrophotometre ile elde edilmiştir. Optik analizler TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde JEOL/JMS-6335 Semprobe model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

4 SONUÇ VE TARTIŞMA

Elde edilen ürünlerin X-ışınları toz difraksiyonu, FTIR spektral ve termogravimetrik analizleri ve SEM görüntülerinin karşılaştırılmasıyla aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1. Klasik katı hal tekniğiyle elde edilen tüm örneklerin XRD diagramlarında temel pikler birbirlerine yakın bölgelerde çıkmıştır ve birbirlerine benzer kristal yapıda oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Krom ortoborat için tipik toz X-ışınları kırınım deseni

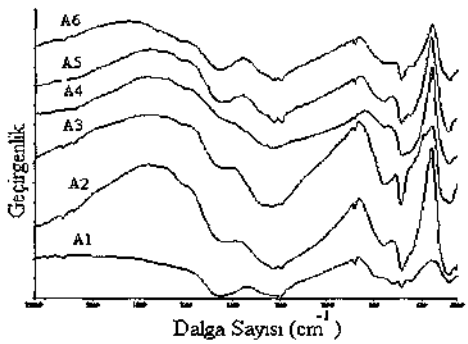
Ancak detaylı inceleme sonucunda başlatıcı malzemelere bağlı olarak oluşan ürünlerde bir takım (Cr_2O_3, CrO_2 ve CrOOH) safsızlıkların oluştuğu, A4, A5 ve A6 deneylerinde %99 oranında saf ürün olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 1.). Elde edilen bu

sonuçlar neticesinde tüm ürünlerin hegzagonal kalsit-tip yapıda olduğu söylenebilir.

Çizelge 1. Elde edilen ürünlerin kristal faz analizleri

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
$CrBO_3$ (%)	79	66	61	98	99	99
Cr_2O_3 (%)	13	6	8	-	-	-
CrO_2 (%)	-	18	30	-	-	-
CrOOH(%)	8	10	-	-	-	-

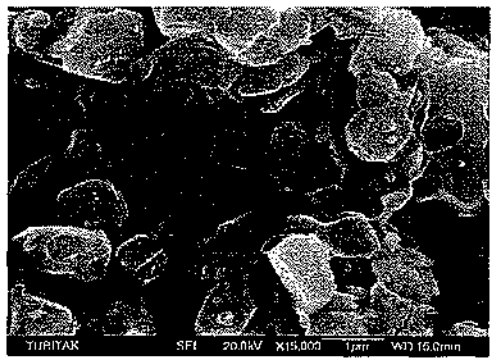
2. Klasik katı-hal tekniği ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumlarında, karakteristik B-O gerilme titreşim pikleri 1200-1450 cm^{-1}'de (çok güçlü iki omuz) ve izole planar BO_3'e ait B-O bükülme titreşimleri de 510, 570, 600, 750 cm^{-1}'de (zayıf) görüldü (Şekil 2).



Şekil 2. Ürünlerin FT-IR spektrumları

3. Yapılan TGA/DTA analizleri, bu ürünlerin ısısal kararlılıklarının yüksek olduğunu gösterdi. Bazı ürünlerin ısısal analizlerinde, 125 °C civarında gözlenen küçük endotermik DTA pikleri ve TGA eğrisinde buna karşı gelen kütle kaybı soğuma sırasında yüzeyde bir miktar su adsorplandığını gösterdi.

4. Katı hal yöntemiyle elde edilen ürünlerin morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu ile araştırıldı. Düşük büyütme görüntülerinde partikül büyüklüklerinin ortalama ~2 µm olduğu saptandı. Daha detaylı görüntülerde, ortalama 1-2 µm uzunluğunda ve 0.2 µm kalınlığında hekzagonal tabakalar gözlendi. Görüntüler, krom ortoboratın hekzagonal kalsit yapısını desteklemektedir (Şekil 3).



Şekil 3. Ürünlerin hekzagonal yapılı SEM fotoğrafı

5. Yapılan X ışınları analizi sonucunda, başlatıcıların sulu çözeltilerden çöktürülmesi ve daha sonra ısıtılması ile yürüyen deneylerden (B serisi) elde edilen ürünlerin kromoksit türü yapılar olduğu ve hedeflenen ürünün oluşmadığı görüldü. Çözeltide yanma tekniğiyle (C serisi) elde edilen ürünlerin ise $CrBO_3$'ın aksine suda yüksek çözünürlük göstermesi nedeniyle bu yöntemin de uygun olmadığı anlaşıldı. Sonuç olarak, incelenen sentetik yaklaşımlar içerisinde krom ortoborat eldesi için en uygun yöntemin klasik katı hal sentezi olduğu, yüksek sıcaklıkta yürüyen bu tepkime için en uygun kromlu başlatıcının hidrate krom sülfat olduğu ve bu şekilde yüksek homojenite gösteren $CrBO_3$ fazının elde edilebildiği bulundu. Krom boratın fiziksel ve manyetik özellikleri ve diğer sentetik yaklaşımların incelenmesi çalışmaları devam etmektedir.

Bu çalışma, 03 K 120 570-05-4 no'lu H.Ü./DPT projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Keszler D. A., 1999, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 4, p.155-162

Balaev A. D., Ivanova W. B., Kazak N. V., Ovchinnikov S. G., Rudeniko V. V., Sosnin V. M., 2003, *Physics of The Solid State*, Vol. 45, p.273-277

Douglas B., McDaniel D., Alexander J., 1992, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry, 3rd Edition*, U.S.A., Wiley Press.

Zenginleştirme / *Mineral Processing*

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Bigadiç Bor Konsantratörü İçin Alternatif Zenginleştirme Yöntemi

An Alternative Concentration Method for Bigadiç Boron Concentrator

Ö.Gülsoy, L. Ergün & M. Can
Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

A. Mergen, T. Ergül & T.Aydın
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi, Ankara

ÖZET: Bu makalede, Bigadiç Bor konsantratöründe işlenmekte olan Simav kolemanit, Tülü kolemanit ve Acep üleksit cevheri için mevcut yöntemle yeterli kalite artışı sağlanamayan konsantrelerin kalitesinin artırılması için ağır ortam ayırımı ile zenginleştirmenin uygunluğunu araştırmak amacıyla yapılmış olan çalışmalar sunulmaktadır. Cevherler üzerinde farklı boyut fraksiyonlarında ağır sıvı testleri yapılmıştır. Sonuçlar bor minerallerinin gang tanelerinden başarı ile ayrılabildiğini göstermiştir. Boyut dağılımları ve ağır sıvı analiz sonuçları kullanılarak, simülasyon yardımıyla kurulabilecek bir tesisin performansı da değerlendirilmiştir. Bor taneleri ve gang taneleri arasındaki yoğunluk farkının birbirine oldukça yakın olması nedeniyle ayırımın ancak sıkı kontrol edilen ağır ortam siklonu veya benzeri bir ekipmanla yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT: In this paper, studies to investigate the amenibility of heavy medium separation for improving the quality of the Simav colemanite, Tülü colemanite and Acep ulexite concentrates which could not sufficiently be upgraded in the existing Bigadiç boron concentrator are presented. Heavy liquid analysis was performed on size fractions for each ore type. The results showed that boron minerals can successfully be separated from the gangue minerals. Using the size distributions and heavy liquid test results performance of a plant which may be erected were also evaluated. It was concluded that since the densities of boron and gangue minerals are rather close to each other, separation would only be possible by strictly controlled heavy medium cyclone or similar equipment.

1 GİRİŞ

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletmesi Müdürlüğü ülkemizdeki en önemli kolemanit ve üleksit üretim kuruluşudur. Bölgede farklı ocaklardan üretilen cevher yıkama, sınıflandırma ve elle ayıklama birimleri içeren konsantratörde zenginleştirilmektedir.

Tesiste kolemanit cevherleri işlendiğinde elde edilen konsantrelerin B_2O_3 içeriklerinin % 42 ve üzerinde olduğunda ürünlerin satışında önemli bir sorun yaşanmazken, bu değere yakın tenörlü konsantreler yüksek tenörlü konsantelerle paçallanarak satılabilmektedir. Üleksit cevherleri için satılabilir tenör değeri ise %38 B_2O_3'dir. Düşük tenörlü ürünler ise genellikle stoklanmakta ve miktarları da giderek artmaktadır.

Tesiste üretilen -125+25 mm konsantre için satılabilir tenör açısından bir sorun bulunmamakta, -25+3 mm konsantresi zaman zaman satılabilir kalitede olurken -3+0,2 mm konsantresi genel olarak satılabilir kalitenin altında kalmaktadır.

Konsantratörde farklı cevherler işlenirken yapılan performans değerlendirme çalışmaları sonucunda, tesis akım şemasının dağılabilir nitelikteki gang minerallerinin uzaklaştırılmasına uygun olduğu, buna karşın cevher yapısında çok aşırı koşullarda bile dağılmadan kalan gang mineralleri bulunduğu tespit edilmiştir (Ergün vd. 2006). Bu ürünlerin tenörlerini artırmak için literatürde yapılan çalışmalar bulunmakla birlikte, flotasyon dışındaki yöntemlerle hedef değerlere ulaşmak pratik olarak mümkün olmamaktadır (Gül vd. 2006, Kaytaz vd. 1997, Doğan vd. 1988). Flotasyonla başarılı sonuçlar alınmasına karşın, bugüne değin uygulamaya geçilmemiştir.

Öte yandan, ağır ortam ayırımı aralarında düşük özgül ağırlık farkı bulunan mineraller için zor ayırımları başarıyla gerçekleştirebilmektedir (Burt 1984). Kolemanit mineralinin kuramsal yoğunluğu 2.4 g/cm^3, üleksit mineralinin yoğunluğu ise 1.98 gr/cm^3'dür. Yantaş çoğunlukla karbonatlar ve silikatlar olup yoğunlukları da 2.6-2.7 gr/cm^3 arasındadır. Ağır ortam ayırımı ile, kolemanit zenginleştirmesi konusunda yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmıştır (Ignjatovic et al. 2000).

Bu çalışmada, Bigadiç konsantratöründe üretilen -25+3mm ve 3-0.2 konsantrelerin ve mevcut araürün stoklarının tenörlerini artırmak üzere ağır ortam ayrımının uygulanabilirliği araştırılmaktadır. Bu kapsamda, mineraller arasındaki düşük özgül ağırlık farkı göz önüne alınarak dar aralıklarda hazırlanmış ağır sıvılar kullanılarak ağır sıvı testleri yapılmış ve simülasyon yardımıyla uygulamada elde edilecek verim değerleri ve ürünlerin nitelikleri belirlenmiştir.

2 AĞIR SIVI TESTLERİ

Üleksit ile yan taş arasında belirli bir yoğunluk farkı olmasına rağmen kolemanit ile yantaş arasındaki yoğunluk farkı son derece azdır. Dolayısı ile bor minerallerinin yan taştan ayrılması amacıyla yerçekimi ile ayırma yöntemi düşünüldüğünde zenginleştirme kriterinin düşük olması nedeniyle sadece ayırımın çok sıkı kontrol edilebileceği ağır ortam ayırmasının kullanılabileceği öngörülmüştür.

Bu öngörüyü sınamak ve ayrılabilirliği araştırmak amacıyla -25+3 ve -3+0.2 mm konsantreler kullanılarak ağır sıvı testleri yapılmıştır. Bu testlerde ağır sıvı olarak asetonla (0.79 g/cm^3) seyreltilen bromoform çözeltisi (2.89 g/cm^3) kullanılmıştır. Bu amaçla, Acep Üleksit, Simav ve Tülü kolemanit cevherlerinin tesiste işlendiği dönemlerde üretilen -25+3 mm ve -3+0.2 mm konsantrelerinden alınan numuneler kullanılmıştır. Her bir konsantre için -25+3 mm fraksiyonu elenerek -25+9.5 mm, -9.5+6.7 mm ve -6.7+2.36 mm fraksiyonları ayrılmış ve bu fraksiyonlar ortam yoğunluğu 2.60 g/cm^3 'den başlamak üzere 0.05 birim azaltılan yoğunluklarda yüzdürülmüştür. Ağır sıvı testi öncesinde -25+3 mm konsantresi içinden elenerek ayrılan fraksiyonların ağırlık dağılımı Çizelge 1'de verilmektedir.

Konsantreler tesiste 3 mm'lik elekten elenerek hazırlandıkları için eleme verimi nedeniyle bir miktar -3 mm fraksiyonu içermektedir. Bu nedenle bu fraksiyonlar ağır sıvı testi öncesinde ayrılmıştır. Fakat -3 mm'ye de ayrıca ağır sıvı testi yapıldığı için bu fraksiyonun da ince konsantre ile benzer davranacağı varsayılmıştır.

-3+0.2 mm fraksiyonu ise içinden ağır ortam uygulaması için uygun olmayan -0.5 mm ayrıldıktan sonra yüzdürme-batırma testleri yapılmıştır.

Ağır sıvı testi işleminde 2.60 g/cm^3 yoğunlukta batan kısım ayrıldıktan sonra yüzen kısım ortam yoğunluğu 0.05 birim düşürülmüş olan ikinci sıvıya konulmaktadır. Bu yoğunlukta batan kısımda ayrıldıktan sonra yüzenler bir sonraki aşamada yoğunluğu 0.05 birim azaltılmış diğer sıvının içine konulmaktadır. Bu işlem bor mineralleri batmaya başlayana kadar devam etmektedir. Böylece en yüksek verimde ayırım yapılabilecek yoğunluk tespit edilmektedir. Acep üleksit cevherinin -25+3 mm konsantresinden ayrılan fraksiyonlara uygulanan ağır sıvı testi sonuçları Çizelge 2'de verilmektedir. Bu işlemde atılan -0.5+0.2 mm oranı ağırlıkça %1'in altında kalmaktadır.

Çizelge 1. -25+3 mm Konsantrelerin Boyut Dağılımı

Tane Boyu (mm)	% Ağırlık		
	Acep Üleksit	Simav Kolemanit	Tülü Kolemanit
-25+9.5	34.9	33.18	29.31
-9.5+6.7	22	19.3	17.52
-6.7+2.36	35.52	33.29	38.91
-2.36	7.58	14.23	14.26

İnceleme yapılan konsantrenin her üç boyut fraksiyonu için de çok yüksek verimle yan taşın uzaklaştırılmasının mümkün olduğu görülmektedir. Ortam yoğunluğu 2.45 gr/cm^3 değerine ayarlandığında konsantre B_2O_3 içeriğinde 2-3 birim kadar artış sağlanmakta buna karşın atılan atık %1 gibi çok düşük bir B_2O_3 içeriğine sahip olmaktadır. En düşük yoğunlukta yüzen ürün cevher içinde bulunan tüftür. Bu nedenle bu fraksiyonda tenör bir miktar düşük görünmektedir. Tüfün yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle bu fraksiyona gelmesi kaçınılmaz olmaktadır. Fakat ağırlıkça oldukça düşük oranda olan bu fraksiyonun ayrılması gereksiz görünmektedir. Numune alınan dönemde üleksit cevherinden alınan -25+3 mm konsantre satılabilir tenöre sahip olmasına karşın ağır sıvı testinde 1-2 birim tenör artışının sağlanması mümkün olmuştur.

Simav kolemanit cevherinin -25+3 mm konsantresinden ayrılan fraksiyonlara uygulanan ağır sıvı testi sonuçları Çizelge 3'de verilmektedir.Bu cevherde 2.35 g/cm^3 yoğunlukta yüzen fraksiyon tamamen tüften oluşmaktadır. Hacimce oldukça yüksek görünümde olan bu fraksiyon yoğunluğunun düşüklüğü nedeniyle ağırlık olarak yaklaşık %1 oranındadır. B_2O_3 içeriği açısından da bakıldığında bu fraksiyonun tüf olduğu açıkca anlaşılmaktadır. Fakat ağırlık oranı son derece az olduğundan elde edilecek konsantrenin kalitesini bozmamaktadır. Ağır sıvı testinde yüksek tenörlü konsantre kullanılmış olmasına karşın yine de konsantre tenöründe önemli artışlar sağlanabileceği görülmektedir.

Tesiste özellikle ince boylarda zenginleştirilmesi en sorunlu cevher Tülü kolemanit cevheridir. Bu cevherden elde edilen -25+3 mm ve-3+0.2 mm konsantreler genellikle satılabilir B_2O_3 tenöründen çok uzak tenör değerine sahip olmaktadır. Bu cevherde dağılamayan nitelikteki yan taş oranın yüksek olması ve genellikle de ince boylara geçmesi bu sorunun temel nedenidir. Dolayısı ile bu cevherin ağır ortam ayrımına vereceği tepki çok önemli görünmektedir. Tülü Kolemanit cevherinin -25+3 mm konsantresinden ayrılan fraksiyonlara uygulanan ağır sıvı testi sonuçları Çizelge 4'de verilmektedir.

Çizelge 2. Acep Üleksit İri Konsantre (-25+3 mm) Tane Boyu Fraksiyonları Ağır Sıvı Test Sonuçları

-25+9.5 mm	Kümülatif yüzen			Kümülatif batan	
Ayrım yoğunluğu (g/cm^3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.00	88.18	42.33	88.96	11.82	39.24
2.55	100	41.96	100.00		
-9.5+6.7 mm	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm^3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.00	81.5	42.16	84.69	18.5	33.59
2.45	95.28	42.54	99.91	4.72	0.89
2.55	97.21	41.71	99.94	2.79	1.14
2.60	100	40.57	100.00		
-6.7+2.36 mm	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm^3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.00	74.4	42.57	81.36	25.60	28.36
2.40	83.01	42.92	91.52	16.99	19.47
2.45	90.12	43.04	99.63	9.88	1.45
2.50	90.41	42.97	99.79	9.59	0.91
2.55	95.78	40.63	99.96	4.22	0.33
2.60	100	38.93	100.00		

Çizelge 3. Simav Kolemanit İri Konsantre (-25+3 mm) Tane Boyu Fraksiyonları Ağır Sıvı Test Sonuçları

-25+9.5 mm	Kümülatif yüzen			Kümülatif batan	
Ayrım yoğunluğu (g/cm^3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.35	1.21	27.76	0.79	98.79	42.90
2.40	80.13	46.09	86.45	19.87	29.14
2.45	91.24	45.82	97.86	8.76	10.40
2.50	92.81	45.13	98.05	7.19	11.64
2.55	98.62	43.26	99.87	1.38	3.91
2.60	100.00	42.72	100.00		
-9.5+6.7 mm	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm^3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.35	0.84	37.99	0.75	99.16	42.74
2.40	80.95	47.62	90.28	19.05	21.81
2.45	88.54	46.88	97.21	11.46	10.44
2.50	92.00	46.12	99.37	8.00	3.44
2.55	99.08	43.03	99.85	0.92	7.79
2.60	100.00	42.70	100.00		
-6.7+2.36 mm	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm^3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.35	0.84	40.60	0.83	99.16	41.14
2.40	79.06	47.23	90.76	20.94	18.13
2.45	86.61	46.05	96.95	13.39	9.33
2.50	90.37	44.69	98.17	9.63	7.77
2.55	96.98	42.28	99.67	3.02	4.37
2.60	100.00	41.14	100.00		

Çizelge 4. Tülü Kolemanit İri Konsantre (-25+3 mm) Tane Boyu Fraksiyonları Ağır Sıvı Test Sonuçları

-25+9.5 mm	Kümülatif yüzen			Kümülatif batan	
Ayrım yoğunluğu (g/cm³)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3 verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.35	3.42	40.28	4.84	96.58	28.05
2.40	52.86	45.54	84.58	47.14	9.32
2.45	60.41	43.80	92.97	39.59	5.07
2.50	69.42	39.67	96.76	30.58	3.02
2.55	90.72	30.79	98.15	9.28	5.75
2.60	100.00	28.46	100.00		
-9.5+6.7 mm	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm³)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3 verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.35	5.02	38.41	7.87	94.98	23.75
2.40	49.66	42.79	86.77	50.34	6.43
2.45	56.41	40.92	94.25	43.59	3.21
2.50	71.44	33.44	97.55	28.56	2.10
2.55	96.03	25.46	99.83	3.97	0.95
2.60	100.00	24.49	100.00		
-6.7+3.36 mm	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm³)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3 verimi %	Ağırlık%	B_2O_3%
2.30	4.99	22.80	3.71	95.01	31.08
2.35	7.97	26.70	6.94	92.03	31.01
2.40	55.54	42.11	76.26	44.46	16.38
2.45	67.34	38.17	83.81	32.66	15.20
2.50	74.69	34.89	84.97	25.31	18.20
2.55	95.54	32.08	99.93	4.46	0.48
2.60	100.00	30.67	100.00		

Diğerlerinde olduğu gibi tüf içeriği bu cevher için de en düşük yoğunlukta bir miktar düşük tenörlü ürün alınmasına neden olmaktadır. Fakat miktarca az olan bu ürün genel konsantre kalitesini etkilememektedir.

Ağır sıvı test sonuçları incelendiği bu cevherden de %90'ın üzerinde B_2O_3 verimi ile satılabilir kalitede konsantre üretilebileceği anlaşılmaktadır.

-25+3 mm konsantresinde ağır sıvı ile ayırımda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Aynı testler her üç cevherden tesiste elde edilen -3+0.5 mm konsantresine de (-0.5mm ayrıldıktan sonra) ağır sıvı testleri uygulanmıştır. Her üç cevher için elde edilen sonuçlar Çizelge 5'de verilmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde 2.45 g/cm³ ortam yoğunluğunda -3+0.5 mm fraksiyonu için de satılabilir B_2O_3 tenörüne sahip konsantrenin her üç cevherde de yüksek verimle elde edilebileceği görülmektedir. Bununla birlikte atılacak atık tenörü de oldukça düşük değerlerde kalmaktadır.

3. SİMÜLASYON ÇALIŞMALARI

Simülasyon çalışmalarında ağır ortam ayırıcılarının modellemesinde yaygın olarak kullanılan ve partisyon eğrisinin matematiksel ifadesine dayanan bir model kullanılmıştır (Napier-Munn, 1991). Model Eşitlik 1'de verilmektedir.

$$P_i = \frac{100}{1+\exp\left(\frac{1.099\times(\rho_{50}-\rho_i)}{E_p}\right)} \quad (1)$$

P : tanenin ağır ürüne gitme olasılığı (%)
ρ : tanenin yoğunluğu
ρ_{50}: ayırma yoğunluğu
E_p : ayırımın olası hatası

Ağır sıvı testleri ve boyut dağılımları ve gerçek bir ağır ortam siklonunun performans verileri kullanılarak, farklı ocaklar için -25+3 mm konsantrelerin ağır ortam siklonu ile işlenmesi durumunda elde edilecek ürünler simülasyon yardımıyla incelenmiştir. Dolayısı ile ağır sıvı testine oranla bor kaybının bir miktar fazla hesaplanmış olması tesis ölçeğinde karşılaşılacak durumun da göstergesi olmaktadır. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 6'da verilmektedir.

Ortam yoğunluğunun 2.45-2.50 g/cm³ arasında tutulması koşulu ile ayırım yapıldığında B_2O_3 içeriği

% 42'nin üzerinde olan konsantre üretimi her üç cevher tipi için de mümkün olduğu görünmektedir.

Özellikle Simav kolemanit ve Acep üleksit cevherlerinin numune alınan dönemde yüksek tenörlü olduğu gözönüne alınarak, tesisten alınmış olan üretim verileri kullanılarak, simülasyon programı yardımıyla -25+0.2 mm ürünlerden üretilebilecek konsantrelerin özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, çalışmalar geçmiş dönemde üretilmiş olan -25+3 mm ve -3+0.2 mm konsantrelerinin birlikte ağır ortam ayırıcısında ayrılacağı varsayımı ile yürütülmüştür. Ağır ortama beslenebilecek en ince tane boyu 0.5 mm olduğu için bu inceleme sırasında -3+0.2 mm konsantre içinden -0.5 mm'nin elenerek şlam olarak ayrıldığı kabul edilmiştir. Bu hesaplamalarda vardiya bazında ölçülmüş olan tonaj ve tenör değerleri kullanılmış sonuçta o üretim dönemi için ortalama değerler hesaplanmıştır.

Çizelge 5. Acep Üleksit, Simav ve Tülü Kolemanit İnce Konsantrenin (-3+0.5 mm) Ağır Sıvı Test Sonuçları

Acep Üleksit	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3 verimi %	Ağırlık %	B_2O_3 %
2.0	52.28	41.08	62.02	47.72	27.56
2.4	69.74	42.71	86.01	30.26	16
2.45	79.24	43.14	98.71	20.76	2.14
2.5	81.79	42.05	99.31	18.21	1.29
2.55	91.85	37.6	99.73	8.15	1.09
2.6	100	34.63	100.00		
Simav Kolemanit	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3 verimi %	Ağırlık %	B_2O_3 %
2.35	2.16	26.3	1.48	97.84	38.71
2.4	69.27	46.72	84.19	30.73	19.76
2.45	83.47	45.18	98.11	16.53	4.41
2.5	88.6	43.05	99.23	11.4	2.58
2.55	94.91	40.38	99.70	5.09	2.23
2.6	100	38.44	100.00		
Tülü Kolemanit	**Kümülatif yüzen**			**Kümülatif batan**	
Ayrım yoğunluğu (g/cm3)	Ağırlık %	B_2O_3 %	B_2O_3 verimi %	Ağırlık %	B_2O_3 %
2.35	7.94	15.23	4.65	92.06	26.96
2.4	63.47	38.62	94.17	36.53	4.16
2.45	69.21	36.81	97.87	30.79	1.81
2.5	82.89	31.19	99.32	17.11	1.04
2.55	94.21	27.59	99.86	5.79	0.62
2.6	100	26.03	100.00		

Çizelge 6. Ağır Ortam Siklonu Simülasyon Sonuçları

Ayrım yoğunluğu	Ürünler	Acep Üleksit		Simav Kolemanit		Tülü Kolemanit	
		%Ağırlık	$\%B_2O_3$	%Ağırlık	$\%B_2O_3$	%Ağırlık	$\%B_2O_3$
2.40g/cm3	Kons.					42.9	41.2
	Atık					57.1	19.2
	Besleme					100	28.7
2.45 g/cm3	Kons.	86.4	42.5	82.7	45.8	61.2	38.9
	Atık	13.6	14.6	17.3	24.3	38.8	12.5
	Besleme	100	38.7	100	42.1	100	28.7
2.50 g/cm3	Kons.	89.4	42.4	91.5	44.7	75.0	35.0
	Atık	10.6	7.76	8.5	14.3	25.0	9.64
	Besleme	100	38.7	100	42.1	100	28.7
2.55 g/cm3	Kons.	92.5	41.7	96.4	43.3		
	Atık	7.53	2.68	3.6	9.87		
	Besleme	100	38.7	100	42.1		

Müessese tarafından temin edilen stoklara ait genel veriler kullanılarak bu stokların ağır ortam siklonunda zenginleştirilmesi durumunda ne tür ürünler üretilebileceği simülasyon yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 7'de verilmektedir.

Çizelge 7. Her Üç Cevher Tipi için Üretilen ve Stokta Bekleyen Konsantrelerin Ağır Ortam Ayırıcısı ile Yıkanması Sonucu Üretilecek Ürün Özelliklerinin Simülasyon Sonuçları

		Konsantre		Atık		Şlam (-0.5 mm)
Simav Kolemanit	Yıkama yoğunluğu (g/cm³)	Ton	%B_2O_3	Ton	%B_2O_3	ton
	Yıkanmamış	74579	32.93	0	0	0
	2.45	48296	45.8	25860	23.0	423
	2.50	53435	44.7	20720	20.6	423
		Konsantre		Atık		Şlam (-0.5 mm)
Tülü Kolemanit	Yıkama yoğunluğu (g/cm³)	Ton	%B_2O_3	Ton	%B_2O_3	ton
	Yıkanmamış	7560	18.78	0	0	0
	2.40	2092	41.2	5336	10.0	132
	2.45	2984	38.9	4442	5.33	132
		Konsantre		Atık		Şlam (-0.5 mm)
Acep Üleksit	Yıkama yoğunluğu (g/cm³)	Ton	%B_2O_3	Ton	%B_2O_3	Ton
	Yıkanmamış	33683	34.3	0	0	0
	2.40	25736	42.5	7595	7.63	352
	2.45	26629	42.4	6702	3.46	352

Tonaj ve tenör değerleri uzun süreli verilerin ortalamaları alınarak belirlenmiştir.

Her üç cevher için de mevcut tesiste üretilen konsantrelerin ağır ortam siklonuna beslenmesi durumunda kalitelerinin çok yükseleceği ve atılacak atığında düşük bor içeriğine sahip olacağı görülmektedir. Özellikle tesis ölçeğinde en çok sorun yaşanan Tülü kolemanit cevherinde %18 B_2O_3 tenörü gibi düşük bir tenör değerinden %38.9 B_2O_3 tenörlü bir ürün üretilebilmesi dikkat çekicidir.

4 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmalar, Bigadiç Bor İşletmesi'nde üretilen -25 mm konsantrelerin ve stokta bekleyen araürünlerin sıkı yoğunluk kontrolü sağlanan ağır ortam siklonu veya benzer prensiple çalışan bir ağır ortam ayırıcısında zenginleştirilebileceğini göstermiştir.

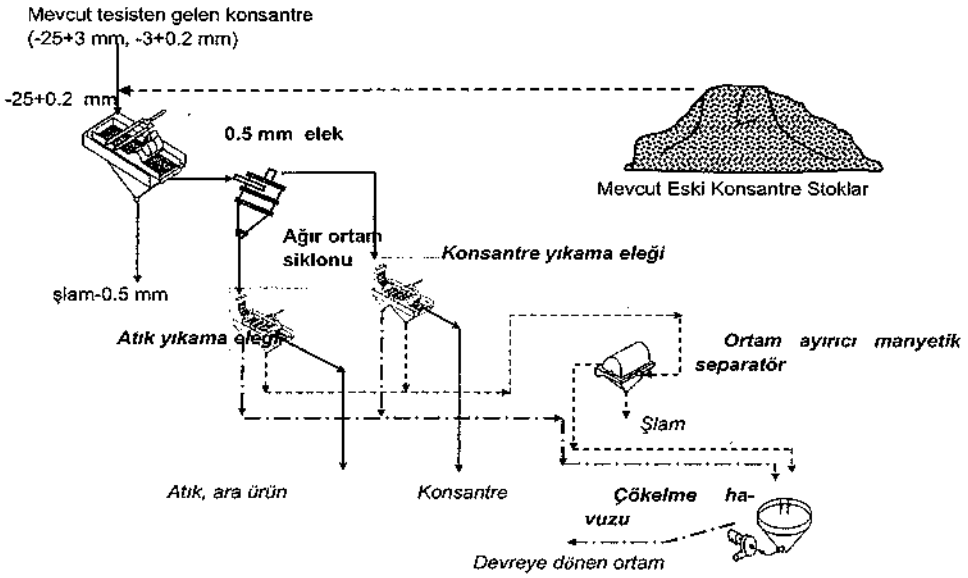
Daha önce yapılan çalışmalarda ağır sıvı testlerinin denendiği fakat olumlu sonuç alınamadığı literatürde belirtilmektedir (Kaytaz vd. 1997, Doğan vd. 1988). Bu sonuca seçilen geniş yoğunluk aralıkları nedeniyle varıldığı düşünülmektedir. Bu çalışmada 0.05 g/cm³ aralıklarla gerçekleştirilen ağır sıvı testleri sonucunda, oldukça yüksek kalitede ürünler elde edilebileceği görülmüştür.

Uygulama açısından düşünüldüğünde, yoğunluk kontrolü çok kritik olmaktadır. Nükleer yoğunluk ölçer ve buna bağlı bir kontrol sistemi kaçınılmaz görülmektedir. Özellikle elmas endüstrisinde kullanılan ağır ortam ayırıcılarında yoğunluk ±0.001 g/cm³ düzeyine kadar kontrol edilebilmektedir (Burt 1984).

Bu çalışma sonunda tesis akım şemasının Şekil 1'de verildiği gibi olabileceği belirlenmiştir. Tesiste mevcut stoklar 0.2 mm'den elendiği için -0.5+0.2 mm arası simülasyonda uzaklaştırılmış ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. Bu durumda atılan miktarlar ağırlıkça %1'in altında kalmaktadır. Bu tür bir tesis devreye alındığında mevcut tesisteki 0.2 mm'den kesme yapan spiralin kesme boyu 0.5 mm'ye çıkarılabilir ve eleğe gerek kalmadan ayırım yapılabilir. Bu şekilde üretilecek konsantre ve artık üzerindeki ağır ortamdan malzemesinden arındırılmak üzere yıkama eleklerinde yıkanacaktır.

Çalışmalar sonunda yıkama sisteminin mevcut tesise ekleme yapılarak kurulabileceği, bu tesisin hem mevcut tesiste üretilen konsantreleri yıkayabileceği hem de mevcut artıkların tenörünü artırmak amacıyla kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu da tesiste mevcut olan düşük tenörlü konsantrelerin stoklanma sorununu ortadan kaldırmış olacaktır. Bu konuda

stoklardan alınan araürünler üzerinde ağır sıvı test çalışmaları devam etmektedir.



Şekil 1. Mevcut Tesise Ağır Ortam Devresinin Eklenmesi ile Kurulabilecek Devre Akım Şeması

5 SONUÇ

Laboratuvarda yapılan ağır sıvı testleri sonucunda mevcut tesiste üretilmekte olan -25+3 mm ve -3+0.2 mm konsantrelerin ağır ortamla B_2O_3 içeriklerinin artırılabileceği belirlenmiştir.

Ağır sıvı testleri, üleksit cevherinin ağır ortam ile zenginleştirilmesinin daha kolay olacağını buna karşın, kolemanitin ancak ortam yoğunluğunun iyi kontrol edildiği bir ağır ortam devresinde zenginleştirilebileceğini göstermektedir.

Kurulacak ağır ortam devresi ile hem mevcut durumda üretilen -25 mm konsantrelerin hem de daha önce tenör sorunu nedeni ile stoklanmış olan konsantrelerin değerlendirilmesi mümkün olacaktır.

Diğer bor cevherleri için de benzer kapsamda çalışmaların yürütülmesi önemli görülmektedir.

KAYNAKLAR

Burt, R.O., 1984. Heavy Medium Separation. In: *Gravity Concentration Technology*. Elsevier. Amsterdam.

Doğan, M.Z., Kaytaz, Y., Önal, G., Perek, T., 1997. Bigadiç ve Kestelek Bor Artıklarının Isıl İşlem Elektrostatik Ayırma ve Flotasyon ile Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması, *2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17 Ekim, İzmir, s76-85.

Ergün, L., Gülsoy, Ö., Can, M., Orhan, C., Erdem, S., Dündar H., Başaran, Ç., Yegül, E., 2006. *Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü Konsantratör Tesisi Modelleme Projesi*. (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü-H.Ü. Döner Sermaye İşletmesi Müdürlüğü). Uygulamalı Araştırma Projesi.

Gül, A., Kaytaz, Y., Önal, G., 2006. Beneficiation of colemanite tailings by attrition and flotation, *Minerals Engineering*, Vol. 19, No 4, April, pp368-369

Ignjatovic, M., Maric, R., Magdalinovic, N. Trumic, M., Ignjatovic, M., 2000. Possibility of Howlite and Colemanite Concentration by Multi-stage D.M.S. Processes, *Proc. 21st Int. Min. Pro. Congress*, Rome, Italy, A7, pp52-58.

Kaytaz, Y., Önal, G., Güney, A., 1988. Bigadiç Kolemanit Artıklarının Değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Arası Cevher Hazırlama Sempozyumu, İzmir, s237-249.

Napier-Munn, T.J., 1991. Modelling and simulating dense medium separation processes — a progress report. *Minerals Engineering*, 4, pp329-346.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Tüvenan Tinkalden Kalsine Tinkal Üretimi

Production of Calcined Tincal from ROM Tincal

H. Akçin, T. Uludağ, B. Şentürk, , T. Ergül, İ. Kayandan, C. Demirbağ, O. Yılmaz, Y. Yalçınoğlu & A. Mergen

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, İstanbul Yolu, 9. km, Güvercinlik, Ankara, Türkiye.

ÖZET: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü bünyesinde üretilmekte olan tinkal cevheri, İşletme bünyesinde bulunan tesislerde boraks pentahidrat üretiminde, Bandırma Bor ve Asit Fabrikalarında ise boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve sodyum perborat üretiminde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, tinkal cevherinden kalsine tinkal üretimi amaçlanmıştır. Laboratuar tipi fırınlarda 100-500°C'ler arasında kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek kalsine ürün elde edilmiştir. Kalsine ürün bir değirmende öğütülerek düşük tane boyutlarına indirilmiş ve daha sonra hava klasifikatöründe kalsine tinkalin kilden ayrılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda çalışma koşullarına bağlı olarak %10-15 arasında kil içeren kalsine tinkal yaklaşık %80 verimle elde edilmiştir.

ABSTRACT: Tincal ore produced in Kırka Boron Works of Eti Mine Works General Management is used in borax pentahydrate production in the same plant and in borax pentahydrate, decahydrate and sodium perborate production in Bandırma Boron and Acid Plants. In this study, it was aimed to produce calcined tincal from tincal ore. Calcination was performed in laboratory type furnaces between 100-500°C and calcined tincal was produced. The particle size of the calcined product was reduced by a grinding mill and then calcined tincal was separated from the clay by air classifier. As a result, depending on the working conditions calcined tincal containing between 10-15% of clay was obtained with a yield of around 80%.

1 GİRİŞ

Kırka Bor İşletme Müdürlüğünde ortalama %25 B_2O_3 tenörlü üretilen tüvenan tinkal yaklaşık 30 yıldır konsantratör tesislerinde zenginleştirilmektedir. Burada temel prensip cevherin kırılarak ufalanması ve suyla yıkanarak yüzey killerinin cevherden uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. İşlem sonucunda %32 B_2O_3 tenörlü konsantre tinkal üretilmektedir. Ancak, konsantre tinkal üretim işlemi esnasında önemli miktarda su kullanılmakta, sonuçta ortaya sulu atık çıkmakta ve bu atıklar ancak atık barajlarında depolanabilmektedir.

Konsantrasyon işlemi dışında tüvenan tinkalin zenginleştirilmesine yönelik farklı yöntemler mevcut olup, hali hazırda bu amaca yönelik olarak "çözme oluğu" projesi Kırka Bor İşletmesinde kısmen uygulanmakta ve daha yaygın olarak uygulanmasıyla ilgili çalışmalar da devam etmektedir. Tüvenan tinkalin zenginleştirilmesine yönelik diğer bir proses de kalsinasyondur. Kalsinasyon esnasında tinkal genleşerek şişer (Batar ve ark., 1998, Şahin ve Bulutçu, 2002, Şahin ve ark., 2005). Genleşme işlemi 100°C'nin üzerinde başlar ve 217°C'ye kadar genleşmenin %87'si tamamlanır (Batar ve ark., 1998). 217°C'ye kadar meydana gelen genleşme %240 civarındadır. Kalsinasyonla beraber meydana gelen genleşme işlemi esnasında tüvenan tinkalin içerdiği kil gibi gang mineralleri tinkal yapısının içine hapsolur. Bu nedenle tinkalin killerden ayrılabilmesi için kalsine tinkalin parçalanarak ufalanması ve daha sonra iç yapıya hapsolmuş killerin serbest hale getirilerek bir şekilde tinkalden ayrılması için seperasyon işleminin yapılması gerekmektedir.

Kalsinasyon sonucunda ortaya çıkan atık katı fazda olup, bu katı atıkların atık barajları yerine tumba sahalarında depolanması imkanı mevcuttur. Özellikle son yıllarda çevresel konularda hassasiyetin artması nedeniyle atıkların katı olarak depolanması hem atık bertaraf maliyetini düşürecek

hem de çevresel sorunların asgari düzeye indirilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, boraks pentahidrat üretiminde daha düşük kil içerikli hammadde kullanılması, üretimde kapasite ve verimin artmasına neden olacaktır.

Bu çalışmada, laboratuar tipi fırınlarda tüvenan tinkal kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen kalsine ürün değirmende öğütülerek tane boyutu düşürülmüş ve daha sonra separasyon yoluyla kil, tinkal bünyesinden uzaklaştırılarak yüksek tenörlü kalsine tinkal üretilmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda Kırka Bor İşletme Müdürlüğü bünyesinde üretilen tüvenan tinkal kullanılmıştır. Tüvenan tinkal yaklaşık 1,5 g/cm^3 dökme yoğunluğuna sahiptir. Tüvenan tinkalin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmektedir. X-ışınları difraksiyon analizinde tüvenan tinkalin, gang mineralleri olarak dolomit, smektit (montmorillonit tipi kil alt grubu) ve kalsit içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 1). Tüvenan tinkal -25 mm boyutuna kırıldıktan sonra laboratuar tipi fırınlarda 100-500°C sıcaklıklar arasında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numunenin fırında bekleme süresi 30-40 dakika arasındadır. Elde edilen kalsine numuneler laboratuar tipi bilyalı bir değirmen içerisinde az sayıda bilya ile 20-30 dakika süreyle öğütülmüştür. Öğütülmüş kalsine numunelerin tane boyu 500 µm'nin altındadır. Kalsine tinkal bünyesinde bulunan kilin ayrılarak tinkalin zenginleştirilebilmesi amacıyla farklı tane boyutundaki numuneler Hacettepe Üniversitesi Laboratuarlarında bulunan laboratuar tipi pnömatik separatörde ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Pnömatik seperatör değişken rotor hızı ve farklı hava debilerinde ayarlanarak çalıştırılabilmektedir.

Tüvenan tinkal ve kalsinasyon sonucunda elde edilen kalsine tinkal ve kilde bor analizleri volumetrik, diğer empüritelerin analizleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (Varian SpectraAA-300) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, tüvenan tinkal ve kalsinasyon sonucunda elde edilen kalsine tinkal ve kil, hem diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz cihazı (DTA-TG sistemi, SETARAM. Labsys 3.0) hem de X-ışınları difraktometresi (Rigaku, D/Max-2200, CuKα, 2θ=0-60°, tarama hızı= 2° dak^{-1}) kullanılarak incelenmiştir.

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

Laboratuar tipi fırınlarda kalsine edilen tinkal cevherinin ısıtıldığında bünyesindeki suyunun açığa çıkması sonucunda genleştiği ve çok yüksek poroziteye sahip bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Cevherli kısmın genleşmesi sonucu daha kırılgan ve daha düşük yoğunlukta bir yapı oluşurken, tüvenan tinkal bünyesindeki kil daha sert hale gelmektedir. Tüvenan tinkalin TG-DTA grafiği Şekil 2'de görülmektedir. Tüvenan tinkal 20-600°C'ler arasında yaklaşık %45'lik bir ağırlık kaybına uğramakta ve ağırlık kaybıyla ilişkili olarak 3 tane endotermik pik gözlenmektedir (85°C, 99°C ve 146°C). Saf boraks dekahidratın içerdiği teorik su miktarının %47 olduğu dikkate alındığında, tinkalin 600°C'de bünye suyunun büyük çoğunluğunu kaybettiği görülmektedir.

3.1 Kalsinasyon ve öğütme

Tüvenan tinkal 100-500°C'ler arasında kalsinasyona tabi tutulmuştur. 350°C'de elde edilen kalsine ürünün kimyasal analizi ve elek analizi sonuçları Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir. Elek analizi sonuçlarından kalsine ürünün %46,33'nün 8,80 mm üzerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca tane boyut aralıklarındaki B_2O_3 dağılımları da tespit edilerek Tablo 3'de sunulmuştur. %B_2O_3 dağılımları incelendiğinde B_2O_3'ün %20,48'nin 8,80 mm üzerinde, %44,51'nin ise 0,25 mm'nin altında olduğu görülmüştür. Bu sonuç, kırılgan bir yapıya sahip tinkalin düşük tane boyutlarında yoğunlaştığını, kalsine kilin ise tinkale göre daha sert olması sebebiyle daha büyük tane boyutlarında kaldığını göstermiştir.

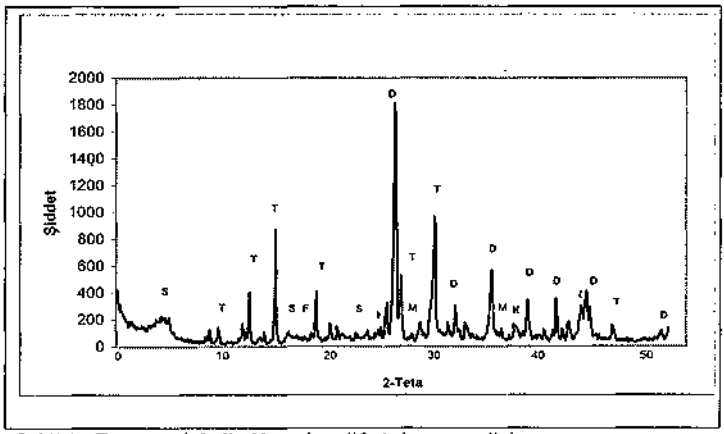
Seperasyon açısından önemli olması sebebiyle 350 °C'de kalsinasyon sonucunda elde edilen kalsine tinkal ve kalsine kilin dökme yoğunlukları hesaplanmıştır. -250 µm ebatındaki dökme yoğunluğunun kalsine tinkal için ortalama 0,40 g/cm^3, kil için ise ortalama 1,00 g/cm^3 seviyelerinde olduğu görülmüştür.

3.2 Separasyon işlemi

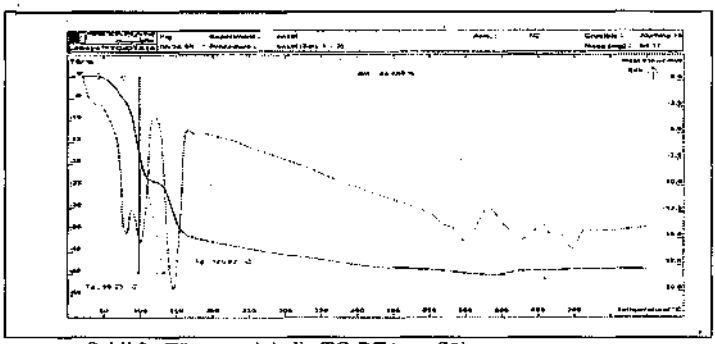
Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen kalsine ürünün zenginleştirilmesi diğer bir ifadeyle tinkal cevheri bünyesindeki kilin uzaklaştırılması amacıyla, tinkal ve kil arasındaki yoğunluk ve tane boyutu farkından yararlanılmıştır. Kalsinasyon

Tablo 1. Tüvenan tinkal kimyasal analizi

%B_2O_3	%MgO	%CaO	%SO_3	%SiO_2	%Na_2O	%Fe_2O_3	% Al_2O_3	% H_2O	% K.K
20,95	12,65	9,78	0,16	8,03	9,51	0,12	0,310	4,67	42,16



Şekil 1. Tüvenan tinkalin X-ışınları difraksiyonu analizi
(T: Tinkal, D: Dolomit, S: Sınektit, K: Kalsit).



Şekil 2. Tüvenan tinkalin TG-DTA grafiği

Tablo 2. 350°C'de elde edilen kalsine ürünün kimyasal analizi

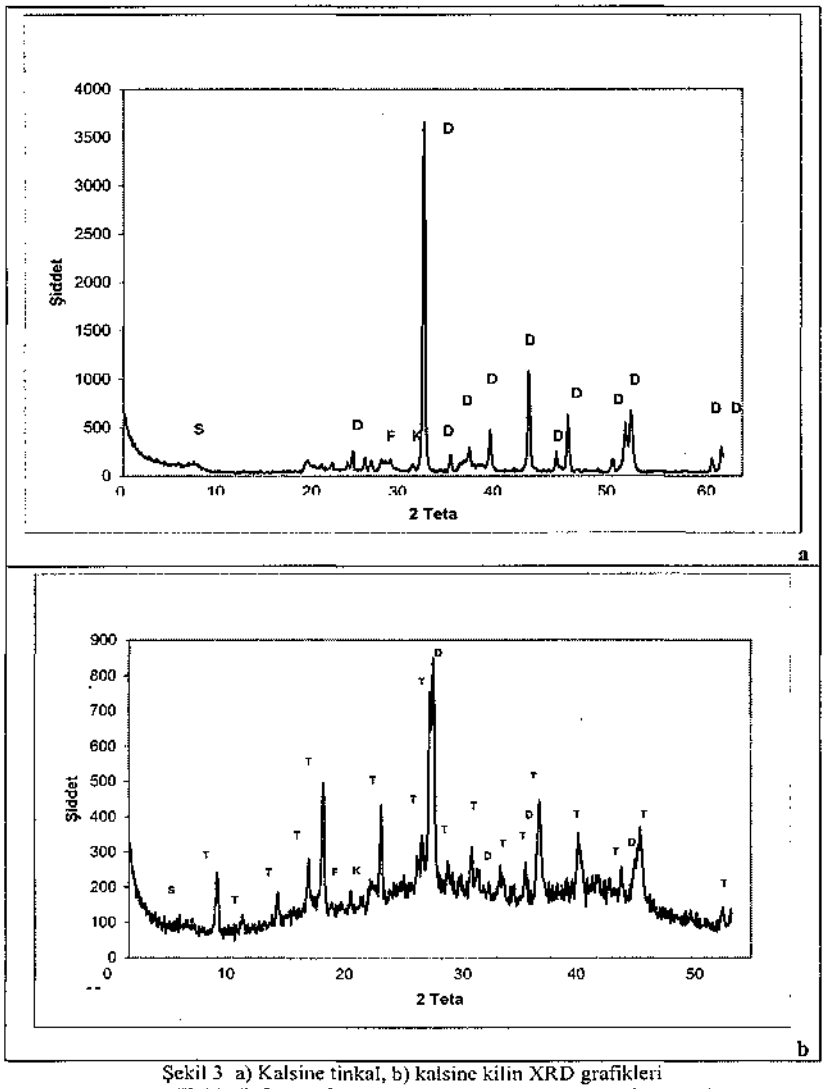
$\%B_2O_3$	$\%Na_2O$	% K.K
48,34	24,39	%14,72

Tablo 3. 350°C'de kalsine edilen ürünün elek analizi ve B_2O_3 dağılımları.

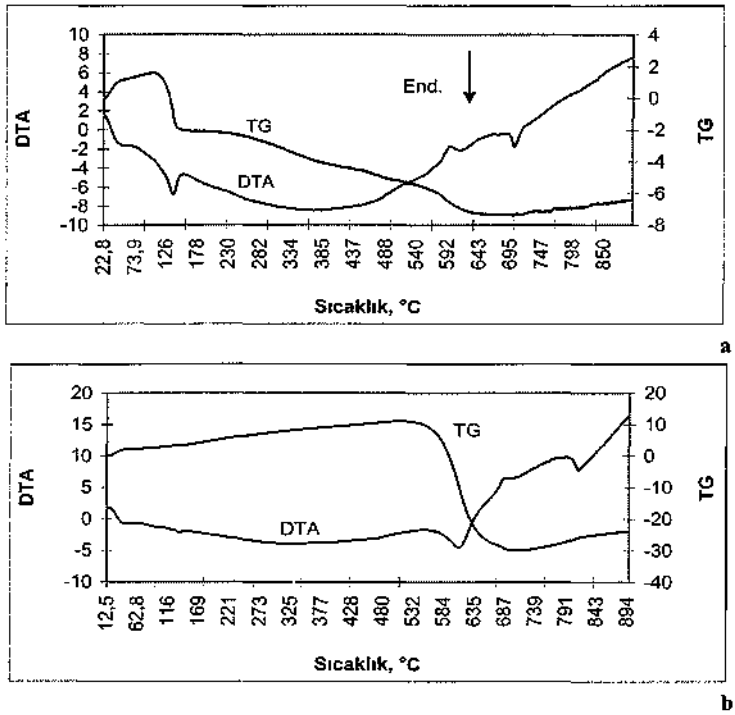
Elek açıklığı	Ağırlık, g	% Ağırlık	$\%B_2O_3$	B_2O_3 (g)	% B_2O_3 Dağılımı
+8,80	467	46,33	2,12	9,90	20,48
-8,80 +5,60	203	20,14	1,85	3,76	7,77
-5,60 +4,00	117	11,60	3,22	3,77	7,79
-4,00 +2,00	102	10,12	4,90	4,99	10,34
-2,00 +1,00	26	2,58	9,10	2,37	4,89
-1,00 +0,50	11	1,09	12,12	1,33	2,76
-0,50 +0,25	6	0,60	11,68	0,70	1,45
-0,25	76	7,54	28,31	21,52	44,51
	1008	100		48,34	100,00

Tablo 4. Tüvenan tinkalin farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek öğütüldükten ve seperasyon işlemine tabi tutulduktan sonraki kimyasal analizleri

Numune	%B_2O_3	%MgO	%CaO	%SO_3	%SiO_2	%Na_2O	%Fe_2O_3	%Al_2O_3	%K.K
100 °C	32,35	5,28	4,26	0,15	5,38	9,89	0,05	0,18	39,57
200 °C	43,56	5,34	4,46	0,14	4,68	17,67	0,05	0,14	22,91
300 °C	44,44	5,31	4,81	0,09	4,34	25,17	0,05	0,11	15,03
400 °C	50,05	4,89	5,6	0,08	4,19	26,19	0,05	0,12	14,32
500 °C	54,01	4,98	5,71	0,09	4,03	25,98	0,06	0,10	9,34



Şekil 3 a) Kalsine tinkal, b) kalsine kilin XRD grafikleri
(T: $Na_2B_4O_7.xH_2O$, D: Dolomit, S: Smektit, K: Kalsit)



Şekil 4. a) Kalsine tinkal, b) kalsine kilin TG-DTA grafikleri

işleminden sonra elde edilen kalsine ürün, 500 µm'nin altına öğütüldükten sonra seperasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek, öğütülen ve laboratuar tipi pnömatik seperatörde ayırma işlemine tabi tutulan kalsine tinkalin kimyasal analizi Tablo 4'de verilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklık yükseldikçe kalsine tinkalin B_2O_3 ve Na_2O içerikleri yükselmekte ancak diğer empüriteler açısından numuneler arasında önemli bir farklılık olmadığı görülmektedir.

350°C'de kalsine edildikten sonra 500 µm'ye öğütülmüş kalsine üründe seperasyon sonucu B_2O_3 kurtarma randımanı %80 civarında gerçekleşmiştir.

3.3 Kalsine tinkal ve kilin analizleri

Kalsinasyon ve seperasyon sonucunda elde edilen kalsine tinkal ve kalsine kil, XRD ve TG-DTA cihazında incelenmiştir. Kalsine tinkal ve kalsine kilin XRD grafikleri Şekil 3'de verilirken, TG-DTA eğrileri ise Şekil 4'de verilmiştir.

XRD grafiklerinden görüleceği üzere kalsine tinkal temel olarak boraksdan meydana gelmekte ancak boraks yanında gang mineralleri olarak dolomit, kil ve kalsit içermektedir. Kalsine kil ise temel olarak dolomit, montmorillonit tip kil (smektit) ve kalsit içermektedir. Bu yayında kalsine kil olarak tabir edilen kısım aslında tamamen kilden oluşmayıp belirtilen gang minerallerini içermektedir. Kil tabiri sadece isimlendirme olarak kullanılmıştır.

TG-DTA analizinde kalsine tinkalin 20-900°C arasında yaklaşık %8'lik bir ağırlık kaybına uğradığı tespit edilmiş olup, bu ağırlık kaybı kalsine tinkal bünyesinde kalan sudan ve gang minerallerinin dekompozisyonundan kaynaklanmaktadı. Ağırlık kaybına karşılık olarak DTA eğrisinde 150°C ile 700°C civarlarında endotermik pikler görülmüş olup, ilk pikin kaybedilen su nedeniyle, ikinci pikin ise boraksın ergimesi nedeniyle oluştuğu tahmin edilmiştir (700°C'de ağırlık kaybı yoktur) (Handbook of Chemistry and Physics, 1980-1981). Kalsine kilde ise 600°C'de yaklaşık %30'luk bir ağırlık kaybı ve buna karşılık

bir endotermik pik görülmüştür. Ağırlık kaybı, gang minerallerinde suyun kaybedilmesi ve dekompozisyon nedeniyle diğer gaz çıkışlarından kaynaklanmaktadır (Handbook of Chemistry and Physics, 1980-1981)..

4 SONUÇLAR

Tüvenan tinkalin kalsinasyonu sonucunda tinkal genleşerek daha kırılgan ve daha düşük yoğunlukta bir yapıya dönüşürken, kil ise tinkalin aksine daha sert hale gelmektedir. Tüvenan tinkalin 350°C'de kalsine edilerek, 500 μm'ye öğütülmesi ve daha sonra seperasyonla kilin tinkal bünyesinden pnömatik seperasyonla ayrılması işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. B_2O_3 kurtarma randımanı %80 civarında elde edilen ürün B2O3, bünye suyu ve safsızlıklar açısından hedeflenen ürüne yakın özelliklerdedir.

KAYNAKLAR

Batar, T., Kahraman, B., Cirit, E. ve Çelik, M.S., Dry Processing of Borax by Calcination as an Alternative to Wet Methods, Int. J. Miner. Process, 54, 99-110, 1998.

Handbook of Chemistry and Physics, 61 Edition, CRC Pres, Florida, ABD, 1980-1981.

Şahin, Ö. ve Bultçu, N. 2002 Production of High Bulk Density Anhydrous Borax in Fluidized Bed Reactor. Chemical Engineering and Processing. 41, 135-141.

Şahin, Ö., Genli, N., Özdemir, M. 2005 Anew Method For Producing Anhydrous Puffed Borax Chemical Engineering and Processing. 44, 1-6.

Kestelek Konsantratör Tesisi Ara Ürünlerinin Aşındırmalı Yıkama Yöntemiyle Zenginleştirilmesi

Enrichment of Kestelek Concentrator Plant Intermediate Products by Attrition Scrubbing Method

H. Akçin, İ. Polat, S. Türköz, T. Ergül & A. Mergen
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Araştırma-Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kestelek Bor İşletmesi konsantratör tesisindeki düşük B_2O_3 içerikli ara ürünlerin değerlendirilebilme olanakları araştırılmıştır. –3 mm düşük (%31 B_2O_3) ve yüksek (%36 B_2O_3) tenörlü ara ürünler ile –6 mm'ye kırılmış –25+3 mm düşük (%32 B_2O_3) ve yüksek (%36 B_2O_3) tenörlü ara ürünler laboratuvar şartlarında aşındırmalı yıkama işlemi uygulanarak zenginleştirilmiştir. Zenginleştirme sunucunda düşük ve yüksek tenörlü ara ürünlerden %37,5-42 B_2O_3 içerikli -6+0,125 mm ve –3+0,125 mm tane boyut dağılımına sahip ürünler %90-94 B_2O_3 kurtarma randımanı ile elde edilmiştir.

Ara ürünler aynı zamanda laboratuvarda tespit edilen çalışma koşulları kullanılarak Bigadiç Bor İşletmesinde bulunan toz zenginleştirme ünitesinde aşındırmalı yıkama ile endüstriyel çapta zenginleştirme işlemine tabi tutulmuştur. –25+3 mm ara ürün –5 mm'ye kırılıp –3 mm'lik ürünle 1/1 oranında karıştırılarak elde edilen %32,57 B_2O_3 tenörlü ürün kullanılarak aşındırmalı yıkama ile yaklaşık %92 verimle %41 B_2O_3 tenörüne yakın ürün elde edilmiştir. –3 mm %34,075 B_2O_3 tenörlü ara ürün kullanılması durumunda ise aşındırmalı yıkama sonucunda yaklaşık %97 verimle %38 B_2O_3 içeriğine sahip ürün elde edilmiştir.

ABSTRACT: Part of the colemanite concentrate produced in Kestelek Concentrator Works of Eti Mine Works General Management are accumulated in stockpile since the material is low grade in terms of B_2O_3%. The low grade materials can be classified into two groups. The first one is -3 mm in size and the second group is -25+3 mm that was crushed to -6 mm. Both groups also contain low and high grade materials that contain around 31% B_2O_3 and 36% B_2O_3, respectively. Grade improvement possibilities of the low grade materials by scrubbing were examined both on bench and pilot scale. Fine materials were processed as it is although the coarse one was crushed to -6 mm and the product particle size was over 0.125 mm for both cases. As a result of bench tests, products that contain 37,57-42% B_2O_3 with particle size of -6+0,125 mm and –3+0,125 mm were obtained with a B_2O_3 recovery of 90-94%.

After getting challanging results from the bench scale tests, a pilot plant scale study was carried out in Bigadic Concentrator Works in order to check the reproducability of the results. The feed material of 32,57 B_2O_3% was prepared by mixing equally -3 mm material with -25+3 mm material that was crushed to -5 mm. After scrubbing and size classification, re-concentrated colemanite of around 41 B_2O_3% was produced with efficiency of around 92% in terms of B_2O_3. Higher efficiencies were obtained in case of fine materials (-3 mm in size) that after scrubbing and size classification a material with B_2O_3 content of 38% was obtained with efficiency of around 97% in terms of B_2O_3.

1 GİRİŞ

1989 yılında üretime başlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kestelek Bor İşletmesi bünyesinde, kolemanit cevherinden farklı ebatlarda (25-100, 3-25 ve –3 mm) konsantre kolemanit üretilerek satılmaktadır. Konsantre kolemanit üretimi esnasında aynı zamanda ara ürünler oluşmakta ve bu ürünler tesis stoklarında biriktirilmektedir (Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü, Faaliyet Raporu 2005). Bu ara ürünler, içerdikleri farklı orandaki gang mineralleri (montmorillonit ve tipi kil, kalker, marn gibi) nedeniyle B_2O_3 içerikleri ancak %30 civarında kalan ürünlerdir (Çebi, 1994).

Yapılan bu çalışma, tesis bünyesinde oluşan ara ürünlerin laboratuvar ve pilot ölçekte uygulanan aşındırmalı yıkama ile zenginleştirilmesini kapsamaktadır.

2 LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

2.1 *Elek analizi çalışmaları*

-25+3 mm ve -3 mm ara ürünlerden alınan dört farklı numunenin kimyasal analizi (Tablo 1) bu ürünlerin düşük tenörlü (%32 B_2O_3 civarında) ve yüksek tenörlü (%36 B_2O_3 civarında) olduğunu göstermiştir.

Kestelek kolemanit tesisinde ortaya çıkan ara ürünlerin zenginleştirilmesine yönelik olarak -3 mm düşük ve yüksek tenörlü ara ürünler ile -6 mm'ye kırılmış -25+3 mm yüksek ve düşük tenörlü ara ürünler aşağıda belirtilen şartlarda scrubbing işlemine tabi tutulmuştur (Bilici, 2000).

Pülp katı içeriği : %60
Karıştırma hızı : 500 devir/dakika
Scrubbing süresi : 15 dakika

Scrubbing sonrası –6 mm'ye kırılan –25+3 mm yüksek ve düşük tenörlü ve –3 mm yüksek ve düşük tenörlü ara ürün numunelerinin farklı elek fraksiyonlarının B_2O_3 dağılımları Tablo 2 ve 3'de verilmiştir.

Tablo 2 -25+3 mm yüksek ve düşük tenörlü ara ürünlerin -6 mm'ye kırıldıktan sonra yapılan sucrubbing işlemi sonrası farklı elek fraksiyonlarının B_2O_3 dağılımları.

Elek Açıklığı (mm)	Yüksek Tenörlü		Düşük Tenörlü	
	Ağır. (g)	% B_2O_3 Dağılım	Ağır. (g)	% B_2O_3 Dağılım
-6,00 +5,60	256	30,24	220	27,57
-5,60 +4,00	106	12,71	160	20,14
-4,00 +2,00	140	16,30	168	20,00
-2,00 +1,00	100	11,45	120	14,57
-1,00 +0,500	74	8,63	54	6,31
-0,500 +0,250	57	6,72	52	6,24
-0,250 +0,125	50	5,65	44	5,16
-0,125	214	8,30	178	6,09

2.2 *Kimyasal analiz sonuçları*

–3 mm ara ürünler ile –6 mm'ye kırılmış –25+3 mm ara ürünlerin sucrubbing ve yaş eleme çalışması sonrası elde edilen elek fraksiyonlarının kimyasal analiz sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

Kolemanit cevherinde bor analizleri volumetrik, diğer empüritelerin analizleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (Varian SpectraAA-300) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3 -3 mm yüksek ve düşük tenörlü ara ürünlerin scrubbing sonrası farklı elek fraksiyonlarının B_2O_3 dağılımları.

Elek Açıklığı (mm)	Yüksek Tenörlü		Düşük Tenörlü	
	Ağır. (g)	% B_2O_3 Dağılım	Ağır. (g)	% B_2O_3 Dağılım
-5,60 +4,00	15	1,75	24	3,23
-4,00 +2,00	186	20,53	200	25,32
-2,00 +1,00	210	23,98	194	24,56
-1,00 +0,500	184	21,72	170	21,21
-0,500 +0,250	168	19,76	127	15,29
-0,250 +0,125	84	9,27	67	7,13
-0,125	140	2,99	206	3,26

2.3 *Laboratuvar çalışma sonuçları*

- -25+3 mm yüksek tenörlü ara ürün –6 mm'ye kırıldıktan sonra uygulanan scrubbing sonucunda elde edilen ürün, ağırlıkça %21,46 oranında %13,89 B_2O_3 içerikli 0,125 mm'den daha ince malzeme içermektedir. Bu kısmın eleme işlemi ile ayrılması ile –6+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip %42 B_2O_3 içerikli ürün elde edilmiştir.

- -25+3 mm düşük tenörlü ara ürün –6 mm'ye kırıldıktan sonra uygulanan scrubbing sonucunda elde edilen ürün, ağırlıkça %17,87 oranında %11,25 B_2O_3 içerikli 0,125 mm'den daha ince malzeme içermektedir. Bu kısmın eleme işlemi ile ayrılması ile –6+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip %40 B_2O_3 içerikli ürün elde edilmiştir.

- -3 mm yüksek tenörlü ara ürüne uygulanan scrubbing sonucunda elde edilen ürün, ağırlıkça %14,18 oranında %7,54 B_2O_3 içerikli 0,125 mm'den daha ince malzeme içermektedir. Bu kısmın eleme işlemi ile ayrılması ile –3+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip %40 B_2O_3 içerikli ürün elde edilmiştir.

- -3 mm düşük tenörlü ara ürüne uygulanan scrubbing sonucunda elde edilen ürün, ağırlıkça %20,85 oranında %4,79 B_2O_3 içerikli 0,125 mm'den daha ince malzeme içermektedir. Bu kısmın eleme işlemi ile ayrılması ile –3+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip %37,5 B_2O_3 içerikli ürün elde edilmiştir.

Tablo 1 Kestelek - Ara Ürün Numunesinin Farklı Boyut Kimyasal Analizleri

ARA ÜRÜN	B_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	SO_3 (%)	SiO_2 (%)	Na_2O (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	Kız. Kay. (%)
-25+3mm Yüksek Tenör	36,06	3,15	23,21	0,34	8,56	0,14	0,68	1,75	22,00
-25+3mm Düşük Tenör	32,66	4,43	24,58	0,29	8,38	0,18	0,65	1,54	23,74
-3 mm Yüksek Tenör	36,00	3,72	20,97	0,27	8,31	0,13	0,62	1,64	27,49
-3 mm Düşük Tenör	31,37	5,87	21,38	0,62	14,20	0,25	1,57	3,33	19,67

Tablo 4 Kestelek Kolemanit Cevheri -25+3 mm ve -3 mm Ara Ürün Numunelerinin Yaş Elek Fraksiyonlarının Kimyasal Analiz Sonuçları

Eleme Türü	Elek Açıklığı (mm)	B_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	SO_3 (%)	SiO_2 (%)	Na_2O (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	K.K* (%)
Scrubbin+Yaş Eleme -6 mm'ye karıldıktan sonra yüksek tenör	-6,00+5,60	42,32	1,53	25,33	0,12	2,85	0,08	0,27	0,58	26,18
	-5,60+4,00	42,97	0,85	29,20	0,18	3,17	0,08	0,50	0,62	22,46
	-4,00+2,00	41,70	1,94	26,23	0,19	4,40	0,09	0,48	0,94	22,71
	-2,00+1,00	41,03	2,27	25,68	0,25	5,84	0,09	0,69	1,20	21,87
	-1,00+0,500	41,78	2,04	26,59	0,20	4,99	0,09	0,62	1,05	21,61
	-0,500+0,250	42,21	1,63	22,44	0,15	4,22	0,08	0,46	0,86	27,16
	-0,250+0,125	40,47	2,10	26,74	0,23	5,47	0,09	0,66	1,15	21,98
	-0,125	13,89	9,97	18,25	1,11	27,34	0,26	2,90	6,47	16,99
Scrubbin+Yaş Eleme -6 mm'ye karıldıktan sonra düşük tenör	-6,00+5,60	41,22	2,14	28,18	0,11	3,58	0,1	0,28	0,57	29,83
	-5,60+4,00	41,4	2,69	28,11	0,20	5,43	0,08	0,59	0,95	25,50
	-4,00+2,00	39,16	3,35	27,54	0,22	6,74	0,07	0,67	1,25	25,53
	-2,00+1,00	39,94	3,46	26,19	0,27	7,50	0,16	0,89	1,75	23,85
	-1,00+0,500	38,46	3,50	27,85	0,63	10,51	0,8	1,55	3,05	23,07
	-0,500+0,250	39,5	3,20	19,43	0,86	9,66	0,24	2,12	4,74	19,29
	-0,250+0,125	38,54	4,31	20,37	0,69	15,95	0,25	2,15	4,66	19,17
	-0,125	11,25	10,38	18,22	1,19	28,57	0,28	3,58	7,80	19,17
Scrubbin+Yaş Eleme -3 mm Yüksek Tenör	+5,60									
	-5,60+4,00	41,12	0,52	30,01	0,09	3,29	0,08	0,22	0,37	23,64
	-4,00+2,00	38,90	1,82	28,22	0,12	3,21	0,09	0,35	0,58	25,70
	-2,00+1,00	40,25	1,86	28,42	0,13	3,65	0,10	0,38	0,69	23,74
	-1,00+0,500	41,62	1,82	26,61	0,13	3,48	0,08	0,34	0,65	24,68
	-0,500+0,250	41,46	0,97	28,45	0,13	3,52	0,09	0,38	0,67	23,66
	-0,250+0,125	38,90	1,89	29,15	0,17	4,28	0,10	0,50	0,82	23,42
	-0,125	7,54	12,10	16,65	1,17	32,23	0,24	3,08	6,77	17,38
Scrubbin+Yaş Eleme -3 mm Düşük Tenör	+5,60									
	-5,60+4,00	40,68	1,60	29,13	0,13	2,85	0,09	0,35	0,46	23,91
	-4,00+2,00	38,30	2,88	26,07	0,19	5,42	0,08	0,54	1,08	24,53
	-2,00+1,00	38,30	2,99	25,32	0,25	6,82	0,10	0,72	1,35	23,18
	-1,00+0,500	37,74	3,29	24,70	0,24	7,39	0,09	0,78	1,53	23,24
	-0,500+0,250	36,43	3,61	25,10	0,28	8,24	0,08	0,88	1,66	22,61
	-0,250+0,125	32,17	4,82	25,30	0,42	10,95	0,09	1,28	2,37	21,24
	-0,125	4,79	14,45	11,36	1,44	38,33	0,25	3,68	8,56	13,59

* K.K : Kızdırma Kaybı (900 °C)

• Ara ürünlerin scrubbing sonrası ince tane boyutu fraksiyonlarının ayrılması durumunda yüksek tenörlü cevherin %3-4 B_2O_3 artışı ile %39,5 B_2O_3 tenörlü cevher haline gelebileceği, düşük tenörlü cevherlerin ise % 6-7 B_2O_3 artışı ile %37,5-38 B_2O_3 tenörlü cevher haline gelebileceği görülmektedir.

• Scrubbing sonrası ince tane boyutlu kısımların ayrılması durumunda, toplam kütlenin yaklaşık %15-20 (kuru bazda) kısmı atık olarak ayrılmakta, bu kısmın B_2O_3 içeriği ise %5-12 B_2O_3 arasında değişmektedir.

• Scrubbing işleminin ince tane boyutlu cevherlerde (-3 mm) daha iyi sonuçlar verdiği, iri taneli cevherlerde (-25 +3 mm) aşındırmanın yeterli olmadığı ve cevher dağılmadığı için zenginleştirme etkisinin cüzi olduğu görülmektedir.

• En uygun sonuçların, -25 +3 mm cevherin ince tane boyutuna (-6 mm) kırılarak scrubbing sonrası ince fraksiyonlarının (-0,125 mm) ayrılması ile bulunduğu, bu koşullarda %40 B_2O_3 içerikli cevher elde edilerek yaklaşık ağırlıkça %20 atık ortaya çıktığı ve atığın %10-15 B_2O_3 içerdiği görülmektedir.

3 PİLOT ÖLÇEKLİ ÇALIŞMALAR

Laboratuvarda tespit edilen çalışma koşulları uygulanarak Bigadiç Bor İşletmesinde bulunan toz cevher zenginleştirme ünitesinde (Şekil 1) yapılan çalışmalarla düşük B_2O_3 içerikli ara ürünlerin B_2O_3 içeriklerinin arttırılabilme imkanları araştırılmıştır.

Bu kapsamda;

- -3 mm ara ürüne tesis şartlarında scrubbing çalışması,
- -25+3 mm ara ürün -5 mm'ye kırıldıktan sonra -3 mm ara ürünle %50 oranında (1/1 oranında) karıştırılarak tesis şartlarında scrubbing çalışması yapılmıştır.

Bigadiç Bor İşletmesi toz cevher zenginleştirme ünitesinde 25 m^3 tüvenan cevher silosunun altında vidalı besleyici bulunmakta, vidalı besleyiciden gelen cevher manuel olarak scrubberlara veya klasifikatörlere beslenmektedir. Scrubberlardan çıkan ürün, açıklığı 1 mm ve eğimi 15° olan titreşimli eleğe gönderilmektedir. Elek altı atık olarak ayrılırken, elek üstü ise konsantre cevher silosuna alınmaktadır. Tesiste yaklaşık 10 ton/saat kapasiteli 6 adet scrubber bulunmaktadır.

3.1 -3 mm ara ürün kullanılarak yapılan çalışma

Yaklaşık 19 ton, %5 nem içerikli -3 mm ara ürün 25 tonluk tüvenan cevher silosuna döküldükten sonra, buradan kontrollü bir şekilde vidalı besleyici ile scrubberlara beslenmiştir. Scrubberlardan çıkan ürün klasifikatör aracılığıyla banta oradanda siloya aktarılmıştır. Deneysel çalışma tamamlandıktan sonra elde edilen ürün silodan kamyona boşaltılarak uygun bir alana dökülmüştür. Çalışma için yaklaşık 20-25 m^3 su kullanılmıştır. Scrubberlarda ortalama bekleme süresi 15 dakikadır.

Çalışmada tesise 19.080 kg (%5,1 nemli) %34,075 B_2O_3 tenörlü –3 mm ara ürün beslenmiş sonuçta ise 15.850 kg (%9 nemli) %37,94 B_2O_3 tenörlü ürün, 3.683 kg (kuru) %6,93 B_2O_3 tenörlü atık elde edilmiştir. B_2O_3 Kurtarma randımanı %97,44 olarak hesaplanmıştır (Tablo 5).

Tablo 5. –3 mm ara ürün kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçları

	Miktar (kg)	% Ağırlık	% Tenör	B_2O_3 Kurtarma Randımanı
Giriş	18.107	100	34,075	100
Ürün	14.424	79,65	37,94	97,44
Atık	3.683	20,35	6,93	2,46

3.2 -25+3 mm Ara Ürün –5 mm'ye Kırıldıktan Sonra –3 mm Ara Ürünle 1/1 Oranında Karıştırılarak Yapılan Çalışma

–5 mm'ye kırılan –25 +3 mm ara ürün, -3 mm ara ürünle 1/1 oranında karıştırılarak elde edilen 19.380 kg (%8,87 nemli) %32,57 B_2O_3 tenörlü cevher, tüvenan cevher silosuna döküldükten sonra kontrollü bir şekilde vidalı besleyiciyle scrubberlara beslenmiştir. Çalışma için yaklaşık 20-25 m^3 su kullanılmıştır. Scrubberlarda ortalama bekleme süresi 15 dakikadır.

Çalışmada, tesise toplam 17.660 kg (kuru bazda) % 37,57 B_2O_3 tenörlü ara ürün beslenmiş, sonuçta ise 12.900 kg. %40,86 B_2O_3 tenörlü konsantre ürün, 4.761 kg %10,10 B_2O_3 tenörlü atık elde edilmiştir (Tablo 6).

Tablo 6 -25+3 mm ara ürün –5 mm'ye kırıldıktan sonra –3 mm ara ürünle 1/1 oranında karıştırılarak yapılan çalışmanın sonuçları

	Miktar (kg)	% Ağırlık	% Tenör	B_2O_3 Kurtarma Randımanı
Giriş	17.660	100	32,57	100
Ürün	12.900	73,04	40,86	91,60
Atık	4.761	26,95	10,10	5,44

3.3 Pilot ölçekli çalışmaların sonuçları

• -3 mm %34.075 B_2O_3 tenörlü ara ürün kullanılarak Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü scrubbing ünitesinde yapılan çalışmada scrubbing işleminden sonra elde edilen ürünün tenörünün %37.94 B_2O_3 değerine çıktığı görülmüştür. Proses verimi yaklaşık % 97.44 dır.

• -25 +3 mm ara ürünün merdaneli kırıcıda –5 mm ye kırılıp –3 mm lik ara ürünle 1/1 oranında karıştırılması sonucu elde edilen (ortalama % 32.57 B_2O_3) ürün kullanılarak scubbing ünitesinde yapılan çalışma sonrasında %91,63 verimle %40.86 B_2O_3 tenörüne sahip konsantre ürün elde edilmiştir.

• Yapılan yıkama ve scrubbing işlemlerinden sonra %Fe_2O_3 içeriğinin yaklaşık %50 kadar kısmı yıkanarak atılmaktadır.

• Yapılan çalışmalarda ürünlerdeki kalker oranı düştükçe zenginleşme oranının daha yüksek olduğu görülmüştür.

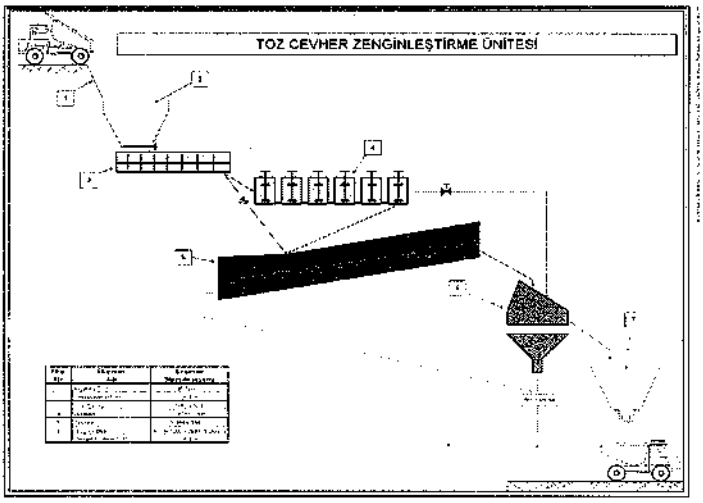
• %34-37 B_2O_3 içerikli cevherin % 60 katı olacak şekilde 15 dakika aşındırmalı yıkamaya tabi tutulması durumunda minimum % 40 B_2O_3 (40-44 arası) tenörlü –5 mm zenginleştirilmiş cevher elde edilebilmektedir.

KAYNAKLAR

Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü Faaliyet Raporu, 2005.

Çebi, H., 1994, ETİBANK Kestelek Bor Madenleri İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü Konsantratör Tesisinde -3 mm Konsantre Ürün Tenörünün İyileştirilmesi Çalışmalar Raporu, Sayı:14, Etibank Genel Müdürlüğü Bor Araştırma Merkezi, İzmir.

Bilici, U. 2000, Kestelek Konsantratör Tesisi Ara Ürün Stokları B_2O_3 İçeriklerinin İyileştirilmesi Çalışmaları Raporu, Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara



Şekil 1. Bigadiç Bor İşletmesinde bulunan ve scrubbing çalışmasının yapıldığı toz cevher zenginleştirme ünitesi

Kestelek Kolemanit Cevherinin Manyetik Ayırma ile Zenginleştirilmesi

Enrichment of Kestelek Colemanite Ore by Magnetic Separation

İ. Alp, H.Deveci & E.Y. Yazıcı
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye

H. Özdağ
Osman Gazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

M. Savaş
Eti Maden İşletmeleri, Kütahya, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, Kestelek (Türkiye) kolemanit cevherinden manyetik ayırma yöntemi ile manyetik atıkların uzaklaştırılması ve kolemanitin kazanılması araştırılmıştır. Yaş elemeyle sınıflandırılmış 75 µm den daha iri örneklerin (%30,76 B_2O_3) üç aşamalı manyetik zenginleştirilmesinde yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Testler sonucunda cevherden %41,29 B_2O_3 içeren kolemanit konsantresi %96,76 verimi ile üretilmiştir. Atıkların mineralojik yapısı atık minerallerin manyetik ayırma yöntemi ile uzaklaştırılmaya yatkın olduğunu ve ticari olarak pazarlanmaya yeterli bir konsantrenin üretilebileceğini göstermektedir.

ABSTRACT: In this study, the recovery of colemanite from the ores produced in Kestelek (Turkey) Processing Plant by magnetic separation was examined to remove the magnetic gangue fraction. Three-stage magnetic separation of the size fractions coarser than 75 µm produced from the tailings (30.76% B_2O_3) samples via wet-screening and classification was performed using a high intensity permanent magnetic separator. Under the test conditions a colemanite concentrate with a B_2O_3 content of 41.29% at 96.76% recovery was produced from the tailings. The mineralogical composition of the tailings appears to allow the removal of gangue minerals by magnetic separation and hence the production of a concentrate of commercially sufficient grade to be marketed

1 GİRİŞ

Birçok bor minerali ve borca zengin deniz/göl suları çok sayıda endüstride çok yaygın kullanım alanına sahip bor bileşiklerinin üretimi için kullanılmaktadır. Kolemanit bor mineralleri içerisinde en çok ticari öneme sahip olanıdır. Kolemanit genel olarak borik asit ve boraks gibi çeşitli orta seviye bor bileşikleri üretiminde ve tercihen sodyum içeriğinin istenmediği tekstil ve cam endüstrisinde kullanılmaktadır (DPT 2001).

Kestelek işletmesinde kolemanit cevheri açık ocak madenciliği şeklinde işletilmekte ve satılabilir kolemanit konsantre haline getirilmektedir. Cevherin B_2O_3 içeriğini %28–37 den %43–45'e yükseltmek için boyut küçültme, yıkama, eleme, aşındırma ve triyaj aşamalarını içeren zenginleştirme işlemi uygulanmakta ve cevherin yaklaşık olarak %10 'u ortalama %25 B_2O_3 içeriği ile atık olarak (-3 mm) atılmaktadır (Alp, 1989).

Uygulanmakta olan bu zenginleştirme yöntemleri dışında farklı yöntemler de araştırılmaya devam etmektedir. Bu araştırmalar özellikle atıklar üzerine yoğunlaşmışlardır. Sınıflandırma işleminin ardından aşındırma-karıştırma, termal bozuşturma, elektrostatik ayırma ve flotasyon içeren bazı sistemlerde atıklardaki kolemanitlerin kazanılabileceği önerilmiştir (Kaytaz vd., 1986; Yarar, 1973; Özdağ ve Bozkurt, 1987; Çelik ve Yaşar, 1995). Kaytaz vd.; aşındırma karıştırma-sınıflandırma ve flotasyon yöntemleri denemiş ve kolemanit tesisi atıklarından sırasıyla %32,5 ve 42,4 B_2O_3 tenörlü konsantrelerin %86,4 ve %74 verimlerinde üretilebildiğini göstermiştir. Özdağ ve Bozkurt (1987)'da Kestelek tesis atıklarından aşındırma karıştırma-sınıflandırma yöntemi kullanılarak %97,7 verimle borun kazanılabileceğini belirtmişlerdir. Yarar (1973) atıklardan yüksek tenörde bor konsantrelerinin flotasyon yöntemi kullanılarak elde edilebileceğini göstermiştir. Çelik ve Yaşar (1995) kolemanit içeren bor minerallerine elektrostatik ayırmada sıcaklığın ve safsızlıkların etkisini incelemiştir ve bor minerallerinin iletkenliklerini baz alan zenginleştirme şemaları önermişlerdir. Özdağ vd.

(1988) kolemanit atıklarının zenginleştirilmesi için manyetik ayırmanın kullanılabileceğini göstermiştir.

Akdağ vd. (1996) tinkal ve kolemanit cevherlerinden %51,3 B_2O_3 gibi yüksek tenörde konsantrelerin 570°C de dekrepitasyon yapıldığında elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca dekrepitasyon yönteminin üretim maliyeti ilişkisi ile yaş metotların kıyaslanabileceğini de belirtmişlerdir. Girgin vd. (2000) aşındırma karıştırma işleminden önce uygulanacak olan düşük sıcaklıklardaki (<200°C) termal ön muamelenin kil minerallerinin uzaklaştırılmasını kolaylaştırdığını göstermiştir (Girgin vd., 2000). Ultrasonik ön muamele yönteminin de kil minerallerinin dağıtılmasında etkin bir yöntem olduğu gösterilmiştir (Alp ve Özdağ, 2000). Bu çalışmada kolemanit cevherinin zenginleştirilmesinde manyetik ayırmanın alternatif yöntem olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme

Bu çalışmada Kestelek kolemanit tüvenan cevheri kullanılmıştır. Alınan cevher örneği çeneli ve merdaneli kırıcılarda kırıldıktan sonra yaş eleme ile çeşitli boyut gruplarına ayrılmıştır. Boyut dağılımı ve tenör değişimi Tablo 1'de verilmiştir.

Mineralojik analizler cevherin baskın olarak kolemanit mineralinden ve kil/killi kireçtaşından oluştuğunu göstermektedir. Kil mineralleri olarak montmorillonit grubu killerle birlikte biyotit ve klorit minerallerine bolca rastlanmaktadır. Özdağ vd. (1988) biyotit ve kloriti Fe_2O_3 ün ana kaynağı olarak belirtmişlerdir. Yazarlar atıklar içerisinde bulunan gang minerallerinin manyetik alınganlığının $6,9x10^{-9}$–$8,7x10^{-8}$ m^3/kg değerleri arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Tablo 1. Kullanılan malzemenin boyut-tenör dağılımı.

Boyut	Miktar	Tenör	Dağılım,%
mm	%	$\%B_2O_3$	B_2O_3
+4.750	32,96	31,96	33,72
-4.750+1.675	22,02	40,57	29,01
-1.675+0.853	7,96	36,81	9,52
-0.853+0.500	7,69	34,38	8,60
-0.500+0.210	10,69	35,80	12,45
-0.210+0.152	2,03	36,67	2,42
-0.152+0.105	1,65	35,02	1,88
-0.105+0.075	1,31	22,77	0,97
-0.075	14,15	3,02	1,38
Toplam	100.00	30,76	100.00

2.2 Yöntem

75 mikron boyutunun altında kalan malzemenin tenörünün çok düşük olmasından dolayı zenginleştirme işlemine sokulmamış ve atık olarak kabul edilmiştir. Bu boyut aralığında B_2O_3 içeriğinin düşük olması kil minerallerinin varlığını göstermektedir. Daha iri boyut grupları kurutma işlemi sonrasında ve PERMROLL® laboratuar tipi yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Manyetik zenginleştirme işlemi her boyut aralığında 3 kez uygulanmıştır. Son iki aşama temizleme aşamaları olarak kullanılmıştır. Manyetik ayırıcıdan konsantre ve atık olmak üzere iki ürün alınmış olup tartım sonrasında analizleri yapılmıştır.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

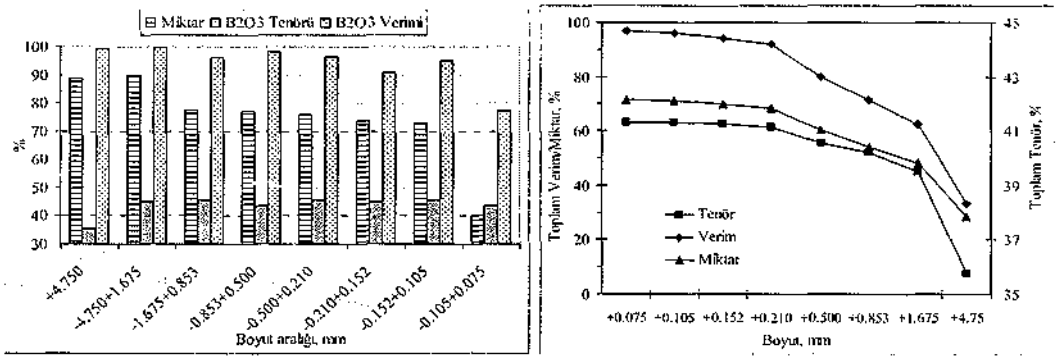
Boyut gruplarının kimyasal analiz sonuçları, çok düşük tenörlü olarak bulunan –0,075 mm kısmın uzaklaştırılması durumunda bir ön konsantrenin %98,62 B_2O_3 verimle kazanılabileceğini göstermektedir. Bu da kütle de %14,15 miktarında bir azalmaya neden olmaktadır. -0,075 mm boyut aralığındaki malzeme düşük tenörlü olarak bulunması ve manyetik ayırıcı sisteme uygun olamaması nedeniyle zenginleştirme işlemine sokulmamış ve atık olarak kabul edilmiştir.

Üç aşamalı manyetik ayırma testleri sonuçları (Tablo 2 ve Şekil 1) farklı boyut aralıklarında cevherden %35,76–45,65 B_2O_3 içerikli kolemanit konsantrelerinin %77,15–99,63 verimlerle üretildiğini göstermektedir. %35,76 B_2O_3 içeriği ile en düşük tenöre sahip konsantre +4,750 mm fraksiyonunda elde edilirken en düşük verim %77,15 verimle -0,105+0,075 mm boyut aralığında gerçekleşmiştir. Düşük tenörlü ancak yüksek verimli konsantre en iri boyutta elde edilmiştir. Konsantrelerin B_2O_3 içerikleri tane boyutunun azalması durumunda artış eğilimi göstermektedir. Bu durum tane boyutlarındaki azalma ile birlikte artan serbestleşmeye ve manyetik ayırmanın artan etkinliğine bağlanabilir. Ancak -0,105+0,075 mm boyut arlığı için oluşan keskin kazanım düşüşü (Şekil 1) kullanılan manyetik ayırıcının veriminin bozulduğuna işaret etmektedir.

Farklı tane aralıkları için elde edilen sonuçlar elde edilecek toplam konsantrenin tenör ve verim verilerini oluşturabilmek için birleştirilmiştir. Birleştirilmiş sonuçlar tenörün %30,76'dan %41,29 B_2O_3 e zenginleştirildiğini bunun %96,76 kazanım verimine tekabül ettiğini ve kütlede %28,4'lik azalma olduğuna göstermektedir.

Tablo 2 Kolemanit Cevherinin değişik boyut aralıklarında manyetik ayırma deney sonuçları

Boyut, mm	Ürünler	Miktar,%	Toplamda Miktar, %	B_2O_3 %	B_2O_3 Verimi, %	Toplamda B_2O_3 Verimi, %
+4.750	Konsantre	88,78	28,32	35,76	99,30	33,49
	Atık	11,22	3,64	1,97	0,70	0,23
	Besleme	100.00	32,96	31,97	100.00	33,72
-4.750+1.675	Konsantre	89,98	19,81	44,89	99,63	28,91
	Atık	10,02	2,20	1,49	0,37	0,10
	Besleme	100.00	22,02	40,57	100.00	29,01
-1.675+0.853	Konsantre	77,63	6,18	45,65	96,25	9,17
	Atık	22,37	1,78	6,17	3,75	0,35
	Besleme	100.00	7,96	36,81	100.00	9,52
-0.853+0.500	Konsantre	77,29	5,95	43,66	98,13	8,44
	Atık	22,71	1,74	2,82	1,87	0,16
	Besleme	100.00	7,69	34,38	100.00	8,60
-0.500+0.210	Konsantre	75,88	8,11	45,58	96,58	12,02
	Atık	24,12	2,58	5,07	3,42	0,43
	Besleme	100.00	10,69	35,80	100.00	12,45
-0.210+0.152	Konsantre	73,69	1,49	45,20	90,82	2,19
	Atık	26,31	0,53	12,79	9,18	0,23
	Besleme	100.00	2,03	36,67	100.00	2,42
-0.152+0.105	Konsantre	73,12	1,21	45,61	95,21	1,79
	Atık	26,88	0,44	6,23	4,79	0,09
	Besleme	100.00	1,65	35,02	100.00	1,88
-0.105+0.075	Konsantre	40,32	0,53	43,58	77,15	0,75
	Atık	59,68	0,78	8,72	22,85	0,22
	Besleme	100.00	1,31	22,77	100.00	0,97
-0.075	Atık	100.00	14,15	3,02	100.00	1,38
Toplam			100.00	30,76		100.00



Şekil 1. Manyetik ayırma ile cevherden değişik boyut aralıklarından üretilen konsantrelerin verim ve tenör değerleri

Kolemanit konsantrelerinin tane boyutu ve tenörü ticari olarak önemlidir. Ayrıca iri boyutlu konsantrelerin ≥%40 B_2O_3 içeriği ile üretimi arzu edilen bir durumdur. Cevherin triyaj ile ön zenginleştirme sonrasında yapılan yıkama-dağıtma sistemine dayalı zenginleştirme yöntemleri genel olarak atıklardaki önemli değer kayıplarına neden olmaktadır. Satılabilir tenörde konsantreler üretmek temel hedef olarak kabul edildiğinde sorun teşkil etmeyen bu durum eknomik değerlerin tümünün kazanılması düşüncesinde olumsuz olarak karşılanabilmektedir. Bu nedenle atıkların tekrar işlenmesi veya cevherin daha verimli yöntemlerle zenginleştirilmesi gündem oluşturmaktadır.

Güncel buluşlar manyetik ayırmanın atıklardaki kayıpları azaltabilmek için kullanılabilmesi için teknolojik altyapıyı oluşturmaya devam etmektedir. Manyetik ayırma ince boyuta ufalamaya gereksinim duymaması ile flotasyon ve kolemanit mineralinin kristal yapısının bozulmasına neden olmaması ile de dekrepitasyondan daha pratik bir yöntem olarak gözükmektedir.

Tablo 3 Birleştirilmiş manyetik ayırma sonuçları

Ürünler	Miktar, %	Tenör, % B_2O_3	B_2O_3 Verimi, %
Konsantre	71,6	41,29	96,76
Atık	28,4	3,53	3,24
Besleme	100.00	30,76	100.00

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada Kestelek cevherinden kolemanitin manyetik ayırma yöntemi ile kazanımı incelenmiştir. Sonuçlar, Kestelek cevherinden manyetik minerallerin uzaklaştırılması ile ticari olarak değerlendirilebilecek tenöre sahip konsantrelerin oldukça yüksek verimle üretilebileceğini göstermektedir. Üç aşamalı manyetik ayırma sistemi kullanılarak 0,075 mm 'den daha iri boyutundaki cevherden %28,4 oranında atık atılarak %41,29 B_2O_3 içerikli bor konsantresinin %96,76 bor kazanım verimi ile elde edilebileceği görülmektedir.

Manyetik ayırma yöntemi, kuru ve sürekli çalışması, nispeten iri boyutlara uygunluğu ile flotasyon ve dekrepitasyon yöntemlerine göre daha avantajlı gözükmektedir. Mevcut uygulanmakta olan yöntemlerle kıyaslandığında triyaj sistemine göre daha az işgücüne ihtiyaç göstermesi ve otomatik kontrol sistemlerine uygunluğu, su ile dağıtma sistemlerine göre ise çözünerek ve ince boyuta aşınarak oluşan kayıpların minimize edilebilir olması avantaj olarak ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

Akdağ, M., Batar, T., İpekoğlu, Ü., Polat, M., 1996, Processing of Tincal and Colemanite Ores by Decrepitation Method and Comparison with Wet Method in Terms of Production Cost, Proceedings of the 6th International Mineral Processing Symposium, Changing Scopes in Mineral Processing, Ed. Kemal, M., s. 389-393.

Alp, İ., 1989, *Bursa Kestelek Bor İşletmesi Tesis Atıklarının Zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi , Osman Gazi Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Eskişehir, 67 s.

Alp, İ., Özdağ, H., 2000, Investigation of the Processing of colemanite Tailings by Ultrasonic Sound Waves, Proceedings of the 8th International Mineral Processing Symposium, Mineral Processing on the Verge of the 21st Century, Ed. Özbayoğlu, G., sh. 693-696.

Çelik, M.S., Yaşar, E., 1995, Effect of Temparature and Impurities on Electrostatic Separation of Boron Minerals, *Minerals Engineering*, Elsevier, V. 8, Yayın 7, sh. 829-833.

DPT, 2001, Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum Çalışma Grubu Raporu, T.R. State Planning Organization Report, DPT: 2608, ÖİK: 19, V. 2, Ankara, 65 sayfa.

Girgin, S., Yiğit, S., Acarkan, N., Sirkeci, A.A., 2000, Effect of Thermal Treatment on the Removal of Clay from Colemanite, Proceedings of the 8th International Mineral Processing Symposium, Mineral Processing on the Verge of the 21st Century, Ed. by Özbayoğlu, G., sh. 133-136.

Kaytaz, Y., Önal, G., Güney, A., 1986, Bigadiç Kolemanit Artıklarının Değerlendirilmesi, Proceedings of the I. International Mineral Processing Symposium, İzmir, Türkiye, Yayın 1, s. 238-249.

Özdağ, H., Bozkurt, R., 1987, Etibank Kestelek Bor İşletmeleri Düşük Tenörlü Toz kolemanitin Aşındırma-Eleme Yöntemiyle Zenginleştirme Deneyleri. Yayımlanmamış Rapor, Eskişehir.

Özdağ, H., Bozkurt, R., Uçar, A., 1988, Benefication of Boron From Tailings of Kestelek Concentrator, Proceedings of the II[nd] International Processing Symposium, Ed. Aytekin Y., İzmir, Türkiye, sh. 281-288

Yarar, B., 1973, Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Flotasyon Yolu ile Zenginleştirilmesi, Proceedings of 3[th] Mining Congress of Turkey, Ankara, Türkiye, sh. 571-588.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Bigadiç Bor Konsantratörü Performans Değerlendirme Çalışmaları

The Performance Evaluation Studies of Bigadiç Boron Concentration Plant

L. Ergün, Ö.Gülsoy, & M. Can
Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

A. Mergen, T. Ergül & T.Aydın
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi, Ankara

ÖZET: Bu makalede, Bigadiç bor konsantratöründe farklı üç cevher işleme döneminde yapılmış olan performans değerlendirme çalışmaları sonunda elde edilen bulgular tartışılmaktadır. Tesiste Sımav kolemanit, Tülü kolemanit ve Acep üleksit cevheri işlenirken tüm akışlardan numune alınmıştır. Numunelerin tane boyu dağılımları, kimyasal analizleri ve tonaj ölçümleri kullanılarak her cevher işleme dönemi için mevcut performans belirlenmiştir. Sonuçlar mevcut tesiste tromel elek, titreşimli elek ve spiral sınıflandırıcıların performanslarının iyi olduğunu göstermektedir. Tesiste üretilen -125+25 mm konsantresi satılabilir niteliklerde olmaktadır.-25+3 mm konsantresi zaman zaman satılabilir kalitede olurken, –3+0.2 mm konsantresi genel olarak satılabilir kalitenin altında kalmaktadır. Yapılan laboratuvar çalışmaları mevcut yıkama tesisinde yapılacak iyileştirmelerle araürünlerin kalitesinin yeterli düzeyde artırılamayacağını göstermiştir.

ABSTRACT: In this paper, the results of the performance evaluation studies for three different ore types at Bigadiç boron concentrator are discusssed. Samples were taken from all streams in the plant, while Simav colemanite, Tülü colemanite and Acep ulexite ores were processed. For all surveys, using the size distributions and chemical analyses of the samples and measured flowrates, exisiting performance of the plant was evaluated. The results showed that the performance of the trommel screen, vibrating screen and spiral classifier was good. -125+25 mm concentrate is marketable. -3+0.2 mm concentrate produced is generally off-spec, while -25+3 mm concentrate can sometimes be marketable. Laboratory tests showed that the quality of these concentrates could not be improved by the improvements in the existing plant.

1 GİRİŞ

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletmesi Müdürlüğü'nde bulunan konsantratör ocak üretimi ve pazar koşullarına bağlı olarak zaman zaman kolemanit zaman zaman da üleksit konsantresi üretmek amacıyla kurulmuş sınıflandırma, yıkama ve elle ayıklama birimleri içeren iki paralel zenginleştirme devresinden oluşmaktadır. Tesiste amaç kil içerikli yan taşın dağıtılmasını sağlamak ve yıkayarak uzaklaştırmaktır. Tesiste birincil kırma sonucu -125 mm'ye kırılan cevher ıslatma havuzlarında 8 saat bekletildikten sonra bir yıkama tamburunda yıkanmaktadır. Yıkama tamburu çıkışında cevher, 25 mm'lik bir tromel elekten elenerek +25 mm elle ayıklamaya tabi tutulmaktadır. Elle ayıklama sonunda konsantre satılabilir ürün olarak ayrılmaktadır. -25 mm fraksiyonu ise 3 mm açıklıklı bir titreşimli elekte yaş olarak elenmekte, -25+3 mm fraksiyonu spiral sınıflandırıcıda yıkanıp susuzlandırılmaktadır. -3 mm fraksiyonu ise ayrı bir spiral sınıflandırıcıya beslenmekte ve bu sınıflandırıcıda -0.2 mm fraksiyonu atılmaktadır. Eğer ürünlerin B_2O_3 tenörleri satılabilir değerlerin dışında ise bu konsantreler bazen stoklanmakta bazen de yüksek tenörlü diğer konsantre ile paçal yapılarak satılmaktadır. Bazı durumlarda -25+3 mm konsantre tesisteki kütüklü yıkayıcıda yıkanarak konsantrenin tenöründe bir miktar iyileşme hedeflenmektedir.

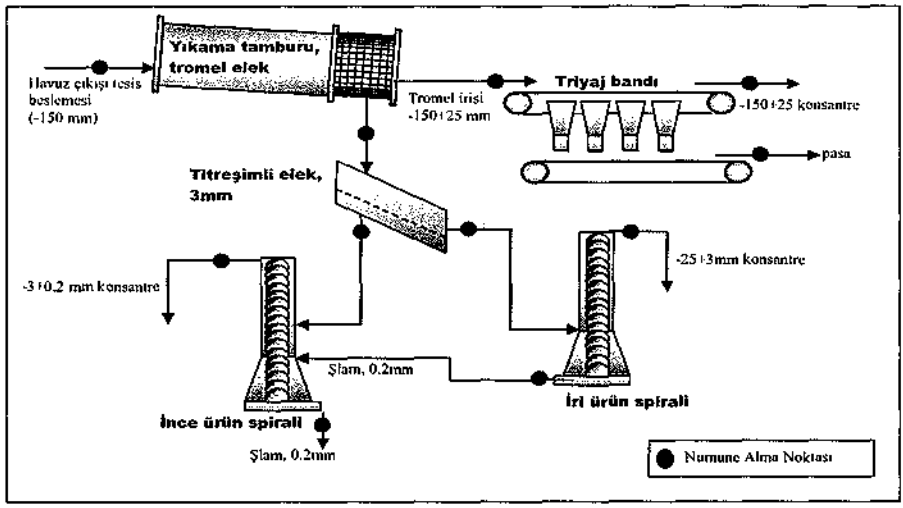
Literatürde Bigadiç bölgesi cevherlerinin ve artıklarının zenginleştirilmesi ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına karşın (Doğan vd 1988, Gül vd 2004, Kaytaz vd 1997), mevcut tesisin ve bireysel ekipmanların performansını ortaya koyan bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, tesiste yaygın olarak işlenen Simav kolemanit, Tülü kolemanit ve Acep üleksit cevheri işlenirken konsantratörün performansı belirlenmiş ve ürünlerden alınan numunelerle mevcut akımşemasıyla tesisten alınabilecek en kaliteli konsantrelerin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

2 NUMUNE ALMA VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bigadiç konsantratörü'nde Simav ocağı kolemanit, Tülü ocağı kolemanit (sarı patates) ve Acep ocağı üleksit cevherleri işlenirken numune alma çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 1'de verilen tesis akış şeması üzerinde belirtilen noktalardan bütün gerekli deneysel işlerin yapılabilmesini sağlayacak miktarda temsili numune alınmıştır. Her farklı ocak için, cevher tesise beslendikten sonra, kararlı duruma gelmesi için 3-4 saat beklenerek örnekleme işlemi yürütülmüştür. Tesiste 125-25mm, 25-3mm ve 3-0.2mm konsantre akışlarının tonajları, bant hızları yardımıyla ve belirli bir bant uzunluğundaki malzemenin tümü sıyrılarak ağırlığının tartılması ile belirlenmiştir. Numuneler nemli olduğundan, önce yaş ağırlıklar ölçülmüş, daha sonra kurutularak kuru ağırlıklar ve tonajlar saptanmıştır. Diğer akışlar için de numunelerin yaş ağırlıkları ölçülmüş, kuru tartımları yapılarak % katı değerleri saptanmıştır.

Tesisteki malzeme akış kollarından örnek alma işlemi, malzeme akış koluna bağlı olarak üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Konsantratördeki Numune Alma Noktaları

Öncelikle, bor zenginleştirme tesisi kararlı koşullarda çalışırken akım şeması üzerinde belirtilen bütün noktalardan tane boyu dağılımının belirlenebilmesi ve kimyasal analiz için akış kolunu temsil edecek şekilde yeterli miktarda temsili numune toplanmıştır. Ayrıca, bu çalışma kapsamında yapılacak aşındırıcı ovma (scrubbing), suda bekletme ve uzun süreli eleme (zamanla kilin su içerisinde çözünme davranımının inceleneceği) testleri için ayrıca numuneler alınmıştır.

Numune alma işlemi sırasında alınacak örnek miktarı, örneğin alınacağı kütlenin fiziksel özellikleri, miktarı, şekli ve örnek üzerinde yapılacak sonraki çalışmalarla çok yakından ilişkilidir. Alınacak örnek miktarı, başlangıçta saptanması gerekli bir büyüklük olup, ampirik veya analitik yolla hesaplanabilir. Bu durum göz önünde bulundurularak alınacak numune miktarları belirlenmiştir. Nem için örnek alınırken kapalı kapların kullanılması gibi ekstra önlemler alınmıştır. Ayrıca; sürekli akışların örneklenmesinde en önemli husus; örnek alıcının bandın tüm genişliğini, dökülen akışlarda ise akışın tüm genişliği ve derinliğini kesecek şekilde hareket etmesidir. Numuneleme işleminde bu konulara da özen gösterilmiştir. Özellikle konsantre akışlarındaki nem tayini için alınan örnekler tartım işlemine kadar naylon poşetlerde muhafaza edilmiş ve daha sonra kurutularak tartılmıştır. Palp halindeki sürekli akışların örneklenmesinde uygun numune alıcılar kullanılmıştır. Her bir örnekleme döneminde alınan numuneler laboratuvara getirilerek, tane boyu dağılımları belirlenmiş ve tane boyu fraksiyonlarının kimyasal analizleri için fraksiyonlardan numuneler hazırlanmıştır.

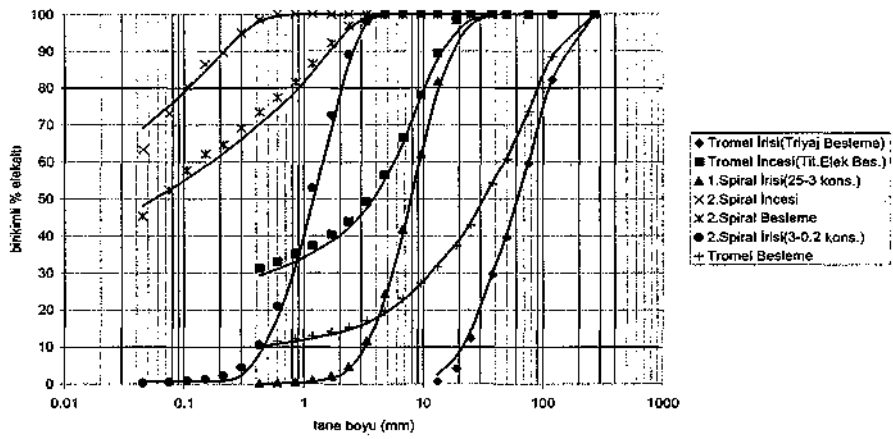
Kuru eleme ile tane boyları belirlenecek numuneler laboratuvarda bulunan etüv ve fanlar yardımıyla kurutulmuş ve daha sonra el elekleri ve eleme makinası yardımıyla tane boyu dağılımları belirlenmiştir. Yaş eleme ile tane boyları belirlenecek nu-

muneler ise, doğrudan elek makinasında elenerek, belirli fraksiyonlara ayrılmış ve daha sonra etüvde kurutularak tane boyu dağılımları belirlenmiştir. Üleksit numunelerinin kurutulması sırasında kurutucu sıcaklığının 40 °C'yi geçmemesine dikkat edilmiştir. Daha sonra tüm elek fraksiyonlarının kimyasal analizleri yapılmıştır.

3 MADDE DENKLİĞİ VE PERFORMANS DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI

3.1 Akışların Tonajlarının Hesaplanması ve Tane Boyu Dağılımları

Ölçülmüş olan tonaj verileri ve palp yoğunlukları ile tane boyu dağılımları kullanılarak JKSimMet paket programı yardımıyla tüm akışların tonajları hesaplanmış ve bu şekilde tesisin denge durumundaki performansı ortaya konulmuştur. Hesaplamalarda tane boyu dağılımları ve kimyasal analizler birlikte kullanılmış ve birkaç örnek dışında birbiriyle uyumlu sonuçlar alınmıştır. Bu durum örnekleme işleminin sağlıklı yapıldığını göstermektedir. Kütle denkliği çalışmalarında ölçülen ve hesaplanan tane boyu dağılımları arasındaki ilişki yapılan numune alma işleminin ve verilerin kalitesinin en önemli göstergesidir. Bu duruma örnek teşkil etmesi açısından Sımav kolemanit cevheri işlendiği dönemde her bir kol için elde edilmiş ölçülen ve hesaplanan tane boyu dağılımları Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Sımav Kolemanit Cevheri için Ölçülen ve Kütle Denkliği Programı ile Hesaplanan Tane Boyu Dağılımları

Yapılan kütle denkliği çalışması sonucunda ölçülen ve hesaplanan tane boyu dağılımlarının uyumlu olması örnekleme işleminin sağlıklı yapıldığı göstermektedir. Kütle denkliği sonunda her bir akış için hesaplananan tonaj, tenör ve verim değerleri Çizelge 1'de verilmektedir.

Numune alma döneminde farklı ocaklardan beslenmekte olan cevherlerin tane boyu dağılımları Şekil 3'de verilmektedir.

Şekil 3 incelendiğinde tesise farklı ocaklardan beslenen cevherlerin birbirinden oldukça farklı tane boyu dağılımlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum tesis performansının oldukça geniş bir besleme tonajı aralığı için değerlendirilebilmesine olanak tanımıştır. Boyut dağılımındaki bu farklılık tesiste mevcut ekipmanlara gelen yükün geniş aralıkta değiştiğini de göstermektedir. Örneğin 100 ton/saat beslemede Sımav cevherinde 3 mm'lik eleğe gelen yük 43 ton/saat olurken, Tülü cevherinde 57 ton/saat, Acep üleksitte ise 80 ton/saat olmaktadır.

Devreye Acep üleksit cevheri beslendiğinde kapasite 130 t/s olarak ölçülmüştür. Bunun en önemli nedeninin, besleme ince olması nedeniyle, fazla besleme yaparak iri konsantre miktarını artırmak olduğu düşünülmektedir.

3.2 Tromel, Titreşimli Elek ve Spiral Performans Eğrileri

Bir devredeki sınıflandırma ekipmanlarının performansını gösteren en önemli veri o ekipmana ait

Çizelge 1. Numune Alınan Dönemde Üç Cevher Tipi için Tesisin Metalurjik Performansı

Akışlar No	Besleme 1	Tromel elek irisi 2	Tromel elek incesi 3	Triyaj konsantresi 4	Triyaj atığı (pasa) 5	Titreşimli elek irisi 6	Titreşimli elek incesi 7

Akışlar No	Birinci spiral taşması 8	Birinci spiral irisi (-25+3 mm konsantre) 9	İkinci spiral taşması 10	İkinci spiral irisi (-3+0.2 mm konsantre) 11

Akışlar	Simav Kolemanit			Tülü Kolemanit			Acep Üleksit		
	Akış hızı (t/s)	B_2O_3 (%)	Verim (%)	Akış hızı (t/s)	B_2O_3 (%)	Verim (%)	Akış hızı (t/s)	B_2O_3 (%)	Verim (%)
1	72.36	35.37	100	76.34	24.88	100	130.22	28.3	100
2	46.38	40.07	73.03	36.11	35.94	68.34	37.20	39.56	39.93
3	25.97	26.85	26.97	40.23	14.95	31.66	93.02	23.80	60.70
4	41.35	44.24	71.90	32.10	39.88	67.40	36.74	39.85	39.72
5	5.03	5.79	1.13	4.01	4.42	0.93	0.46	16.8	0.21
6	13.03	40.96	20.65	11.82	23.55	14.66	30.37	38.79	31.96
7	12.94	12.63	6.32	28.40	11.37	17.00	62.65	16.54	28.11
8	0.04	6.82	0.01	0.08	6.79	0.03	0.39	13.60	0.14
9	12.99	41.07	20.64	11.74	23.67	14.63	29.98	39.11	31.81
10	10.45	7.76	3.14	23.54	8.82	10.93	53.48	13.76	19.96
11	2.53	32.70	3.20	4.95	23.42	6.10	9.56	31.98	8.30

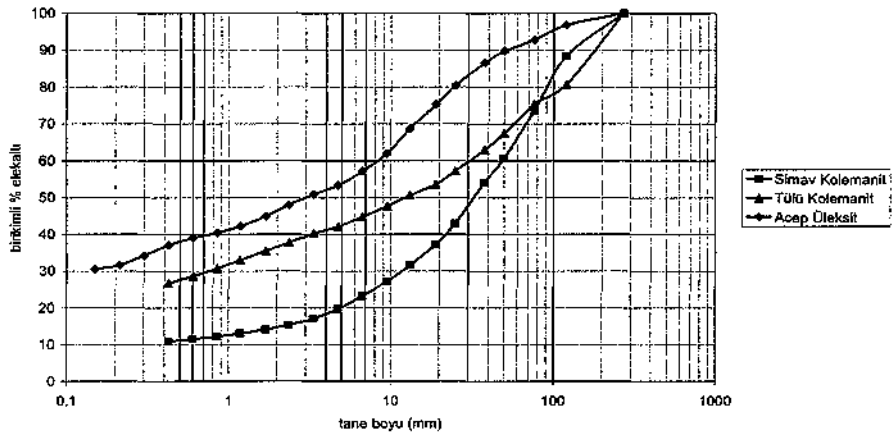
performans eğrileridir. Bu nedenle devrede tromel, titreşimli elek ve ikinci spiralin performans eğrisi çizilmiş ve bu eğriler üzerinden ekipmanların ne şekilde çalıştığına karar verilmiştir. Titreşimli eleğin iri fraksiyonunun (-25+3 mm) beslendiği iri ürün konsantre spiralinden gerçek anlamda bir sınıflandırma yapılmadığından performans eğrisinin çizilmesine ihtiyaç duyulmamıştır.Her üç cevheri işleme dönemi için tromel eleğin performans eğrisi Şekil 4'te verilmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi, 25 mm elek açıklığına sahip tromel eleğin kesme boyu (d_{50}) 12-15 mm arasındadır. Bu elekten alınan -125+25 mm olarak tanımlanan iri fraksiyon aslında bir miktar 12-15 mm arasında malzeme de içermektedir. Bu durum sınıflandırma açısından bir sorun olarak düşünülse de triyaj sonunda ürünün satılabilir tenörde olması durumunda büyük önem taşımamaktadır.

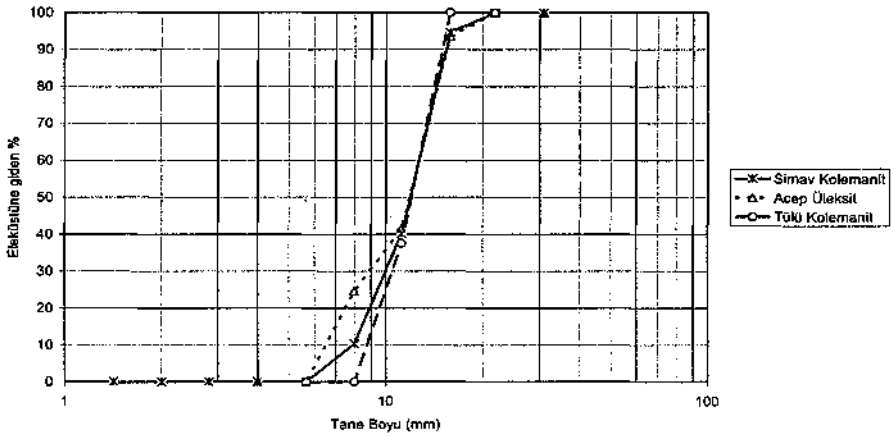
3 mm'lik titreşimli eleğin farklı cevher işlenenen dönemlerde performans eğrisi de Şekil 5'te verilmektedir.

Üç farklı cevherin işlenmesi döneminde ince ürün spiralinde alınan numuneler kullanılarak hazırlanmış olan performans eğrisi Şekil 6'da verilmektedir.

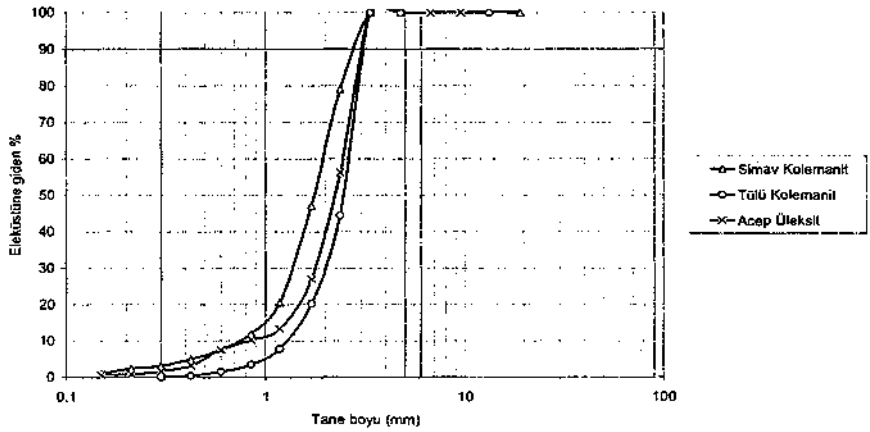
Titreşimli elek ve ikinci spiralin üç farklı dönem için kesme boyları ise Çizelge 2'de verilmektedir.



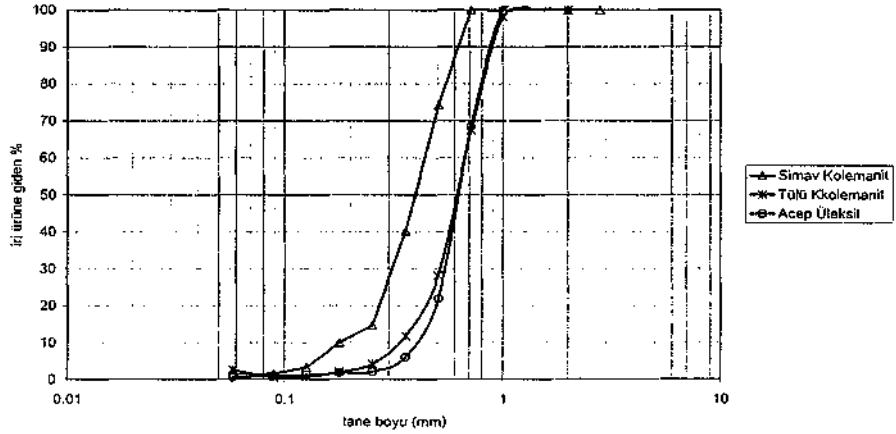
Şekil 3. Tromel Elek Beslemeleri Tane Boyu Dağılımları



Şekil 4. Üç Farklı Cevher için Tromel Elek Performans Eğrisi



Şekil 5. Her Üç Cevher İşleme Dönemi için 3 mm'lik Titreşimli Eleğin Performans Eğrisi



Şekil 6. Her Üç Cevher İşleme Dönemi için İnce Ürün Spirali Performans Eğrisi

Çizelge 2. Titreşimli Elek ve İnce Ürün Spirali Kesme Boyları

Ürünler	Elek	Spiral
	d_{50} (mm)	d_{50} (mm)
Tülü Kolemanit	2.90	0.61
Simav Kolemanit	2.17	0.36
Acep Üleksit	2.62	0.62

Titreşimli eleğin en iri ve ince kesme boyu arasında 0.83 mm fark bulunması performansın beslemeye bağlı olarak salınım yaptığını göstermektedir. Performansın korunmasını sağlayacak şekilde elek yüzey alanının büyütülmesi gerekmektedir. Devrede Simav kolemanit cevheri işlenirken titreşili elek kesme boyunun 2.17 mm'ye düşmesinin nedeni bu cevherin besleme dağılımının diğer cevherlere oranla bir miktar irileşmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca besleme kapasitesindeki salınımlar da kesme boyunun değişmesine neden olmaktadır.

Spiralin normal koşullarda 0.2 mm'den kesmesi planlanmıştır. Spiralin performans eğrisi oldukça diktir. Fakat kesme boyu değerlerinden de anlaşılacağı gibi spiral en ince kestiği dönemde 0.36 mm'den kesmektedir. Bu durum düzensiz besleme, spiral besleme oluğunun taşma ağzına çok yakın olması ve sistemde su kontrolünün yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, spiralde işle-

nen tonajın oldukça düşük olması nedeniyle bu aşamadaki performans düşüklüğü toplam tesis performansını büyük ölçüde etkilememektedir.

3.3 Kütüklü yıkayıcı

Örnekleme yapılan dönemde üretilen -25+3 mm konsantreler kütüklü yıkayıcıya beslenmiş ve kütüklü yıkayıcı devresinden numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin tane boyu dağılımları belirlenmiş ve her fraksiyonun kimyasal analizi yapılmıştır.

Kütüklü yıkayıcıda özellikle iri boylarda bir miktar ufalanma gözlenmiştir. B_2O_3 içerikleri açısından da özellikle iri boylarda bir birim artış sağlanmaktadır. Fakat Tülü kolemanit cevherinde B_2O_3 içeriğindeki artış satılabilir tenörde ürün üretilebilmesi için yeterli olmamıştır. Bu ekipmanda genel olarak yüzeylerde bir yıkama yapılarak tenörde bir miktar artış sağlanmasına karşın yan taş tanelerinin etkili olarak dağılması sağlanamamaktadır. Bu sistem görece yüksek tenörde -25+3 mm konsantre üretildiğinde tenörün satılabilir değerlere biraz daha yaklaştırılması açısından önem taşımaktadır. Tenörü düşük olan konsantreler için uygun görünmemektedir.

4 LABORATUVAR TESTLERİ

Bigadiç bor yıkama tesisinde mevcut olan ekipmanlar ile ulaşılabilecek en kaliteli konsantre özelliklerini belirlemek amacıyla laboratuvar testleri yürütülmüştür. Böylece tesis performansının iyileştirilmesine yönelik işlem değişkenleri ve bunların ayırım üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1 Uzun süreli suda bekletme ve yıkama testleri

Tesis akım şemasında yıkama işlemi ideal koşullarda gerçekleştiğinde elde edilebilecek ürünleri belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda, tesisten alınmış olan tüvenan cevher 16 saate kadar suda bekletilerek akım şemasında öngörülen boyutlara elenmiş ve ayrıca -25+3 mm ve -3+0.2 mm konsantreler laboratuvar elekleri üzerinde 30 dakika boyunca şiddetli yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

Uzun süreli suda bekletme ve yıkama ile konsantrelerin temizlenmesine yönelik çalışmaların sonucunda, tanelerin yüzeylerinde bir miktar temizlenme olduğu, bazı dağılmadan kalmış kil tanelerinin dağıldığı fakat, dağılabilir özellikte olmayan ve konsantrenin tenörünü önemli ölçüde etkileyen minerallerin uzaklaştırılmasının sağlanamadığı belirlenmiştir. Dolayısı ile tesisteki yıkama süresinin artırılmasının sorunu çözemeyeceğine karar verilmiştir.

4.2 Aşındırıcı-ovucu testleri

Çalışmada diğer konsantratörlerde kullanılan aşındırıcı ovucularla cevher içindeki gangın şiddetli karıştırmaya maruz bırakılması durumunda dağıtılıp dağıtılamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla -3+0.2 mm konsantre, 9 × 9 × 15 cm boyutlarına sahip karıştırma hücresinde 700, 1300 ve 1700 devir/dakika'da 5, 10, 20 ve 30 dakika süre ile dağıtma işlemine tabi tutulmuştur. Testler ağırlıkça %70, %72.5 ve %75 katı içeren palplara uygulanmıştır. Aşındırıcı ovalama testine tabi tutulan -3+0.2 mm konsantresi ovalama sonucunda 0.2 mm'den elenerek elek üstü nihai ürün olarak alınmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda ağırlıkça %75 katı içerikli palp için, 1700 devir/dakika'da, 20 dakika ve daha üstündeki karıştırma sürelerinde dağıtma işleminin başarılı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3'de verilmektedir.

Çizelge 3. -3+0.2 mm Konsantre Aşındırıcı Ovalama Test Sonuçları

Ürünler	Simav Kolemanit		Acep Üleksit		Tülü Kolemanit	
	Ağırlık (%)	% B_2O_3	Ağırlık (%)	% B_2O_3	Ağırlık (%)	% B_2O_3
Besleme	100.00	31.90	100.00	29.84	100.00	21.78
Konsantre (-3+0.2mm)	69.46	41.72	67.69	35.48	69.49	28.92
Artık (-0.2 mm)	30.54	9.56	32.31	18.03	30.51	5.51

Çizelge incelendiğinde, özellikle Simav kolemanit cevherinin aşırı koşullarda ovalanması ile yeterli tenör artışının sağlanabileceği görülmektedir. Acep üleksit cevherinde diğer ürünlerle harmanlanabilecek kaliteye erişmek mümkün olurken, Tülü kolemanit cevherinde aşırı koşullarda dahi yeterli kalitede ürün alınamayacağı görülmüştür.

5 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Numune alınan dönemde, Simav kolemanit cevheri işlenirken -125+3mm birleştirilmiş konsantrenin tenörü %44.5 B_2O_3, verimi ise %92.54 olarak gerçekleşmiştir. Beslemenin %78.6'sı konsantre olarak alınırken, %3.5 oranında 32.70 B_2O_3 içeren 3-0.2 mm konsantre araürün niteliğinde olmuştur.

Laboratuvar deneylerinden, Simav cevhe-rinde 3-0.2 mm ürünün uzun süreli aşındırıcı ovma ile yaklaşık %70'inin konsantre olarak alınması mümkün görünmektedir.

Tülü kolemanit cevherinde -125+25 mm konsantresi bile %39.88 B_2O_3 içeriğinde ve ancak yüksek tenörlü diğer konsantrelerle harmanlarak satılacak nitelikte olmuştur. Bu durumda konsantrenin B_2O_3 kazanımı % 67.40 olmaktadır. Diğer konsantreler düşük tenörlü ara ürün olarak stoklanmaktadır.

Numune alma döneminde Acep üleksit cevheri işlenirken %28.3 B_2O_3 içeren beslemeden %39.85 B_2O_3 içeren -125+25 mm konsantre elde edilmiştir. -25+3 mm konsantresi de doğrudan satılabilir kalitede olmuş ve toplam olarak %71.53 verimle ağırlıkça %59 oranında konsantre alınmıştır.

Besleme tenörüne de bağlı olarak özellikle -25+3mm ve -3+0.2 mm konsantrelerin tenörleri doğrudan satılabilir olmamakta ve büyük ölçüde -125+25 mm konsantresi ile birlikte değerlendirilmektedir. Bu ürünler kayıp sayılmamakla birlikte değerlendirilemediği için stok maliyetleri oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar, kilin dağıtılması ve uzaklaştırılmasına dayanan mevcut akım şemasında yapılacak düzenlemelerle bu sorunun giderilemeyeceğini göstermektedir. Dağılamayan yantaşın uzaklaştırılması için alternatif zenginleştirme yöntemlerinin belirlenmesi kaçınılmaz görünmektedir.

Kayıplar açısından değerlendirildiğinde ise ikinci spiral incesinden kaliteli bir bor konsantresi kazanımı ancak flotasyonla mümkün görünmektedir. Tesiste su akışlarının kontrolü ile bu akışa iri tane kaçağının önlenmesi uygun olacaktır.

Besleme boyut dağılımlarındaki farklılıklar nedeniyle yeni kurulacak tesiste eleme yüzeylerinin o noktaya gelecek en yüksek tonaja göre belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan hesaplamalar, 3 mm açıklık için mevcut 2.7 m^2 elek yüzey alanı yerine 10 m^2 yüzey alanının eleme verimini artıracağını göstermektedir. Bu konuda detaylı hesaplamalar yapılmış ve elek açıklıklarıyla işlem değişkenlerinin performansa etkisi de incelenmiştir (Ergün vd. 2006).

6 SONUÇ

Bigadiç konsantratöründe üç farklı cevher tipi işlenirken gerçekleştirilen performans değerlendirme çalışmaları sonucunda;

Tesisin dağılabilir kili uzaklaştırma açısından performansının iyi olduğu bulunmuştur. Su akışlarının daha sıkı kontrolünün yararlı olacağı belirlenmiştir.

Besleme tenörüne de bağlı olarak 25 mm altında alınan ürünlerin yeterli kaliteye ulaştırılamaması esas sorun olarak belirlenmiştir. İdealize şartlarda yapılan yıkama işlemlerinde bile sorun giderilememektedir. Dağılmayan gangın ayrılması için alternatif bir zenginleştirme yöntemi araştırılmalıdır.

Farklı ocaklardan gelen cevherlerin boyut dağılımları geniş aralıkta değişmektedir. Yeni kurulacak tesisin bu farklılıkları karşılayabilecek yeterlilikte ve esneklikte kurulması yerinde olacaktır.

KAYNAKLAR

Doğan, M.Z., Kaytaz, Y., Önal, G., Perek, T., 1997. Bigadiç ve Kestelek Bor Artıklarının Isıl İşlem Elektrostatik Ayırma ve Flotasyon ile Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması, *2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17 Ekim, İzmir, s76-85.

Ergün, L., Gülsoy, Ö., Can, M., Orhan, C., Erdem, S., Dündar H., Başaran, Ç., Yegül, E., 2006. *Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü Konsantratör Tesisi Modelleme Projesi.* (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü-H.Ü. Döner Sermaye İşletmesi Müdürlüğü), Uygulamalı Araştırma Projesi.

Gül, A., Kaytaz, Y., Önal, G., 2004. Beneficiation Bigadiç(Turkey) Boron Tailings. *Proc 10th Int. Min. Pro. Symposium, Çeşme Turkey*, pp213-218.

Kaytaz, Y., Önal, G., Güney, A., 1988. Bigadiç Kolemanit Artıklarının Değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Arası Cevher Hazırlama Sempozyumu, İzmir, s237-249.

Teknolojik Bor Ürünleri / *Technological Boron Products*

16Mn ve 30Mn'lı Çeliğe Bor İlavesinin Etkileri

The Effects of the Addition of Boron to Steel 16 Mn and 30 Mn

L. Özmen
T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye
B. Özmel
AsilÇelik A.Ş
N. Utkanlar
AsilÇelik A.Ş

ÖZET: Bor elementinin çok çeşitli kullanım alanı olmakla birlikte, bu kullanım alanlarından biri de çelik üretimidir. Kaliteli çelik üretiminde kullanılan Bor, miktar olarak 5 – 30 ppm arası olmasına rağmen sementasyon kalitelerinde sertleşebilirliği direkt olarak arttırmaktadır. Burada karşımıza çıkan durumu özetleyen mekanizma; östenit tane boyutunun küçültülmesi (tane büyümesinin engellenerek) ve matris sertliğinin çökelti yoluyla artımıdır. Bor kullanımı, parça işleminde uygulanan sementasyon ve ona bağlı olarak istenilen sertlik derinliğinin (özellikle dişli parçalarında diş dibi derinliğindeki sertlik) elde edilmesi açısından önemlidir. Borlu çeliklerde elde edilen bu sonuç, aynı kalitenin borsuz olarak üretilmesi ile de elde edilebilir. Fakat, bunun için kullanılan alaşım elementlerinin özellikle sertleşebilirliği arttıran Cr, Mn, Mo, Ni vb. gibi elementlerin artırılması gerekmektedir. Buda ilave maliyet getirmektedir. Dolayısıyla, Borun mikro alaşım olarak kullanılması çeliğin üretiminden ısıl işlemine kadar bir maliyet tasarrufu da sağlamaktadır. Bildirinin amacı, Borlu Çelik üretiminde Bor kullanımı ile çeliğin sertleşebilirlik özelliğinin artırılması ve borlu çelik ile borsuz çeliklerin kimyasal, metalografik ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırılmasıdır.

ABTRACT: The steel production is the one of the applications of the boron element in additional to various usage. Boron is used for producing high quality steel. Even though the quantity of boron is between 5-30ppm, it directly increases the hardness in the cementation quality. The mechanism of improving the hardness is to make the fine austenite grain size by preventing the grain's growth and increase the hardness of matrix by means of precipitation. The boron usage is very important to obtain the demanded depth of hardness and related cementation process in the part manufacturing, especially for the hardness at the bottom of the gear tooth in a gear. This result in the boron steels can also be acquired without boron. But, the percentage of some elements in the steel, that especially increase the hardness such as Cr, Mn, Mo, Ni etc., should be increased for improving the hardness. Therefore, this will raise extra costs. As a result, using boron in the steel production as a micro alloy element reduces the costs. The purpose of this study is to observe that using boron in steel production increases the hardness and to compare chemical, metallographic and physical properties of steel with and without boron as an alloy element.

1 GİRİŞ

Bor, doğada tüm canlıların yaşamlarını sürdürmesi için önemli elementlerden birisidir. Bor ve bileşiklerinin özellikle metalurji ve malzeme alanında kullanılması ile ve teknolojik gelişmeler sonucu stratejik bir maden olmuştur. Bor periyodik cetvelde atom numarası 5 ve atom ağırlığı ortalama 10,811 olan metal, ametal karışımı bir elementtir. Tabiattaki bor atomları dayanıklı B10 ve B11 izotopundan oluşur. Yoğunluğu 2,3- 2,9 gr/cm^3 , ergime sıcaklığı 2075± 20°C ve kaynama sıcaklığı 2550°C ve yarı iletken bir elementtir. Doğada genelde beyaz veya beyaza yakın renkte bulunmaktadır. 230 çeşit Bor minerali olduğu bilinmektedir. 9,3 mohs sertlik değeri ile elmastan sonra en sert elementtir. (Werner,D.H.,Bor und borlegierte Stähle,Verlag Stahleisen GmbH, The Economics of Boron, Roskill Information Servics Ltd. ISBN 086214 516-3,Eleventh Edition, June 2006,syf 7 tbl 3)

Bor minerallerinde, ticari anlamda önemli olan başlıca 3 cevher vardır. Bunlardan büyük miktarda "Na" içeren Tinkal cevheri, büyük miktarda "Ca" içeren bileşiklerine Kolemanit cevheri, büyük miktarda "Na-Ca" içeriğinde olana ise Üleksit cevheri denir (Kalafatoğlu,E.,Örs,N.," 21.Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları" BAÜ,FBE Dergisi,5.1.Balıkesir).

Bor teknolojik ve endüstriyel uygulamalarında daima çeşitli bileşikler ve bor kimyasalları şeklinde olur. Bor alaşımları,Bor'un geçiş elementleri olan demir, nikel ve kobalt ile yapmış olduğu alaşımlardır. Bor ve bor bileşikleri makine ve Metalurji sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor demir esaslı malzemelerde alaşım elemanı olarak kullanıldığında borun %0,1'in altında olması gerekir. Çünkü bu oranın üzerindeki bor miktarları çeliklerin yüksek sıcaklıkta gevşemelerine, dökme demirlerde ise zararlı çatlamalara neden olur. Bor çeliklerde %0,007 oranına kadar sertleşme derinliğini arttırır, dökme demirlerde ise %0,005'e kadar grafitin çekirdekleşmesine ve yapıya uniform şekilde dağılmasına sebep olur (Duman, İ.,Açıma, "Bor" 1.Ulusal Metalurji ve Malzeme Güneri, Bildiriler Kitabı,OGÜ,Yayın no :099,syf:313).

Boratlar yüksek sıcaklıkta düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle, özellikle demir dışı metal sanayinde curuf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılır. Yüksek fırınlarda boratlar asitliğin azalmasına ve refrakterlerin daha uzun ömürlü olmasını sağlar (Telford,M.,"Bulk Metallic Glass", Materialstoday, Elsevier 2004, Ediz N.,Özdağ H.,"Bor Mineralleri ve Ekonomisi" DPÜ,FBE Dergisi).

Bor ve bileşiklerinin, metalik malzemelere sağladığı yararları, yüksek ısıya dayanım, yüksek mukavemet, yüksek manyetik geçirgenlik, yüksek elastiklik, yüksek yüzey koruma, yüksek kronolojik sıcaklığa dayanım, yüksek iletkenlik, yüksek aşınma ve korozyona dayanım, yüksek ısı transferi, yüksek soğurma, yüksek yapışma ve tutunma gibi özellikler kazandırmaktadır (Ullmanns,Encylopadedia der Technischen Chemi, Bor and Ferrobor, band :8,Banerji,S.K.,Moral,J.E.,Boron inSteel, International symposium,Milwaukee,Wisconsin)

Bor elementi ayrıca çeliklerin yüzey kaplama (Borlama) işleminde de kullanılmaktadır. Bazı süper alaşımlarda az oranda bor ilavesi (0-50 ppm), malzemenin yüksek sıcaklık davranışlarına olumlu yönde etkisi vardır (Banerji,S.K.,Moral,J.E.,Boron in Steel, International Symposium,Milwaukee,Wisconsin). Yüksek hız çeliklerine, kullanımda sertleşebilen ve ısıl işlem görebilen çeliklere bor ilavesi özellikle sürünme mukavemetini arttırmaktadır (Werner,D.H.,Bor und borlegierte Stähle,Verlag Stahleisen GmbH). Krom, Krom-Nikel-Kobalt gibi yüksek sıcaklık çeliklerine az miktarda bor ilavesi bu malzemelerin ömrünü uzatmaktadır (Ullmanns,Encylopadedia der Technischen Chemi, Bor and Ferrobor,band : 8). Çelik içerisinde bulunan V_4C_3, NbC gibi karbürlerle de eriyik halde bulunabilir. Ni ve Cr, Fe_2B'de Fe atomlarının yerini alarak erir (Goeuriot,P.Y.,Fillit,P.,Thevenot,F.,driver,S.H.,Bruyas, H.,"The Influence of alloying Elemet Additional on the Boriding of Steels,Mat.Sci.and Eng.:9 -19).

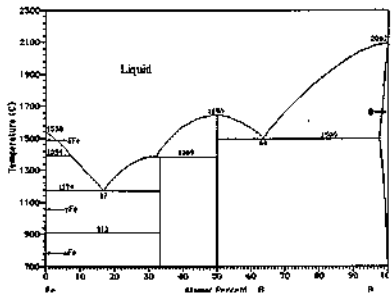
2 DEMİR-BOR BİLEŞİKLERİ

Demir bor ikili faz diyagramına bakıldığında metaller arası iki bileşik görülmektedir. Bunlar FeB ve Fe_2B bileşikleridir. Ferrobor alaşımları Fe_2B,FeB gibi metaller arası bileşiklerden oluşmaktadır. 1538°C'de eriyen demir ve 2092°C 'de eriyen borun oluşturduğu sistemde FeB ortorombik kristal yapısına, Fe_2B ise tetragonal kristal yapısına sahiptir. Fe_2B'nin bileşiminde %9, FeB'nin bileşimde ise %16 bor bulunmaktadır. İkili denge diyagramına göre %9-16 arasında bor içeren alaşımın faz yapısı Fe_2B ve FeB kristallerinden ibarettir. %16'dan fazla bor içeren alaşım ise FeB ve B kristallerinden oluşur Ullmanns,Encylopadedia der Technischen Chemi, Bor and Ferrobor,band : 8, Goeuriot,P.Y. , Fillit,P. ,Thevenot,F., driver,S.H., Bruyas, H.,"The Influence of alloying Elemet Additional on the Boriding of Steels,Mat.Sci.and Eng.:9 -19, Badini,C.,Gianoglio,C.,Pradelli,G.,Borurazione di Acciai:"The Effects of carbon,Chromium and Nickel on the Hardness of Borided Layers,Surfaces and Coating Tech.,No :30, Badini,C.,Gianoglio,C.,Pradelli,G.,Borurazione di Acciai : " Contribute Allo Studio Del meccanismo Di Diffusione Del Boro,La Metallurgia Italiana,No.:10).

Bor çeliklerde katı halde,ppm mertebesinde çözülebilmektedir. Bor'un atom çapı demir'in atom çapından %27 daha küçük olduğundan bu elemet ile katı eriyik yapabilmektedir. Demir alaşımlarında alaşım elementlerinin genellikle atom çaplarına bağlı olarak arayer elementi olarak eriyebileceği bilinmektedir. Bu gerçekten hareketle, bor α –Fe'de hem yeralan hem de arayer pozisyonunda bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda demir içerisinde borun çözünürlüğü karşılaştırıldığında 1750 oranında arayer atomu olarak erimektedir (Hayashi,Y.,Sugeno,T.," Nature of Boron in α-iron,Akta.met.,vol.:18).

Bor, α, γ ve δ demirinde çok az çözünebilmektedir. α-demirinde 910 °C'de maksimum çözünebilirilik 20-80 ppm iken buna karşılık γ–demirinde 1150-1170°C'de 55-260 ppm bor çözülmektedir. Çözünebilirliğin genişliği, esas malzemenin saflığı ve tane boyutundaki değişiklikleri belirler. Fe ile B arasında Fe_2B (%8,83 B), FeB (%16,23 B) bileşikleri ve 1149°C'de, %3,8 B bileşiminde bir ötektik nokta oluşur. Dolayısıyla borlanmış yüzey 1149°C'ye kadar ısıdan etkilenmez. Fe-B sisteminde alaşım elementleri, örneğin %1 ötektik sıcaklığını 50°C aşağıya düşürmektedir (Hayashi,Y.,Sugeno,T.," Nature of Boron in α-iron,Akta.met.,vol.:18, Bozkurt,N."Bor Yayınımı ile Çeliklerde Yüzey Sertleşme",Doktora Tezi,İTÜ, Özsoy A.,1991 " Çeliğin Borlanmasında Borür Tabakası,Geçiş zonu ve Anamatriksin Özelliklerinin İyileştirilmesi" Doktora Tezi,Anadolu Üniversitesi, Atik,E.,"Çeliklerin Borlanarak Aşınma Dayanımlarının Arttırılması" Makine ve Mühendislik Dergi-

si,C.:38, Carbuccicchio,M.,Palombarini,G.,Effect of Alloying Elements on the Growth of Iron Boride Coating,J.Mater.Sci.Let., 6)



Şekil 1 : Demir-Bor İkili Faz diyagramı

2.1 FerroBor

Ferro bor ağırlık bakımından %10-20 arasında bor ihtiva eden bir demir-bor alaşımıdır. Ferro bor ilk olarak 1893 yılında Henri Moissan tarafından karbon astarlı ve tek fazlı bir elektrik ark fırınında elde edildi. Burada fırına yüklenen şarj; demir-asit borik ve kömürden ibarettir.

Günümüzde ticari boyutlu ferro bor üretimi iki ana metodla yapılmaktadır. Bu metodlar; karbotermik reaksiyon ve alüminotermik reaksiyon metodlarıdır.

Karbotermik reaksiyonla ferro bor üretimi elektrik ark fırınlarında yapılır. Ark fırınına şarj edilen hammaddeler; borik asit, kömür ve demir tozudur. Alüminotermik reaksiyonla ferro bor üretimi ise potalarda yapılır. Alümino termik reaksiyon için potaya borik asit, demir cevheri, alüminyum tozu veya bazen magnezyum tozu yüklenir.

Ferrobor alaşımlarının üstün manyetik özelliklerinin keşfi,bu alaşımların elektrik sektöründe büyük kullanım alanı bulmasına sebep olmuştur. Özellikle %3, %5 Si içeren demir esaslı alaşımların,amorf metal (metalik cam) olarak sac haline getirilerek trafolarda kullanılabilmesi, konvansiyonel tane yönlenmiş silisyumlu saclara göre 1/3 oranında çekirdek kayıplarını azaltmıştır (Yücel,O.,"Karbotermik Ferrobor Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu,Doktora Tezi,İTÜ Fen Bilimleri Ens., Eti Holding ,"Ferrobor Fizibilite Raporu",2003)..

Bor, Fe-R-B (R=Nadir Toprak Metali) esaslı sürekli mıknatısların önemli bir bileşenidir. Bu tür mıknatısların üretiminde ferrobor kullanılmaktadır (Werner,D.H.,Bor und borlegierte Stähle,Verlag Stahleisen GmbH).

%0,04-42 B içeren ferrobor alaşımları atmosferik şartlarda ve yüksek sıcaklıklarda (800-1000°C) oksitlenmeye karşı dirençlidir. Bor konsantrasyonunun %0,32'den fazla olan alaşımlarında koruyucu etkisi bulunan $Fe(BO_2)_2$ fazı oluşmaktadır (Ullmanns, Encylopadedia der Technischen Chemi,Bor and Ferrobor,band : 8).

2.1.1 Çelik Üretiminde FerroBor

Ferro bor'un en çok kullanıldığı iki alandan biri çelik sanayiidir. Çeliğe ilave edilen çok düşük oranlardaki bor, hem yalın karbon çelikleri ve hem de alaşımlı çeliklerin sertleşebilirliğini arttırmaktadır. Sertleşmeyi artırmak için çeliğin içine 5-15 ppm (maximum 30 ppm) bor ilave edilmelidir. Bor, çeliğe ilave edilen diğer sertleştirici elementlerin, örneğin karbon, manganez, krom, molibdenyum v.b., sertleştirme derecesini de arttırır. Çelik içine çok az miktarda ilave edilmesi durumunda çeliğin sertliğini arttırması ve diğer sertleştirici elementlerin etkisini de arttırması nedeniyle bor, çelikte kullanılan pahalı alaşım elementleri maliyetinde tasarruf sağlar. Alaşımlı çeliklere %0.0010-0.0030 arasında bor ilave edilmesi, bu çeliklerin yapısında gerek duyulan Ni, Cr, ve Mo miktarlarını düşürür. Bor'un oksijen ve azot'a karşı affinitesi yüksektir. Bu nedenle bor, çelik içinde çözünmüş olan oksijen ve azot tarafından bağlanır. Bunu önlemek için bor, bu iki elementten korunmalıdır. Bor'u korumak için sıvı çelik; kalsiyum, alüminyum ve silisyum kullanılarak ön deoksidasyona tabi tutulur. Titanyum (Ti) veya Zirkonyum (Zr) kullanmak suretiyle de, sıvı çelik içindeki azotun bor yerine Ti veya Zr ile reaksiyona girmesi sağlanır (Ullmanns, Encylopadedia der Technischen Chemi,Bor and Ferrobor,band : 8, V.P.Elyutir, Yu.A.Pavlov, B.E.Levin, E.M.Alekseev, Production of Ferroalloys, Chapter 9, Ferroboron, Moscow 1957. , The Economics of Boron, 1999 Roskill , SMC's Ferro Alloys & Alloying additives online handbook, Boron).

Bor, çeliğin sertliğini karbür oluşturmak suretiyle arttırır. Diğer karbür yapan elementlerle kıyaslandığında, çeliğe aynı derecede sertlik kazandırmak için çok az bor ilavesi yeterlidir.

Östenitik çeliklere %0.0005 oranında ilave edilen bor, çeliğin yüksek sıcaklık mukavemeti ile sürünme mukavemetini iyileştirir. Yüksek hız çeliklerinin kesme performansını arttırmak için bu çeliklere de bor ilave edilir.

18-8 Krom Nikelli östenitik paslanmaz çeliklere ilave edilen bor, çökelme sertleşmesi yaparak çeliğin elastik limitini arttırır, fakat oksitlenme direncini düşürür [23]. AISI 321 östenitik paslanmaz çeliğine %0.01'e kadar bor ilavesi, bu çeliğin 650°C sıcaklıkta ve 157 N/mm^2' deki kullanım ömrünü 8000 saatten 18000 saate uzatır [23]. Krom-Nikelli ASTM 316 paslanmaz çeliklerinde %0.004-0.009 oranlarında bor, şekil verme aralığında (950-1250°C) çeliğin şekil alma kabiliyetini önemli derecede arttırır (Ullmanns ,Encylopadedia der Technischen Chemi,Bor and Ferrobor,band : 8). Östenitik ısıya dayanıklı paslanmaz çeliklerde ve ferritik çeliklerde çok düşük oranlarda (%0.002-0.005) bor; titanyum,

molibdenyum ve niobyium ile birlikte kullanıldığında çeliğin sürünme özelliklerini iyileştirir [6]. Yapısında %2,5'e kadar bor bulunan çelikler, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak kullanılır. Bor, haddelenmiş veya tavlanmış haldeki çeliklerde, diğer karbür yapıcılar gibi çeliğin sertliğini arttırmaz. Bu nedenle, borla sertleştirilmiş çelikleri işlemek daha kolaydır. Borlu çelikler ilave bir ısıl işlem gerektirmezler. Bu da bor'un diğer bir avantajıdır (Donald E.Garreth., "Borates" handbook of Deposits, Processing,Properties and use,ABD, S.K.Banerji and J.E.Morral "Boron in Steel", V.P.Elyutir, Yu.A.Pavlov, B.E.Levin, E.M.Alekseev, Production of Ferroalloys, Chapter 9, Ferroboron, Moscow 1957).

3 ÇELİK ÜRETİMİNDE BOR ELEMENTİNİN KULLANIMI

Bor, küçük atom çapı, hızlı difüzyonu ve elektron yapısı nedeniyle, diğer arayer elementlerinin (gaz elementler, ve kükürt ve fosfor gibi empüriteler) aksine demir ve nikel esaslı alaşımlarda birçok özellik açısından faydalı bir etki yapar(A. E. Newkirk, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, ed. R.M. Adams, Insterscience Publishers, New York, 1964, p.223) .

Bor elementi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır ve bu kullanım alanlarından biri de çelik üretimidir. Bor, çelik üretiminde uzun yıllardan beri mikro alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

Çelik içerisinde bor elementinin rolü oldukça karmaşık olmakla birlikte, ısıl işlem uygulanabilen çeliklerin (ıslah çelikleri:, sementasyon çelikleri v.s.) sertleşebilirlik özelliğini arttırmakta oldukça etkilidir.

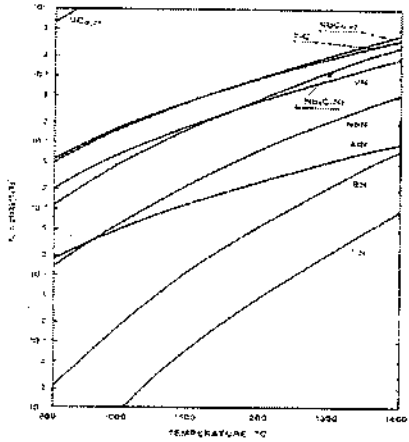
Bor pota içerisine alaşımlama işleminden sonra FeB (FerroBor) olarak (%16 tenörlü), sıvı çeliğin tonajına bağlı olmak üzere, Çelik içerisinde 5-30 ppm (%0.0005-%0.0030) arasında etkili olan bor elementi; genel olarak ~20-25 ppm civarında, mikro alaşım elementi olarak sementasyon ve ıslah kalitesindeki bazı çeliklere ilave edilir (S.K.Banerji and J.E.Morral "Boron in Steel" "Optimizing The Boron Effect", G.F. Melloy, P.R. Slimmon, P.P. Podgursky,).

Bor ilave edilerek üretilen çelikler "Borlu Çelik" olarak da adlandırılmaktadır. Bor elementi ıslah çeliklerinde su verme derinliğinin, sementasyon çeliklerinde ise merkez bölgesinin dayanımının artmasında büyük rol oynamaktadır (S.K.Banerji and J.E.Morral "Boron in Steel").

3.1 Çelik İçerisinde Bor

Bor çelik içerisinde aşağıda belirtilen şekillerde oluşabilir; [27,29]

1. Çözünmüş Bor "Serbest Bor" (çoğunlukla tane sınırlarında çökelti oluşturmuş şekilde),
2. Oksitlenmiş Bor (B_2O_3)
3. Bor Nitrür (BN)
4. Bor Karbür ($M_{23}(B,C)_6$)
5. Ferro Bor (Fe_2B)

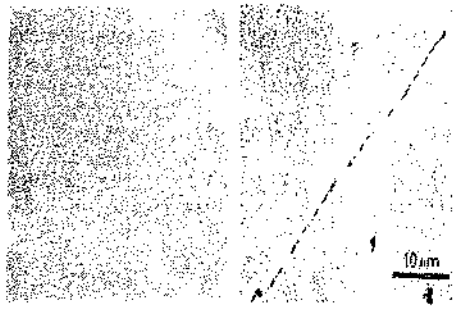


Şekil-2. Östenit fazında Karbür ve Nitrür çözünürlük denge diyagramı

3.2 Bor Elementinin Sertleşebilirliğe Etkisi

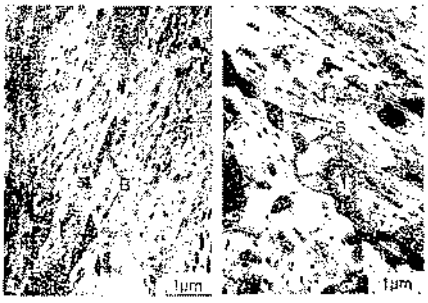
Bor, çelik içerisinde oldukça kolay oksitlenerek B_2O_3 bileşimini oluşturur. Ayrıca; Azot (N) ile de kolaylıkla reaksiyona girebilen bir element olduğu için, yaklaşık 900°C'de Bor Nitrür (BN) oluşumu başlar.

Borlu çelik üretiminde bor karbürler de ($M_{23}(B,C)_6$ oluşmaktadır. Bor karbür bileşikleri, ısıtma sırasında yaklaşık 930°C'de çözünmeye başlar. Dolayısıyla bu sıcaklık, aynı zamanda borlu çeliklerin ısıl işleminde tavsiye edilen en düşük östenitleme sıcaklığıdır (bkz. şekil-2).



Şekil-3 : Tane Sınırlarına çökelen bor karbür

Bor ilaveli olarak üretilecek çeliklerde, sertleşebilirliğin belirlenmesinde ilk parametre "Çözünmüş Bor" miktarıdır. Çünkü, östenitleme sırasında bor karbürlerin çözünmesi sonucu oluşan çözünmüş bor (serbest bor), ıslah sırasında ince bor karbür ($M_{23}(B,C)_6$ bileşiği halinde tane sınırlarında çökelerek (bkz. şekil-3, şekil-4) malzemenin sertleşebilirlik özelliğini arttırmaktadır. Tane sınırlarında çökelen bor karbürler toplam bor miktarının ancak küçük bir kısmı oluştururlar. Kalan serbest bor ise "Efektif Bor" olarak adlandırılır ve önemli olan efektif bor miktarının elde edilmesidir ("Effect of Microalloying Elements on the Hardenability and Properties After Tempering at High Temperature in Boron-Treated Cr-Mo-Nb Steels", T. Tsumura., "Transformation Characteristics and Properties of Low Carbon Nb-B Steels", B.Serin, Y. Desalos, Ph. Maitrepierre, J.Rofes-Vernis., "Influence of $M_{23}(B,C)_6$ Precipitation on the Properties of Low Alloy Boron Containing Steels", Ph. Maitrepierre, J.Rofes-Vernis, D. Thivellier, R. Tricot, "Production of Continuously Cast Boron Steel Using Cored Wire Injection", Felix A. Pellicani, Regis Szezesny, Frank B. Villette,).



Şekil-4 : B=Tane Sınırlarına çökelen bor karbür ($M_{23}(B,C)_6$

4 BORLU VE BORSUZ DÖKÜMLERİN KARŞILAŞTIRMASI

Bor elementinin çelik içerisindeki etkisini belirlemek amacıyla, borlu ve borsuz olarak üretilen 16 MnCrS 5 (Sementasyon) ve 30 Mn 5 (Islah) kalitelerinin kimyasal ve fiziksel test sonuçları karşılaştırmalı olarak aşağıda gösterilmiştir (*"Asil Çelik Kimya ve Fizik Laboratuvarları Test Sonuçları"*).

4.1 KARŞILAŞTIRMA-1

(16 MnCr 5 – 16 MnCrS 5+Bor)

4.1.1 Kimyasal Analiz (%)

İlgili kalite satndardına göre,borlu ve borsuz dökümlerin kimyasal analizleri sonucundan görülmektedirki; Bor miktarı 20-25 ppm civarındadır.

4.1.2 Sertleşebilirlik (JOMINY)

Borlu (16MnCrS5+Bor) ve borsuz (16MnCrS5) dökümlerin sertleşebilirlik (Jominy) değerleri karşılaştırıldığında, borlu dökümün sertleşebilirlik değerlerinde yaklaşık olarak 5 HRc'lik bir artış olduğu gözlenmiştir (*"Asil Çelik Kimya ve Fizik Laboratuvarları Test Sonuçları"*).

4.1.3 Sertlik

Hadde çıkışı ölçülen sertlik değerleri (HB 10 / 3000);

Borlu döküm : 217 HB
Borsuz döküm : 196 HB

4.2 KARŞILAŞTIRMA-2

(30 Mn 5 – 30 MnB 5)

4.2.1 Kimyasal Analiz (%)

İlgili kalite satndardına göre,borlu ve borsuz dökümlerin kimyasal analizleri sonucundan görülmektedirki; Bor miktarı 20-25 ppm civarındadır.

4.2.2 Sertleşebilirilik (JOMINY)

Borlu (30MnB5) ve borsuz (30Mn5) kalitelerin sertleşebilirlik (Jominy) değerleri karşılaştırıldığında, borlu dökümün sertleşebilirlik değerlerinde özellikle J5 noktasından sonra 20 HRc'lerin üzerinde bir artış olduğu gözlenmiştir (*"Asil Çelik Kimya ve Fizik Laboratuvarları Test Sonuçları"*).

Sertlik

Hadde çıkışı ölçülen sertlik değerleri (HB 10 / 3000);

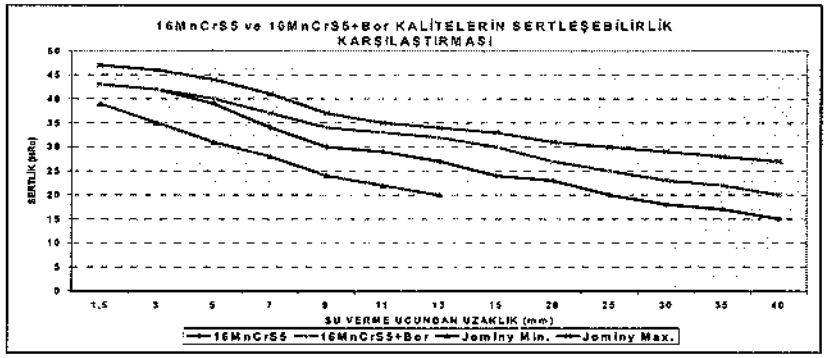
Borlu döküm : 207 HB
Borsuz döküm : 196 HB

5 SONUÇ

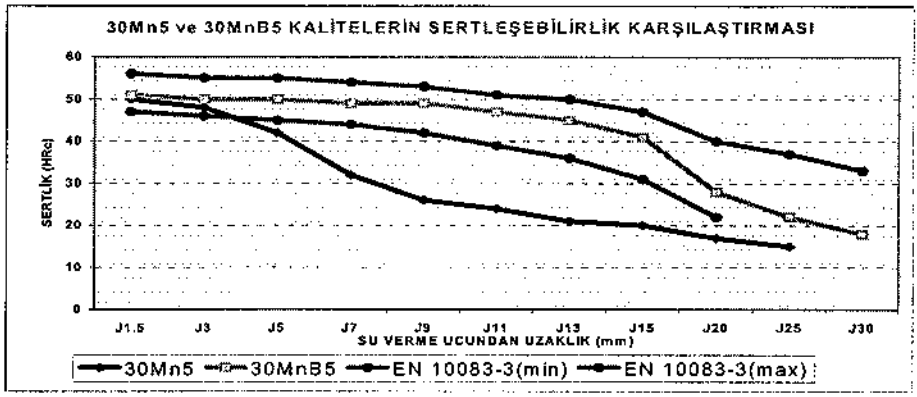
Kaliteli çelik üretiminde kullanılan Bor miktarı 5–30 ppm arası olmasına karşın, sertleşebilirliği direkt olarak arttırmaktadır. Bu durumu özetleyen mekanizma; tane büyümesinin engellenmesi ile östenit tane boyutunun küçültülmesi ve çökelti oluşumu ile sertliğinin artmasıdır. Bor kullanımı; parça imalatında uygulanan sementasyon veya ıslah işlemine bağlı

olarak, istenilen sertlik derinliğinin (özellikle dişli parçalarında diş dibi sertliği) elde edilmesi açısından da önemlidir. Borlu çeliklerde elde edilen bu sonuçlar, aynı kalitenin borsuz olarak üretilmesi ile de elde edilebilir. Fakat; bunun için kullanılan alaşım elementlerinin, özellikle sertleşebilirliği arttıran Cr, Mn, Mo, Ni vb. gibi elementlerin arttırılması gerekmektedir. Bu ise ilave bir maliyet getirmektedir. Dolayısıyla; Bor elementinin mikro alaşım elementi olarak kullanılması, malzeme özelliklerinin geliştirilmesinin yanısıra, çelik üretiminden ısıl işleme kadar birçok prosesin de maliyetini azaltmaktadır.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	B
DIN 17210 (min.)	0,14	-	1,00	-	0,020	0,80	-	-		-
DIN 17210 (max)	0,19	0,40	1,30	0,035	0,035	1,10	-	-		-
16 MnCr 5	0,15	0,19	1,21	0,016	0,029	1,05	0,03	0,10	0,031	-
16 MnCrS 5+Bor	0,15	0,15	1,22	0,018	0,030	1,05	0,05	0,16	0,030	0,0021



	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	B
DIN 17205 (min.)	0,27	-	1,20	-	-	-	-	-	-	-
30 Mn 5	0,29	0,23	1,30	0,018	0,023	0,16	0,05	0,10	0,028	-
DIN 17205 (max)	0,34	0,60	1,50	0,040	0,040	-	-	-	-	-
EN 10083-3 (min)	0,27	-	1,15	-	-	-	-	-	-	0,0008
30 MnB 5	0,30	0,22	1,29	0,018	0,003	0,12	0,02	0,09	0,025	0,0024
EN 10083-3 (max)	0,33	0,40	1,45	0,035	0,040	-	-	-	-	0,0050



6 KAYNAKLAR

Asil Çelik Kimya ve Fizik Laboratuvarları Test Sonuçları.

Atik,E., Çeliklerin Borlanarak Aşınma Dayanımlarının Arttırılması" Makine ve Mühendislik Dergisi,C.:38

Badini,C.,Gianoglio,C.,Pradelli,G.,Borurazione di Acciai:"The Effects of carbon,Chromium and Nickel on the Hardness of Borided Layers,Surfaces and Coating Tech.,No :30

Badini,C.,Gianoglio,C.,Pradelli,G.,Borurazione di Acciai : " Contribute Allo Studio Del meccanismo Di Diffusione Del Boro,La Metallurgia Italiana,No.:10

Banerji,S.K.,Moral,J.E.,Boron in Steel,International Symposium,Milwaukee,Wisconsin

Bozkurt,N."Bor Yayımını ile Çeliklerde Yüzey Sertleşme",Doktora Tezi,İTÜ

Carbucicchio,M.,Palombarini,G.,Effect of Alloying Elements on the Growth of Iron Boride Coating,J.Mater.Sci.Let., 6

Duman,İ.,Açma, "Bor" 1.Ulusal Metalurji ve Malzeme Güneri,Bildiriler Kitabı,OGÜ, Yayın no:099,syf:313

Donald E.Garreth., "Borates" handbook of Deposits,Processing,Properties and use,ABD

Ediz N.,Özdağ H.,"Bor Mineralleri ve Ekonomisi" DPÜ.FBE Dergisi.

Effect of Microalloying Elements on the Hardenability and Properties After Tempering at High Temperature in Boron-Treated Cr-Mo-Nb Steels", T. Tsumura,

E. Newkirk, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes. ed. R.M. Adams, Insterscience Publishers, New York. 1964, p.223

Eti Holding ,"Ferrobor Fizibilite Raporu",2003

Goeuriot,P.Y.,Fillit,P.,Thevenot,F.,driver,S.H.,Bruyas, H.,"The Influence of alloying Elemet Additional on the Boriding of Steels,Mat.Sci.and Eng.:9 -19

Hayashi,Y.,Sugeno,T.," Nature of Boron in α-iron,Akta.met.,vol.:18

Influence of $M_{23}(B,C)_6$ Precipitation on the Properties of Low Alloy Boron Containing Steels", Ph. Maitrepierre. J.Rofes-Vernis, D. Thivellier, R. Tricot,

Kalafatoğlu,E.,Örs,N.," 21.Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları" BAÜ,FBE Dergisi,5.1.Balıkesir

LSM Company, URL:www.lsm.co.uk/st3.htm

Optimizing The Boron Effect, G.F. Melloy, P.R. Slimmon, P.P. Podgursky,

Özbek,İ., Borlama yöntemiyle AISI M50,AISI M2 yüksek Hız Çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin Yüzey performansının geliştirilmesi" Doktora Tezi, SAÜ,Fen Bil.Ens.

Özsoy A.,1991 " Çeliğin Borlanmasında Borür Tabakası,Geçiş zonu ve Anamatriksin Özelliklerinin İyileştirilmesi" Doktora Tezi,Anadolu Üniversitesi

Production of Continuously Cast Boron Steel Using Cored Wire Injection", Felix A. Pellicani, Regis Szezesny, Frank B. Villette

SMC's Ferro Alloys & Alloying additives online handbook, Boron

S.K.Banerji and J.E.Morral "Boron in Steel",

Telford.M.,"Bulk Metallic Glass", Materialstoday,Elsevier 2004

The Economics of Boron, Roskill Information Servics Ltd. ISBN 086214 516-3,Eleventh Edition, June 2006 ve The Economics of Boron Roskill 1999

Transformation Characteristics and Properties of Low Carbon Nb-B Steels", B.Serin, Y. Desalos, Ph. Maitrepierre, J.Rofes-Vernis,

Ullmanns.Encylopadedia der Technischen Chemi,Bor and Ferrobor,band : 8

V.P.Elyutir, Yu.A.Pavlov, B.E.Levin, E.M.Alekseev, Production of Ferroalloys, Chapter 9, Ferroboron, Moscow 1957.

Werner,D.H.,Bor und borlegierte Stähle,Verlag Stahleisen GmbH

Yücel,O.,"Karbotermik Ferrobor Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu,Doktora Tezi,İTÜ Fen Bilimleri Ens.

Plazma Yöntemi ile Bor İnce Filmlerin Üretimi ve Mg Buharında Üstüniletken MgB_2 Haline Getirilen Filmlerin Karakterizasyonu

Fabrication of Boron Thin Films and Characterization of MgB_2 Superconducting Thin Films Produced in Mg Vapor

S. Okur
Physics Department, İzmir Institute of Technology, Turkey

M. Kalkancı
Material Science Program, *İzmir Institute of Technology, Turkey*

M. Tanoğlu
Mechanical Engineering Department, İzmir Institute of Technology, Turkey

N. Ekem, T. Akan & S. Pat
Department of Physics, Osmangazi University, Turkey

Z. Balbağ
Department of Science and Mathematics Education, Osmangazi University, Turkey

G. Musa
Plasma and Radiation ,National Institute For Physics of Laser, Romania

ÖZET: Bu çalışmada, MgB_2 ince filmler kaplama ve tavlama olmak üzere iki aşamalı proses süreçlerinde hazırlanıp, karakterize edilmiştir. Filmlerin hazırlanması için, birinci aşamasında söktürme (sputtering) ve termal buharlaştırma ile cam altlaşlar üzerine Mg kaplanmış ve daha sonra termiyonik vakum ark (TVA) teknolojisi kullanılarak yüksek saflıkta Bor ince filmler bu yüzeyler üzerinde büyütülmüştür. İkinci aşama da ise Mg ile B arasında kimyasal reaksiyon sonucu MgB_2' nin oluşması için ısıl işlem uygulanmıştır. 'Cryopump' sistemi kullanılarak yapılan direnç-sıcaklık ölçümlerinde MgB_2 ince filmler 32K de süperiletken kritik geçişi göstererek 27K de sıfır dirence ulaşmıştır.

ABSTRACT: In this study, MgB_2 thin films were prepared using two-step synthesis method namely deposition and annealing. During the preparation of films, as the first step, Mg was deposited on the glass substrate by using both sputtering and thermal evaporation. Then boron thin films were deposited using thermoiyonic vakum arc technology on this surfaces. In the second stage, to obtain MgB_2 as a product of the reaction between Mg and B on the surfaces, an annealling process was applied. MgB_2 thin films showed superconducting critical transition at 32 K and reached to zero at 27 K during resistance vs temperature measurements using He cryopump system.

I INTRODUCTION

MgB_2 has been received great interest among scientists due to its highest superconducting transition temperature Tc at 39 K (Nagamatsu, 2001) as compare to metallic conventional superconductors suh as $NbSn_3$ at 23K. MgB_2 has simple hexagonal crystal structure, less anistropic, relatively long coherence length and high current density as compared to those for high temperature superconductors. Therefore, MgB_2 thin films are becoming very important for application of electronic devices such as Josephson device fabrication. Nevertheless, there are some difficulties to produce MgB_2 thin films, since Mg is easily oxidized due to large vapor pressure difference between Mg and B (Akinaga, 2003).

In this work, we report the depositon of MgB_2 thin films on glass substrates, as two-step growth techniques and the characterization results. As the first layer, Mg was deposited on the glass surface using thermal evaporation. The second layer, boron is deposited by using thermoiyonic vacuum technology (TVA) on the Mg films, and as third layer, Mg was deposited by magnetron sputtering on the top of B. Finally, boron film was obtained as stacked between two Mg layers for the further

annealing step in which a heat treatment at 400 °C for 30 min and at 650 °C for 15 min was conducted.

2 SAMPLE PREPARATION

MgB_2 thin films were obtained by sequential deposition of Mg on B layers. Then, annealing process was applied to provide chemical reaction between Mg and B. For this purpose, glass substrates were cleaned in acetone and pure water in ultrasonic cleaner for 10 minutes. Initially, Cr was evaporated on glass substrates for increasing the adhesion between the glass and deposited films on top of it. Mg was deposited on glass substrates by using a thermal evaporator from LEYBOLD UNIVEX 300 with base pressure of $7x10^{-6}$ Torr and with filament current of 160 A. Then Boron was deposited on Mg layer by using Thermionic Vacuum Arc method (Musa, 2005). TVA is a new type of vacuum arc for surface coating. In this method, Boron deposition was done between tungsten cathode and Boron anode (boron has a melting point of 2300°C) under vacuum conditions of 10^{-5} Torr as shown in Fig. 1.

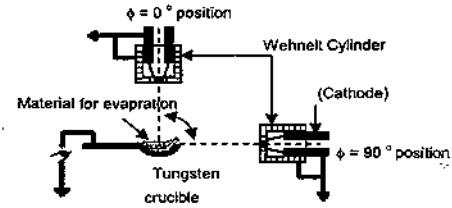


Figure 1. Schematic Diagram of the TVA electrodes

Boron anode was bombarded with accelerated electrons emitted from cathode. Boron plasma occurs between electrodes under a convenient applied voltage and density of boron vapor. TVA deposition parameters are: distance between electrodes (d), applied voltage (V), filament current (I_f), plasma current (I_p) for TVA. During the deposition, the Boron thin film thickness was measured approximately as 1μm by Cressington MTM –10 thickness measurement. These parameters are given in Table 1.

Table 1. TVA parameters

d (mm)	V(volt)	I_f (A)	I_p (mA)
4-5	2500	21	200

Finally, Mg was deposited by using DC Magnetron Sputtering as shown in Fig. 2. Sputtering parameters were: Ar gas flow rate, sputtering voltage V_s(V), discharge current I (mA), sputtering power, P_s (W), and sputtering time t. These are given in Table 2. Pre-sputtering was applied to clean the target surface from oxide before deposition.

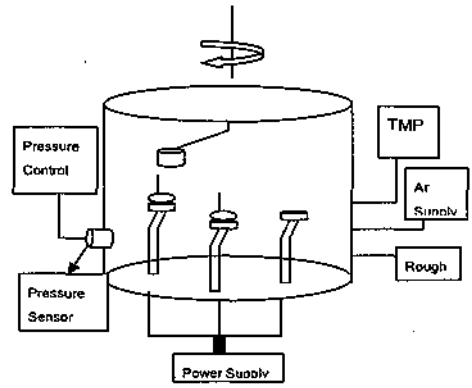


Figure 2. Schematic diagram of dc magnetron sputter

Table 2. Sputtering parameters

Ar flow	20 sccm
Deposition Pressure	2.4 mTorr
V_s	245 V
P_s	15 W
I	56 mA
t	60 min

The thickness of the films was measured as about 100 nm using AFM scratching technique at İYTE. The films were annealed in two-steps: first, films were heated to 400 ^{0}C for 30 minutes for crystallization stage at low temperature and then at 650 ^{0}C for 15 minutes to form MgB_2 phase with superconducting properties. Resistance-temperature (R-T) measurements, XRD and SEM characterization results are given in the following section.

3 RESULTS AND DISCUSSIONS

The resistance-temperature measurements were done by using four-point probe method. In order to see the effect of the applied current on film, we applied four different currents:1 μA, 2 μA, 4 μA, and 8 μA. According to measurements results, there is no seriously Joule-heating effect of current on the superconducting transition curve as shown in Fig. 3. The T_c onset value is obtained approximately 32 K and T_c offset value is around 27 K.

Figure 4 shows the XRD results of the MgB_2 superconductor thin film. The XRD measurements were taken with two different mode as powder and mirror modes. However, no sharp diffraction peaks were observed for MgB_2 thin film. This actually indicates the poor crystallinity of MgB_2 thin films. Similar results has been reported in some studies in

the literature (Akinaga, 2003; Mori, 2004; Yata, 2003).

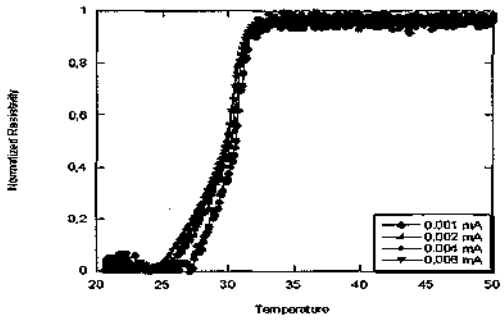


Figure 3. R-T curve for superconducting MgB_2 thin film on a glass substrate.

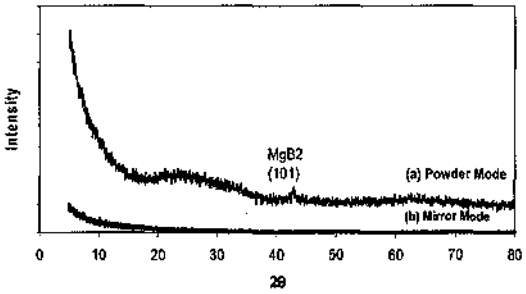


Figure 4. XRD results for MgB_2 superconductor thin film on glass substrate: (a) Powder mode, (b) Mirror mode.

The surface analysis of MgB_2 thin film was done by using scanning electron microscope (SEM). Figure 5 shows SEM image of a MgB_2 film surface.

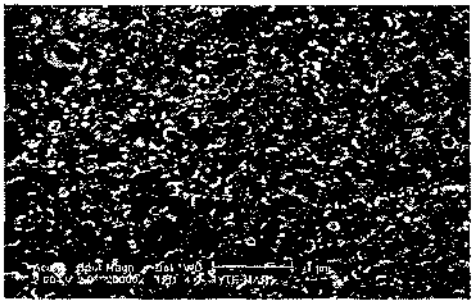


Figure 5. SEM image of MgB_2 thin film surface grown on a glass substrate.

EDX results given in Table 3 showed that half of the boron film was reacted with Mg to form MgB_2. This MgB_2 layer reflected the superconducting properties of the film. The remaining Boron layer behaved like a substrate for MgB_2 film. The EDX result shown in Table 3 also shows carbon contamination due to the possible oil vapor from diffusion pump during TVA boron deposition.

Table 3. EDX results of MgB_2 thin films.

Element	Wt %
B	41.61
C	28.28
O	8.16
Mg	21.95

4 CONCLUSIONS

In this work, MgB_2 superconducting thin film was prepared on a glass substrate by using TVA for boron deposition, sputtering and thermal evaporator for Mg deposition. The produced MgB_2 thin films showed superconductivity with zero resistivity at 27 K with a transition width of 5 K and T_c onset value approximately 32 K.

REFERENCES

Akinaga M. "Synthesis of As-grown superconducting MgB_2 thin films by sputtering method." *Cryogenics* 43 (2003) 567-570.

Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitu J., "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride.", *Nature* (2001) 410;63-4

Mori Z, Doi T, Ishizaki Y, Kitaguchi H, Okada M, Saitoh K, Hakuraku "Superconducting Properties of two-step insitu annealed MgB2 thin films", Y. *Physica C* 412-414 (2004) 1371-1375.

Musa G, Ekem N, Akan T, Pat S, Balbağ Z, İssever G, Cenik İ. "Termiyonik Vakum Ark (TVA) Teknolojisini Kullanarak Bor'un Plazma ile İşlenmesi." *I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, 28-29 Nisan 2005, Ankara

Yata S, Shimizu G, Yamada Y, Kubo S, Matsushita A. "Superconducting properties of B on Mg bilayer films sequentially deposited at low substrate temperatures", *Physica C* 368-389 (2003), 155-156.

Baryum Ferrit Mıknatıs Üretiminde Borik Asit Etkisinin İncelenmesi

An Investigation of Boric Acid Addition on The Production of Barium Ferrite Magnet

C.B. Abi, B.H. Dede, Z.Ö. Yazıcı & Ö.F. Emrullahoğlu
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Müh. Böl. Afyon, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, $BaCO_3$ ve Fe_2O_3 kullanılarak baryum ferrit üretimi ve üretime borik asit katkısının etkisi incelenmiştir. Önce ağırlıkça % 17 $BaCO_3$ ve % 83 hematit karışımı hazırlanmış, karışım izopropil alkol ortamında porselen değirmende 12 saat süre öğütme ve homojenleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülmüş numune 1200 °C de kalsine edildikten sonra tekrar öğütülmüş, granül haline getirildikten sonra şekillendirilmiş ve 1200, 1250, 1300 °C 'lerde sinterlenmiştir. Sinterlenme işleminden sonra numuneler Lake Shore marka manyetizör yardımıyla 1,2 teslalık bir manyetik alanın etkisinde 15A-20V altında 20 sn süre ile manyetikleştirilmiştir.

ABSTRACT: In this paper, barium ferrite production using $BaCO_3$ and Fe_2O_3 and effect of boric acid addition on barium ferrite formation were investigated. At first, a mixture containing 17 % $BaCO_3$ (w/w) and 83 % hematite was prepared, ground and then homogenized in a porcelain mill containing isopropil alcohol for twelve hours. The sample was ground again after calcination operation at 1200 °C, granulated, shaped and then sintered at 1200, 1250, 1300 °C. Sintered samples were magnetized by means of Lake Shore magnetizer in 1,2 tesla magnetic field and 15A-20V for 20 second.

1 GİRİŞ

Mıknatıslı malzemeler özellikle elektrik mühendisliği alanındaki mühendislik tasarımlarının çoğunda kullanılan önemli endüstriyel malzemelerdir. Genel olarak yumuşak ve sert mıknatıslı malzemeler olarak iki ana sınıfa ayrılırlar. Yumuşak mıknatıslı malzemeler kolaylıkla mıknatıslanabilen ve mıknatıslığı giderilebilen, buna karşılık, mıknatıslığı kolaylıkla giderilemeyenler ise sert mıknatıslı malzemelerdir [Smith,2005].

En yaygın kullanılan kalıcı mıknatıs malzemesi hegzaferritler olarak bilinen malzemelerdir. Hegzaferritler yüksek derece manyetik anizotropi sergileyen hegzagonal latise sahiptirler. Kompozisyonları $MFe_{12}O_{19}$ genel formülüyle gösterilmektedir. Formüldeki M genellikle ya baryum veya stronsiyum olmaktadır. Baryum hegzaferrit ($BaFe_{12}O_{19}$) (BF) yüksek anizotropiye ve kalıcı mıknatıslığa sahip sert manyetik bir malzemedir [Batık, 2002]. Yapısı baryum ve oksijen atomlarının sıkı paket tabakalarından meydana gelen karışık hegzagonal ve kübik sıkı paket sisteminden oluşmaktadır [Townes, 1967]. BF c-ekseni boyunca mıknatıslanma doğrultusuna sahip ferrimanyetik bir seramiktir. Diğer hegzagonal seramiklere benzer şekilde, c-ekseninde levha yüzüne dik levha şekilli tozlar ve taneler oluşturmaya hazır bir malzemedir. Sonuç olarak BF plakaları uygulanan manyetik alana dik olarak düzenlenir [Hovıs, 2001, Slama,2005].

Polikristal BF'de gözlenen tipik yüksek mıknatıslanma esasen mıknatıslanmanın tane sınırlarında tutulması yüzündendir. Literatürde tane boyutunun ve taneler arası bağlanabilirliğin ayarlanması ile $BaFe_{12}O_{19}$'un artık mıknatıslık değerlerinin kontrol edilebilmesinin mümkün olduğundan bahsedilmektedir [Dho,2005].

BF ince filmler yüksek yoğunluklu, kaplamasız, temaslı veya yarı temaslı kayıt ortamlarıdır. Kimyasal kararlılık, mekanik sertlik, mükemmel korozyon ve aşınma direnci ve düşük seviyeli ortam gürültüsü özellikleriyle herhangi bir koruyucu ve yağlayıcı tabaka olmadan rijit disk ortamlarında uygulanabilmektedirler. Yüksek manyetokristal anizotropisi ve c-ekseninde oryantasyonu nedeniyle hem düşey hem de yatay manyetik kayıt ortamı olarak potansiyel kullanıma sahiptir [Sankaranarayanan,2000]. Tane boyutu, tane oryantasyonu gibi mikroyapı karakteristikleri ince film uygulamalarında manyetik özelliklerin kararlılığı ve kayıt performansı üzerinde önemli

derecede etkiye sahiptir [Sharrock,1995, Chen,1998].

BF hazırlamak için çeşitli yöntemlerden bahsedilmektedir. Aerosol piroliz, sol-jel, kimyasal çöktürme, tuz-eriyik yöntemi, hidrotermal reaksiyon, cam kristallenmesi gibi birçok sentez teknikleri $BaFe_{12}O_{19}$'un saf kristal taneciklerini elde etmek için geliştirilmiştir [Huang, 2003]. Ancak katı hal sinterleme yöntemi baryum ferrit tozlarının üretiminde kolay ve maliyet açısından etkili bir üretim yöntemidir. Borik asit BN, B_4C, SiC gibi seramik malzemelerde etkili bir katkı olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyeti, bağıl olarak zararsız malzeme olması bu malzemeyi seramik üretim sürecinde aranan katkı malzemesi yapmaktadır. Buradaki amaç bu malzemeyi (borik asit) geleneksel katı hal sinterleme yöntemiyle BF sentezinde bir katkı malzemesi olarak kullanmaktır [Vıdyawathı, 2002]

Hegzaferrit tozlarının geleneksel hazırlanış yönteminde, yaş veya kuru olarak baryum karbonat ve demir oksitin uygun oranda karıştırılması ve 1100°C–1350°C arasındaki sıcaklıklardaki reaksiyonuyla elde edilir. Reaksiyona giren karışım daha sonra kırma ve öğütme işlemlerinden geçer ve toz malzeme yaş veya kuru olarak istenilen şekilde kalıplarda şekillendirilir [Bakı, 2002].

$BaFe_{12}O_{19}$'un mekanik alaşımlama ile üretiminde ise $BaCO_3$, $BaFe_2O_4$ ara fazını oluşturmak üzere 700°C civarında parçalanmakta ve Fe_2O_3'le reaksiyona girmektedir. $BaFe_{12}O_{19}$ oluşumu yaklaşık 800°C'de başlamakta ve 1000°C civarında tamamlanmaktadır [Bakı, 2002]. Literatürde BF oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [Vıdyawathı,2002];

$$BaCO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow BaFe_2O_4 + CO_2 \quad (1)$$

$$BaFe_2O_4 + 5\ Fe_2O_3 \rightarrow BaO.6Fe_2O_3\ (BaFe_{12}O_{19}) \quad (2)$$

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde kullanılan hammaddelerden hematit Tübitak MAM'dan, baryum karbonat, Doğa Madencilik A.Ş'den ve borik asit de Etibank Bandırma Tesislerinden temin edilmiştir.

2.2 Numune hazırlama

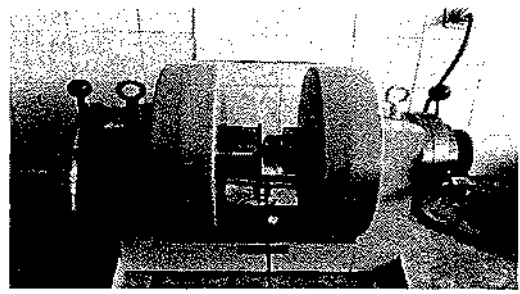
Baryum ferrit üretimi için ağırlıkça % 17 $BaCO_3$ ve % 83 hematit alınmış, bu karışım 4 eşit parçaya bölünerek katkısız, ağırlıkça % 0,1, 0,4 ve 0,6 borik asit katkılı karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar alümina bilyeli porselen değirmende 12 saat süre ile izopropil alkol sıvısında öğütülmüştür. 1200 °C kalsine edilen karışımlar jet değirmende küçük alümina bilye kullanılarak 250 mikronun altına öğütülmüş. % 5 oranında nemlendirilmiş kalsine tozlar tek etkili hidrolik presde 100 bar basınçta şekillendirilmiştir.

2.3 Sinterleme

Şekillendirilmiş numuneler 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C 'de elektrikli ısıtılan fırında sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

2.4 Magnetikleştirme

ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Lake Shore marka manyetizör yardımı ile 1.2 teslalık manyetik alan içerisinde 20 volt-15 amperde 20 saniye süre ile manyetikleştirme işleminden sonra baryum hekzaferrit seramik mıknatıslar elde edilmiştir. Magnetikleştirme işleminde kullanılan cihaz Resim 1'de görülmektedir.



Resim 1. Lake Shore marka manyetizör

2.5 Numunelere uygulanan testler

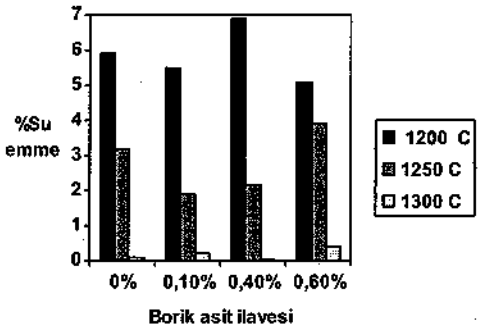
Sinterlenmiş numunelerin kuru, su emmiş ve su içerisindeki ağırlıklarından hareketle su emme, görünür porozite ve birim hacim ağırlığı hesaplanmıştır. Numuneler ayrıca üç nokta eğme dayanımı testine de tabi tutulmuştur. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri Shimadzu XRD 6000 , SEM analizleri de LEO 1430VP 'de cihazında gerçekleştirilmiştir

3 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

3.1 Su emme deney sonuçları

Su emme değerlerinin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi Şekil 1 ve Çizelge 1. de verilmiştir.

Sinterleme sıcaklığı arttıkça sinterleşmenin ilerlemesi ve sıvı faz miktarı artışı nedenleri ile açık gözenek miktarı azaldığından numunelerin su emme değerleri azalmıştır. Borik asit katkılı numunelerde 1200 °C 'de % 0,6, 1250 °C 'de % 0,1 ve 1300 °C'de % 0,6 borik asit katkılı numuneler en düşük su emme değerleri vermiştir.



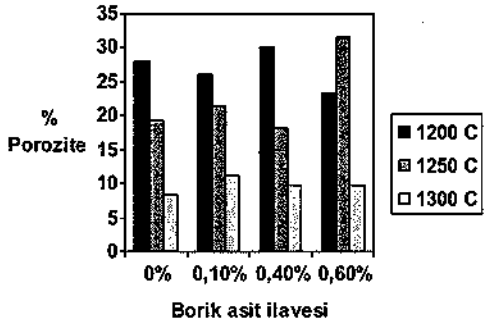
Şekil 1. Su emme değerlerinin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi

Çizelge 1. Su emme değerlerinin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi

H_3BO_3, %	1200	1250	1300
0.0	5,9	3,2	0,095
0,1	5,5	1,9	0,260
0,4	6,9	2,2	0,046
0,6	5,1	3,9	0,044

3.2 Görünür porozite sonuçları

Görünür porozite değerlerinin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi Şekil 2 ve Çizelge 2. de verilmiştir.



Şekil 2. Borik asit miktarı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak görünür porozite değişimi

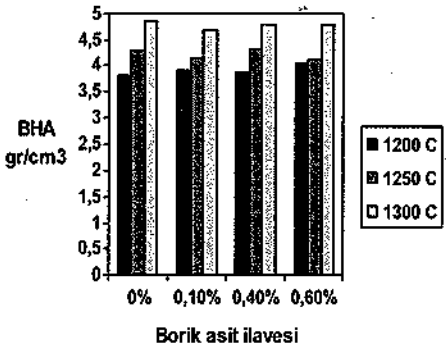
Çizelge 2'de de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça görünür porozite değerlerinde azalma meydana gelmiştir. 1200°C de % 0,6 borik asit katkılı numunelerde görünür porozite değerlerinin azaldığı ve yoğunluğun belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir.

Çizelge 2. Borik asit miktarı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak görünür porozite değişimi

H_3BO_3, %	1200	1250	1300
0.0	27,9	19,4	8,46
0,1	26,2	21,5	11,2
0,4	30,1	18,2	9,72
0,6	23,4	22,3	9,71

3.3 Birim hacim ağırlığı (BHA) sonuçları

Birim hacim ağırlığı değerlerinin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi Şekil 3 ve Çizelge 3. de verilmiştir



Şekil 3. Borik asit miktarı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak birim hacim ağırlığı değişimi

Çizelge 3. Birim hacim ağırlığı değerlerinin (gr/cm^3) borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi

H_3BO_3, %	1200	1250	1300
0.0	3,829	4,270	4,848
0,1	3,908	4,152	4,705
0,4	3,878	4,332	4,780
0,6	4,056	4,114	4,780

Şekil 3 ve Çizelge 3'de de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlık değerlerinde de artma meydana gelmiştir. Borik asit katkılı numunelerde 1200 °C 'de % 0,6, 1250 °C 'de % 0,4 ve 1300 °C 'de % 0,0 borik asit katkılı numuneler en yüksek birim hacim ağırlığı değerleri vermiştir.

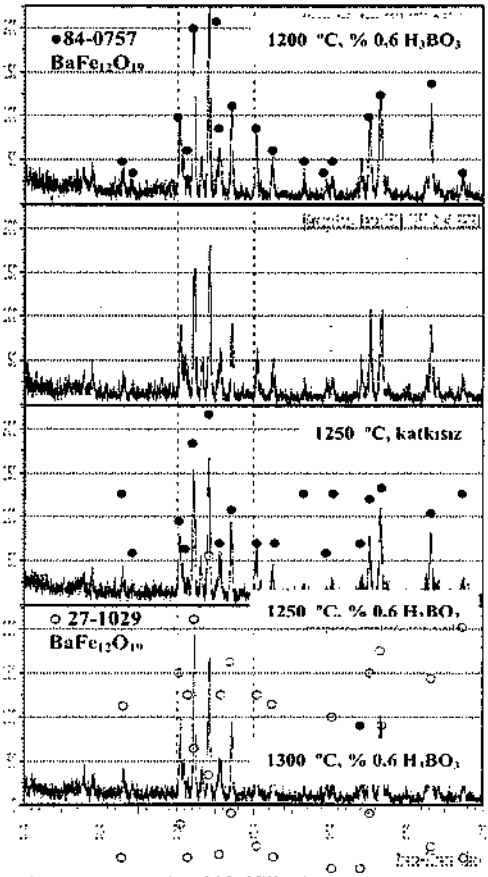
3.4 Kalıcı manyetik değer ölçüm sonuçları

Kalıcı manyetik değerlerin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi Çizelge 4. de verilmiştir.

Çizelge 4. Kalıcı manyetik değerlerinin borik asit katkısı ve sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak değişimi

H_3BO_3	Kalıcı manyetik değerler (gauss)		
%	1200	1250	1300
0,0	475,5	471.0	445,5
0,1	466,5	471.0	438.0
0,4	468,2	478,5	430,5
0,6	469,5	462.0	418,5

3.5 XRD analiz sonuçları



Şekil 4. 1200, 1250, 1300 °C'lerde sinterlenmiş % 0,6 B_2O_3 katkılı, 1250 °C'lerde sinterlenmiş katkısız numunelerin XRD paternleri

Şekil 4'te verilen XRD paternleri incelendiğinde her üç sinterleme sıcaklığında da baryum ferritin oluştuğu, sıcaklık artışı ve borik asit katkısının baryum ferritin kristal yapısını değiştirdiği anlaşılmıştır.

4 SONUÇLAR

Sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme ve porozite değerlerinde azalma birim hacim ağırlığı değerlerinde ise artış meydana gelmiştir.

Borik asit katkılı numunelerde 1200 °C 'de % 0,6, 1250 °C 'de % 0,1 ve 1300 °C 'de % 0,6 borik asit katkılı numuneler en düşük su emme değerleri vermiştir.

Borik asit katkılı numunelerde 1200 °C 'de % 0,6, 1250 °C 'de % 0,4 ve 1300 °C 'de % 0,0 borik asit katkılı numuneler en yüksek birim hacim ağırlığı değerleri vermiştir.

Sinterleme sıcaklığı arttıkça katkısız ve % 0,6 borik asit katkılı numunelerin manyetik değerlerinde azalma, % 0,1 ve % 0,4 borik asit katkılı numunelerde ise önce artma sonra azalma meydana gelmiştir.

Borik asit katkılı numunelerde 1200 °C 'de % 0,0, 1250 °C 'de % 0,4 ve 1300 °C 'de % 0,0 borik asit katkılı numuneler en yüksek manyetik değer vermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada manyetikleştirme ve manyetik özelliklerin test edilmesinde yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Tayfur Öztürk, Prof. Dr. Muharrem Timuçin ve Uzman İbrahim Çam'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Bark, S.W., 2002 "Mechanosythesis and sintering of Fe-based ferromagnetic materials", *Ph. D Thesis, Dept. of Inorganic Mater. Eng.*, Kyungpook National Uni.

Chen, G.L., 1998 "MR recording media: microstructure and magnetic properties", *IEEE Transactions on Magnetic*, Vol.34, No.2.

Dho, J., Lee, E.K., Park, J.Y., Hur, N.H., 2005 "Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite $BaFe_{12}O_{19}$" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 285, 164-168.

Huang, J., Zhuang, H., Li, W., 2003 "Optimization of the microstructure of low temperature combustion synthesized barium ferrite powder", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 256 , 390-395

Hovis, D.B., Faber, K.T., 2001 "Textured microstructures in barium hexaferrite by magnetic field assisted gelcasting and templated grain growth", *Scripta Mater.* 44,2525-2529

Sankaranarayanan, V.K., Pant, R.P., Rastogi, A.C., 2000 "Spray pyrolitic deposition of barium hexaferrite thin films for magnetic recording applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 220, 72-78,

Sharrock, M.P., Carlson, L.W., 1995 "The application of barium ferrite particles in advanced recording media", *IEEE Transactions on Magnetic*, V.31 No.6.

Slama, J., Gruskova, A., Papanova, M., Kevicka, D., Jancarik, V., Dosoudil, R., Suarez, G.M., 2005 "Properties of M-

Type Barium Ferrite Doped by Selected Ions", *Journal of Electrical Engineering*, Vol. 56, No.1-2, .21-25

Smith, W.F., 2005 Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Çev. N. G. KINIKOĞLU, Literatür Yayınları, , İstanbul.

Townes, W.D., Fang, J.H., Perrotta, A.J., 1967 "The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, $BaFe_{12}O_{19}$", *Zeitscrift für Kristallographie*, Bd. 125, S.437–449.

Vidyawathi, S.S., Amaresh, R., Satapathy, L.N. 2002 "Effect of boric acid sintering aid on densification of barium ferrite", *Bull. Mater. Sci.* Vol.25, No.6, pp.569–572 (Indian Academy of Science)

Hegzagonal Bor Nitrür Kristalizasyonuna Isıl İşlemin Etkisi

The Effect of Thermal Process on The Crystallization of Hegzagonal Boron Nitride

N. Ay & İ. Töre
Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, Eskişehir

ÖZET: Çeşitli yöntemlerle üretilen ham bor nitrür ısıl işleme tabi tutularak hegzagonal bor nitrüre dönüştürülmektedir. Bu çalışmada, bor oksitin amonyakla nitrürlenmesi sonucu üretilen ham bor nitrüre 1500, 1600, 1700 °C'de argon atmosferinde ısıl işlem uygulanarak elde edilen bor nitrürün X- ışınları difraktometresi (XRD), infrared spektra analizi (FTIR), özgül yüzey alan ölçümleri (BET) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Oluşan hegzagonal bor nitrür kristallerinin büyüklüklerini Debye –Sherrer bağıntısı kullanılarak belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının kristal boyutunun büyümesinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT: Raw Boron Nitride produced by various methods are subjected to heat treatment in order to transform to hexagonal boron nitride. In this study, characterization of boron nitride produced by reaction of boric oxide with ammonia and than heat treated at 1500, 1600 and 1700 °C under argon atmosphere is conducted using by X– ray diffractometer (XRD), infrared spectra analysis (FTIR), specific surface area measurement (BET) and scanning electron microscopy (SEM). Crystalline size after that heat treatment are calculated using Debye- Sherrer equation. It was found that heat treatment temperature affects crystalline size growth.

1 GİRİŞ

Bor Nitrür (BN) düşük yoğunluğu, yüksek ergime noktası, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek elektriksel direnci, iyi işlenebilirlik gibi eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oksit olmayan seramik bir malzemedir (Niedenzu 1965, Brotherton 1970, Gmelins Handbook 1988). Bor nitrürün karbon gibi üç farklı polimorfu vardır, bunlar hegzagonal bor nitrür h-BN (α-BN veya g-BN), kübik bor nitrür c-BN (β-BN) ve würtstitik bor nitrür w-BN (γ-BN) dür (Pease 1950). h-BN ilk kez 19. yüzyılın ortalarında Balmain tarafından üretilmiştir (Lipp ve ark. 1989, Rudolph 2002). Bor nitrür üretimi çok farklı malzemeler kullanılarak bor ve azotun çeşitli yöntemlerle bir araya getirilmesiyle yapılmaktadır (Lipp ve ark. 1989, Hubacek ve ark. 1991, Pekin 1992, Rao 1997, Aydoğdu ve Sevinç 2003, Yoon ve J. Jha 1993, Alkoy 1994, Hubacek ve Ueki 1996, Lindemanis 1984, O'Connor 1962, Qui ve ark. 1991, Lindquist ve ark. 1991, Ogasawara ve ark. 1988, Gao ve ark. 2003, Shi ve ark. 2004, Chen ve ark. 2004, Suzue ve ark. 2003, Warner ve Fray 2000, Xu ve ark. 2003, Shi ve ark. 2004). Bu yöntemlerden biri de bor oksitin amonyak ile reaksiyona sokulması (Eşitlik 1) ile bor nitrür eldesidir.

$$B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O \quad (1)$$

BN oluşum sürecinin tüm literatürlere göre çok karmaşık olduğu ve çeşitli adımlar içerdiği belirtilmektedir (Hubacek ve Ueki 1996, Brozek ve Hubacek 1992). Bor nitrürün eldesinde oluşan reaksiyonların bor oksitin yüzeyinin amonyak ile sarılmasıyla başladığını, HNBOH monomerinin trimere dönüşerek BN çekirdeklerini oluşturduğu ve trimer çekirdeklerinin büyümesiyle makro moleküllü bor nitrür oluşturduğu ileri sürülmektedir. Isıl işlem görmemiş bor nitrür mükemmel hegzagonal yapıya ulaşmamıştır, bu yarı kristalin yapıya turbostatik bor nitrür (t-BN) adı verilmektedir (Hagio ve Nonaka 1997, Alkoy ve ark. 1997, Thomas ve ark. 1962). Turbostatik yapıdaki BN'ün difraksiyon paterninde (002) ve (10) pikleri görülmektedir. Turbostatik yapıda B_3N_3 hegzagon tabakaları, tabaka normaline göre rastgele dönüş ve kaymalar ile kabaca birbirlerine paralel olarak dizilmişlerdir. Tabakalar arası mesafe h-BN'de d(002) ile tanımlanmaktadır. Mükemmel h-BN'de d(002) değeri 3,330 Å olmasına rağmen turbostatik yapıda bu değerden daha büyük olduğu

ölçülmüştür. Tabakaların genişliği d(100) ile hesaplanan değeride h-BN'den büyük bulunmuştur (Thomas ve ark. 1962). Turbostatik BN ısıl işleme tabi tututlursa önce kısmi düzenli dizilime sahip mezografitik yapıya ve sonra tamamen düzenli hegzagonal yapıya dönüşmektedir. t-BN → h-BN dönüşümlerini sıcaklık, B_2O_3 miktarı, çeşitli metaller etkilemektedir (Hubacek ve Sato 1997). Dönüşümün derecesi XRD paternlerinde belirlenen piklerden bulunan değerler kullanılarak Eşitlik 2'deki Debye-Scherrer (Cullity 1977) bağıntısı kullanılarak hesaplanan L değeri ile belirlenebilmektedir.

$$L = \frac{0,9\ \lambda}{B.\ Cos\theta} \qquad (2)$$

L: Kristal zerresinin boyutu (nm)
λ: Dalga Boyu
B: Maksimum şiddetin yarısında ölçülmüş genişleme miktarı
θ: Difraksiyon açısı (Derece)

Hegzagonal kristallerde latis parametreleri a= b ve c kullanılarak L_a ve L_c değerleri elde edilebilmektedir. a, b eksenindeki büyüklük L_a, c yönündeki büyüklük L_c değeri kullanılarak açıklanmaktadır.

Turbostatik ve kristalin bor nitrürün özgül yüzey alanının farklı olduğunu ve kristalizasyon arttıkça özgül yüzey alanının küçüldüğü ifade edilmektedir (Gissler ve ark. 1991, Hagio ve Nonaka 1997, Kawasaki Steel Corporation 1987, Paine ve Pruss 2000, Hagio ve ark. 1989, Shaffer ve Hill 2000, Suzue ve ark. 2003).

Bu çalışmanın amacı turbostatik bor nitrüre uygulanan ısıl işlem sıcaklığının kristalizasyona etkisini çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanarak belirlemektir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Etibor A.Ş.'den temin edilen borik asitten üretilen bor oksit, teknik saflıkta amonyak ile reaksiyonu sokulması nitrürlenmesi sonucu elde edilen ham bor nitrür saflaştırılmış ve 1500, 1600, 1700 °C'de argon ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda kristalin fazlar X- ışınları difraksiyon (XRD) analiziyle Rigaku Rint RAD 2000 XRD difraktometresi ile Cu-Kα radyasyonu (λ= 1,5404Å) 40 kV, 30 mA şartlarında 2θ (5-70° aralığında) 2°/dak çekim hızında belirlenmiştir. Belirlenen fazlar JCPDS kartları kullanılarak BN için kart no: 00-034-042, kalsiyum borat fosfat için kard no: 00-018-0283 ile tayin edilmiştir. Mikroyapılar Zeiss Supra 50VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) 20 kV, 15 mm çalışma mesafesi ve 30 μm açıklık kullanılarak incelenmiştir. Tozların özgül yüzey alanları Quantachrome Brunaver –Emmett –Teller (BET) cihazında üç nokta metodu kullanılarak He ve azot gazı altında ölçülmüştür. Numunelerin infrared absorbsiyon spektraları Bruker Tensor 27 FTIR spektrometre cihazında ATR ölçüm ünitesinde yapılmıştır.

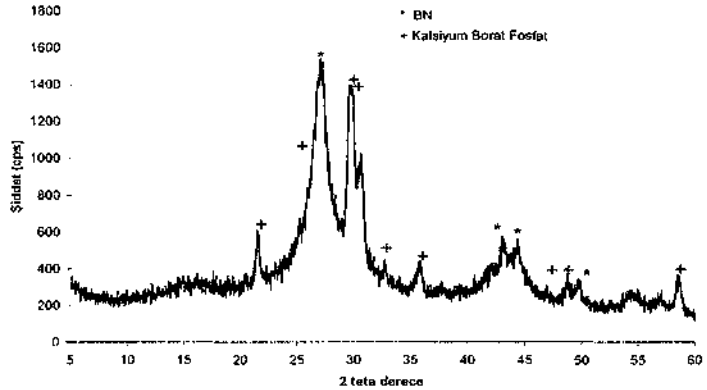
3 DENEY SONUÇLARI VE TARIŞMALAR

Bor oksit ve amonyağın reaksiyonu sonucu elde edilen ham bor nitrür saflaştırıldıktan sonra alınan XRD paterninde kristalleşmeyi tamamlamadığı, kristal ve amorf fazların karışık bir şekilde yer aldığı, içinde hala bazı safsızlıkların mevcut olduğu turbostatik BN, Şekil 1' deki XRD paternlerinde görülmektedir. Bu BN 1500, 1600 ve 1700 °C'de ısıl işleme tabi tutulduğunda kalsiyum borat fosfat fazının uzaklaştığı ve t-BN'ün h-BN'e dönüştüğü tespit edilmiştir. Şekil 2'de 1500 °C'de ısıl işlem görmüş bor nitrüre ait XRD paterni görülmektedir. (002) pik şiddetinin 1500 °C'de 5800 cps, 1600 °C'de 7000 cps, 1700 °C'de 8100 cps olduğu bulunmuştur. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça daha yüksek düzenli kristalleşmenin oluştuğu Şekil 3'deki XRD paternlerinden de açıkça belirlenebilmektedir.

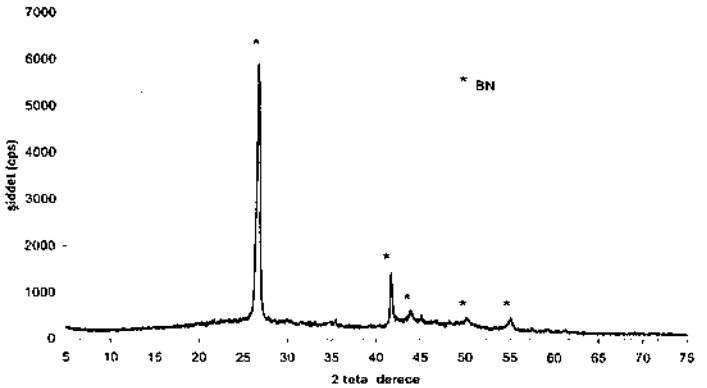
XRD paternlerinden elde edilen (002) ve (100) bor nitrür piklerinden 2θ ve B değerleri alınarak ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak L_a ve L_c'nin değerleri hesaplanmıştır. Ogasawara ve ark. (1988) L_c < 10 nm değerinde yapının yarı grafitik, 10< L_c <40 nm aralığında tamamen hegzagonal, L_c> 40 nm olduğunda ise kristal büyümesinin olduğunu belirtmektedirler. Hubacek ve ark. (1999), hegzagonal bor nitrürün yüksek sıcaklıklarda davranışlarını incelediklerı çalışmalarında bor nitrür kristallerinin L_a değerlerini ölçerek turbostatik yapıdan hegzagonal yapıya dönüşüm sırasında L_a değerlerinde meydana gelen değişimleri sıcaklığa bağlı olarak belirlemişlerdir. L_a değerinin turbostatik yapıda 11 nm den küçük ve 1200 °C'ye kadar yapının turbostatik olduğu, 1200-1600 °C aralığında mezografitik yapıda ve La değerinin 20-60 nm aralığında değiştiği, 1600 °C'nin üzerinde 60 nm'nin üzerine çıktığı belirtilmektedir. Lorenz ve ark. (2004), c yönündeki ortalama istiflenme yüksekliği, L_c değerinin yaklaşık 57 nm iken, tabaka genişliğinin yani L_a değerinin 100 nm civarında ve büyük levha gibi tanelerin iyi kristalleşmiş h-BN olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Çizelge 1'de ısıl işlem sıcaklığının artmasıyla BN'ün kristallografik değişimleri görülmektedir. Isıl işlem sonucunda Debye –Sherrer eşitliği ile hasaplanan L_c ve L_a değerleri incelendiğinde 1500 °C'de büyük miktarda hegzagonal yapıya dönüşümün gerçekleştiği, 1600 -1700 °C'lerde ise yapının hegzagonal olduğu söylenebilir. d değerleri değişiminde de ısıl işlem sıcaklığı arttıkça yapının hegzagonale değiştiği açıkça ortaya çıkmaktadır.

BN'ü, infrared spektraları incelendiğinde saflığa ve kristalleşme oranına bağlı olarak teşhis etmek basittir. BN'ün kuvvetli ve zayıf bandlarına ait ≈1375

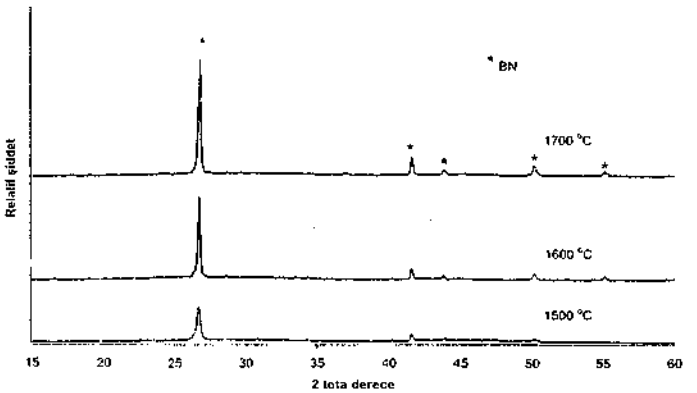
cm^{-1}'de geniş, kuvvetli bir absorpbiyon bandı B-N bağını, keskin, zayıf band 800 cm^{-1} B-N-B bağını göstermektedir. t-BN için 1380 cm^{-1} (Hubacek ve ark. 1997), 1310 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} ve h-BN için 1370 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} (Pain ve ark. 1990),



Şekil 1. Turbostatik bor nitrüre ait XRD paterni



Şekil 2. 1500 °C'de ısıl işlem görmüş BN numunesine ait XRD paterni



Şekil 3. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak örneklerin XRD paternleri

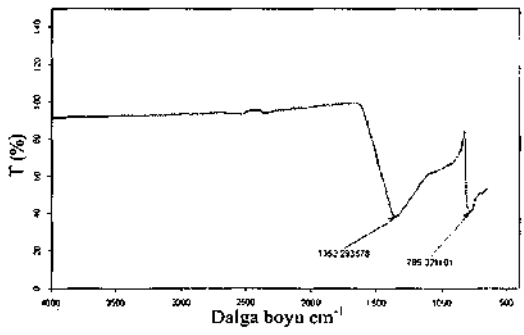
Çizelge 1. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak numunelerin X- Işını difraksiyon verileri

	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)			
	t-BN	1500	1600	1700
2θ (002)	26,66	26,74	26,70	26,76
$d_{(002)}$ (nm)	0,3341	0,3331	0,3330	0,3328
L_c (nm)	16,88	57,76	75,70	77,50
L_a (nm)	30,65	61,60	95,80	98,50
2θ (100)	41,80	41,69	41,56	41,68
$d_{(100)}$ (nm)	0,2159	0,2164	0,2171	0,2165

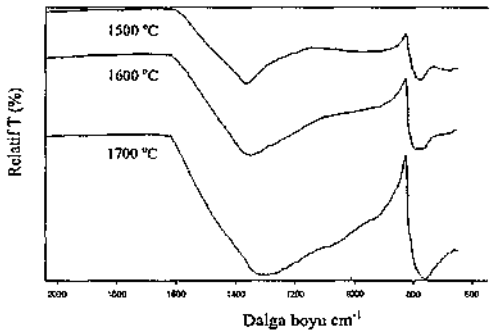
1410 cm^{-1} ve 801 cm^{-1} (Lindquist 1991) 1375 cm^{-1} ve 798 cm^{-1} (Gao ve ark. 2003) değerlerinin karakteristik olduğunu beyan etmişlerdir.

BN içindeki bileşikler veya safsızlıklar başka cm^{-1}'deki bandlarda kendini göstermektedir. Isıl işlem yapılan numunelerin spektraları incelendiğinde BN ait iki band dışında banda rastlanmamıştır. Örnek olarak 1600 °C'de ısıl işlem yapılan numuneye ait infrared spektrası Şekil 4' de görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça bandların derinlikleri artmaktadır (Şekil 5).

t-BN ince hegzagonal levhalardan oluşmaktadır. Kristallenme ilerledikçe levhalar özellikle c ekseni yönünde kalınlaşmaktadır. Mikroyapı incelemeleri de bunu göstermiştir. Küçük ince levhalar ne kadar çok ise aktif yüzey o kadar büyük olacaktır. Literatür incelemelerinde kristallenme arttıkça yüzey alanının azaldığı belirlenmiştir. Özgül yüzey alanı, kristallenme derecesi yanında uygulanan mekanik işlemler ve içinde bulunan safsızlıkların miktarıyla da değişmektedir. Mekanik işlem uygulanan ve safsızlık içerenlerde yüksek özgül yüzey alanı ölçülmüştür. Endüstriyel h-BN tozlarının yüksek saflıkta olanların düşük 4-12 m^2/g özgül yüzey alanına sahip



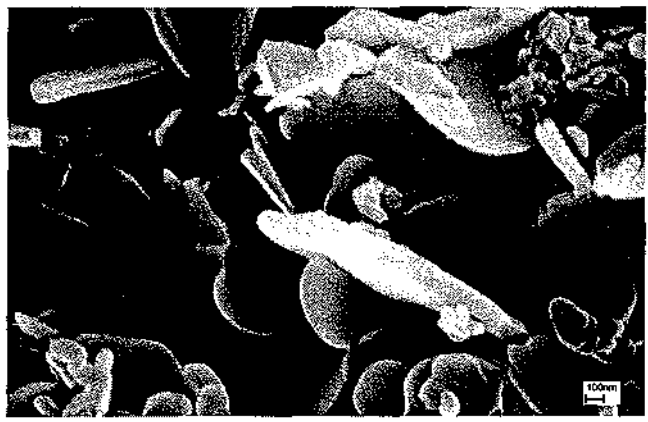
Şekil 4. 1600 °C'de ısıl işlem görmüş BN'ün infrared spektrası



Şekil 5. Bor nitrürün ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak infrared spektraları

oldukları, safsızlık miktarı arttıkça özgül yüzey alanlarının 25 -50 m^2/g'a ulaştığı belirtilmektedir (Saint Gobain 2006). Alkoy ve ark. (1997), herhangi bir işlem yapılmamış BN'ün özgül yüzey alanın 19,94 m^2/g, 1600- 1800 °C aralığında ısıl işlem yapıldığında ise özgül yüzey alanının 11,71 -3,18 m^2/g aralığında değiştiğini bulmuşlardır. Perdigon- Melon ve ark. (2002) poroz BN'ün kristallenmesi ve özgül yüzey alanını inceledikleri çalışmalarında Lc değerinin 125 Å'dan 20 Å düşmesi sonucunda özgül yüzey alanının 20 m^2/g'dan 53 m^2/g'a değiştiği ifade edilmiştir. Hagio ve Nonaka (1997) ısıl işlem sıcaklığı arttıkça özgül yüzey alanının azaldığını, 1000 °C'de ısıl işlem sonucunda özgül yüzey alanı 250 m^2/g iken 1600 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda yaklaşık olarak 10 m^2/g değerine ulaştığını ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmada, deneyler sonucunda t-BN numunelerinin yaklaşık 40 m^2/g olan özgül yüzey alanları ısıl işlem sıcaklığı ile azalmış ve 2- 3 m^2/g değerine ulaşmıştır. Bulunan değerler literatür ve piyasada satılan tozların değerleriyle karşılaştırıldığında çok saf ve iyi kristalleşmiş h-BN oluşturulduğu söylenebilir.

BN tozlarının elektron mikroskobu ile incelemesi sonucunda levha şeklinde partiküllerden oluştuğu, 1500 °C'de ısıl işlem yapıldığında çok sayıda 100 nm genişliğinde levhaların mevcudiyeti ve daha büyük levhaların üzerinde küçük levhaların aglomeralar oluşturma şeklinde bir araya gelmiş durumda olduğu görülmektedir (Şekil 6). Isıl işlem sıcaklığı 1600 °C'ye çıkarıldığında levhaların kalınlıkları ve genişliklerinin arttığı ve genişlikleri 300 nm'nin üzerinde çok sayıda levhanın varlığı tespit edilmiştir (Şekil 7). 1700 °C'de hegzagonal levhaların keskin köşeleri kaybolarak yuvarlaştığı Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 6. 1500 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü

Şekil 7. 1600 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü

Şekil 8. 1700 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü

4 GENEL SONUÇLAR

Bor oksit ve amonyağın reaksiyonu sonucu turbostatik bor nitrür elde edilmiştir. Yarı kristalin durumdaki turbostatik bor nitrür 1500, 1600, 1700 °C'lerde ısıl işleme tabi tutularak kristalleşmesi sağlanmıştır. Isıl işlem gören numunelerin X- Işını difraksiyon analizi sonucunda h-BN'e dönüştükleri ve ısıl işlem sıcaklığı arttıkça daha yüksek düzenli kristalleşmenin oluştuğu belirlenmiştir. Isıl işlem sonucu saf h-BN üretilmiş ve h-BN'e ait karakteristik infrared bandları tespit edilmiştir. Özgül yüzey alanı ölçümlerinin sonuçlarına göre ısıl işlem sıcaklığı arttıkça özgül yüzey alanı azalmıştır. h-BN tozlarının taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi sonucunda levha şeklinde partiküllerden oluştuğu ve ısıl işlem sıcaklığı artması ile partiküllerin büyüdüğü izlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı (Proje no: 020217) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar bu çalışmanın yapılmasında desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi'ne teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Alkoy S., 1994, *Crystallization Behavior and Characterization of Turbostatic Boron Nitride*, M. S. Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, İstanbul.

Alkoy S., Toy Ç., Gönül T. and Tekin A., 1997, Crystallization Behavior and Characterization of Turbostatik Boron Nitride. *Journal of European Ceramic Society*, 17, 1415-1422.

Aydoğdu A. and Sevinç N., 2003, Carbothermic Formation of Boron Nitride. *Journal of European Ceramic Society*, 23, 3153 -3161.

Brotherton R.J., 1970, *Progress in Boron Chemistry*, Volume 2, California, Pergamon Press.

Brozek V. and Hubacek M., 1992, A Contribution to Crystallochemistry of Boron Nitride, *Journal of Solid State Chemistry*, 100, 120- 129.

Chen L., Gu Y., Shi L., Yang Z., Ma J. and Quian Y., 2004, A Room-Temperature Approach to Boron Nitride Spheres, *Solid State Communication*, 130, 537- 540.

Cullity B. D., 1977, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Notre Dame, Addison- Wesley Publishing Company.

Gao L. and Li J., 2003, Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder, *Journal of American Ceramic Society*, 111, 1982- 1984.

Gissler W., Haupt J., Hoffmann A., Gibson P. N.and Rickerby D. G., 1991, Mixed Phase Nanocrystalline Boron Nitride Films: Preparation and Characterization, *Thin Solid Films*, 199, 113- 122.

Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, 1988, *Boron Compounds BN Special Issue*, 8th edition, Berlin, Springer Verlag.

Hagio T., Kabayashi K. and Yoshida H., 1989, Sintering of the Mechanochemically Activated Powders of Hexagonal Boron Nitride. *Journal of American Ceramic Society*, 72, 8, 1482- 1484.

Hagio T.and Nonaka K., 1997, Microsructural Development With Crystallization of Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Materials Science Letters*, 16, 795 -798.

Hubacek M., Brozek V and Rehak B., 1991, Kinetics of Deoxidizing of Hexagonal Boron Nitride Preparations, *Journal of Solid State Chemistry*, 95, 253-259.

Hubacek M. and Sato T., 1997, The Effect of Copper on the Crystallization of Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Materials Science*, 33, 3293- 3297.

Hubacek M. and Ueki M., 1996, Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System, *Journal of Solid State Chemistry*, 123, 215- 222.

Hubacek M., Ueki M., Sato T. and Brozek V., 1999, High Temperature Behavior of Hexagonal Boron Nitride, *Thermochimic Acta*, 282/283, 359 -367.

Hunold K., 1987, Properties and Microstructure of Hot Isostatic Pressed AlN and Hexagonal BN, *Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing*, Lulea, 345- 349.

Kawasaki Steel Corporation, 1987, *Hexagonal boron nitride having a reduced content of water soluble boron- containing impurities, and process for its production*, European Patent Application, 0288645 A1.

Lindemanis A. E., 1984, Boron Nitride Fiber Synthesis From Boric Oxide Precursors, *Materials Science Research*, 17, 111- 121.

Lindquist D. A., Kodas T. T., Smith D. M., Xiu X., Hietala S. L. and Paine R. T., 1991, Boron Nitride Powders Formed by Aerosol Decomposition of Poly(borazsnylamine) Solutions, *Journal of American Ceramic Society*, 74, 12, 3126 - 3128.

Lipp A., Shwetz K. A. and Hunold K., 1989, Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications. *Journal of European Ceramic Society*, 5, 3-9.

Lorenz H.and Orgzall I., 2004, Influence of the Initial Crystallinity on The High Pressure --High Temperature Phase Transition in Boron Nitride, *Acta Materialia*, 52, 1909 - 1916.

Niedenzu K., Dawson J. W., 1965, *Boron- Nitrogen Compounds*, Springer Verlag, Berlin.

O'Connor T. E., 1962, Synthesis Of Boron Nitride, *Journal of American Chemical Society*, Communication to the Editor, 84, 1753- 1754.

Ogasawara T., Koshida T. and Koitabashi T., 1988, *Hexagonal Boron Nitride Powder Having Excellent Sinterability and a Method for the Preparation Thereof*, U. S. Patent, Patent No: 4784978.

Paine R. T. and Pruss E., 2000, *Spherical Boron Nitride Process, System, and Product of Manufacture*, European Patent Application, EP 1053973 A1.

Pease R. S., 1950, Crystal Structure of Boron Nitride, *Nature*, 165, 722-723.

Pekin Ş., 1992, *Hegzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostatik –Hegzagonal Yapı Geçişi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Perdigon-Melon J. A., Auroux A., Cornu D., Miele P., Toury B. and Bonnetot B., 2002. *Porous Boron Nitride Supports Obtained from Molecular Precursors. Influence of the Precursor Formulation and of the Thermal Treatment on the Properties of the BN ceramic*, Journal of Organometallic Chemistry, 657, 98-106.

Qui X., Datye K., Borek T.T. and Paine R.T., 1991, Development of Crystallinity in Turbostatic Boron Nitride Derived From Polymeric Precursors, *Proceeding of the 49th. Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, 954- 955.

Rao C.N.R., 1992, *Chemistry of Advanced Materials*, Oxford. Blackwell Scientific Publications.

Rudolph S., 2002. Materials Review: Boron Nitride, *American Ceramic Society Bulletin*, 81, 8, 34 -35.

Sain Gobain Advanced Ceramics, 2006, http://www.bn.saintGobain.com/Data/Element/Node/Product1.ing/product_line_edit.asp?ele_ch_id=L0000000000000001987

Shaffer G. W. and Hill R. F ., 2000, *Method for Forming High Density Boron Nitride and High Density Agglomerated Boron Nitride Particles*, Advanced Ceramic Corporation, US Patent no: 6048511.

Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J. and Qian Y., 2004. Formation of Nanocrystalline BN with a Simple Chemical Route, *Material Science*, 58, 3301- 3303.

Shi L. Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z. and Ma J., 2004, Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride, *Journal of Solid State Chemistry*, 1777, 721- 724.

Thomas J., Weston N. E. and O'Connor T. E., 1962. Turbostatic Boron Nitride- Thermal Transformation to Ordered –layer lattice Boron Nitride, *Journal of the American Chemical Society*, 84, 24, 4619 -4622.

Warner T. E. and Fray D. J., 2000, Nitriding of Iron Boride to Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Materials Science*, 35, 5341- 5345.

Suzue M., Tani M., Fauzi F., 2003, Process for Producing Boron Nitride, U.S. Patent No: 6541111.

Xu L., Peng Y., Zhaoyu M., Wang D., Zhang W. and Qian Y., 2003, Fabrication and Characterization of Hollow Spherical Boron Nitride Powder, *Chemical Physics Letters*, 381, 74-79.

Yoon S. and J. Jha A., 1993. Production of Boron Nitride and Carbide by Carbothermic Reduction of Boron Oxide, Ed. by Duran P., Fernandez J. F., *Third Euro Ceramics*, 1, 67-72.

Döküm Yöntemi ile Üretilen Al-B_4C Kompozitlerinin Mikroyapı ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi

Microstructural and Wear Behaviour Investigations of Cast Al-B_4C MMCs

I.Kerti & F.Toptan
Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

ÖZET: B_4C, Alüminyum metali için takviye elemanı olarak kullanıldığında elde edilen Al-B_4C kompozitleri fren malzemesi olarak kullanılabilmesi için gerekli olan yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve rijitlik gibi mükemmel mekanik ve fiziksel özellikler kazanılmasını sağlar. Bununla birlikte, özellikle son 20 yıl içinde otomotiv endüstrisi fren malzemelerinin seri üretimi için daha ekonomik ve güvenilir olabilecek bir üretim yöntemine artan rekabet nedeniyle gereksinim duymaktadır. Ayrıca, bu kompozitlerin bu tür uygulamalar için başarılı bir şekilde yaygın olarak kullanılabilmesi için B_4C'ün sıvı alüminyum metali tarafından ıslatılabilmesi ve arayüzeyde istenmeyen fazların oluşması gibi problemlerin de çözülmesi gerekmektedir.

Bu nedenle, sunulan bu deneysel çalışma yukarıda sıralanan problemleri çözmek için ekonomik ve güvenilir bir döküm tekniğini tanıtmaktadır. Bu amaçla, deneysel çalışmalar değişik boyutlarda B_4C tozlarının ticari saflıktaki alüminyuma döküm yöntemi kullanılarak takviyesi için yürütülmüştür. Numuneler, 'karşı yüklemeli aşınma test cihazı'nda aşınmaya tabi tutulmuş ve aşınma karakteristikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

ABSTRACT: When B_4C is used as a reinforcement material for Al, it provides excellent mechanical and physical properties, such as high hardness, high wear resistance and stiffness which make Al-B_4C composites ideal candidate materials for brake systems. However, especially during the last two decades, automotive industry urgently required a cost-effective processing technique to produce competitive brake components for mass production. Furthermore, wetting problem between B_4C and liquid Al metal as well as the formation of undesirable phases at the interface are yet to be solved for successful application of these composites.

Therefore, the present work introduces a cost-effective and reliable casting technique to overcome the above mentioned issues. For this aim, experimental work was carried out using B_4C powders with different particle sizes to reinforce commercially available Al using casting technique. Specimens were tested in 'reciprocating wear testing machine' and wear characteristics were investigated comparatively.

I. GİRİŞ

Alüminyum, metal matrisli kompozitlerin üretiminde en çok tercih edilen matris malzemesidir. Ancak AMK'lerin kullanımı, yüksek maliyetleri sebebiyle havacılık ve askeri endüstri gibi çok sınırlı alanlarda kısıtlanmıştır. Son zamanlarda, AMK'ler, hafifllikleri, yüksek mukavemetleri, yüksek elastiklik modülleri, düşük ısıl genleşme katsayıları ve yüksek aşınma dirençleriyle otomobillerde motor pistonu, silindir gömleği, fren disk ve kampanaları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Shorowordi vd., 2003).

AMK'ler Al_2O_3, SiC, C, TiC and B_4C gibi malzemelerle takviye edilebilmektedir (Shorowordi vd., 2003; Rajan vd., 1998; Kerti, 2005). B_4C, etkili bir takviye malzemesinden beklenen özellikle yüksek rijitlik ve sertlik, yüksek darbe ve aşınma dayanımı, yüksek ergime derecesi ve kimyasal ortamlara karşı üstün dayanım gibi fiziksel ve mekanik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, alüminyumdan daha düşük olan yoğunluklarıyla birleşince (2510 kg m^{-3}), geniş ölçüde özellik geliştirme imkanını sunmaktadır (Kennedy ve Brampton, 2001; Lee ve Kang, 2001).

Metal matrisli kompozitlerin üretiminde, özellikle sıvı durum proseslerinde, matris ile takviye arasındaki kimyasal uyum büyük önem taşımaktadır (Kouzelli vd., 2002). AMK'lerin üretiminde döküm yöntemi, nispeten ucuz olması ve geniş ölçüde malzeme ve üretim koşulu seçimi sunmasıyla çekici bir yöntemdir (Shorowordi vd., 2003). Ancak, Al ile B_4C arasında 1100°C'ın altındaki düşük ıslanma, Al-B_4C kompozitlerinin, takviye partiküllerinin sıvı faza katılmasıyla üretimini zorlaştırmaktadır. Seramiklerin ıslanabilirliğini artırmak ve ergiyik alüminyumla birleşmesini kolaylaştırmak için partiküller genellikle ısıl işleme tabi tutulmakta veya kaplanmaktadır (Kennedy ve Brampton, 2001).

Bu çalışmada, Al ile B_4C arasındaki ıslatmayı artırmak ve B_4C partiküllerinin ergiyik alüminyumla

birleşmelerini sağlamak için K_2TiF_6 flaksı kullanılmıştır. Arayüzeyde istenmeyen fazların açığa çıkmasını önlemek ve maliyetleri belli ölçülerde tutmak amacıyla nispeten düşük sıcaklıklarda çalışılan bu çalışmada, geleneksel döküm yöntemleri dışında ek bir proses kullanılmamış ve Al-B_4C kompozitleri için ekonomik bir üretim yöntemi araştırılmıştır.

2 DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, Alfa Aesar'dan (ABD) temin edilen, ortalama partikül boyutları sırasıyla 1-7 (% 99,4 metal esaslı), <10 (% 99+ metal esaslı) ve 22-59 μm (%99+ metal esaslı) olan B_4C tozları kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak Seydişehir Alüminyum'dan (Türkiye) temin edilen ticari saf alüminyum kullanılmıştır. Matris metalinin kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de verilmiştir. Bor karbür tozlarının ıslatılabilirliğini artırmak ve ergiyik alüminyumla birleşmelerini sağlamak için Honeywell'den temin edilen (ABD) K_2TiF_6 flaksı kullanılmıştır.

Farklı boyut ve oranlarda B_4C ile takviye edilen 500 gram ticari saf alüminyum, grafit potada, indüksiyon ocağı kullanılarak ergitilmiştir. B_4C tozları ve ağırlıkça eşit miktarda flaks karışımı, potadaki ergiyiğe eklenmiş, ergiyik sabit sıcaklıkta 5 dakika tutulmuş ve ardından döküm sıcaklığına çıkılarak metal kalıba dökülmüştür.

İlk dört dökümden sonraki dökümlerde, takviye partiküllerinin pota dibine çökmesini önlemek amacıyla, partikül ilavesinin ardından kısa süreli bir karıştırma yapılmıştır. Döküm parçalarından numuneler alınmış ve elmas zımpara ve süspansiyonlar ile metalografik incelemeler için hazırlanmıştır. Mikroyapılar, EDX donanımlı JEOL JSM-5600 ve JEOL JSM-5410LV tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Döküm koşulları Tablo 2'de verilmiştir.

Döküm numunelerine soğuk haddede % 70 mekanik deformasyon verilmiş, hem döküm sonrası yapılar, hem de mekanik deformasyona uğratılmış yapılar 'karşı yüklemeli aşınma test cihazı'nda aşınmaya tabi tutulmuş ve aşınma karakteristikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Döküm sonrası mikroyapılar

Şekil 1'de verilen mikroyapı görüntülerinde de görülebileceği üzere, takviye malzemesinin yapıda homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Ancak, küçük tane boyutuna (1–7 ve <10 μm) ve yüksek takviye oranına (ağ. % 15) sahip numunelerde, takviye taneleri tüm yapıya dağıtılmasına rağmen, yer yer öbeklenmeler görülmüştür.

B_4C'ün, flaksta bulunan Ti ile reaksiyonu sonucu oluşan reaksiyon tabakası, titanyum borür ve titanyum karbür gibi bileşikleri içermektedir. Bu reaksiyon ürünleri, matris/takviye arayüzeyindeki metalik karakteri artırarak partikül ilavesini kolaylaştırmaktadır (Kennedy ve Brampton, 2001).

Al-B_4C kompozitlerinin döküm yolu ile üretiminde, kullanılan flaksın miktarı büyük önem taşımaktadır. Flaksın % 50'sinin ergiyiğe geçtiği göz önüne alarak yapılan hesaplamalarda, kullanılması gereken flaks miktarının, B_4C miktarına eşit olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu miktarın altındaki denemelerde, tatmin edici sonuçlar alınamamıştır. Ne var ki, bu flaks miktarı, 22-59 μm tane boyutunda ve ağ.

Tablo 1 Matris metalinin kimyasal kompozisyonu

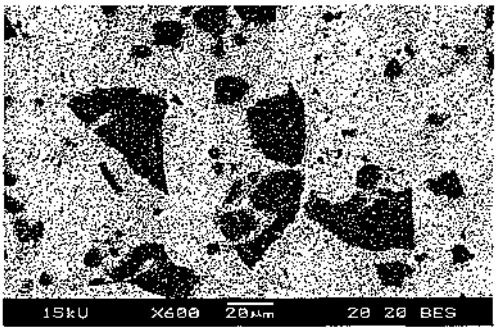
Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Cr	Co
99,78	0,001	0,003	0,009	0,145	0,002	0,001	0,005	0,016	0,027	0,004	0,011	0,000

Tablo 2 Döküm koşulları

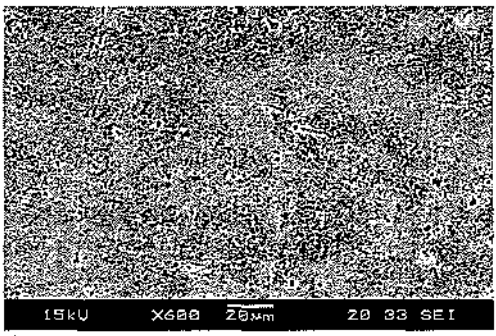
Döküm Numarası	B_4C Partikül Boyutu (μm)	B_4C (ağ. %)	Partikül Ekleme Sıcaklığı (°C)	Döküm Sıcaklığı (°C)	Karıştırma	Karıştırma Süresi (Saniye)	Bekleme Süresi (dk)
N1	22-59	10	800	840	Yok	0	5
N2	22-59	15	800	840	Yok	0	5
N3	<10	10	800	1100	Yok	0	5
N4	<10	15	1100	1150	Yok	0	5
N5	1-7	5	920	1100	Var	30	5
N6	1-7	10	920	1100	Var	30	5
N7	<10	5	920	1100	Var	30	5
N8	<10	10	920	1100	Var	30	5
N9	22-59	5	920	1100	Var	30	5
N10	22-59	10	920	1100	Var	30	5

% 5 ile % 10 takviye oranında B_4C içeren numunelerde tatmin edici sonuçlar verirken (Şekil 2), artan yüzey alanına bağlı olarak, daha düşük tane boyutuna sahip partiküllerle takviye edilen kompozitlerde

ve ağ. % 15 oranında takviye ile takviye edilen kompozitlerde tatmin edici sonuçlar verememiştir. Bir başka ifade ile, yukarıda verilen flaks oranı, artan partikül yüzey alanını kaplamaya yeterli gelmemiştir (Şekil 3).



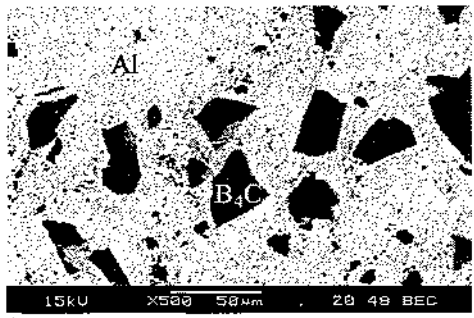
(a)



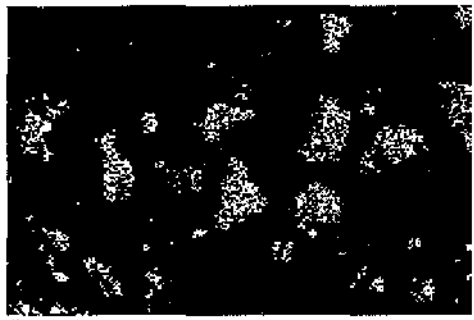
(b)

Şekil 1 (a) N1 (22-59 µm, ağ. % 10 B_4C), (b) N3 (<10 µm, ağ. % 10 B_4C) numunelerin SEM görüntüleri

İlk dökümler düşük sıcaklıkta ve karıştırma yapılmadan yapılmıştır. Ancak, takviye partiküllerinin potanın dibine çöktüğü ve curufa karıştığı görülmüştür. Bunun yanında, ergiyiğin akıcılığının az olduğu görülmüştür. Akıcılığı artırmak için ilerleyen dökümlerde proses sıcaklıkları artırılmış, takviye partiküllerinin ergiyik içinde etkin bir şekilde karışmasını sağlamak amacıyla 30 sn karıştırma yapılmıştır.



(a)



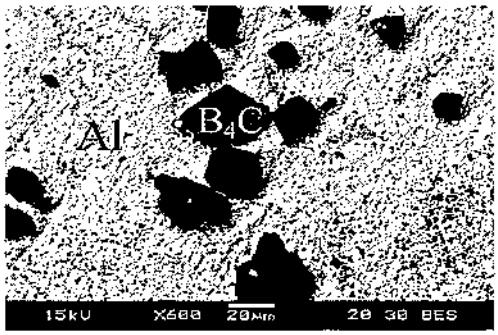
(b)

(c)

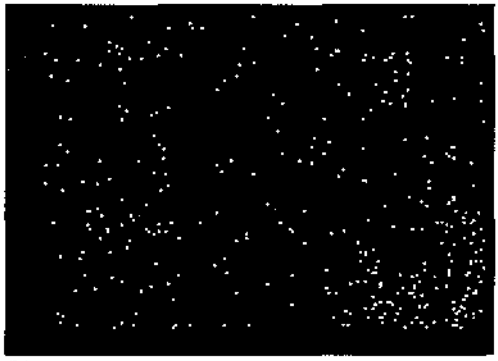
Şekil 2 N10'daki (22-59 µm, ağ. % 10 B_4C) B_4C partiküllerinin SEM görüntüsü ve buna karşılık gelen b) B ve c) Ti elementel haritaları

Şekil 3 (a)'da N10'a ait alüminyum matris içinde bulunan B_4C partiküllerinin BEC modunda çekilmiş olan SEM görüntüsü, Şekil 3 (b) ve (c)'de ise bunlara karşılık gelen B ve Ti elementel haritaları verilmiştir. Partiküllerin etrafında oluşmuş reaksiyon tabakası parlatma sırasında arayüzeyden taşınmış olduğu ve tabaka kalınlığı çok az olduğu için net olarak görülmemektedir. Şekil 3 (c)'de verilen Ti elementel haritası partikül-matris arasındaki Ti segregasyonunu göstermektedir. Büyük B_4C taneleri

etrafındaki Ti birikimi açık bir şekilde görülürken, küçük takviye tanelerinin etrafındaki bu birikim, tabakanın çok ince olmasından dolayı görülememektedir. Reaksiyon tabakasının çok ince olmasından dolayı EDS analizi alınamamıştır.



(a)



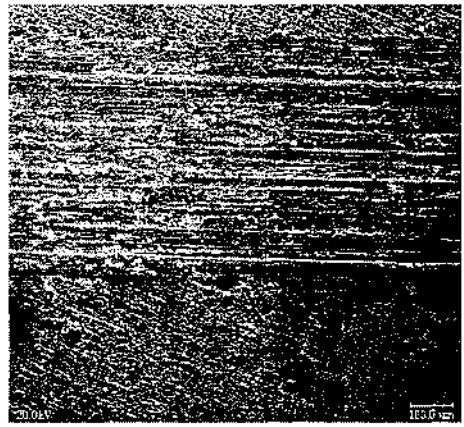
(b)

Şekil 3 a) N4'teki (<10 µm, ağ. % 15 B_4C) B_4C partiküllerinin SEM görüntüsü ve b) bu görüntüye karşılık gelen Ti elementel haritası

3.2 Aşınma davranışı

Döküm numuneleri, 580 °C'ta 8 saat tavlandıktan sonra havada soğutularak soğuk hadde işlemine tabi tutulmuş ve % 70 oranında deformasyon verilmiştir. Mekanik deformasyon verilen numuneler, Al_2O_3 karşı malzeme kullanılarak, 100 g yük ile 2000 devirde 'karşı yüklemeli aşınma test cihazı'nda aşınmaya tabi tutulmuş ve sürtünme katsayıları belirlenerek aşınma karakteristikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Aşınma yüzeyleri incelendiğinde, 22-59 µm ortalama B_4C tane boyutuna sahip numunelerde aşınma direncinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi, küçük tane boyutuna sahip numunelerde, artan partikül yüzey alanına bağlı olarak, flaksiaki Ti miktarının arayüzeyi istenilen ölçüde kaplanmadığı ve dolayısıyla arayüzey bağlarının yeteri kadar kuvvetli olamaması sebebiyle, partiküllerin yerlerinden nispeten daha kolay kopmasıdır. Bunun yanında, 22-59 µm ortalama partikül boyutuna sahip numunelerde, partiküllerin nispeten homojen bir dağılım göstermesi, küçük tane boyutuna sahip numunelerde ise, takviye partiküllerinin yer yer öbeklenmesi, küçük tane boyutuna sahip partiküllerle takviye edilen numunelerin aşınma direncinin zayıflamasına etki eden bir diğer parametre olmuştur.



(a)

(b)

Şekil 4 a) N6 (1-7 µm, ağ. % 10 B_4C), b) N10 (22-59 µm, ağ. % 10 B_4C) soğuk hadde numunelerinin aşınma yüzeylerini gösteren X100 büyütmede alınan SEM görüntüleri

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada, K_2TiF_6 flaksı kullanılarak farklı partikül boyutları ve ağırlık oranlarındaki B_4C partikülleri ile Al-B_4C kompozitlerinin döküm yöntemi ile üretimi araştırılmıştır. Farklı partikül boyutları ile oranları, farklı proses sıcaklıkları ve bu koşullara bağlı olarak flaksın matris-takviye arayüzeyinde ıslatmaya olan etkisi ile aşınma özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan şu sonuçlar elde edilmiştir:

- K_2TiF_6 flaksı kullanılarak Al-B_4C kompozitlerinin düşük sıcaklıkta döküm yöntemi ile üretimi mümkündür.
- Matris-takviye arayüzeyinin tatmin edici miktarlarda Ti bileşikleri ile kaplanması, buna bağlı olarak bağ kuvvetinin artması ve mekanik özellikler ile aşınma özelliklerinin artması için, flaks miktarının ağırlıkça, en az takviye partiküllerinini miktarına eşit olması; düşük partikül boyutları (örn. <10 μm) ve yüksek partikül oranları (örn. ağ. % 15) için ise flaks miktarının artırılması gerekir.
- Yüksek takviye oranlarında (örn. ağ. % 15 ve daha fazla) Al-B_4C kompozitlerinin döküm yoluyla üretilmesi için, flaks miktarının artırılmasının yanında, partiküllerin ısıl işleme tabi tutulması, flaksın tablet olarak verilmesi, karıştırma ve/veya bekleme sürelerinin artırılması gibi işlemler önerilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya sundukları maddi destekten ötürü YTÜ Araştırma Fonu'na ve SEM görüntülerinin alınmasındaki katkılarından ötürü ASSAN Alüminyum'a teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

Kennedy, A.R., Brampton, B., 2001, The Reactive Wetting and Incorporation of B_4C Particles into Molten Aluminium, Scripta Materiala, 44 pp.1077-1082

Kerti, I., 2005, Production of TiC reinforced-aluminum composites with the addition of elemental carbon, Materials Letters 59 pp.3795 – 3800

Kouzelli, M., Marchi, C.S., Mortensen, A., 2002, Effect of reaction on the tensile behavior of infiltrated boron carbide-aluminum composites, Materials Science and Engineering A 00 pp.1-10

Lee, B.-S., Kang, S., 2001, Low-temperature processing of B_4C-Al composites via infiltration technique, Materials Chemistry and Physics 67 pp.249-255

Rajan, T. P. D., Pillai, R. M., Pai, B. C., 1998, Review, Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites, Journal of Materials Science 33 pp.3491-3503

Shorowordi, K.M., Laoui, T., Haseeb, A.S.M.A., Celis, J. P., Froyen, L., 2003, Microstructure and interface characteristics of B_4C, SiC and Al_2O_3 reinforced Al matrix composites: a comparative study, Journal of Materials Processing Technology 142 pp.738-743

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinde Katalizör Olarak Hidrojen Fosfat Ayonu ile Kararlı Hale Getirilmiş Nikel(0) Nanokümeleri

Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride by Using Hydrogenphosphate-stabilized Nickel(0) Nanoclusters as Catalyst

Ö. Metin & S.Özkar
Middle East Technical University, Department of Chemistry , Ankara, Türkiye

ÖZ: Yakın gelecekte, depolama tekniklerinin gelişimi ile hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılması büyük ölçüde kolaylaşacaktır. Normal koşullarda kararlı, sulu çözeltisinde güvenli ve kontrollü bir şekilde hidrojen gazı elde edilen sodyum borhidrür, en ideal hidrojen depolama malzemesi olarak görünmektedir. Ancak, sodyum borhidrürün sulu çözeltisindeki hidrolizi çok yavaş olduğu için uygun bir katalizör kullanılması gerekmektedir. Geniş yüzey alanına sahip metal(0) nanokümelerinin katalizör olarak kullanılmasıyla daha yüksek katalitik etkinlik sağlanabilir. Bu çalışmada, ilk defa sulu çözeltide nikel(II) asetilasetonatın sodyum borhidrür ile indirgenmesi ve hidrojen fosfat anyonu ile kararlı hale getirilmesi ile elde edilmiş nikel(0) nanokümeleri sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanıldı.

ABSTRACT: The development of new storage materials will facilitate the use of hydrogen as a major energy carrier in near future. Sodium borohydride seems to be an ideal hydrogen storage material because it is stable under ordinary conditions and liberates hydrogen gas in a safe and controllable way in aqueous solutions. However, self hydrolysis of sodium borohydride is so slow that it requires a suitable catalyst. In this dissertation, use of metal(0) nanoclusters having large surface area as catalyst will provide higher catalytic activity than bulk metal. Here, we report for the first time the employment of water dispersible metal(0) nanoclusters having a large portion of atoms on the surface as a catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. The catalytic hydrolysis reaction was investigated at different catalyst concentration, different substrate concentration and different temperatures. Activation parameters of the catalytic reaction were also calculated from kinetic data.

1 INTRODUCTION

Fossil fuels will overwhelmingly be used to meet the increasing energy demand at least for the next few decades [1]. There has been a growing interest for the use of renewable energy sources because of increasing concern about the environmental problems, including global warming caused by the emission of gases from the combustion of fossil fuels. However, besides their relatively high cost, energy production from renewable sources has the problem of discontinuity; for example, sun which is necessary to solar energy does not shine always. The obvious solution to this predicament is the energy storage. In this context, hydrogen appears to be the best energy carrier as it has an abundant and secure source, is clean to use, renewable, and widely available from diverse sources [2]. Dramatic improvements, particularly in the existing technologies for production, storage, and usage of hydrogen, are still needed if hydrogen is to become a major energy carrier in the future. The hydrogen-based energy economy deals with the development of diversity of sources for hydrogen production using efficient technologies, finding viable methods for hydrogen storage, lowering the cost of fuel cells and improving their on-board usage.

Chemical hydrides seem to be ideal for hydrogen storage in solid-state. Among the chemical hydrides sodium borohydride, $NaBH_4$, has been suggested as a new fuel source for supplying hydrogen under mild conditions (Amendola S.C. et.al). The hydrolysis of sodium borohydride produces hydrogen gas and water-soluble sodium metaborate, $NaBO_2$, in the presence of a suitable catalyst. By this way, hydrogen can be generated safely for the fuel cells.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{catalyst}} NaBO_2 + 4H_2$$

Generating H_2 catalytically from $NaBH_4$ solutions has many advantages: $NaBH_4$ solutions are non-flammable, reaction products are environmentally benign, rate of H_2 generation can be easily con-

trolled, the reaction product $NaBO_2$ can be recycled, and H_2 can be generated even at low temperatures. The key feature of using a catalyzed reaction to produce H_2 is that H_2 generation in alkaline (pH > 9) $NaBH_4$ solutions occur only when these solutions contact with selected heterogeneous catalysts.

Without catalyst present, strongly alkaline $NaBH_4$ solutions do not produce appreciable H_2. This reaction is extremely efficient on a weight basis, since out of the 4 moles of H_2 that is produced, half comes from $NaBH_4$, and the other half from H_2O. Reaction is exothermic, so no energy input is needed to generate H_2.

Here, we report for the first time the synthesis and use of water-dispersible hydrogenphophate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. The kinetics of the hydrolysis of the sodium borohydride catalyzed by the nickel(0) nanoclusters was studied depending on the catalyst concentration, substrate concentration and the temperature.

2 EXPERIMENTS & RESULTS

First step in the synthesis of nickel(0) nanoclusters is reduction of nickel(II) acetylacetonate. The nickel(0) atoms are stabilized with HPO_4^{2-} against agglomeration. Hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters were characterized by using XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and powder-XRD spectroscopic methods. Average particle size of the hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters was estimated 8.8 ± 2 nm from the half-width of the intense 111 reflection of the XRD pattern by the use of Debye-Scherrer equation.

The kinetics of the hydrolysis of the sodium borohydride catalyzed by the nickel(0) nanoclusters was studied depending on the catalyst concentration, substrate concentration and the temperature. The catalytic hydrolysis of sodium borohydride is first order with respect to the catalyst concentration and zero order with respect to the substrate concentration. The activation energy (Ea), activation enthalpy ($?H^{\#}$) and activation entropy ($?S^{\#}$) of hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters catalyzed hydrolysis of sodium borohydride were found to be 55 ± 0.1 kJ/mol, 35 kJ/mol and -145 J/K.mol, respectively. These values imply on an associative mechanism for the hydrolysis of sodium borohydride.

REFERENCES

1. Annual Energy Outlook 2005 With Projections To 2025, Energy Information Administration, February 2005, www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2005).pdf
2. Basic Research Needs For the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, May 13-15, 2003, Office of Science, U. S. Department of Energy, www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf
3. Amendola, S.C.; Janjua, J.M.; Spencer, N.C.; Kelly, M.T.; Petillo, P.J.; Sharp-Goldman, S.L.; Binder, M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, 25, 969-975. (b) Lee, J.Y.; Lee, H.H., Lee, J. H., Kim D.M., Kim J.H. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149(5), A 603-606.

Sodyum Metaborat Üretimi ve Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Production of Sodium Metaborate and Investigation of Its Structural Properties

A. Kantürk & Ü. B. Sarıalioğlu, M. Sarı & S. Pişkin
Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ÖZET: Sodyum metaborat ($NaBO_2$), kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boraks türevi bileşiğidir. Bunun yanı sıra, hidrojen depolama ortamı olan sodyum borhidrürün üretiminde, bor kaynağı olarak sodyum metaboratın kullanıldığı yöntemler mevcuttur. Bundan dolayı, sodyum metaboratın enerji alanındaki kullanımı ve gerekse ticari boratlar sınıfındaki önemi giderek artmaktadır. Bu çalışmada, endüstriyel ve teknolojik açıdan önem taşıyan sodyum metaboratın ekonomik olarak üretimi gerçekleştirilmiştir. Yüksek verimli sodyum metaborat eldesi için optimum reaksiyon parametreleri belirlendikten sonra sodyum boratların sudaki çözünürlük değerleri ve üretim denklemindeki stokiometrik oranlar dikkate alınarak hazırlanan susuz boraks, sodyum hidroksit ve su karışımı 1 lt'lik karıştırmalı reaktörde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon bitiminde elde edilen doygun sodyum borat çözeltisi oda sıcaklığına soğutularak kristallerin oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen kristaller X-Işını Difraksiyon (XRD) tekniği kullanılarak tanımlanmış ve sodyum metaborat 4-hidrat olduğu belirlenmiştir. Sodyum metaborat 4-hidratın ısıl özellikleri Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz (DTA/TG) yöntemiyle incelenmiş ve toplam su miktarı hesaplanmıştır. Sodyum metaborat 4-hidrat kalsine edilerek susuz sodyum metaborata dönüştürülmüştür. Ayrıca elde edilen ana ürünün fonksiyonel grup ve mikroyapı özellikleri sırasıyla, Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) enstrümantal analiz cihazları kullanılarak incelenmiştir.

ABSTRACT: Sodium metaborate ($NaBO_2$) is a derivate compound of borax which is commonly used in chemical industry. Moreover, $NaBO_2$ is boron source in production of sodium borohydride ($NaBH_4$), hydrogen storage medium. Therefore, the usage in energy fields and commercial importance in borate class of $NaBO_2$ are increasing day by day. In this study, the production of $NaBO_2$ which has industrial and technological importance is done economically. After identification of optimum reaction parameters for high yield sodium metaborate production, the mixture of dehydrate borax, sodium hydroxide and water was prepared according to the solubility data of sodium borates in water and stoichiometric proportion of production equation, was packed into a stirred-type glass reactor which has an internal volume of 1 lt. At the end of the time, saturated sodium borate solution was cooled down to the ambient temperature and crystals were obtained thereby. Powders were identified by X-Ray Diffractometer (XRD) as a sodium metaborate 4-hidrate. Thermal properties of sodium metaborate 4-hidrate was investigated by Differential Thermal

1 GİRİŞ

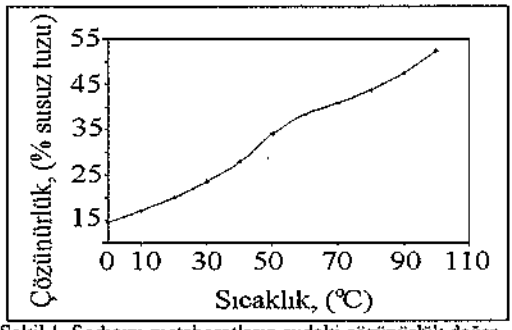
Sodyum metaborat ($NaBO_2$), sodyum perborat tetrahidratın ticari olarak üretiminde, fotografik ve tekstil kimyasallarında, deterjan, temizleyici ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılan ticari bir boraks türevi bileşiğidir (Garret, 1998).

Özellikle son yıllarda, hidrojen enerjisine yönelik gerçekleştirilen araştırmaların büyük bir kısmını, hidrojenin güvenilir ve hafif bir ortamda depolanması oluşturmaktadır. Bu nedenle, özellikli bir bor kimyasalı olan sodyum borhidrür ($NaBH_4$)'ün üretimi önem kazanmıştır (Schesinger vd, 1953). $NaBH_4$'ün üretim teknolojileri incelendiğinde, $NaBO_2$'ın bor kaynağı olarak kullanıldığı yöntemler mevcuttur (Goerring vd, 1964, Cooper 1973, Hale vd, 1990, Li vd, 2003, Kojima ve Haga, 2003). Bundan dolayı, $NaBO_2$'ın ticari boratlar sınıfındaki önemi giderek artmaktadır.

$NaBO_2$ bileşikleri, 4-hidrat, 2-hidrat ve susuz olmak üzere içerdikleri su miktarlarına göre sınıflandırılabilir (Perry, 1995). X-Işını difraksiyon çalışmaları ile sodyum metaborat 4-hidratın molekül yapısı $NaB(OH)_4.2H_2O$ olarak tanımlanmıştır. 4-tetrahidrat kristalleri, 1.743 g/cm^3 yoğunluk ile triklinik kristal sistemi özelliklerini göstermektedir (Habashi, 1997).

Bu çalışmada, sodyum metaborat üretimi gerçekleştirilirken, sodyum metaboratların sudaki çözünür-

lük değerlerinin sıcaklıkla değişimi göz önünde bulundurulmuştur. Sodyum metaboratların sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkta değişimi Şekil 1'de verilmektedir. Sodyum metaborat 4-hidratın sudaki çözeltisi, 53.6°C'de 2-hidrata dönüşmektedir.



Şekil 1. Sodyum metaboratların sudaki çözünürlük değerleri (Habashi, 1997)

Bu çalışmada, susuz boraks kaynaklı sodyum metaborat üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen ana ürünün yapısal özellikleri XRD, FT-IR, DTA/TG ve SEM enstrümantal analiz cihazları kullanılarak incelenmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzemelerin karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu; XRD (X-Işınları Difraktrometresi), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi), DTA/TG (Diferansiyel Termal Analiz/ Termogravimetri) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) enstrümantal analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Malzemelerin kristal özellikleri, X-Işınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuKα tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro X-Işını difroktrometre cihazıyla belirlenmiştir.

Malzemelerin fonksiyonel grup özellikleri, Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektrometresinde incelenmiştir. Numuneler, cihazın "Universal ATR Sampling Accesory" parçasına yerleştirilerek 4000–650 cm^{-1} dalga boyu aralığında analiz edilmişlerdir.

Numunelerin ısıl özellikleri, Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.

Malzemelerin mikro yapıları, JEOL marka taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Numuneler yapışkan bant yardımıyla cihazın numune kabına sabitlenerek analiz için hazır hale getirilmiştir.

2.2 Çalışmada kullanılan malzemeler

Sodyum metaborat üretiminde, ana hammadde olarak Bandırma Eti Bor Tesislerinden temin edilen boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) kullanılmıştır. Boraksın kimyasal analizi Çizelge 1'de verilmektedir.

Üretim için kullanılan sodyum hidroksit peletleri % 99 saflıktadır.

Referans madde olarak, Riedel-de Haen marka % 98 saflıktaki sodyum metaborat 4-hidrat kullanılmıştır.

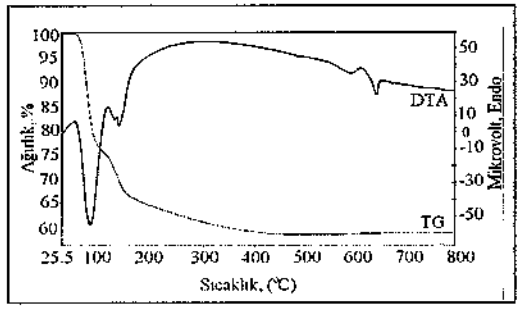
Çizelge 1. Boraksın kimyasal analizi

Bileşen	%
Na_2O	16.25
B_2O_3	36.52
H_2O	47.23

2.3 Deneysel metod

2.3.1 Boraksın kalsinasyonu

Boraksın kalsinasyon sıcaklığı, DTA/TG analizi ile belirlenmiştir. Numune, 30–800°C aralığında N_2 atmosferinde, 10°C/dk'lik ısıtma hızı adımlarıyla platin kroze içerisinde ısıtılmıştır. Şekil 2'de verilen DTA/TG eğrisi incelendiğinde, 500°C'den sonra mineralin kütlesinde herhangi bir değişim görülmemektedir.



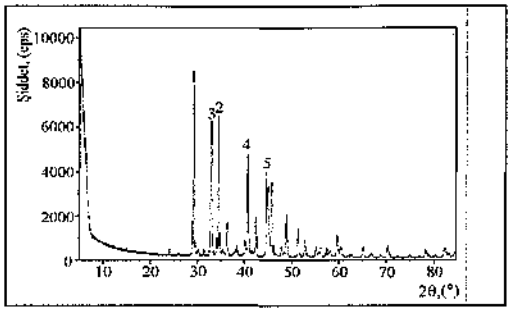
Şekil 2. Boraksın DTA/TG eğrisi

2.3.2 $NaBO_2$ üretimi

Sodyum metaborat aşağıdaki reaksiyon temel alınarak üretilmiştir;

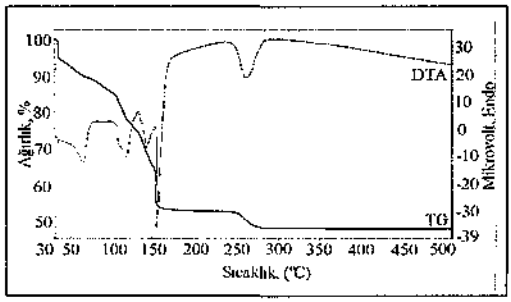
$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \rightarrow 4NaBO_2 + H_2O \quad (1)$$

Sodyum boratların sudaki çözünürlük değerleri ve üretim denkleminin stokiyometrik oranları dikkate alınarak hazırlanan susuz boraks, sodyum hidroksit ve su karışımı 1 lt'lik karıştırmalı reaktörde 90°C'de 150 dakika boyunca reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon bitiminde elde edilen doygun sodyum borat çözeltisi oda sıcaklığına soğutularak kristallerin oluşumu sağlanmıştır. Oluşan kristallerin faz özellikleri XRD tekniği kullanılarak incelenerek sodyum metaborat hidrat [$NaB(OH)_4.2H_2O$] olduğu saptanmış ve XRD diyagramı Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 3. $NaB(OH)_4.2H_2O$'in XRD diyagramı

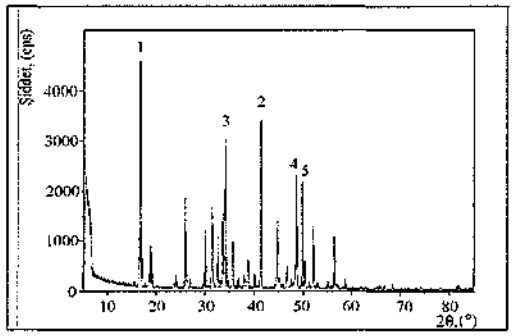
Sodyum metaborat hidratın yapısındaki su miktarının bulunması ve dehidrasyon sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla, kristallerin ısıl özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4. $NaB(OH)_4.2H_2O$'in DTA/TG eğrisi

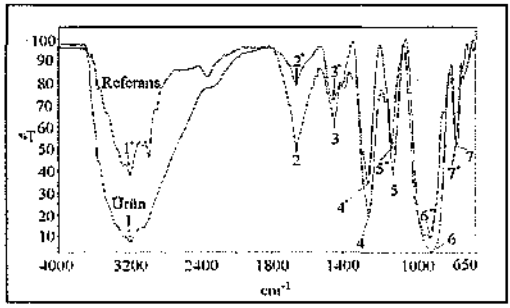
Numune platin kroze içerisinde, 5°C/dk'lık ısıtma hızı ile 30–500°C aralığında N_2 atmosferi altında ısıtılmıştır. Sodyum metaborat hidrata ait DTA/TG eğrisi Şekil 4'te verilmektedir. TG verileriyle numunenin % ağırlık azalmaları belirlenmiş su miktarı 4 mol olarak hesaplanmıştır.

Sodyum metaborat 4-hidrat, 320°C'deki 3 saatlik dehidrasyon sonucunda susuz sodyum metaborata dönüştürülmüştür. Dehidrasyon sonucu elde edilen susuz numunenin tekrar XRD analizi yapılmış ve yapının sodyum metaborat ($NaBO_2$) olduğu belirlenmiştir. Susuz numunenin XRD diyagramı Şekil 5'te verilmektedir.



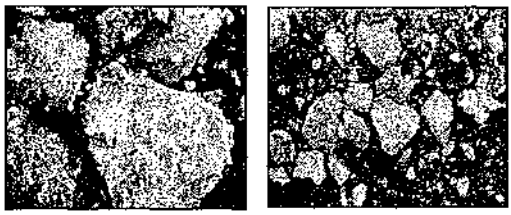
Şekil 5. $NaBO_2$'ın XRD diyagramı

Üretilen sodyum metaborat hidrat numunesinin kızıl ötesi spektrumda yer alan absorpsiyon bant bölgeleri incelenmiş ve referans numuneye ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6'da ürüne ve referansa ait kızıl ötesi spektrumları verilmektedir.



Şekil.6 Ürün ve referans sodyum metaborat 4-hidratın FT-IR spektrumları

Üretilen $NaB(OH)_4.2H_2O$'ın mikro yapısı, taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. x50 ve x150 büyütmeye ait SEM görüntüleri Şekil 7'de verilmektedir. Görüntüler temel alınarak, parçacık boyutu yaklaşık 444 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. $NaB(OH)_4.2H_2O$'ın SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x150

3 DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Boraksın kalsinasyonu

Deneysel çalışmaların ilk aşamasını boraksın kalsinasyonu oluşturmaktadır. Şekil 2'de verilen DTA/TG eğrisi incelendiğinde, boraksın ısısal bozunmunun beş endotermik aşamadan oluştuğu görülmektedir. İlk üç basamakta boraksın kalsinasyonu gerçekleşirken, son iki basamakta ise susuz boraks erimektedir. TG eğrisi göz önünde bulundurularak $Na_2B_4O_7.10H_2O$'ın yapısındaki 10 mol suyun 500°C'de tamamen uzaklaştığı belirlenmiştir.

3.2 $NaB(OH)_4.2H_2O$'ün karakterizasyonu

Reaksiyonu sonucunda elde edilen kristallerin X-ışını analizi sonucunda $NaB(OH)_4.2H_2O$ olduğu belirlenmiştir. En büyük şiddete sahip ilk beş pikin X-ışını analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmektedir. Ürünün %100'lük piki, 4035 cps şiddetinde ve 16.63° difraksiyon açısında oluşmuştur.

Çizelge 2. $NaB(OH)_4.2H_2O$'ün X-ışını analiz sonuçları

Pik no	2θ (°)	Şiddet (cps)
1	16.63	4035
2	41.31	3256
3	33.99	2372
4	48.31	2091
5	49.71	2025

Sodyum metaborat 4-hidrat kristallerinin ısıl özellikleri DTA/TG analizi ile incelenmiştir. Şekil 4'te verilen DTA eğrisine göre, sodyum metaborat hidrat 5 endotermik reaksiyon ile susuz sodyum metaborata dönüşmektedir. TG verileri temel alınarak yapılan hesaplamalar neticesinde numunedeki toplam % ağırlık azalması 51.79 ve yapıdaki su miktarı 4 mol olarak bulunmuştur.

Şekil 6'daki FT-IR spektrumlarına ait absorpsiyon bant bölgeleri Çizelge 3'te verilmektedir. Referans ve numuneye ait kızıl ötesi spektrumda bulunan absorpsiyon bant bölgeleri incelendiğinde, aynı fonksiyonel gruplardan kaynaklanan bantların benzer dalga boylarında oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 3. Referans ve numunenin kızıl ötesi spektrumda bulunan absorpsiyon bant bölgeleri (Pişkin, 1983)

Pik No	Referans λ (cm^{-1})	Numune λ (cm^{-1})	Bant Bölgesi
1-1*	3191.61	3185.67	$(OH)^{-1}$ uzama ve serbest su bandı
2-2*	1662,47	1660.92	Serbest su bandı
3-3*	1460.21	1449.84	B-O asimetrik uzama bandı
4-4*	1259.02	1254.55	$(OH)^{-1}$ düzlem içinde eğilme bandı
5-5*	1128.26	1119.74	B-O asimetrik uzama bandı
6-6*	908.46	899.34	B-O simetrik uzama bandı
7-7*	765.45	759.56	$(OH)^{-1}$ düzlem dışı eğilme ve B-O simetrik uzama bandı

3.3 $NaBO_2$'nin karakterizasyonu

Sodyum metaborat 4-hidrat, 320°C'deki 3 saatlik kalsinasyonu ile elde edilmiş dehidrat kristallerinin X-ışını analiziyle, susuz sodyum metaborat olduğu saptanmıştır. En büyük şiddete sahip ilk beş pikin X-ışını analiz sonuçları Çizelge 4'te verilmektedir. Ürünün %100'lük piki, 7456 cps şiddetinde ve 29.18° difraksiyon açısında oluşmuştur.

Çizelge 4. $NaBO_2$'nin X-ışını analiz sonuçları

Pik no	2θ (°)	Şiddet (cps)
1	29.18	7456
2	34.40	6011
3	32.93	5950
4	40.73	4441
5	44.69	2402

4 DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen susuz boraks kaynaklı, sodyum metaborat üretiminin aşağıda verilen denklemlerle ifade edilebileceği belirlenmiştir;

1.Adım: $Na_2B_4O_7.10H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7+10H_2O$ (2)

2.Adım: $1/4Na_2B_4O_7+1/2NaOH+5/4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4.2H_2O$ (3)

3.Adım: $NaB(OH)_4.2H_2O \rightarrow NaBO_2+4H_2O$ (4)

$NaBO_2$ üretiminin ilk adımını oluşturan boraksın dehidrasyon reaksiyonu, 500°C'de gerçekleştirilmiştir.

$NaBO_2$ üretimi; susuz boraks, sodyum hidroksit ile su karışımının 90°C ve 150 dakikalık reaksiyonu sonucunda üretilmiştir. Üretimde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, sodyum boratların sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi göz önünde bulundurularak reaksiyon karışımının hazırlanmasıdır. Böylece, reaksiyon sonucunda doygun sodyum borat çözeltisi elde edilmiş olacaktır. Kristallerin oluşumu, çözeltinin oda sıcaklığına soğutulmasıyla gözlenecektir.

Üretimin son aşamasını ise susuz sodyum metaborat eldesi oluşturmaktadır. Sodyum metaborat 4-hidratın dehidrasyon reaksiyonu 320°C'de gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, sodyum metaborat 4-hidrat kristallerine ait XRD, DTA/TG ve FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde birbiriyle uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, ülkemizde üretilen boraks bileşiği kullanılarak, yüksek verimle susuz sodyum metaborat üretimi gerçekleştirilmiştir.

5 TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Devlet Planlanma Teşkilatı (DPT)'nca desteklenen 23-DPT–07–01–02 no'lu "Çeşitli Bor Bileşiklerinden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi" adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Cooper, B.H.R., (1973). Electrolytic Process for the Production of Alkali Metal Boroyhdrides. US Paten No: 3,734,842.

Garret, E. D., (1998). Borates, Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use. Elsevier.

Goerring, D., Schabacher, W., Schubert, F., (1964). Process for the Production of Boranates. US Paten No: 3,140,150.

Habashi, F., (1997). Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley Hale, C. H., Sharifian, H. (1990).Production of Metal Borohydrides and Organic Onuium Borohydrides. US Paten No: 4,931,154.

Hale,C.H. ve Sharifian.H.,(1990), "Production of Metal Borohydrides and Organic Onium Borohdrides", United States Patent No:4,931,154.

Kojima, Y., Haga, T., (2003). Recyling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride.International Journal of Hydrogen Energy, 28. 989-993.

Li, Z.P., Morigazaki, N., Liu, B.H., Suda, S., (2003). Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrated Borax through Ball Milling at Room Temperature. Journal of Alloys and Compounds, 349, 232- 236.

Pişkin, S., (1983). Hidrate bor minerallerin termik özellikleri, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Schlesinger HI, Brown, HC, Finholt, AE, Gilbreath, JR, Hoekstra, HR, Hyde, EK., (1953). Sodium Borohydride,Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. Journal of American Chemical Society, 75, 215–219.

Mikrodalga Enerjisi ile Üretilen Bor Uç Ürünlerinin Sentez ve Karakterizasyonu

Synthesis and Characterization of Speciality Boron Products Produced by Microwave Energy

S. Seyyidoğlu & A. Yılmaz
Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531, Ankara
M. Özenbaş
Malzeme ve Metalurji Müh. Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531,Ankara

ÖZET: Bu çalışmada, mikrodalga radyasyonuna karşı aktif olan üre, sukroz bileşikleri ve Ln_2O_3 (Ln=La, Nd, Dy, Ho) ve H_3BO_3 toz numuneleri 1:2 oranında karıştırılarak mutfak tipi mikrodalga fırında 17 dakika tepkimeye sokulmuş ve devamında 2 saatlik yüksek sıcaklıkta ısıtmayla hedef bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD, FT-IR, Raman ve SEM çalışmalarıyla yapılmıştır.

ABSTRACT: In this study, microwave active urea, and sucrose molecules and Ln_2O_3 (Ln=La, Nd, Dy, Ho) were reacted with H_3BO_3 for 17 minutes in kitchen type microwave oven and they were heated 2 hours more at muffle furnace to produce expected lanthanide orthoborates. XRD, FT-IR, Raman, and SEM instruments were used to characterize the final products.

1 GİRİŞ

Nadir toprak elementi içeren borat bileşikleri lüminesans ve doğrusal olmayan optik özellikleri taşımaktadır [Zhang, 2002]. Bu sebeplerden dolayı birçok araştırmacı yeni borat bileşikleri sentezlemek için çalışmaktadır. $Na_3Sm_2(BO_3)_3$ [Zhang, 2002], $LnBO_3:Eu^{3+}$, $La_{26}O_{27}(BO_3)_8:Eu^{3+}$, $Gd_{17.33}O_{16}$ [Jubera, 2003], $Ba_3Ln(BO_3)_3$ (Ln= La-Lu, Y) [Khamaganova, 1999], $Na_2Ln_2(BO_3)_2O$ (Ln= Sm, Eu, Gd) [Corbel, 1999] bileşikleri bu amaçla sentezlenmiştir.

Nadir toprak elementi içeren bileşiklerin sentezinde çeşitli teknikler kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle hekzagonal $YBO_3:Eu^{3+}$ nanokristalleri elde edilmiştir [Jiang, 2003). Diğer çalışmada, $DyBO_3$ ve $ErBO_3$ kristalleri yüksek basınç (8 GPa) altında 3 saat bekletildikten sonra 1600 K'de 10 dakika ısıtılarak elde edilmiştir [Huppertz, 2002]. Hekzaborat, $H_3LnB_6O_{12}$ (Ln= Sm-Lu) bileşikleri ise borik asit eriyiği içinde üretilmiştir [Li, 2002]. $GdBO_3$ bileşiği ve faz geçişleri ise katı-hal tepkimesiyle incelenmiştir [Ren, 1999]. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada $YBO_3:Eu^{3+}$ kristalleri asetat ortamında büyütülmüştür [Jiang, 2004]. $LnBO_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Eu) bileşiklerinin kristal yapıları, yüksek sıcaklık ve ıslak işlem yolları kullanılarak sentezlendikten sonra incelenmiştir [Lemanceau, 1999].

2 DENEYSEL ÇALIŞMA

Mikrodalga deneylerinde Ln_2O_3 (Ln=La, Nd, Sm, Dy,Ho), H_3BO_3 (Aldrich, Merck) toz bileşikleri kullanılmıştır. Tüm ısıtmalar oksijen ortamında yapılmıştır. Tam katsal oranlar ve deney koşulları Tablo 1'de verilmiştir. Hesaplanan karışımlar agat karıştırıcıda öğütülmüş ve tartılmıştır. Daha sonra bu karışımlar porselen kaplara koyulmuş ve mikrodalga fırında tepkimeye girmeleri sağlanmıştır.

X-ışınları toz kırınım (XRD) desenleri Rigaku Miniflex Diffractometer (Cu Kα radyasyonlu, 30Kv, 10 mA, λ=1.54051 Å) cihazında alınmıştır. Taramalar $15^o<2\theta<80^o$ arasında alınmıştır. Tepe noktaları analizinde CELREF [Altermatt, 1987] programı kullanılmıştır. Nicolet 510 FT-IR kızılötesi cihazı 400-1400 cm^{-1} arasında kullanılmıştır. Kızılötesi ölçümleri için 180 °C'de 1 gün kurutulan KBr peletleri kullanılmıştır. KBr'nin numuneye oranı 100mg:3mg olarak alınmıştır. Andor CCD 'li Jobin Yvon-Horiba Raman cihazı 50-1200 cm^{-1} arasında kullanılmıştır. SEM resimleri, NORAN (system 6 X-ray Microanalyisi System & Semafore Digitizer) cihazıyla desteklenmiş JEOL JSM 6400 (20 kV) cihazından alınmıştır. Numuneler HUMMLE VII Sputter Coating Device (ANATECH) kullanılarak ine altın tabakasıyla kaplanmıştır.

Tablo 1. Tam Katsal Oranlar ve Isıtma Koşulları

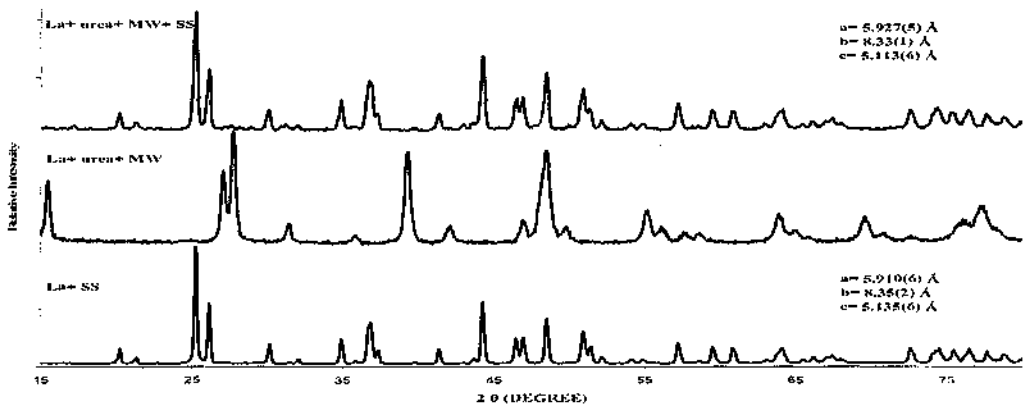
Deney No:	Ln_2O_3:H_3BO_3(1:2)	Mikrodalga (Dakika)	Katı-Hal (Saat)
D202	La_2O_3:H_3BO_3		950°C-11.5s
D203	Nd_2O_3:H_3BO_3		950°C-11.5s
D205	Dy_2O_3:H_3BO_3		950°C-11.5s
D206	Ho_2O_3:H_3BO_3		950°C-11.5s
D113	La_2O_3:H_3BO_3:%40üre	850W-5dak.+ 1000W-16dak.	950°C-2s
D114	Nd_2O_3:H_3BO_3:%40üre	850W-3dak.+ 1000W-18dak.	950°C-2s
D116	Dy_2O_3:H_3BO_3:%40üre	850W-7dak.+ 1000W-18dak.	950°C-2s
D117	Ho_2O_3:H_3BO_3:%40üre	850W-7dak.+ 1000W-18dak.	950°C-2s
D118	La_2O_3:H_3BO_3:%40sukroz	850W-5dak.+ 1000W-16dak.	950°C-2s
D119	Nd_2O_3:H_3BO_3:%40sukroz	850W-10dak.+ 1000W-7dak.	950°C-2s
D121	Dy_2O_3:H_3BO_3:%40sukroz	850W-10dak.+ 1000W-7dak.	950°C-2s
D122	Ho_2O_3:H_3BO_3:%40sukroz	850W-10dak.+ 1000W-7dak.	950°C-2s

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

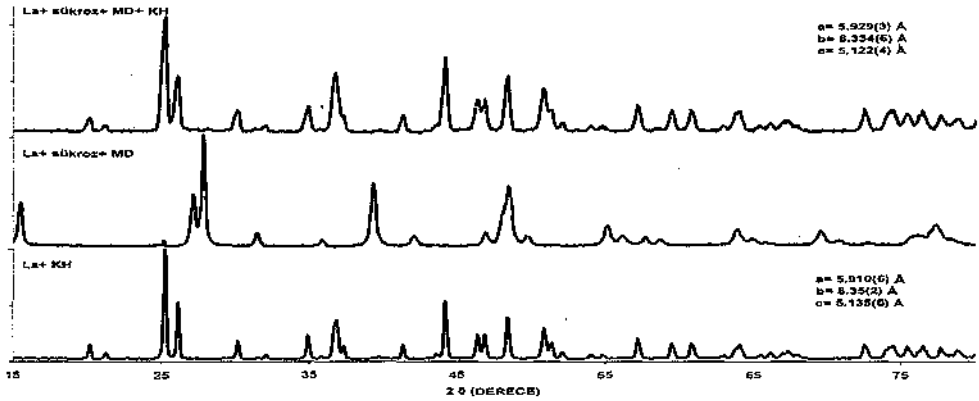
Mikrodalga ile ısıtma genellikle daha hızlı, basit ve enerji açısından verimlidir. Bu çalışmada nadir toprak elementi içeren borat bileşikleri mikrodalga enerjisi kullanılarak sentezlenmiştir ve X-ışınları toz kırınımı cihazıyla karakterize edilmiştir. İleri karakterizasyon FT-IR, Raman, SEM ve EDX çalışmalarıyla yapılmıştır. Mikrodalga enerjisi ve mikrodalga aktif üre ve sukroz kullanılarak elde edilen nadir toprak elementli borat bileşikleri 11.5 saat 950°C'de ısıtılan örneklerle karşılaştırılmıştır.

Şekil 1 ve 2'de lantan elementi içeren borat bileşiğinin üre ve sükrozla mikrodalga fırında ısıtılmasıyla elde edilen ürünler ve normal fırında hazırlanmış $LaBO_3$ bileşiğinin XRD desenleri verilmiştir. Bu şekillerde, mikrodalga enerjisi ile etkinleştirilen ürünlerin 2 saatlik ısıtmadan sonra katı-hal yöntemiyle elde edilen ortorombik $LaBO_3$ bileşigiyle aynı kristal yapıda (uzay grubu Pnam) olduğu ve çok yakın hücre boyutlarına sahip olduğu gözlenmektedir.

Şekil1. $LaBO_3$ bileşiğinin üre ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 2. $LaBO_3$ bileşiğinin sukroz ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 3 ve 4'te, $NdBO_3$ bileşiğinin de $LaBO_3$ gibi ortorombik yapıda olduğu gözlenmektedir. Hücre boyutları ise literatür değerleriyle uyum içindedir [Laureiro, 1990].

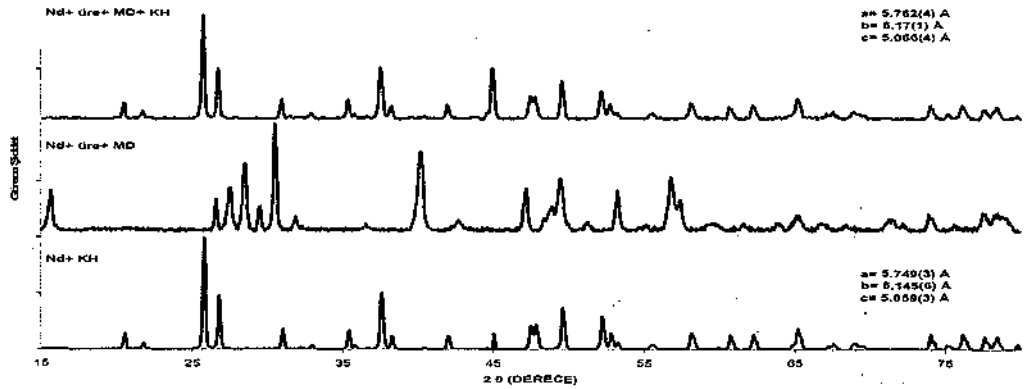
Şekil 5, 6, 7 ve 8'deki $DyBO_3$ ve $HoBO_3$ bileşikleri hekzagonal yapıda indekslenmiş ve değerleri literature değerlerine yakın bulunmuştur [Laureiro, 1990].

Bu bileşikler arasından $NdBO_3$ bileşiğinin FT-IR ve Raman titreşim analiz sonuçları Şekil 9 ve 10'da verilmiştir.

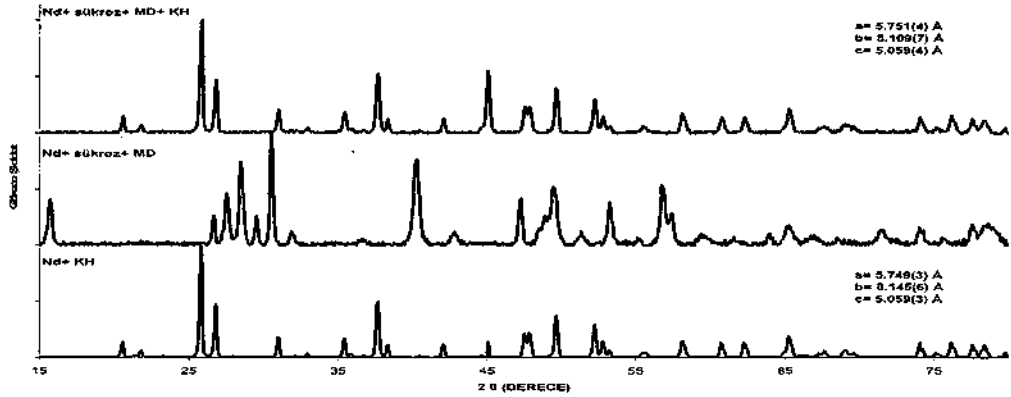
Bu sonuçlar, üre ve sukroz kullanılarak elde edilen $NdBO_3$ bileşiğinin katı hal ile elde edilen $NdBO_3$ ile aynı yapıda olduğunu desteklemektedir.

Bu çalışmadan çıkan bir diğer sonuç ise mikrodalga ile üretilen bileşiklerin katı-hal yöntemiyle üretilen bileşiklere oranla daha küçük parçacık boyutlarına sahip olduklarıdır. Şekil 11'de $NdBO_3$ bileşiği için bu değişiklik SEM resimlerinde gözükmektedir

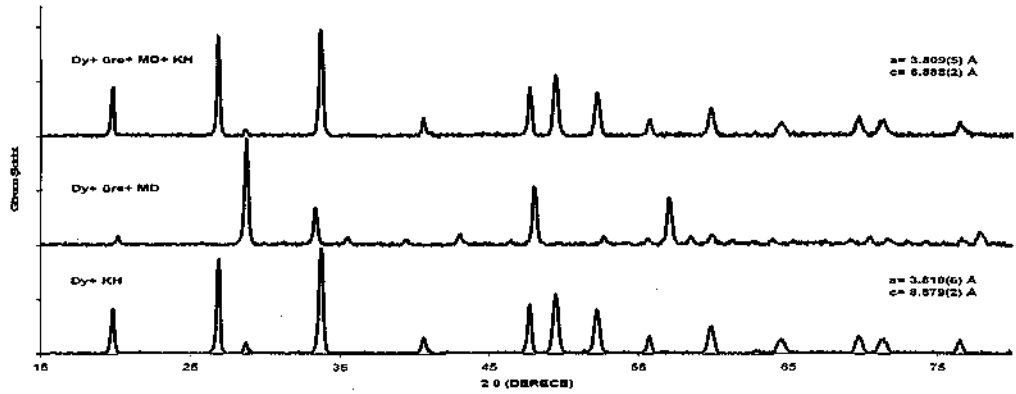
Şekil 3.. $NdBO_3$ bileşiğinin üre ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



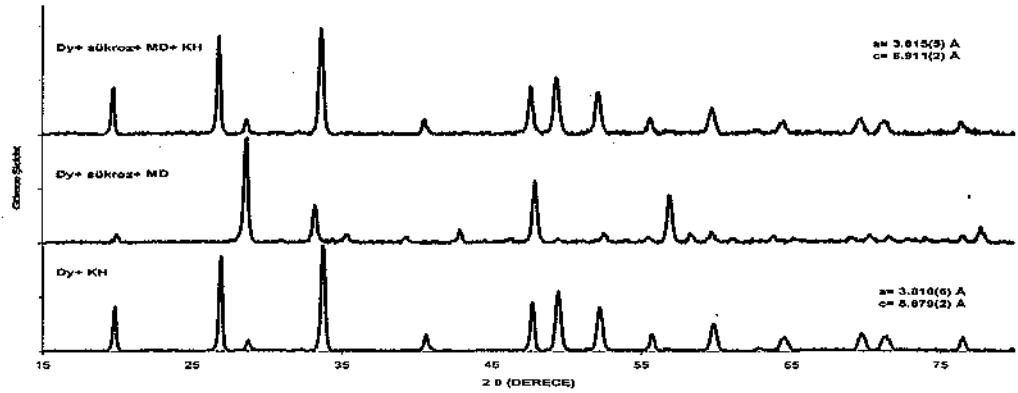
Şekil 4. $NdBO_3$ bileşiğinin sukroz ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



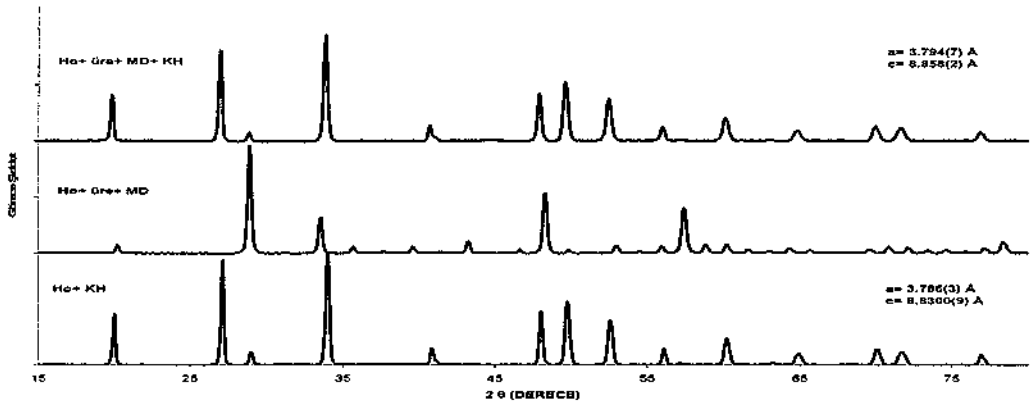
Şekil 5. $DyBO_3$ bileşiğinin üre ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



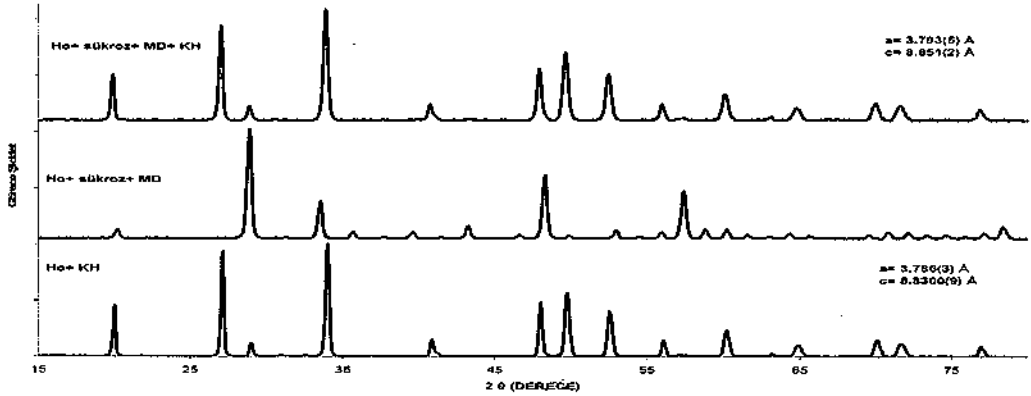
Şekil 6. $DyBO_3$ bileşiğinin sukroz ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



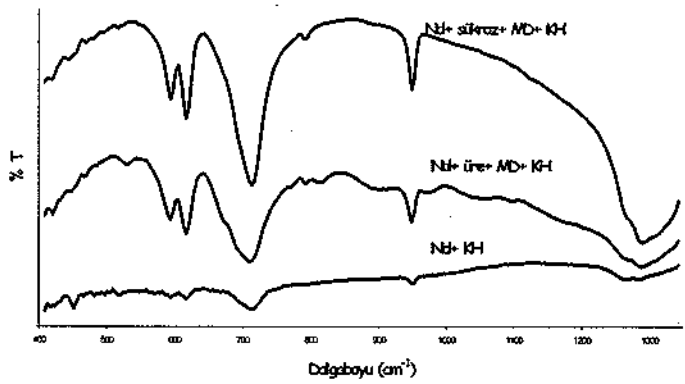
Şekil 7. $HoBO_3$ bileşiğinin üre ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



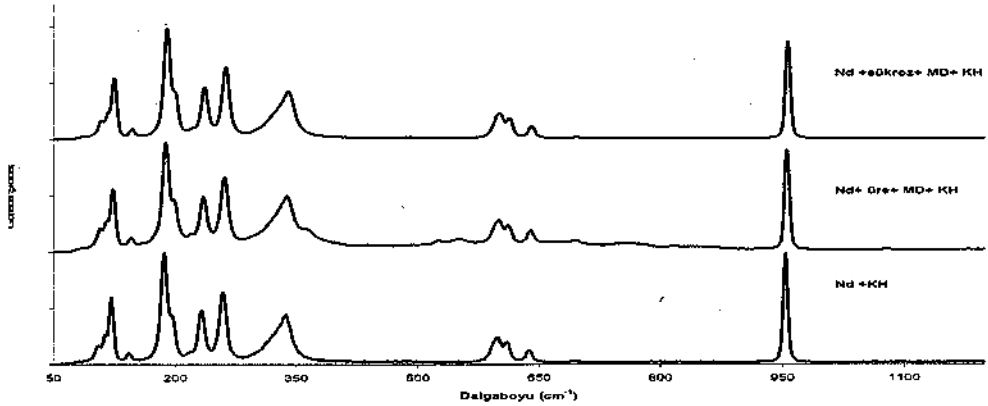
Şekil 8. $HoBO_3$ bileşiğinin sukroz ile tepkimesinden elde edilen X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 9. $NdBO_3$ bileşiğinin sukroz ve üre ile tepkimesinden elde edilen FT-IR spektrası

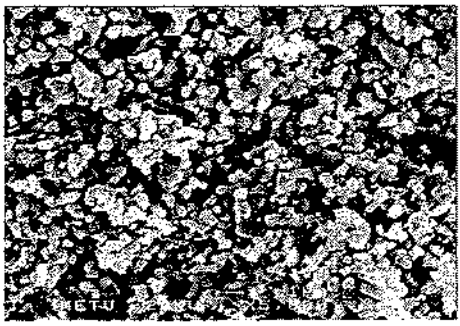


Şekil 10. $NdBO_3$ bileşiğinin sukroz ve üre ile tepkimesinden elde edilen Raman spektrası

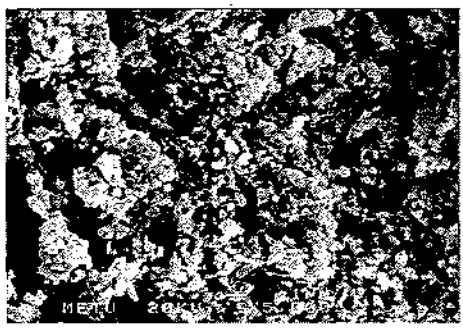


Şekil 11. $NdBO_3$ bileşiğinin katı hal, sukroz, üre tepkimesinden elde edilen SEM resimleri

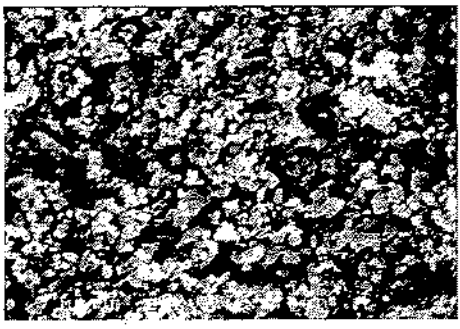
a) Katı-hal



b) Üre



c) Sukroz



Sonuç olarak, $LnBO_3$ (Ln=La, Nd, Dy, Ho) bileşikleri literatürde ilk defa mikrodalga enejisi kullanılarak elde edilmiş ve karakterize edilmişlerdir. Ürünlerin toz kırınım desenlerinden elde edilen sonuçlar literatürde katı-hal yöntemiyle elde edilen sonuçlarla uyum içindedir. Bu yöntemle, nadir toprak elementi içeren boratlar en az enerji tüketimiyle elde edilmiştir. Bu çalışmadan çıkan ikinci sonuç ise elde edilen ürünlerin tanecik boyutlarının küçülmesidir. Katı-hal yöntemiyle elde edilen bileşikler 1 μm civarındayken, mikrodalga ile üretilen lantanit ortoboratlar 500 nm büyüklüğe düşmüşlerdir.

KAYNAKLAR

Altermatt U. D., Brown I. D., A real-space computer-based symmetry algebra, Acta Cryst., A34, (1987), 125-130.

Corbel G., Leblanc M., Antic-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M., Crystal Structure of Sodium Rare Earth Oxyborates $Na_2Ln_2(BO_3)_2O$ (Ln=Sm, Eu, Gd) and Optical Analysis of $Na_2Gd_2(BO_3)_2O:Eu^{3+}$, J. Solid State Chemistry, 144, (1999), 35-44.

Huppertz H., Eltz B. V. D., Hoffmann R. D., Piotrowski H., Multivanil High-Pressure Syntheses and Crsytal Structures of the New Rare-Earth Oxoborates χ-$DyBO_3$ and χ-$ErBO_3$, J. Solid State Chemistry, 166, (2002), 203-212.

Jiang X. C., Sun L. D., Feng W., Yan C. H., Acetate-Mediated Growth of Drumlike $YBO_3:Eu^{3+}$ Crystals, Crystal Growth & Design, 4, 3, (2004), 517-520.

Jiang X. C., Yan C. H., Sun L. D., Wei Z. G., Liao C. S., Hydrothermal homogeneous urea precipitation of hexagonal $YBO_3:Eu^{3+}$ nanocrystals with improved luminescent properties, J. Solid State Chemistry, 175, (2003), 245-251.

Jubera V., Chaminade J. P., Garcia A., Guillen F., Fouassier C., Luminescent properties of Eu^{3+}-activated lithium rare earth borates and oxoborates, J. Luminescence, 101, (2003), 1-10.

Khamaganova T. N., Kuperman N. M., Bazarova Z. G., The Double Borates $Ba_3Ln(BO_3)_3$, Ln= La-Lu, Y, J. Solid State Chemistry, 145, (1999), 33-36.

Laureiro Y., Veiga M. L., Fernandez F., Saez-Puche R., Jerez A., Pico C., Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Some $LnBO_3$ (Ln=Nd, Gd, Tb, Dy AND Er) Compounds, Journal of the Less-Common Metals, 157, (1990), 335-341.

Lemanceau S., Bertrand-Chadeyron G., Mahiou R., El-Ghozzi M., Cousseins J. C., Conflant P., Vannier R. N., Synthesis and Characterization of H-$LnBO_3$ Orthoborates (Ln=La, Nd, Sm, and Eu), J. Solid State Chemistry, 148, (1999), 229-235.

Li L., Lu P., Wang Y., Jin X., Li G., Wang Y., You L., Lin J., Synthesis of Rare Earth Polyborates Using Molten Boric Acid as a Flux, Chem. Mater. ,14, (2002), 4963-4968.

Ren M., Lin J. H., Dong Y., Yang L. Q., Su M. Z., You L. P., Structure and Phase Transition of $GdBO_3$, Chem. Mater., 11, (1999), 1576-1580.

Zhang, Y., Chen X. L., Liang J. K., Xu, T., Synthesis and structural study of new rare earth sodium borates, J. Alloys and Compounds, 333,(2002), 72-75.

Zhang, G., Wu Y., Fu P., Wang G., Liu H., Fan G., Chen C., A new sodium samarium borate $Na_3Sm_2(BO_3)_3$, J. Physics and Chemistry of Solids, 63, (2002), 145-169.

Bilgilendirme: Bu çalışma BAP-2005-07-02-00-53 numaralı proje tarafından desteklenmektedir.

Borhidrürlü Yakıt Pili Uygulamalarında Farklı Gümüş Oksit Yapılarının Anodik Davranışının İncelenmesi

Anodic Behaviour of Various Silver Oxide Structures in Fuel Cell Applications of Borohydride

E. Sanlı & B.Z. Uysal
Gazi Üni. Müh-Mim Fakültesi Kimya Müh. Bölümü, Ankara.

H. Çelikkan
Maden Tetkik Arama Enstitüsü, Ankara.

L. Aksu
Gazi Üni. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü, Ankara.

ÖZET: $NaBH_4$'ün oksidasyonunda katalitik etki gösteren Ag oksit tabakalarının davranışları incelenmiştir. NaOH ve H_2O_2 çözeltileri ile Ag yüzeyinde farklı oksit tabakaları oluşturulmuştur. H_2O_2 ile oksitlenen Ag yüzeyinde ince granüller şeklinde ve NaOH ile oksitlenen Ag yüzeyinde ise fibroz yapıda Ag oksit yapıları oluştuğu tespit edilmiştir. H_2O_2 ile elde edilen granüler Ag oksit elektrot ile katalizlenen $NaBH_4$'ün oksidasyonunun daha yüksek akım yoğunluğu verdiği tespit edilmiştir.

ABSTRACT:The effect of electroactive Ag oxides upon the oxidation of $NaBH_4$ was investigated. The Ag surface was oxidized with H_2O_2 and NaOH solutions. The treatment of Ag surface with H_2O_2 gave a granulated compact layer which was observed to give a very high current density compared with the electrode treated with NaOH which resulted a fibrous layer with a lower electrocatalytic effect.

1 GİRİŞ

Yakıt pilleri yüksek verimle çalışan, kirletici emisyonları olmayan enerji üreten sistemlerdir. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevîren bataryalardır. En önemli yakıt pili tipleri; polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEMFC), alkali yakıt pilleri (AFC), fosforik asit yakıt pilleri (PAFC) ve katı oksit yakıt pilleri (SOFC)dir. Yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan yakıt türü hidrojendir. Hidrojen ise genellikle, hidrokarbonların parçalanması (reforming) ile elde edilmektedir. Parçalanma işlemi ve hidrojenin depolanma metotları özellikle küçük uygulamalar (small application) için hidrojenin kullanımını zorlaştırmaktadır.

Bu durum ise araştırmacıları, hidrojen dışında alternatif yakıtlar aramaya yönlendirmiştir. Metanol, etanol, etilen glikol ve doğal gaz ile çalışabilen yakıt pilleri geliştirilmiştir . Ancak gaz ve sıvı yakıtların elektro-oksidasyonları genellikle yavaş yürümekte ve tersinmez olarak meydana gelmektedir. Son dönemlerde ise, sulu bazik $NaBH_4$ çözeltisinin yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılması araştırılmaktadır (Li, 2003). Reaksiyon mekanizması:

Anot: $BH_4^- + 8\ OH^- = BO_2^- + 6\ H_2O + 8e$ E= -1,24 V

Katot: $O_2 + 4\ H_2O + 8\ e = 8\ OH^-$ E= -0,4 V

Toplam : $BH_4^- + 2\ O_2 = BO_2^- + 2\ H_2O$ E=-1,64 V

şeklindedir. $NaBH_4$'ün doğrudan yakıt olarak kullanıldığı sistemlere Doğrudan Borhidrürülü Yakıt Pilleri (DBFC) denilmektedir. Bu sistemler $NaBH_4$'ün elektro-oksidasyonu mekanizması üzerinden yürüdüğü halde, sistemde hidroliz reaksiyonu da gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon ile oluşan hidrojen gazı, verim kaybına yol açtığı ve sistemde tehlikeli olduğu için istenmemektedir:

$BH_4^- + 2\ H_2O = BO_2^- + 2\ H_2$ E= -1,24 V

Bir DBFC de teorik verim 8 elektron transferidir. Hidroliz reaksiyonu transfer olan elektron sayısını düşürmektedir. Yakıt pili verimini artırmada en kritik nokta anot materyalin seçimidir. Au anot kullanılarak 7e (Amendola, 1999), Pd elektrot ile 6e ve Ni elektrot ile 4e reaksiyonları gerçekleştirilmektedir (Liu, 2003). Anot materyalleri üzerinde yapılan çalışmalarda, metal alaşımların kullanılmasıyla daha üstün özelliklere sahip yakıt pilleri geliştirilmiştir (Li, 2003, Wang, 2006).

Elektrokimyasal uygulamalarda metaller üzerinde oluşan oksit filmlerinin önemli bir rol oynadıkları bilinmektedir (Avramov-Ivic, 2001). Bu durum Ag gibi katalitik etki gösteren yüzey oksitlerine sahip metalleri önemli kılmaktadır. Ag oksitler pek çok fazda bulunabilmektedirler. Özellikle Ag_2O (Ag(I)oksit) termodinamik olarak kararlı bir oksit yapısıdır (Zaky, 2004). Daha önceki çalışmamızda Ag_2O'in $NaBH_4$'ün indirgenmesinde katalitik etkiye sahip olduğu gösterilmiş ve sistemde transfer edilen elektron sayısının 6 olduğu kulometrik metot ile hesaplanmıştır (Sanlı, 2005). Bu çalışmada ise farklı oksit yapılarının $NaBH_4$'ün indirgenmesindeki etkisi incelenmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMA

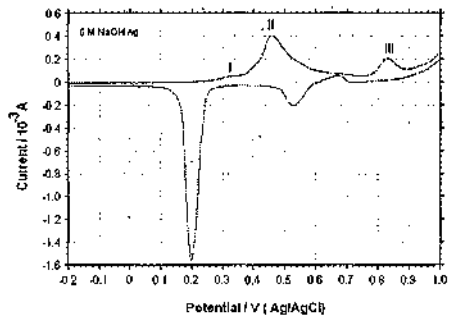
Elektrokimyasal deneyler, CH Instrument potansiyostat/Galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak Ag disk elektrot ve karşıt olarak olarak Pt spiral elektrot kullanılmıştır. Referans ise pseudo Ag tel referens elektrottur. Ölçümler hidroliz reaksiyonunu önlemek için 6 M NaOH ortamında ve farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında yapılmıştır.

Elektrotların fiziksel yapısının tespit edilmesi için elektrot yüzeylerinin SEM (scanning electron microscopy) görüntüleri alınmış ve XRD analizleri yapılmıştır. SEM çalışmaları Joel Scannig Electron Microscopy cihazı ile, XRD analizi ise RIGAKU, D/MAX-2200 marka cihazla yapılmıştır.

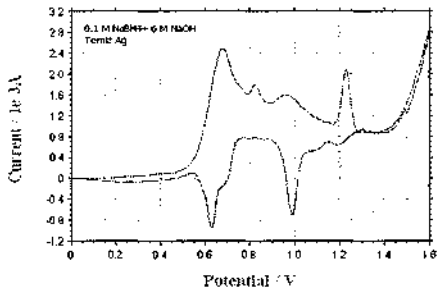
Empedans analizleri için ise Gamry Instrument cihazı kullanılarak, 10 mHz-10000 kHz'lik frekans aralığında açık devre potansiyelinde sistemin tepkisi Nyquist diyagramları olarak verilmiştir.

3 SONUÇLAR

Temiz Ag yüzeyinin 6 M NaOH ve 6M NaOH +0.1M $NaBH_4$ çözeltileri içindeki dönüşümlü voltametre eğrileri (CV) şekil-1 ve şekil-2'de görülmektedir. Şekil-1'de (I), $Ag(OH)_2^-$ yapısının, (II) Ag_2O'in oluştuğu ve (III) ise AgO'in oluştuğu potansiyelleri göstermektedir. $NaBH_4$ çözeltisi içinde Ag'ün oksit oluşum potansiyelinin yaklaşık 200 mV kaydığı açıkça görülmektedir.

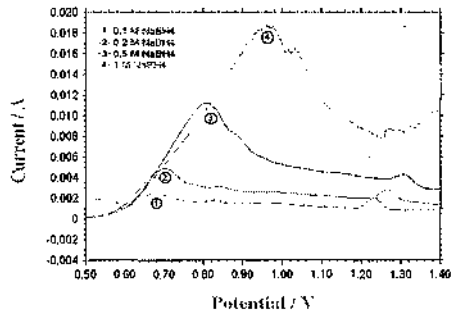


Şekil 1. 6M NaOH içinde Ag'ün CV grafiği.



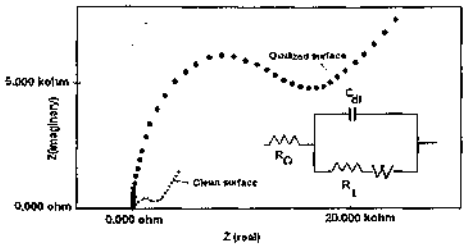
Şekil 2. 0.1M $NaBH_4$+ 6M NaOH içinde Ag'ün CV'si.

$NaBH_4$'ün oksidayonuna ait piklerin akım yoğunluğu $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir artış göstermektedir (şekil-3).



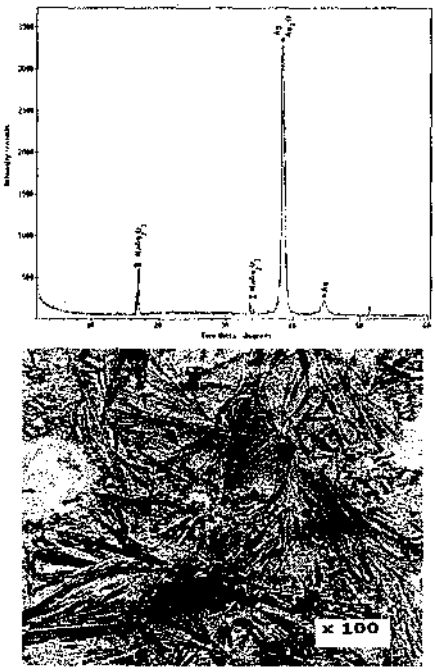
Şekil 3. Akım yoğunluğunun $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlı lineer artışı.

Temiz ve oksitli yüzeylerin, 0.1M NaBH4 + 6M NaOH çözeltisi içinde, 10 mHz- 10000 kHz frekans aralığında alınan empedans analizi sonuçları şekil-4'te Nyquist diyagramı olarak verilmiştir. Oksitli yüzeyde Ag_2O yapısından kaynaklanan yüksek direnç görülmektedir.

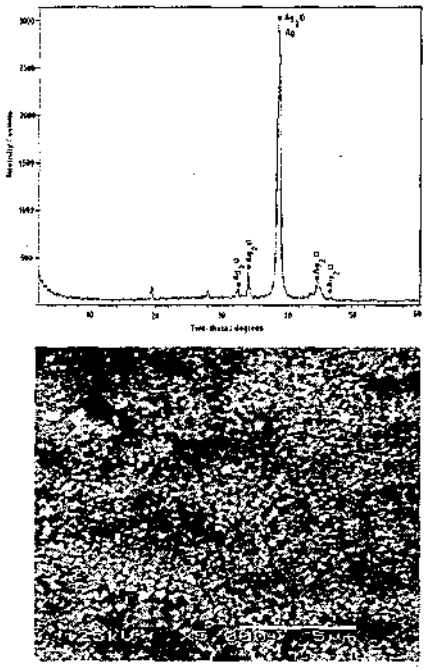


Şekil 4. Temiz ve oksitli Ag yüzeylerine ait Nyquist diyagramları.

Katalitik etkiye sahip olan Ag_2O yapısının partikül boyutunun $NaBH_4$'ün yükseltgenmesine olan etkisini incelemek amacıyla Ag yüzeyi kulometrik olarak 6 M NaOH ve %3.5'luk H_2O_2 çözeltileri içinde oksitlendirilmiştir.



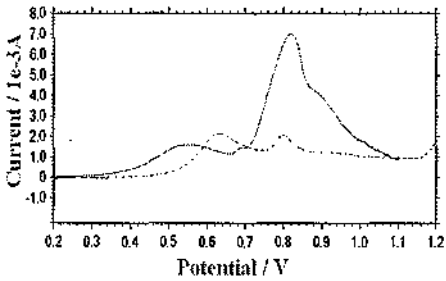
Şekil 5. 6M NaOH ile muamele edilen Ag yüzeyine ait XRD ve SEM sonuçları.



Şekil 6. %3.5'lik H2O2 ile muamele edilen Ag yüzeyine ait XRD ve SEM sonuçları.

Oluşan oksit yapılarının SEM görüntüleri ve XRD analizleri şekil-5 ve şekil-6'te gösterilmiştir.

Şekil-5, NaOH ile muamele edilen Ag yüzeyinde oluşan oksit yapısının fibroz yapıda olduğunu, gösterirken, H_2O_2 ile muamele edilen yüzeyde oluşan Ag oksit yapısının granüler yapıda olduğu şekil-6'te görülmektedir. Oluşan oksit yapıları Ag_2O yapısıdır. NaOH içerisinde oksitlenen yüzeyde $NaAg_2O_3$ gibi gümüşün yüksek oksitlerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Her iki oksit tabakasıyla 0.1 M NaBH4+ 6 M NaOH li ortamda alınan CV grafiklerinde, H_2O_2 ile oksitlenen yüzeyin $NaBH_4$'ün yükseltgenmesinde daha yüksek akım yoğunluğu verdiği net olarak şekil-7'da gösterilmektedir.



Şekil 7. 0.1 M $NaBH_4$+6M NaOH çözeltsinde H_2O_2 ile muamele edilmiş (—) ve NaOH ile muamele edilmiş (---) yüzeylere ait CV grafikleri.

4 TARTIŞMA

$NaBH_4$'ün Ag elektrot yüzeyinde yükseltgenmesinde katalitik etkiyi Ag_2O yapısı göstermektedir. Nyquist diyagramlarında düşük frekans bölgesinde görülen Warburg empedansı, Ag ve Ag_2O yüzeylerinde $NaBH_4$'ün yükseltgenmesi mekanizmasının, düşük $NaBH_4$ konsantrasyonlarında difüzyon kontrollü bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Yüksek konsantrasyondaki davranışının ayrıca incelenmesi gerekmektedir.

Ag elektrot yüzeyinde H_2O_2 ile oluşturulan Ag_2O yapısı ile, yüzeyde oluşan granüler yapıdan kaynaklanan oldukça yüksek bir akım yoğunluğu elde edilmektedir. Bu sonucun yakıt pili uygulamalarında değerlendirilmesi gereken önemli bir bulgu olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Amendola, S., Onnerud, P, Kelly, M., Petillo, P, Binder, M, 1999, J. Power Sources 84, 130-133.

Avramov-Ivic, M, Strbac, S., Mitrovic, V., 2001, Electrochimica Acta 46, 3175-3180.

Li, Z.P, Liu, B., Arai, K., Suda, S., 2003, J. Electrochemical Soc. 150, A868-A872.

Liu, B.H, Li, P., Suda, S., 2003, J. Electrochemical Soc. 150, A398-A402.

Sanlı, E., Çelikkan, H., Aksu, L., Uysal, B.Z., 2005, Proceedings International Hydrogen Energy Cong. Exhib. IHEC 2005, İST.

Wang, L., Ma, C., Sun , Y., Suda, S., 2006, J. Alloy and Comp., Article in Press.

Zaky, A., Assaf, F.H., Abd El Rahim, S., Mohamed, B., 2004, Applied Surface Science 221, 349-357.

Sodyum Metaboratın Geri Dönüşümü ile Sodyum Borhidrür Üretimi

Recycling Sodium Metaborate to Sodium Borohydride

Ö.Özer & H.Çelikkan
M.T.A Genel Müd. MAT D ai. Bşk. , Balgat, Ankara
U.Gündüz & B.Z.Uysal
Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maltepe, Ankara

ÖZET: Bu çalışmada, sodyum metaborat ($NaBO_2$), kalsiyum hidrür (CaH_2) ve silisyumdioksit (SiO_2) kullanılarak bilyalı değirmende sodyum borhidrür üretilmiştir. Reaksiyona giren kimyasalların mol oranları değiştirilerek, değişen sürelerde mekanik-kimyasal reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Borhidrür verimini arttırmak için CaH2'ün fazlası kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerde FT-IR, XRD ve elektrokimyasal analizler yapılmış ve sodyum borhidrürün oda sıcaklığında mekanik reaksiyon ile oluştuğu görülmüştür.

ABSTRACT: Sodium borohydride was synthesized by using sodium metaborate ($NaBO_2$), calcium hydride (CaH_2) and silisium diokside (SiO_2). All experiments were performed with planetary ball mill. The mole ratio of the reactants and the reaction time were experimental variables. In order to improve the borohydride yield, excess amount of CaH_2 was used. Products were subjected to qualitative FT-IR, XRD and electrochemical analysis. It has been proved that sodium borohydride can be formed under room temperature by mechanical milling.

1 GİRİŞ

Sodyum borhidrür, birim kütlede en fazla hidrojen ihtiva etmesiyle (kütlece %10.6) ve katalizörler varlığında depoladığı hidrojeni kontrollü biçimde açığa çıkarmasıyla benzer hidrojen depolayıcı bileşiklere göre avantajlara sahiptir. Ticari öneme sahip bu bileşiğin, hidrojen üretiminde kullanıldıktan sonra tekrar değerlendirilebilmesi ve geri çevrilebilir olması çok büyük önem arz eder. Na, H_2 ve NaH ile trimetil boratın tüketildiği teknolojilere nazaran $NaBO_2$'dan tekrar sodyum borhidrür elde edilmesi, kaynakların geri kazanılabilirliği açısından dikkate değerdir. Borhidrürler, indirgeyici özelliği olan kimyasallar olup birçok amaçla kimya sanayinde kullanılmaktadırlar. Yapısında bor elementi bulunan birçok mineral bulunmasına rağmen, bunlardan çok az kısmı ticari değere sahiptir. Sodyum borhidrür temiz enerji deposu olarak değerlendirilebilir.

Sodyum borhidrür, hidroliz reaksiyonu ile hidrojenini verebilmektedir. Hidrojen üretim hızı, bazı katalizörler kullanılarak oda sıcaklığında arttırılabilir. Hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibidir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan sodyum metaborat, bilyalı bir değirmende veya otoklavda tekrar kullanılmak üzere sodyum borhidrüre dönüştürülebilir.

$$NaBH_4 + 2H_2O = NaBO_2 + 4H_2 \quad (1)$$

Metil borat ile sodyum hidrürün 225-275 °C'da hızlı reaksiyonu ile sodyum borhidrür sentezlenebilir (Schlesinger ve arkadaşları,1953).

$$4NaH+B(OCH_3)_3 = NaBH_4+3NaOCH_3 \quad (2)$$

Literatürde uygulanan bir diğer yöntem de, yine yüksek sıcaklıklarda susuz boraks, quartz ve sodyum metali kullanarak hidrojen gazı altında sodyum borhidrür sentezidir (Schubert ve arkadaşları, 1963).

$$16Na+8H_2+Na_2B_4O_7+7SiO_2=4NaBH_4+7Na_2SiO_3 \quad (3)$$

Ayrıca susuz boraks, MgH_2 ve sodyum kaynağı kullanarak oda sıcaklığında bilyalı bir değirmende sodyum borhidrür sentezlenebilmektedir (Suda ve arkadaşları,2002).

Sodyum metaborat ve magnezyum hidrür ile yüksek sıcaklık ve basınçlara çıkabilen bir otoklav

kullanarak %98 verimle sodyum borhidrür sentezi de denenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Kojima ve Haga , 2003).

$$NaBO_2+MgH_2 = NaBH_4+MgO \quad (4)$$

Sodyum borhidrür, sodyum metaborat ve kalsiyum hidrür kullanarak 450-500 °C'da da üretilebilmektedir (Schubert ve arkadaşları,1956).

$$2CaH_2+NaBO_2 = NaBH_4+CaO \quad (5)$$

Çalışmalarda ortama hidrojen kaynağı olarak MgH_2, CaH_2 veya NaH eklenebilir. Bu çalışmada, sodyum metaborat ve kalsiyum hidrür bilyalı bir değirmende mekanik-kimyasal reaksiyona sokulmuş ve sodyum borhidrür üretilmiştir.

2 DENEYSEL

2.1 Kullanılan kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan sodyum metaborat Eti-Maden'den temin edilmiştir. %98 saflıkta kalsiyum hidrür (Sigma-Aldrich) ve topaklanmayı önlemek için SiO_2 (Merck) kullanılmıştır.

2.2. Deneysel çalışma

Mekanik-kimyasal reaksiyon ile gerçekleştirilen deneylerde 10 mm çapında 5 adet paslanmaz çelikten yapılmış top kullanılmıştır ve yaklaşık 10 g numune ile oda sıcaklığında çalışılmıştır. Deneylerde Spex8000M model bilyalı öğütücü kullanılmıştır. İlk aşamada stokiyometrik miktarlar dikkate alınarak 4.34 g $NaBO_2$, 5.56 g CaH_2'ün 5 saat süreyle mekanik reaksiyonu ile deneyler yapılmıştır.

$$NaBO_2+2CaH_2= NaBH_4+2CaO \quad (6)$$

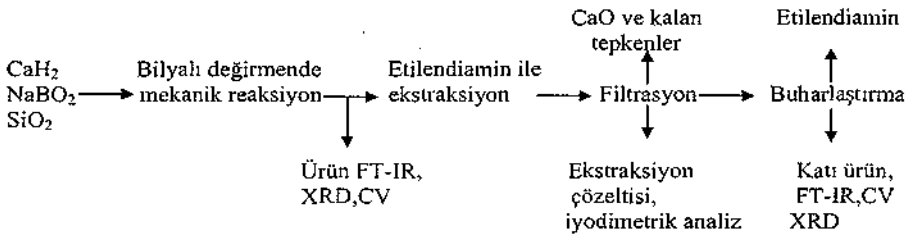
Daha sonra ürün verimini arttırmak amacıyla CaH_2'ün %50 fazlası kullanılmıştır ve reaksiyon süresi 8 saate çıkarılmıştır.

Deneyler sırasında topaklanma olduğu görülmüştür. Bunu önlemek için sonraki deneylerde ortama SiO_2 eklenmiştir. Oksidasyonu önlemek amacıyla deneyler argon gazı altında 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

$$NaBO_2+2CaH_2+SiO_2=NaBH_4+2CaO+SiO_2 \quad (7)$$

Deney sonucu elde edilen ürün, susuz etilendiamin ile ekstrakte edilmiştir. Deney basamakları Şekil 1'de gösterildiği gibidir.

Deneyler sonucu elde edilen ürünlerde, sodyum borhidrürün oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla FT-IR, XRD ve elektrokimyasal analizler (CV) yapılmıştır. Elektrokimyasal analiz yapılırken, ürün 0.5 M NaOH'de çözülmüş ve hücreye akım gönderilerek potansiyel ölçülmüştür.



Şekil 1. Deney basamakları

3 DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

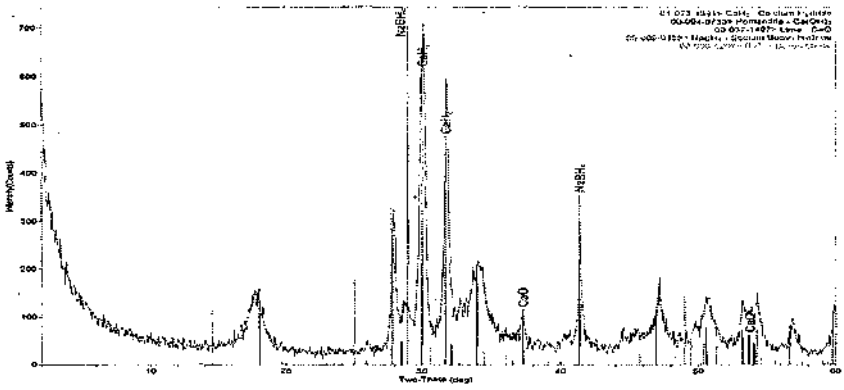
Literatürde yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi, boratlar ve hidrürler kimyasal veya mekanik reaksiyona girerek borhidrürleri oluşturmaktadır.

Deneylerde MgH_2, CaH_2 veya NaH kullanılabilir. CaH_2 ve MgH_2 kullanılan deneylerde reaksiyonun serbest enerji değişimine bakıldığında, kendiliğinden yürüyen bir reaksiyon olduğu görülmektedir. Şekil 2'de CaH_2'ün %50 fazlası ile yürütülen deney sonucu elde edilen ürünün XRD grafiği verilmiştir. 2θ=41.36 ve 28.94 civarında sodyum borhidrür piki belirgin olarak görülmektedir.

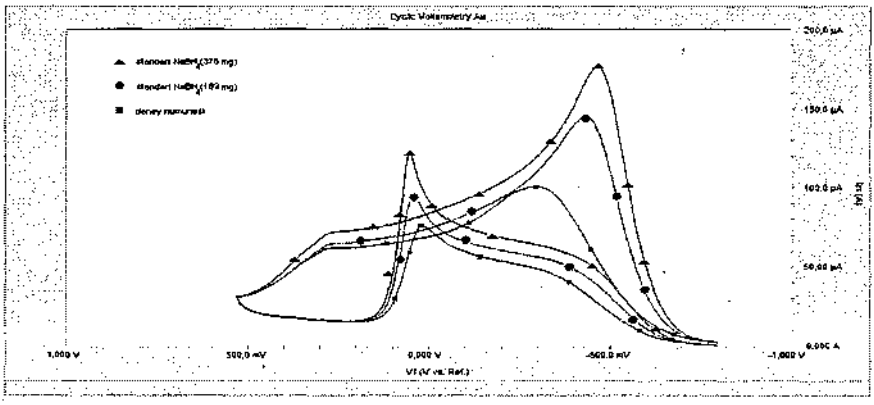
Şekil 3'de 6 saatlik mekanik reaksiyon sonucu elde edilen ürünün elektrokimyasal analizi sonucu çizilen voltamogram grafiği verilmiştir. Standart ekleme yöntemiyle ortama 189 mg ve 378 mg $NaBH_4$ eklenmiş, numunenin de analizi yapılarak sodyum borhidrürün varlığı kalitatif olarak teyid edilmiştir.

Daha sonra elde edilen ürün etilendiamin ile ekstrakte edilmiştir. Süzme ve buharlaştırma basamaklarından sonra geriye kalan katı ürünün

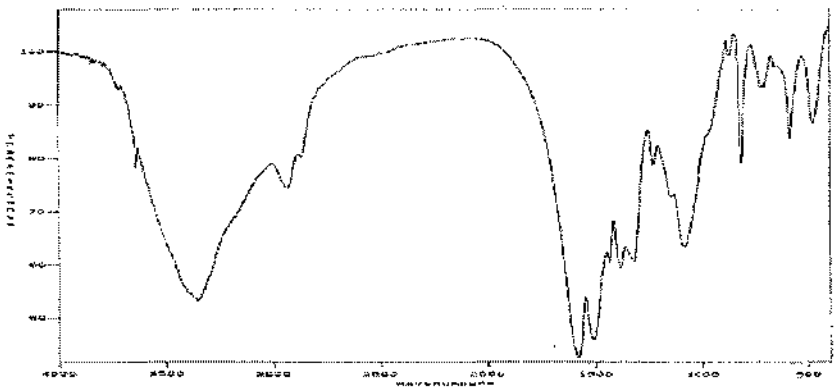
FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4'de görüleceği gibi dalga boyu 1120 cm^{-1}'de $NaBH_4$ piki görülmektedir.



Şekil 2. %50 fazla CaH_2 ile yapılan bilyalı öğütme sonucu elde edilen ürün için XRD grafiği



Şekil 3. Voltamogram grafiği (CV)



Şekil 4. Ekstraksiyon sonucu elde edilen ürün için çekilen FT-IR grafiği

4 SONUÇLAR

Yapılan deneyler sonucunda, sodyum borhidrürün sodyum metaborat ve kalsiyum hidrür kullanılarak bilyalı değirmende mekanik-kimyasal reaksiyon ile üretilebileceği görülmüştür. Elde edilen ürünlerde FT-IR, XRD ve elektrokimyasal analiz (CV) yapılarak $NaBH_4$'ün varlığı belirlenmiştir.Ürün verimini arttırmak için basınç ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek reaktörlü bir sistemde de deneyler yapılabilir.

KAYNAKLAR

Goerrig, D., Schabacher, W., Schubert, F., Patent US, 1956, 1036222

Kojima, Y., Haga, T., 2003, Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, Int. J. of Hydrogen Energy, 28, 989-993.

Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, J. Am. Chem. Soc., 75, 215-219.

Schubert, F., Lang, K., Schabacher, W., Burger, A., 1963, Patent US, 3077376.

Suda, S., Liu, B.H., Morigazaki, N., Li, Z.P., 2002, Preperation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrated borax through ball milling at room tempereture, Journal of alloys and compounds, 232-236.

Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi

Production of Sodium Borohydride from Borax

A. Kantürk & Ü. B. Sarıalioğlu & S. Pişkin
Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ÖZET: Sodyum borhidrür ($NaBH_4$), kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir indirgeyicidir. Ayrıca, sodyum borhidrür, yüksek (%10.6 ağırlıkça) hidrojen depolama kapasitesine sahip olması nedeniyle diğer hidrojen depolama ortamlarına göre daha avantajlıdır. Bu çalışmada, boraksın ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ana hammadde olarak kullanıldığı yöntemle sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) ile kuvars tozu (SiO_2) stokiyometrik oranlarda karıştırılarak yüksek sıcaklık fırınında ergitilmiş ve borsilikat camı elde edilmiştir. Öğütülmüş borsilikat camı üretim denklemine göre metalik sodyum ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. Karışım H_2 atmosferi altında ısıtılarak sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. $NaBH_4$ uygun çözücüyle reaksiyon ürününden ekstraksiyonla ayrılarak elde edilmiştir.

ABSTRACT: Sodium borohydride ($NaBH_4$) is commonly used as a reducing agent in chemical industry. Also, $NaBH_4$ has much more advantages than the other hydrogen storage mediums because of its high hydrogen storage capability (10.6 wt %). In this study, sodium borohydride is produced from borax ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) which is used as a starting material. Dehydrate borax ($Na_2B_4O_7$) and quartz powder (SiO_2) are mixed according to stoichiometric proportion and melted in the high-temperature system to obtain borosilicate glass. Grinded borosilicate glass is mixed with metallic sodium according to the production

1 GİRİŞ

Günümüzde enerji gereksiniminin büyük bir kısmı petrol, doğal gaz ve kömür gibi hidrokarbon içerikli yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kökenli yakıt rezervleri giderek azalmakta ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu küresel sorunlar, yenilenebilir ve temiz enerji üreten alternatif enerji kaynaklarının, varolan fosil yakıt sistemlerinin yerini almasıyla giderilebilir (Veziroğlu, 2003).

Hidrojen, geleceğin alternatif enerji kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Dünyada en çok bulunan element olan hidrojen, enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahip bir yakıttır (Veziroğlu ve Bockris, 1991). Hidrojen birim kütle başına en fazla kimyasal enerji veren bir yakıt olmasına rağmen en hafif madde olduğu için özellikle araçlarda depolanması büyük bir problem oluşturmaktadır. Hidrojen, çelik tanklarda basınçlı gaz, kriyojenik koşullarda sıvı, ısıl bozunmayla hidrojen veren kimyasal bileşikler (metanol, hidrokarbonlar, vb.) ve metal hidrürler (sodyum borhidrür, magnezyum hidrür, vb.) halinde depolanabilir ve taşınabilir. Ancak bu ortamlarda kullanılan malzemenin ağırlıkça en fazla %10' u kadar hidrojen depolanabilmektedir.

Mobil uygulamalarda, kimyasal hidrürlerin özellikle sodyum borhidrürün ($NaBH_4$), hidrojen depolama ortamı olarak kullanılması oldukça güvenli bir teknolojidir (Shlesinger vd, 1953, Kojima vd, 2002). Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilmesi, yanıcı/patlayıcı olmaması, hidrojen üretim reaksiyonunun kolayca kontrol edilebilir olması, reaksiyonda katalizör ve sodyum metaboratın tekrar kullanılabilmesi nedenleriyle $NaBH_4$ diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre daha avantajlıdır.

Borhidrürün yakıt pillerinde kullanımı dışında kâğıt sanayisinde selülozun beyazlatılmasında, metal yüzeylerin temizlenmesinde ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir indirgeyicidir.

Bu çalışmada, susuz boraksın bor kaynağı olarak kullanıldığı sodyum borhidrür üretim prosesi geliştirilmiştir.

Türkiye' nin yaklaşık % 72 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli bor mineralleri rezervlerine sahip

ülke olması nedeniyle; hidrojen enerjisibin $NaBH_4$'de depolanması ve yakıt pilinde kullanılması araştırmalarındaki önemi daha da artmaktadır. Böylece, Türkiye' nin bor kimyasalları üretimindeki pazar payı da arttırılabilecektir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

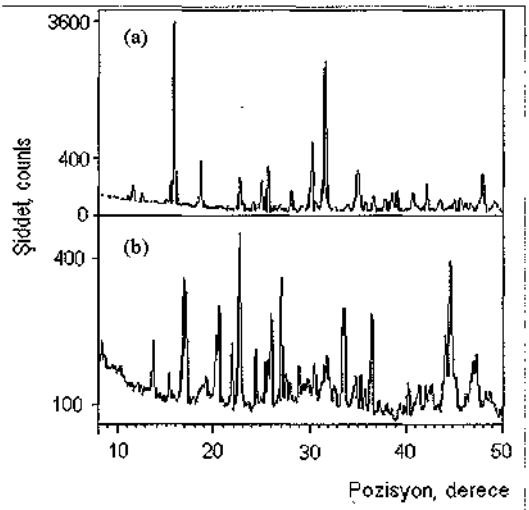
2.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve karakterizasyonu

X-ışınlarının, 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuKα tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro X-ışını difroktrometresi (XRD) ürünlerin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

$NaBH_4$ üretiminde, ana hammadde olarak Bandırma Eti Bor Tesislerinden temin edilen boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) kullanılmıştır ve ürün özellikleri Çizelge 1'de verilmektedir. Boraksın X-ışını difraksiyon diyagramı Şekil 1 (a)'da verilmektedir.

Çizelge 1. Boraksın özellikleri

Formülü	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
Bileşimi	%
B_2O_3	36.52
Na_2O	16.25
H_2O	47.23
Molekül Ağırlığı, g/gmol	381.83
Özgül Ağırlığı, g/cm³	1.730
Erime Noktası, °C	741



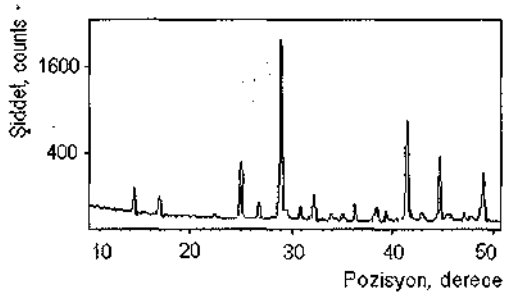
Şekil 1. Boraks (a) ve susuz boraks (b) X-Işını diyagramı

Referans olarak 62861 ürün kodlu Riedel de Haën marka % 96 saflıktaki ticari $NaBH_4$ kullanılmıştır.

2.2 Deneysel metod

2.2.1 Referans $NaBH_4$'ün karakterizasyonu

Şekil 2'de verilen referans $NaBH_4$'ün XRD diyagramı 0–50° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Referans $NaBH_4$'ün X-Işını sonuçları Çizelge 3'te verilmektedir.



Şekil 2. Referans $NaBH_4$'ün X-Işını diyagramı

2.2.2 $NaBH_4$ üretimi

Bu çalışmada, $NaBH_4$'ün üretimi aşağıdaki denklem temel alınarak gerçekleştirilmiştir (Schubert vd, 1963).

$$Na_2B_4O_7+16Na+7SiO_2+8H_2 \rightarrow 4NaBH_4+7Na_2SiO_3$$

Deneysel çalışmaların ilk adımını boraksın kalsinasyonu oluşturmaktadır. DTA/TG analizine göre boraksın kalsinasyon sıcaklığı 500°C olarak belirlenmiştir. 500°C'de 3 saatlik kalsinasyon süresi sonunda susuz boraks elde edilmiştir. Susuz boraksın XRD diyagramı Şekil 1 (b)'de verilmektedir.

İkinci adımda ise borsilikat cam eldesi gerçekleştirilmiştir. Borsilikat cam üretimi, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hazırlanan karışımla reaksiyon vermeyecek özellikte tasarlanan ergitme potalarında gerçekleştirilmiştir.

Toz karışım, hesaplanan Seger formülündeki oranlar göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır (Çiz. 2). Karışım yüksek sıcaklık fırınında ergiyik hale getirildikten sonra oda sıcaklığındaki su içerisine dökülerek borsilikat cam elde edilmiştir. Borsilikat camı öğütülerek $NaBH_4$ üretimi için hazır hale getirilmiştir.

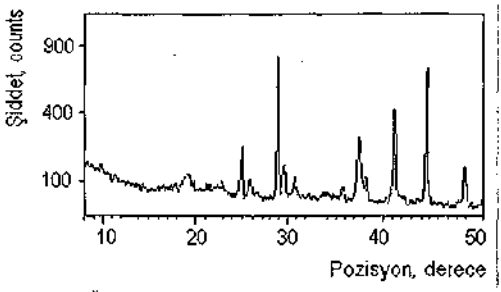
Çizelge 2. $Na_2B_4O_7$ ve SiO_2 karışımın Seger oranları

Na_2O	B_2O_3	SiO_2
1	1.95	28.85

Deneysel çalışmaların son aşamasında, borsilikat camı metalik sodyum ile yüksek sıcaklık ve düşük hidrojen atmosferi altında $NaBH_4$'e dönüştürülmüş-

tür. $NaBH_4$ üretimi, özel olarak tasarlanan 500°C ve 55 bar basınca dayanıklı dıştan ceketli, 0–100 rpm aralığında karıştırma hızına sahip paslanmaz çelik otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklav, tamamen otomatik kontrollü olup basınç, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlamaları kontrol panelinden yapılmaktadır.

Reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi incelenmiş ve hidrojen absorpsiyonunun 4 saat boyunca devam ettiği belirlenmiştir. $NaBH_4$ uygun çözücü ile karışımdan ayrılarak saf olarak elde edilmiştir. Ürünün, XRD analizi gerçekleştirilmiş ve $NaBH_4$ olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Ürünün ($NaBH_4$) X-Işını diyagramı

Şekil 4. Ürünün ($NaBH_4$)'ün fotoğrafı

Elde edilen ana ürünün rengi beyazdır ve $NaBH_4$'ün karakteristik kokusunu taşımaktadır (Şek. 4). $NaBH_4$ üretim verimi, teorik ve deneysel sonuçlar dikkate alınarak %97 olarak hesaplanmıştır (Kantürk, A., 2006).

3 DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Referans $NaBH_4$'ün X-Işını Analizi

Referans olarak kullanılan ticari $NaBH_4$'ün kristal özellikleri 10–50° aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir.

Şekil 2'de verilmekte olan referans $NaBH_4$'ün XRD diyagramı incelendiğinde, karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 28.99° ve 41.43° difraksiyon açılarında oluştuğu görülmektedir. Referans $NaBH_4$'ün X-Işını analiz sonuçları Çizelge 3'te verilmektedir.

Çizelge 3. Referans $NaBH_4$'ün X-ışını analiz sonuçları

No	d [Å]	2θ[°]	I [%]
1	3.55640	25.0393	13.22
2	3.08007	28.9903	100.00
3	2.17912	41.4379	23.26
4	1.85683	49.0193	9.26

3.2 Üretilen $NaBH_4$'ün X-Işını Analizi

Reaksiyon karışımından uygun çözelti ile ekstrakte edilerek ayrılan ana ürünün 10–50° aralığında değişen difraksiyon açılarında XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3'te verilmekte olan ana ürüne ait XRD diyagramı incelendiğinde, oluşan piklerin tamamen $NaBH_4$'e ait olduğu belirlenmiştir. $NaBH_4$'ün karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 28.88° ve 41.33° difraksiyon açılarında oluştuğu görülmektedir. Yan ürün Na_2SiO_3'e ait herhangi bir pik oluşumu bulunmamaktadır. Ürüne ait X-Işını sonuçları sırasıyla Çizelge 4'te verilmektedir.

Çizelge 4. Üretilen $NaBH_4$'ün X-ışını analiz sonuçları

No	d [Å]	2θ[°]	I [%]
1	3.57327	24.9192	21.35
2	3.09078	28.8877	100.00
3	2.18443	41.3325	43.16
4	1.86183	48.9220	12.58

4 DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında, susuz boraksın bor kaynağı olarak kullanıldığı, sodyum borhidrür üretim yöntemi geliştirilmiştir.

Üretim prosesi, borsilikat camın oluşturulması, borsilikat camın metalik sodyumla H_2 atmosferi altında yüksek sıcaklıkta $NaBH_4$'e dönüştürülmesi ve $NaBH_4$'ün saf olarak ayrılması olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır.

Sodyum borhidrür üretiminin ilk aşamasını borsilikat camın eldesi oluşturmaktadır. Bu amaçla "ergitme yöntemi" adı verilen cam üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde elde edilen cam ürün şoklama nedeniyle daha kırılgan bir yapıya sahiptir ve öğütme aşamasında kolaylık sağlamaktadır. Böylece, ergitme yöntemi ile dikkate değer ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. $NaBH_4$'ün ticari ölçekli üretiminin ilk aşamasında, klasik yöntemler yerine ergitme yönteminin uygulanması önerilmektedir.

Borsilikat camı metalik sodyum ile yüksek sıcaklık ve düşük hidrojen atmosferi altında $NaBH_4$'e dönüştürülmüştür. Reaksiyon bitiminde elde edilen ürününün XRD analizi sonucunda ana ürün $NaBH_4$ ve yan ürün Na_2SiO_3 içerdiği belirlenmiştir. $NaBH_4$ uygun çözücü ile karışımdan ayrılarak saf olarak elde edilmiştir. Ayırma sonunda elde edilen ana ürün $NaBH_4$ olarak tanımlanmıştır.

Sonuç olarak, geliştirilen yöntemle, %97 gibi yüksek bir verim değeriyle susuz boraks ($Na_2B_4O_7$)' tan hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilecek $NaBH_4$ üretilmiştir.

Geliştirilen bu üretim yöntemi ile boraks mineralinin enerji alanındaki, kullanımı ve önemi artacağı düşünülmektedir. Böylece, % 64 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli bor mineralleri rezervlerine sahip olan Türkiye'nin, $NaBH_4$ üretim araştırmalarındaki yeri daha önem kazanacaktır.

KAYNAKLAR

Kantürk A., (2006) "Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelemesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayaski, H., (2002), "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", International Journal of Hydrogen Energy, 27:1029-1034.

Schlinger, HI.,Brown, HC., Finholt, AE., Gilbert, JR., Hoekstra, HR. ve Hyde, EK., (1953), "Sodium borohydrite, Its Hydrolysis and Its use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", Journal of American Chemical Society, 75:215-219.

Schubert, F. , Lang, K. , Schabacher, W. ve Bürger, A. , (1963), "Method for Preparing Alkali Metal Borohydrides", United State Patent No:3,077,376.

Veziroğlu T.N., (2003) "Hidrojen Enerji Sistemi, Türkiye ve Dünya", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara,1-24.

Veziroğlu T.N. ve Bockris, J.O.M., (1991) "Solar Hydorgen Energy: The Power to Save the Earth", McDonalt Group, Optima, England.

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$)' den Hidrojen Üretimi

Hydrogen Production from Sodium Borohydride ($NaBH_4$)

Y. Ersöz & A.N. Akın
Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 41040 Kocaeli – Türkiye
R. Yıldırım
Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 34342 Bebek İstanbul - Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizi ile en yüksek hidrojen üretim hızı elde etmek için gerekli olan tepkime koşulları incelenmiştir. Çalışmada kullanılan katalizör emdirme yöntemi ile hazırlanmış %1,5 $Pt/LiCoO_2$ katalizörüdür. Katalizör destek malzemesi olan $LiCoO_2$ katı hal tepkimesi ile hazırlanmıştır. İncelenen hidroliz tepkimesi koşulları $NaBH_4$ ve NaOH derişimleri, tepkime sıcaklığı ve katalizör miktarıdır. $NaBH_4$ ve NaOH derişimlerindeki azalma H_2 üretim hızını artırmıştır. Tepkime sıcaklığı ve katalizör miktarındaki artış da üretilen H_2 miktarını arttırmıştır.

ABSTRACT: In this study the effects of parameters of $NaBH_4$ hydrolysis reaction were investigated. The catalyst was used in this study was 1.5% $Pt/LiCoO_2$ catalyst prepared by impregnation method. Catalyst support material $LiCoO_2$ was prepared by solid state method. Investigated hydrolysis reaction parameters were $NaBH_4$ and NaOH concentrations, reaction temperature and catalyst amount. Decreasing $NaBH_4$ and NaOH concentrations, increased production rate of H_2. Also increase in reaction temperature and catalyst amount increased production rate of H_2, as expected.

1 GİRİŞ

Fosil yakıtları yerine geçecek verimli, temiz ve güvenli yakıt arayışında geleceğin temiz yakıtı olarak görülen Hidrojen öne çıkmaktadır. Hidrojen kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt hücrelerinin geliştirilmesiyle paralel olarak H_2 depolama ve üretim teknolojileri gelişmektedir. Yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu hidrojen depolanabilir veya ihtiyaç olduğunda başka bir kaynaktan üretilebilir. Güvenlik ve mobil kullanım göz önünde bulundurularak yapılan karşılaştırmalarda bir kimyasal hidrür olan $NaBH_4$'den H_2 eldesi öne çıkmaktadır.

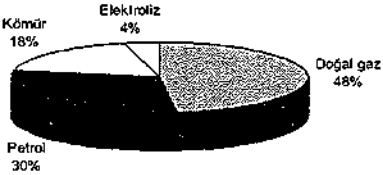
2 YAKIT OLARAK HİDROJEN

H_2 gazı, içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanılabilmesi ve PEM (Proton Değişim Membran) ve diğer çeşitlerdeki yakıt hücrelerindeki elektrokimyasal oksitlenme verimliliğinden (>50) dolayı geleceğin temiz yakıtı olarak görülmektedir(Amendola ve Ark. 2000a). Kimyasal enerjiyi elektrokimyasal enerjiye çeviren PEM yakıt hücreleri için H_2 ideal bir anodik yakıttır. Bu hücrelerde sulu bir ortamda ısı ve bazılarında çok az miktarda çevreye zararlı kimyasallar üretilir. PEM yakıt hücrelerinin seri üretimle piyasaya girmesine kadar içten yanmalı motorlar H_2 ile çalıştırılarak ZEV (sıfır emisyonlu araçlar) tipinde araçlar üretilebilir. İçten yanmalı kullanımlarda, H_2'nin temel verimliliği benzinden daha yüksektir çünkü hava ile daha iyi yanarak daha yüksek sıkıştırma oranları verir. Her türlü hava karışımıyla yanabilmesi dur-kalk tipi şehir içi sürüşünde de yakıt kulanım verimliliği sağlar. Hidrokarbon ürünlerinden farklı olarak H_2'nin O_2 ile yanmasının ürünleri su ve su buharıdır. Kirleticiler ve CO, yanmamış hidrokarbonlar, duman, kurum, koku ve CO_2 gibi zararlı emisyonlar üretmez. Çok az miktarda NO_X gazları üretilebilir. Buradaki azot oksitler, H_2'nin havayla yakılmasından gelir ve yanma sıcaklığının düşürülmesi, yakıt karışımının

dikkatlice tasarlanması ve eksozun temizlenmesi gibi yöntemlerle miktarı azaltılabilir veya tamamen önlenebilir (Amendola ve Ark. 2000).

H_2 gazı ağırlık temel alındığında çok verimlidir fakat hacimsel bazda verimi düşüktür. Bu yüzden H_2 güvenli bir şekilde depolanabilmeli ve taşınabilmelidir. H_2 kullanan araçların geliştirilmesindeki en önemli teknik sorun, yeterince H_2'nin güvenli olarak üretilebilmesi, beslenmesi ve depolanmasıdır.

Dünyada üretilen hidrojenin üretim metotlarının dağılımı Şekil 1. de gösterilmiştir. Üretimin hemen hemen %50 'sini oluşturan doğal gazdan H_2 eldesi en çok kullanılan metottur. Çevreye en zararsız olan fakat ucuz enerjiye ihtiyaç duyan elektrolizle hidrojen eldesi yöntemi %4 'lerde kalmıştır.



Şekil 1. Üretilen CO_2 Kullanılan hammaddeye göre değişir (3)

Asıl sorun hidrojeni üretmekte değil depolamaya çalışmakta ortaya çıkmaktadır. Hidrojen en hafif element olduğundan, öteki yakıtlara kıyasla aynı depoya çok daha az miktarda sığabilmektedir. Oda koşullarında aynı kütledeki benzinden 3000 kat daha büyük bir hacme ihtiyaç duyan hidrojenin özellikle taşınabilir amaçlı kullanımı için, sıkıştırılması, sıvılaştırılması ya da herhangi bir ileri depolama tekniğinin geliştirilmesi gereklidir (Cho, 2004).

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde depolanabileceği gibi fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama; katı hallerde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi sodyum Borhidrür bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de depolanabilmektedir.

3 $NaBH_4$'DEN (SODYUM BORHİDRÜR) H_2 ELDESİ

Son yıllarda hidrojen üretim yöntemleri içinde yeni gelişmekte olan, kimyasal hidrürlerden hidrojen eldesi yöntemi önem kazanmaktadır. Bu sistemin en büyük avantajı H_2'nin depolanmayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilmesidir. Bu sistemle hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları ortadan kaldırılmış olur. Aday kimyasallar ($NaBH_4$, KBH_4, LiH, NaH..vs.) arasında ağırlıkça %10,8 hidrojen içeren ve tepkime avantajlarından dolayı sodyum borhidrür öne çıkmaktadır. Yanıcı veya patlayıcı olmayan, reaktörde birikmesi durumunda dahi bir patlama riski olmayan $NaBH_4$ çözeltisinin seçilmiş olan katalizörle hidrolizi H_2 gazı ve suda çözünen sodyum metaborat ($NaBO_2$) verir.

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 + 300\ kj \qquad (1)$$

Ekzotermik olan (1)No.lu tepkime sonunda hidrojen başına 75kj olarak çıkan enerji diğer kimyasal hidritlere (125kj/mol H_2) göre daha azdır ve tepkimenin kolay kontrol edilebilir olmasını sağlar (Amendola ve Ark. 2000a).

Tepkime ortamın sıcaklığına ve pH'ına bağlı olarak kendiliğinden katalizörsüz olarak da gerçekleşir. Hızın emprik olarak ifadesi;

$$\log t_{1/2} = pH - (0{,}034\,T - 1.92) \qquad (2)$$

($t_{1/2}$: $NaBH_4$ çözeltisinin yarısının harcanması için geçen süre, dakika) şeklindedir (Kim ve Ark. 2004). $NaBH_4$'ün raf ömrünü arttırmak için çözelti güçlü bir alkali çözeltisi şeklinde tutulmalıdır. Çözeltiye NaOH ilavesiyle çözelti pH'ı 14 e çıkartılır. Oda sıcaklığında (25°C) ve bu pH 'da çözeltinin yarılanma süresi 430 gün gibi çok uzun bir süredir ve ihmal edilebilir. Ağırlık bazında tepkime çok verimlidir, çünkü yarısı $NaBH_4$'den ve yarısı sudan olmak üzere 4 mol H_2 açığa çıkar. Diğer bir deyişle, $NaBH_4$ kadar su da hidrojen için bir kaynaktır. Borohidrat çözeltisi hem H_2 taşıyıcısı hem de depolayıcısıdır. Kullanma anında hidrojen üretmek için, $NaBH_4$ çözeltisinin katalizörle temasını sağlamak yeterlidir. Böylece çabuk ve kontrol edilebilir H_2 üretimi sağlanır. Katalitik sistemlerde hidrolizle hidrojen üretimi doğrudan olarak katalizörün yüzey alanına bağlıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı kontrollü olarak hızla ve normal sıcaklıklarda (0°C'de bile) mekanik bir sıkıştırma olmadan, su, asit veya ısı eklenmesine gerek olmadan hidrojen üretilebilmesidir.

Tepkime sonunda hidrojen haricinde tek bir ürün oluşur, suda çözünebilen ve çevreye zararsız $NaBO_2$. $NaBH_4$'den H_2 üretimi yönteminin en önemli sorunu $NaBO_2$'nin geri dönüşümüdür. Bu konuda da birçok çalışma yapılmaktadır ve bu geri dönüşümün mümkün olduğu gösterilmiştir.(Kojima ve Ark. 2002) Amaçlanan geri dönüşümün büyük merkezlerde yapılarak maliyetin düşürülmesidir. Tepkimenin tamamen inorganik olmasından ve kükürt içermemesinden dolayı yakıt hücreleri için zehirleyici olan sülfür bileşikleri, CO, kurum ve aromatikler üretmez. Sadece hidrojen ve su buharı gaz olarak çıkar. Buhar yakıt hücrelerinin nemlendirilmesinde kullanıldığından varlığı sorun teşkil etmez, istenir. Hidrojen yeterli saflıkta üretilebilir ve kullanılan hidrojen üretim yöntemlerindeki karmaşık ve pahalı ayırma tekniklerine ihtiyaç duyulmaz.

$NaBH_4$'den H_2 eldesi konusunda dünyanın farklı yerlerinde çalışmalar sürmektedir. Çalışmalar en verimli tepkime koşullarının belirlenmesi ve tepkime hızındaki en büyük etken olan katalizörün

geliştirilmesi şeklindedir. Kaynaklarda tepkimenin sıfırıncı mertebeden olduğunu yani tepkimeye giren maddelerin kompozisyonlarına bağlı olmadığı görülmektedir. Tepkime hızındaki en büyük etken katalizördür.

Bu konuda farklı gruplar çalışmalar sürdürmektedir. Bu grupların yaptığı çalışmalarda ve yayınlarda farklı katalizörler geliştirilmiş ve tepkime parametreleri incelenmiştir.

Temiz, emisyonsuz enerji kaynakları konusunda teknolojiler üretmek için ABD'li resmi makamlar, üniversiteler ve bazı özel kuruluşların kurduğu bir şirket olan Millenium Cell LLC firması, katalizör olarak Ruthenyum (Ru) ve Rodyum (Rh) metallerini kullanmış ve bu katalizörleri çeşitli reçineler üzerine desteklemiştir. Yapılan çalışmalar (Amendola ve Ark. 2000a, Amendola ve Ark. 2000b) sonunda ideal katalizörün Ru metalinin IRA-400 reçinesi üzerine desteklenmesiyle oluşturulan katalizör ideal katalizör olarak seçilmiştir. Paslanmaz çelik, delikli bir kutu içine yerleştirilen katalizör, ağırlıkça %1-25 $NaBH_4$, %1-10 NaOH içeren çözeltiye daldırılarak tepkime gerçekleştirilmiştir ve üretilen H_2 bir kapta toplanmıştır. Çıkan H_2'nin miktarının zamana karşı değişimi kaydedilmiştir. Bu deney sistemiyle değişkenler değiştirilerek tepkimenin mekanizması, verimi ve hızı üzerinde etkili olan parametreler incelenmiştir. Başlangıçtaki H_2 üretim hızlarının $NaBH_4$ 'ün ağırlıkça yüzdesine göre değişimi sabit NaOH yüzdeleri için incelendiğinde en yüksek hızın %12,5 $NaBH_4$, %1 NaOH içeren çözeltide gözlenmiştir. Hızın en yüksek olduğu $NaBH_4$ konsantrasyonlarından (%7,5 – 12,5) sonrasında artan viskozite dolayısıyla katalizör yüzeyi ile temas eden $NaBH_4$ molekülleri sayısı düştüğünden dolayı hız da düşer. Ayrıca en yüksek başlangıç H_2 üretim hızını veren çözelti en yüksek H_2 depolama özelliğine sahip olandır denemez. Ağırlıkça %7,5 $NaBH_4$ ve %1 NaOH içeren çözeltinin ağırlıkça %5 Ru/IRA-400 katalizörü kullanılarak üzerine farklı sıcaklıklarda ölçülen H_2 üretim hızları incelendiğinde sıcaklığın tepkime hızını parabolik olarak arttırdığı gözlenmiştir (Amendola ve Ark. 2000a). Buradan çıkan en önemli sonuç ise 0°C 'da bile H_2 üretilebildiğinin (0,76 ml/s.g katalizör) gözlenmiş olmasıdır. Oda koşullarında yapılan deneyler sonucunda H_2 üretim hızı 6,3 ml/s.g katalizör, ve tepkime verimi %93 olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu değerler yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 56 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer katalizörler için ölçülen değerlerle karşılaştırıldığında bu değer oldukça düşüktür. (Co :71 kj/mol, Ni :71 kj/mol, Raney Ni:63 kj/mol (Kaufman ve Ark. 1985))

$NaBH_4$ den H_2 üretmek için diğer bir katalizör denemesi Wuham Üniversitesinde yapılmış, kolay hazırlanabildiği ve ucuz olmasından dolayı Nikel Borid (NiB_X , X=4-5) katalizörü kullanılmıştır. Çalışmada farklı katalizör hazırlama teknikleriyle hazırlanan katalizörlerin H_2 üretim hızına etkileri incelenmiştir. 80°C ve atmosfer basıncında hazırlanan katalizör ile 150°C ve vakumda hazırlanan katalizör karşılaştırıldığında 20 ml/dakika ve 70ml/dakika gibi çok farklı H_2 üretim hızları ölçülmüştür. Böylece katalizör hazırlama tekniğinin hız üzerindeki etkisi de ispatlanmıştır (Hua ve Ark. 2003). Nikel borid kullanılmasının diğer katalizörlere göre avantajı ve farklılığı çözeltideki NaOH miktarının tepkimeye etkisinde ortaya çıkmıştır. Diğer katalizörler kullanıldığında artan NaOH konsantrasyonu hızı düşürürken, NiB_X kullanıldığında hız artmıştır. Sıcaklığın tepkime hızını arttırıcı etkisi bu çalışmada da gözlenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. NiB_X kullanımında elde edilen değerler ucuz katalizör maliyetiyle öne çıkmış olup tepkime verimi olarak diğer katalizörlere yakın veriler elde edilirken (25°C'de %91,78), hızın Ru ve Pt gibi katalizörlere karşın çok yavaş kaldığı gözlenmiştir.

Co-B katalizörlerinin tepkimede etkinliğini araştıran Jeong ve diğ. (Jeong ve Ark. 2005), kimyasal indirgenme yöntemi ile elde ettiği katalizörün karakteristik özelliklerini, bu katalizörü kullanarak elde ettiği H_2 üretim hızlarının sıcaklık, katalizör miktarı, $NaBH_4$ derişimi ve NaOH derişiyle olan ilişkilerini araştırmıştır. (Jeong ve Ark. 2005) Elde edilen sonuçlar;

- $NaBH_4$ derişimi arttıkça H_2 üretim hızı artmıştır,
- NaOH derişimiyle H_2 üretim hızı artma eğilimindedir. %-10 aralığında artan hız, %10'dan sonra artan derişimle ilk hızı artmış fakat daha sonra aynı hidrojen üretim hızında sabitlenmiştir.
- Artan katalizör miktarı H_2 üretim hızını ilk anda arttırmış, daha sonra hız sabit kalmıştır.

Nikel ve kobalt metalleri de katalizör olarak denenmiştir (Kim ve Ark. 2004). Bu katalizörler bağlayıcı malzeme olarak seçilen stiren bütadin kauçuğuna (SBR) bağlanmıştır. Hazırlanan katalizör karışımı %75 toz katalizör ve %25 SBR'dir. İnce bir tabaka haline getirildikten sonra parçalar ayrılarak kullanılır ve daha önce Ru/IRA-400 katalizöründe yapılana benzer olarak paslanmaz çelik bir ağ ile kaplanmıştır(Kim ve Ark. 2004). Nikel, ipliksi nikel ve kobalt kullanılarak hazırlanan katalizörler denendiğinde elde edilen H_2 üretim hızları Tablo 1.'de gösterilmiştir.En etkili katalizör olarak Co öne çıkmaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı ve yüksek etkin merkez site sayısına sahip ipliksi nikelin de iyi sonuçlar vermesinin ardından ikisi karıştırılarak daha etkin bir katalizör geliştirilmiştir. Bu çalışmada katalizördeki Co miktarının %20 si kadar ipliksi nikel eklendiğinde en yüksek H_2 üretimine ulaşıldığı gözlenmiştir. Ancak elde edilen ucuz katalizör ile ulaşılan hız (1,115ml/s.g) ve dönüşüm değerleri (%59,3) alternatif katalizörlerin altında kalmıştır.

Tablo 1. Farklı katalizörlerle elde edilen H_2 üretim hızları (Kim ve Ark. 2004)

Katalizör (%10$NaBH_4$, 0,01M KOH)	H_2 Üretim Hızı (ml / dak.g katalizör)
Nikel	32
İpliksi nikel	58
Kobalt	74

Şu ana kadar incelenen katalizörlerin aksine Toyota firması katalitik olarak etkin metal oksitler üzerine yine katalitik aktifliği olan metalleri desteklemek suretiyle yeni katalizörler geliştirmiştir.(Kojima ve Ark. 2002) En etkin metal katalizörü bulmak için tüm metaller (Fe, Ni, Pd, Ru, Rh, Pt) aynı destek malzemesi TiO_2 ile desteklenmiştir. Elde edilen H_2 üretim hızları incelendiğinde Pt metali kullanıldığında hızın farklı bir şekilde yüksek olduğu gözlenmiştir. En aktif destek malzemesini bulmak için yapılan çalışmalarda metal oksitler tepkimeye sokulmuş ve en yüksek H_2 üretim hızına $LiCoO_2$ (lityum kobaltat) kullanıldığında erişildiği gözlenmiştir. Elde edilen H_2 üretim hızları Tablo 2.'de gösterilmiştir. (Kojima ve Ark. 2002)

Sonuç olarak en etkin katalizörün, $LiCoO_2$ üzerine desteklenmiş Pt katalizörü olduğu belirlenmiştir. Katalizörün çalışma prensibi, BH_4^- iyonundan elektron alınması sonucunda buradaki H^- 'nin yükseltgenmesi ve alınan elektronun katalizör üzerinden sudaki H^+ iyonuna iletilerek iyonun indirgenmesi ile H_2 gazının oluşması şeklindedir.

$$H^+ + H^- \rightarrow H_2 \qquad (3)$$

Pt / $LiCoO_2$ katalizörü kullanılarak %100 dönüşüm gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca H_2 üretim hızı tüm çalışmalarda elde edilen en yüksek değerlere ulaşmıştır ($7,9 \times 10^{-6}$ g/s ; 50mg $NaBH_4$, 5g H_2O). Pt / $LiCoO_2$ katalizörünün Ru/IRA-400 'den 10 kat daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarla ortam basıncının Pt/Metal Oksit katalizörlerinin aktivitesini arttırdığı ve 0.6MP ideal basınç olarak ölçüldüğü bulunmuştur (Kojima ve Ark. 2004).

Başka çalışmalarda kullanılan katalizörleri karşılaştırmalar yapmak için tekrar hazırlayan ve deneyen Krishnan ve diğ. (Krishnan ve Ark. 2005), Pt ve Ru metallerinin ayrı ayrı IRA-400 ve $LiCoO_2$ üzerine desteklendiği katalizör ve metallerin birlikte emdirildiği PtRu-$LiCoO_2$ katalizörlerini kullanmıştır. Diğer çalışmalara göre daha fazla miktarda katalizör ve yüksek platin yüzdesi (%1.3-1.5 yerine %10) kullanılmasına rağmen ulaşılan değerler daha önce denenen katalizörlere göre biraz daha yüksektir. Farklı $NaBH_4$ derişimlerinin H_2 üretim hızı üzerine etkilerinin farklı katalizörler varlığında araştırıldığı deneyler sonucunda elde edilen değişim profilleri kaynaklardaki diğer çalışmalardan farklılıklar göstermektedir. Çalışmalar sonucunda PtRu/$LiCoO_2$ katalizörü etkin katalizör olarak önerilmektedir. (Krishnan ve Ark. 2005)

Tablo 2. Metal ve Metaloksit katalizörlerle elde edilen H_2 üretim hızları (50mg $NaBH_4$, 5g H_2O – 3.8mg katalizör) (Kojima ve Ark. 2002)

Metal / TiO_2	H_2 Üretim Hızı / 10^{-6} g . s^{-1}		Pt / Metal Oksit Destek
Fe	1,7	1,2	Cu_3O_4
Ni	1,7	1,5	TiO_2
Pd	2,3	1,53	SiO_2
Ru	2,4	1,6	NiO
Rh	3,45	1,75	$LiMn_2O_4$
Pt	5,6	1,8	TiO
		1,9	CoO
		2,35	Ti_2O_3
		3,4	$LiNiO_2$
		3,7	$LiCoO_2$

4 DENEYSEL ÇALIŞMA

Yukarıda bahsedilen literatür çalışmalarının ışığında yürütülen deneysel çalışmalarda literatürden farklı olarak katı hal tepkimesi yöntemiyle hazırlanmış $LiCoO_2$ destek maddesi üzerine Pt metalinin desteklenmesi ile oluşturulan katalizörün $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki koşullara göre etkinliği incelenmiştir.

4.1 Pt/$LiCoO_2$ katalizörünün hazırlanması

$LiCoO_2$ üretimi için kullanılan yöntem katı hal tepkimesi yöntemidir. Li_2O, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ metal tuzları ve ısıveren madde tepkime için kullanılmıştır. Tepken maddelerin oranları, ısıveren maddelerin özelliklerinin, türü ve miktarı kalsinasyon sıcaklığı hazırlama parametreleri olarak incelenerek en uygun koşulları bir $LiCoO_2$ hazırlama reçetesi çıkartılmıştır (Ersöz, 2006). Hazırlanan $LiCoO_2$'ler üzerine kuru emdirme yöntemi ile %1,5 Pt emdirmesi yapılmıştır. Ayrıca karşılaştırma amacıyla ticari satın alınan $LiCoO_2$ üzerine aynı yöntemle Pt emdirmesi yapılmıştır. Elde edilen Pt/$LiCoO_2$ katalizörlerinin yapısı X ışını kırınımı yöntemi ile incelenmiş, $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki etkinlikleri yarı kesikli ceketli reaktör kullanılarak belirlenmiştir.

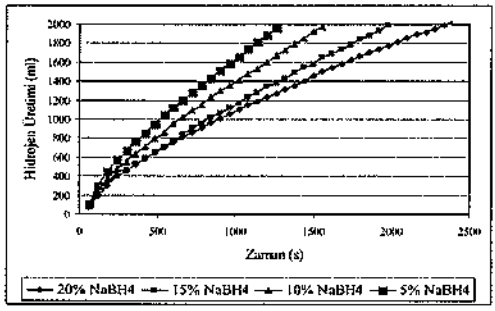
Metal tuzlarının karışımı sırasında su kullanılmamasının gerektiği ve kullanılacak ısıveren

maddenin miktarının tepkenlerin toplam kütlesi kadar olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ısıveren madde olarak hangi maddenin kullanıldığı da önemli bir parametredir. NH_4NO_3 ideal ısıveren madde olarak seçilmiştir. Kalsinasyon süresi için denenen sıcaklıklar arasında 500-600°C ideal kalsinasyon sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Metal tuzlarının ve ısıveren maddenin karışımı sırasında Pt tuzunun eklenmesi ile Pt'nin oluşan $LiCoO_2$'nin yapısına katıldığı katalizörler ilk anda yavaş fakat daha sonradan hızlanan bir H_2 üretim profili sergilemişlerdir. Hazırlanan tüm $LiCoO_2$ örnekleri üzerine Pt emdirmesiyle oluşturulan ağırlıkça %1,5 Pt içeren Pt/$LiCoO_2$ katalizörü H_2 üretim sisteminde denenmiştir. Çalışmalar sonucunda, katı hal tepkimesi yöntemiyle hazırlanan, toplam tepken maddesi kadar ısıveren madde (NH_4NO_3) kullanılmış ve 500°C'de kalsine edilen Pt/$LiCoO_2$ katalizörü ile en yüksek H_2 üretim hızı sağlanmıştır.

4.2 *Tepkime Koşullarının Hidrojen Üretimine Etkisi*

4.2.1 Sodyum borhidrür derişiminin etkisi

Sırasıyla %5, 10, 15 ve 20'lik $NaBH_4$ çözeltisiyle yapılan H_2 üretim deneyleri Şekil 2'de görüldüğü gibidir. Çözeltiler ayrıca %10 NaOH ve sırasıyla %85, 80, 75 ve %70'lik H_2O içermektedir. Deneyler 20°C'de gerçekleştirilmiştir. $NaBH_4$ 'ün derişimi arttıkça tepkimenin hızlandığı Şekil 2.'den anlaşılmaktadır.

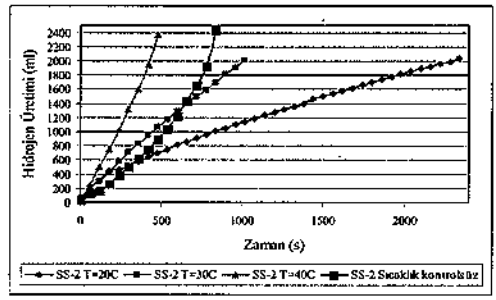


Şekil 2. $NaBH_4$ değişiminin H_2 üretimine etkisi

$NaBH_4$ derişiminin düşmesiyle hızın artması arasındaki ilişkinin nedeni çözeltinin viskozitesinde saklıdır. Düşen derişimle birlikte çözeltinin viskozitesi de düşmektedir. Böylece birim zamanda katalizörle temas eden $NaBH_4$ miktarı artmakta ve tepkime daha hızlı ilerleyebilmektedir.

4.2.2. Tepkime sıcaklığının etkisi

Sıcaklık artışı Arrhenius denklemi uyarınca tepkime hızını arttırır. Bu gerçek $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesi içinde aynen geçerlidir. Tepkime hızının sıcaklık artışıyla artışının incelendiği %20 $NaBH_4$ ve %10 NaOH içeren çözeltilerle farklı sıcaklıklarda yapılanların deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. Tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça tepkime hızı artış göstermektedir. Bu artış tepkimenin ilk basamaklarında daha hızlıdır. İlk dakikalardan sonra hidrojen üretim hızı sabitlenmiştir. Benzer çalışmalar yapan ve aynı sonuçlara ulaşan Jeong, bu değişim profilinin nedenini ilk dakikalarda katalizörün aktifleşmesi ve bu sürede hızın daha yüksek olması olarak göstermiştir. (Krishnan ve Ark. 2005) Sıcaklık arttıkça hızın artması ve bir süreden sonra sabit kalması tepkimenin sıfırıncı dereceden olduğunu göstermiştir. Bu nedenle tepkime hız denklemi;

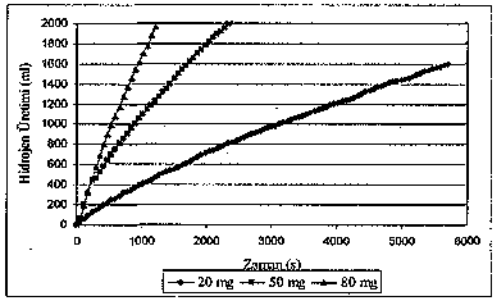
$$r = k_0 . \exp(-E/RT) \qquad (5)$$

şeklinde yazılabilir. Bu konuda yapılan tüm çalışmalarda aynı sonuçlara ulaşılmıştır (Amendola ve Ark. 2000a, Kim ve Ark. 2004).

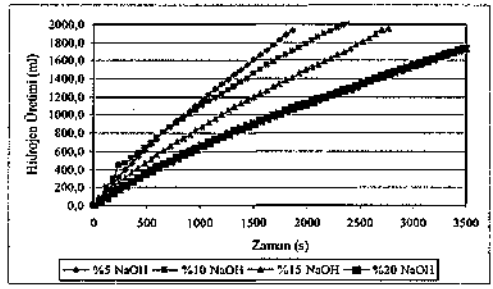
Çalışmalarda yapılan diğer bir deney ise H_2 üretim sisteminin ısı kontrol sistemi çalıştırılmadan yapılmıştır. Şekil 3'de de görüldüğü gibi ısıveren tepkime sıcaklığın artmasına neden olmuş ve artan sıcaklıkla beraber H_2 üretimi de artmıştır. Sıcaklığın bu artış profili sıcaklık kontrolünün yapılmadığı çalışmalarla benzerlik gösterir (Kojima ve Ark. 2002). Kaynaklarda yapılan çalışmalarda sonuçlarımıza paralel sonuçlar elde edilmiştir (Amendola ve Ark. 2000a, Amendola ve Ark. 2000b, Hua ve Ark. 2003, Krishnan ve Ark. 2005)..

4.2.3. Katalizör miktarının etkisi

Artan katalizör miktarının hidrojen üretimini arttırması beklenir. %20 $NaBH_4$ ve %10 NaOH çözeltisi ile 20°C de yapılan deneylerde farklı miktarlarda Pt/$LiCoO_2$ katalizörü kullanılmıştır. 20mg la başlanan deneyler 30mg arttırılarak 50 ve 80 mg olmak üzere toplam üç farklı katalizör miktarı denenmiştir. Elde edilen H_2 üretim değerleri Şekil 4.'de özetlenmiştir.



Şekil 4. Kullanılan katalizör miktarının H_2 üretimine etkisi



Şekil 5. NaOH konsantrasyonunun H_2 üretimine etkisi

Deney sonuçları literatürde yapılan çalışmalarla tamamen uyuşmaktadır. (Amendola ve Ark. 2000a, Amendola ve Ark. 2000b, Hua ve Ark. 2003, Kojima ve Ark. 2002, Krishnan ve Ark. 2005) Hepsinde görülen ilk andaki hızlı artış yerini daha sonra sabit bir değişime bırakmıştır. Bu sabit değişim profili yine tepkimenin sıfırıncı dereceden olduğunu göstermektedir. Kaynaklarda kullanılan katalizör miktarları bu çalışmada kullanılanlara göre daha yüksek miktarlardır. Fakat kullanılan miktar veya katalizör çeşidi ne olursa olsun elde edilen hidrojen üretim profili hemen hemen aynıdır.

4.2.4. Sodyum hidroksit derişiminin etkisi

NaOH, sodyum borhidrürden hidrojen eldesi tepkimesinin tepkenlerinden biri değildir. Varlığının amacı, havadaki nemle bile tepkimeye giren $NaBH_4$ çözeltisini yüksek pH'lı bir çözelti haline getirip kararlı halde tutmaktır. Varlığı gerekli olan NaOH'ın tepkime hızı üzerine etkisi bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda %20 $NaBH_4$ ve %5'den %20'ye kadar değişen oranlarda NaOH içeren çözeltiler hazırlanmış ve 50mg $Pt/LiCoO_2$ katalizörü kullanılarak elde edilen H_2 üretim hızları incelenmiştir. Şekil 5'da NaOH' ın tepkime üzerine etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Artan NaOH derişimi, tepkime hızını düşürmüştür. %10 NaOH içeren çözelti ilk anda daha yüksek bir hız verdiyse de daha sonra üretim hızının sabitlendiği dönemde daha düşüktür. Diğer bir değişle, NaOH derişiminin artması H_2 üretim hızını düşürmüştür.

H_2 üretim hızının düşmesinin nedenlerinden biri NaOH varlığının oluşturduğu OH^- iyonlarının $NaBH_4$ ile tepkimeye girecek serbest suyu engellemesi olarak görülmektedir. (Amendola ve Ark. 2000a)

Bu konuda elde edilen sonuçların paralel olduğu Amendola ve Ark'ın (Amendola ve Ark. 2000a,Amendola ve Ark. 2000b) çalışmalarında, tepkime sonucunda oluşan $NaBO_2$'ın farklı NaOH derişimlerindeki çözünürlüğü incelemiştir. Elde edilen bulgular, artan NaOH derişiminin $NaBO_2$ çözünürlüğünü düşürdüğü yöndedir. Buradan çıkartılan sonuç, düşük derişimlerde NaOH kullanımı H_2 üretim hızını arttırdığı gibi, tepkime sonucunda oluşan $NaBO_2$ çözelti içinde kalmasını sağlayarak üretilebilecek stokiometrik H_2 miktarını da arttırmaktadır.

$NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesinde NaOH'ın etkisinin araştırıldığı diğer çalışmaların bazılarında elde edilen bulgular farklıdır. (Hua ve Ark. 2003, Krishnan ve Ark. 2005) Co-B katalizörü kullanan Jeong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda artan NaOH derişimiyle H_2 üretim hızı artma eğilimindedir. %10 aralığında artan hız, %10'dan sonra artan derişimle ilk hızı artmış fakat daha sonra aynı hidrojen üretim hızında sabitlenmiştir. İlk andaki bu farklı hız profilleri ise OH^- iyonlarının katalizör etkinliğini etkilemesi şeklinde açıklanmıştır. (Krishnan ve Ark. 2005) Çalışmalarında Ni_xB katalizörlerinin tepkime üzerindeki etkinliğini araştıran Hua, benzer sonuçlara ulaşmıştır. Bu sonuçlar üzerine tüm tepkime koşullarını aynı tutarak NaOH derişiminin etkilerini Ru/C katalizörü kullanarak da incelemiştir. Bu sefer Hua, $Pt/LiCoO_2$ ile yaptığımız çalışmalarda ve Amendola'nın yaptığı çalışmalarla aynı sonuca, yani NaOH azaldıkça H_2 üretiminin arttığı sonucuna varmıştır. Ayrıca NaOH derişiminin artmasının üretilen hidrojen miktarını düşürdüğü bu çalışmalarda gösterilmiştir (Hua ve Ark. 2003). Bu çelişkiler açıkça şunu göstermektedir. Kullanılan katalizörler NaOH' ın tepkimeye olan etkisinde belirleyici rol oynarlar.

5 SONUÇ

Geleceğin yakıtı olarak görülen Hidrojenin üretiminde kullanılan ve geliştirilen teknolojiler içinde; emniyeti, verimi, mobil uygulamalardaki kolaylığı, çevreye zararsızlığı, saf H_2 elde edilebilmesi ve her sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi gibi özellikleriyle $NaBH_4$ 'den H_2 eldesi yöntemi öne çıkmaktadır. Dünya Bor rezervleri açısından zengin olan ülkemizin kaynaklarının kullanılarak teknoloji geliştirilmesi açısından da önemi olan bu yöntemin geliştirilmesi amacı ile çalışmaların desteklenmesi gereklidir. Üretim hızının kullanılan katalizöre bağlı olduğu tepkimede kullanılacak katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada %1,5 $Pt/LiCoO_2$ katalizörü kullanıldığı zaman en yüksek H_2 üretim hızına oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta ulaşılmıştır. $NaBH_4$ ve NaOH derişimlerindeki azalma H_2 üretim hızını artırmıştır. Tepkime sıcaklığı ve katalizör miktarındaki artış da üretilen H_2 miktarını arttırmıştır. Bu çalışmada kullanılan katalizör literatürdeki diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında en yüksek H_2 üretim hızı elde edilmiştir. (Ersöz ve Ark., 2006)

KAYNAKLAR

Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer N.C., Kelly M.T., Petillo P.Jbinder. M.., 2000a. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. Int. J. Hydrogen Energy 25, s. 969

Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J. and Binder M. 2000b. An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst. J. Power Sources 85, s. 186.

Cho M., Fire and ICE, 2004. Revving Up for H_2, Science 305 (2004), s.964

Ersöz Y., 2006 Sodyum Borhidrür'den Hidrojen Eldesi Tepkimesi için Platin Temelli Etkin Bir Katalizörün Geliştirilmesi ve Tepkime Parametrelerinin İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi

Ersöz Y., Yıldırım R., Akın A.N., 2006 Development of An Active Platine Based Catalayst For The Reaction of H_2 Production From $NaBH_4$, Chemical Engineering J., Yayına Gönderildi.

Hua D., Hanxi Y., Xinping A., Chuansin C., 2003. Hydrogen Production From Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Nickel Boride Catalyst. J. Hydrogen Energy 28, s.1095

Jeong S.U., Kim R.K., Cho E.A., Kim H.J., Nam S.W., OH I.H., Hong S.A. Kim S.H., 2005. A Study on Hydrogen Generation from $NaBH_4$ Solution Using The High Performance Co-B Catalyst., J. Power Sources, 144, s.129

Kaufman C.M., Sen B., 1985. Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate: Effects of Acids and Transition Metals and Their Salts. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 307 1985 .

Kim J.-H., Kim K.T., Kang Y.M., Kim H.S., Song M.S., Lee Y.J., Lee P.S., Lee J.Y. 2004. Production of Hydrogen From Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst With High Performance. Int.J. Alloys and Compounds 379, s.222

Kojima Y., Kawai Y., Nakanishi H., Matsumoto S., 2004, Compressed Hydrogen Generation Using Chemical Hydride., J. Power Sources 135, s.36

Kojima Y., Suzuki K., Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y. and Hayashi H., 2002. Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution And Metal Catalyst Coated on Metal Oxide. Int. J. Hydrogen Energy 27, s. 1029.

Krishnan P., Yang T.H., Lee W.Y., kim C.S., 2005. PtRu-$LiCoO_2$ – An Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solutions. J. Power Sources, 143(2005)17-23

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara,© 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Sodyum Borhidrür'ün Tekstil Terbiye İşlemlerinde Kullanım Olanakları

The Application Possibilities of Sodium Borohydride in Textile Finishing Processes

D. Şenol & M. Kanık
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi,Tekstil Mühendisliği Bölümü, Görükle, BURSA

ÖZET: Bu literatür çalışmasında sodyum borhidrürün tekstil sektöründe kullanım olanakları araştırılmıştır. Öncelikle sodyum borhidrürün uygulama açısından önemli olan karakteristik özellikleri özetlenmiştir. Daha sonra bu bileşiğin tekstil ön terbiye, boyama ve baskısı yanında atık suların arıtılması gibi çeşitli alanlarda kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca çalışmanın sonunda sodyum borhidrürle tekstil terbiyesinde kullanılan konvansiyonel indirgen maddelerin genel bir karşılaştırılması yapılmıştır.

ABSTRACT: In this literature survey the application possibilities of sodium borohydride in textile finishing processes were investigated. Firstly, some of the characteristic properties of sodium borohydride that are important for textile applications are summarized. Afterwards the application possibilities of this compound in textile pretreatment, dyeing and printing besides various fields, such as waste water treatment, are discussed. Furthermore, at the end of the study sodium borohydride and conventional reducing agents are compared.

1 GİRİŞ

Tekstil terbiye sektöründe indirgen prosesler oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu indirgen proseslerin başlıcaları; poliamid ve protein gibi çeşitli liflerin ağartılması, polyester ve karışımlarının boyama ve baskıdan sonra indirgen yıkaması, küp ve kükürt boyarmaddelerle boyama ve baskı işlemleri, hatalı boyamaların soldurulması, boyama makinelerinin temizlenmesi ve atık sularda renk giderimi (dekolorizasyon) şeklinde sıralanabilir (Höhn 2005).

Günümüzde bu alanlarda çoğunlukla sodyum hidrosülfit, tiyoüre dioksit, sodyum bisülfit, formaldehit sülfoksilatlar vb. kükürtlü bileşikler kullanılmaktadır. Bu ürünler, atık sularda yüksek kükürt yüküne neden olma, ürün stabilitesinin sınırlı olması, yeterince etkin olamama ve dozajlanamama gibi ekolojik ve teknik sorunlara sahiptir (Höhn 2005).

Sodyum borhidrür bileşiği ($NaBH_4$), ılıman şartlarda indirgeme yapabilmesi, ucuz olması ve çok sayıda fonksiyonel gruba uygulanabilmesiyle karbonillerin, peroksitlerin ve metal iyonların indirgenmesi, arıtma ve renk giderimi vb. endüstriyel alanlarda %50 gibi çok geniş bir pazar payına sahiptir (Anonim 2004a). Sodyum borhidrür, tekstil terbiye işlemlerinde de ekolojik olması, kolay uygulanabilirliği, stabilitesi ve yanıcı olmaması gibi özellikleriyle potansiyel kullanım alanı bulunan bir kimyasal bileşiktir (Höhn 2005).

2 SODYUM BORHİDRÜR'ÜN ÖZELLİKLERİ

2.1 Sodyum borhidrür'ün kimyasal reaksiyonları

Organik sentezlerde indirgeme ajanı olarak kullanılan borhidrür aldehit, keton ve anhidritlerin indirgenmelerinin yanı sıra asit/ester indirgemeleri ve dehalojenasyonlarda, alkenlerin hidrojenasyonlarında, karbonil gruplarını indirgen aminleme ve stereoselektif indirgemede kullanılır (Anonim 2004a, Windey ve ark 2002, Mohanazadeh ve ark. 2005, Panfilov 2002, Yakabe 2000, Berkes ve ark 2000).

Ancak borhidrürler, ılıman bir indirgen olmaları sebebiyle aldehit ve ketonun indirgenmesinde tercih edilir (Boechat 2004). Sulu ortamlardaki kararlılığının yüksek olması kullanımının rahat olmasını sağlar. Aldehit ve ketonları çabuk indirgerken esterleri yavaş indirger (Fessenden 2001). Tablo 1'de $NaBH_4$'ün genel özellikleri ve Tablo 2'de yalnız veya katalizör sistemi yardımıyla gerçekleşen bazı önemli organik bileşikleri indirgeme reaksiyonları görülmektedir (Anonim 1999a).

Tablo 1 Sodyum borhidrürün genel özellikleri

KİMYASAL FORMÜLÜ	$NAbh_4$
Görünümü	Beyaz kristal katı
Moleküler ağırlık	37.85
Yoğunluğu	1.074 g/cm^3
Erime sıcaklığı	505 °C (10 atm H_2)
CAS No	16940-66-2

Tablo 2 Sodyum borhidrürün bazı önemli organik reaksiyonları

İNDİRGENEN MADDE	İNDİRGEN MADDE-ÇÖZÜCÜ	OLUŞAN ÜRÜN
Aldehit	$NaBH_4$ ve alkol	alkol
Keton	$NaBH_4$-MeOH-H_2O; NaBH4-$CeCl_3$-MeOH	alkol
Karboksilik asit	$NaBH_4$-$ZnCl_4$ veya $TiCl_4$- THF	alkol
Halojenlenmiş ketonlar	$NaBH_4$	halojenlenmiş alkol
Aminoasitler	1. $NaBH_4$-I_2-THF 2. KOH, MeOH	amino alkol
Aromatik halojenürler	$NaBH_4$-geçiş metal tuzu; DMF-*hv*	aromatik hidrokarbon
Aromatik diazonyum tuzları	$NaBH_4$-sulu çözeltii	aromatik hidrokarbon
Nitro bileşikleri	$NaBH_4$-geçiş metal tuzu	primer amin

İdeal reaksiyon şartlarında 1 mol $NaBH_4$, 4 mol aldehit ya da ketonu alkole indirger .

$$NaBH_4 + 4R_2C{=}O \longrightarrow 4R_2CHOH + NaB(OH)_4 \quad (1)$$

Yukarıdaki tepkime tamamlandıktan sonra alkolü tuzundan kurtarmak için karışım su veya seyreltik asitle muamele edilir. Ancak borhidrürle indirgemede çözücü olarak su, metanol ya da etanol kullanılmışsa bu basamak kendiliğinden oluşur. Hidroliz esnasında organoboratın bor kısmı borik asite (H_3BO_3) dönüşür (Fessenden 2001).

Sodyum borhidrürün hidrojen üretim reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir (Anonim 2006b).

$$NaBH_4 + 2H_2O \longrightarrow NaBO_2 + 4H_2 \quad (2)$$

Sodyum borhidrürün bu dekompozisyon reaksiyonunun asitler tarafından katalizlendiği belirtilmektedir (Anonim 2006c).

2.2 Katalizörlerin Etkisi

Sodyum borhidrürle indirgenme yüzdesinin ve reaksiyon hızlarının artırılması amacıyla katalizör sistemleri kullanılmaktadır. Katalizörler anorganik redoks sistemi bileşenleridir. Bunlar pH 8-14'te -1,5-0 volt arası potansiyele sahip Ni(II)tetrasiyanürik asit alkali tuzları, Co(II)hekzasiyanürük asit alkali tuzları, 2 değerlikli krom manganın siyanürik asit tuzları ve 2 yükseltgenme basamaklı oksi kompleksleridir. Metal olarak kalay, arsenik, bakır, molibden, nikel ya da platin ve bu metallerin glikol, etanolamin, β-diketonlar gibi kompleksleri kullanılabilir. İnorganik bileşikler olarak iki değerlikli nikelin, kobaltın, kromun, manganın alkali metal siyanürleri ya da bir alkali metal stannat, alkali metal stannit ve organik bileşik olarak antrakinon ve türevleri uygundur (DE (Deutsches Patentamt)1099506 1961).

Bazı kimyasal maddelerin eklenmesiyle sodyum borhidrürün reaktivitesi arttırılabilir. Örneğin tetrahidrofuran (THF) içerisindeki sodyum borhidrüre iyot eklenmesi esteri ve diğer aromatik grupları indirger. $ZnCl_2$-$NaBH_4$ sistemi tersiyer aminler varlığında güçlü indirgeme özelliğine sahiptir ve ester indirgemesine başka bir örnek teşkil eder (Boechat 2004).

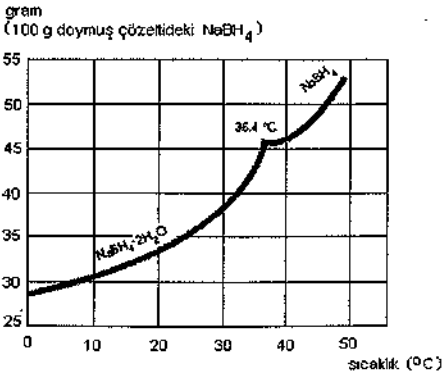
İyi bir indirgeme efekti elde edebilmek için katalizör kullanmak gerekir. İndirgeme miktarını etkilemesi açısından katalizör olarak tek başlarına ya da metal katalizörlerle beraber sodyumbisülfit, sodyumsülfit, kükürtdioksit, meta bisülfit, ditiyonat ve ditiyonitin eklenmesi uygundur. Katalizör ya da katalizör sistemlerinin bor hidrürlerin ağırlığına göre %1-20 tercihen %5-10 olacak şekilde kullanılması tavsiye edilir (EP (European Patent Office) 885852 1957).

2.3 Sodyum Borhidrür'ün Çözünürlüğü ve Stabilitesi

2.3.1 Çözünürlük

$NaBH_4$'ün reaksiyon hızı ve verimi reaktanın tipine ve konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözücüye ve pH değerine bağlıdır. Çözücü olarak endüstride su, metanol, etanol ve aminler kullanılır. Özellikle çözücü olarak kullanılan metanolün borhidrürün reaktivitesini artırdığı belirtilmektedir (Anonim 2004a).

$NaBH_4$ suda çok kolay çözünür bir bileşik olup, sıcaklığa bağlı olarak sudaki çözünürlük değişimi aşağıdaki şekilde görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak sudaki çözünürlük de belirgin şekilde artmaktadır. Şekil 1 $NaBH_4$'ün iki farklı kristal formunun dengesini göstermektedir. 36,4 °C'nin altında suda dihitrat formunda ve daha yüksek sıcaklıklarda ise susuz formunda bulunur (Anonim 1999a).

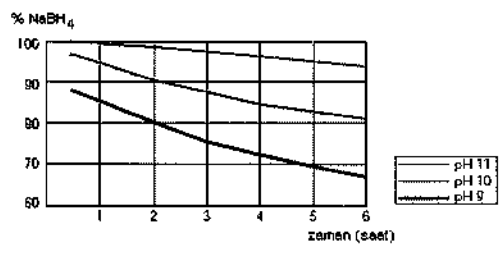


Şekil 1. Sıcaklığa bağlı olarak sodyum borhidrürün çözünürlük değişimi (Anonim 1999a)

2.3.2 Stabilite

Katı haldeki $NaBH_4$'ün termal stabilitesi çok yüksektir. Vakum ortamında 400 °C'nin üzerinde bozunur. Su molekülünü havadan hızla absorbe ederek yavaş yavaş hidrojen ve sodyummetaborata ($NaBO_2$) dönüşür. Havadaki bozunma sıcaklık ve nem değerlerine bağlıdır. $NaBH_4$ piyasada yüksek saflık derecesinde (%97-98 vb.) toz ve granül olarak bulunabileceği gibi, stabilize edilmiş %12'lik sulu çözeltiler halinde de bulunmaktadır. Sulu çözeltiler genel olarak % 12 $NaBH_4$ ve % 40 NaOH içermektedir. Sulu $NaBH_4$ çözeltilerinin stabilitesi sıcaklığa, pH değerine ve katalizör etkisi yapan metal iyonlarının (nikel, kobalt, bakır vb.) bulunup bulunmamasına bağlıdır. Sıcaklığın artması ve pH değerinin düşmesi ile sulu çözeltilerdeki $NaBH_4$'ün 2 numaralı reaksiyona göre hidrolizi hızlanır (Anonim Goldmann).

Sulu borhidrür çözeltilerinin stabilitesi ve reaksiyon verimi üzerine pH değerinin etkisi çok büyüktür. Şekil 2'de 1 mol borhidrür sulu çözeltisinin oda sıcaklığında farklı pH değerlerindeki stabilitesi görülmektedir (Anonim 1999a).

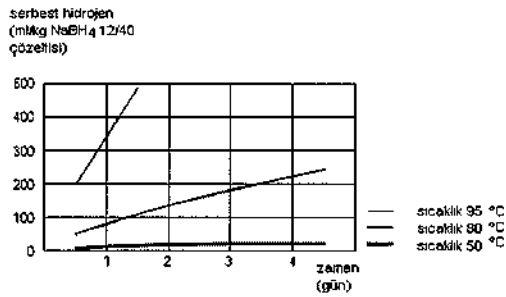


Şekil 2. pH'ya bağlı olarak sodyum borhidrürün stabilite değişimi (Anonim 1999a)

pH 10'un altında borhidrür aşağıdaki reaksiyona göre solvolize uğrayarak reaksiyon verimi düşmektedir. Bu nedenle indirgeme reaksiyonlarının pH 10'un üzerinde yapılması tavsiye edilmektedir (Anonim 2004a).

$$NaBH_4 + 4H_2O \longrightarrow 4H_2 + NaB(OH)_4 \qquad (3)$$

Borhidrür çözeltilerinin stabilitesi üzerinde önemli etkiye sahip olan diğer bir faktör de sıcaklıktır. %12'lik alkali (pH 14) $NaBH_4$ çözeltisinin stabilitesi üzerine sıcaklığın etkisi şekil 3'te görülmektedir. Ticari ürün olan bu çözeltiler genellikle 50 °C'nin altında uzun süre stabil oldukları halde 95 °C'de kısa sürede dekompoze olmaktadırlar (Anonim 2006b).



Şekil 3. Sıcaklığa bağlı olarak sodyum borhidrürün stabilite değişimi (Anonim 1999a)

3 SODYUM BORHİDRÜR'ÜN TEKSTİLDE KULLANIM ALANLARI

3.1 Protein ve Poliamid Liflerinin Ağartılması

Yünlü mamullerin ağartılması yükseltgen ve indirgen olmak üzere iki farklı prosesle veya bunların kombinasyonları şeklinde yapılabilmektedir.

Ağartma sırasında karşılaşılan en büyük tehlike mukavemet kaybından sonra mamulün sararma riskidir. Işık, yüksek sıcaklık ve asidik, bazik veya nötr sıcak ön terbiye işlemlerinden kaynaklanan bu sararma etkisi, yükseltgen maddelerle yapılan ağartma sonucunda indirgen maddelerle yapılandan daha fazla olmaktadır (Tarakçıoğlu 1983).

İndirgen maddelerle yünün ağartılması günümüzde öncelikli olarak stabilize sodyum ditiyonit bazlı ürünler ya da buna alternatif olarak tiyoüre dioksit kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak bunlar hava oksijeninden kısa sürede etkilenerek bozunmaktadırlar (Tarakçıoğlu 1983).

Yeni olarak sırasıyla hidrojenperoksitle oksidasyon ve tiyoüre ile indirgeme aynı banyoda yapılarak ağartma ve boyama prosesleri kombinasyonları gerçekleştirilmektedir (Vigo 2002).

Sodyum metabisülfit muamelesi ile de yünün parlaklığı artmasına rağmen daha çok yünün beyazlatılması için kullanılan prosesler hidrosülfit (Hidro), tiyoüredioksit (TUDO), formamidin sülfinik asit (FAS), çinko formaldehit sülfoksilat (ZFS) ve sodyum formaldehit sülfoksilat (SFS) gibi bir veya daha fazla geleneksel indirgen ajanlardan oluşur. Ancak bu maddeler kısa depolama süreleri içerisinde kararlılıklarını kaybederler. Daha da önemlisi, çevresel açıdan zararlı olan yan ürünler oluştururlar. Örneğin TUDO prosesiyle beraber kullanılan ZFS'den açığa çıkan çinko yan ürünü kanserojen özelliğinden dolayı kesinlikle istenmemektedir. Ayrıca bu ürünler az veya çok kükürt içeren bileşiklerdir (US (United States) Patent 6663677 2003, EP 1199398 B1, Anonim 1999b).

Tekstil liflerinin ağartılması konusu $NaBH_4$'ün ilk kullanım alanlarından birisidir. Bu amaçla tek başına kullanılabildiği gibi, ozon ile veya lazer ile kombine olarak selülozik mamullerin indirgen yöntemle ağartılmasında başarıyla kullanılabildiği belirtilmektedir (DPT 1991, Ouchi 2001). Yapılan çalışmalarda yün ve ipek gibi protein lifleri ile poliamid, elastan ve bunların karışımlarından oluşan mamullerin $NaBH_4$ ile ağartılmasının pratikte önemli avantajlar sağladığı iddia edilmektedir (US Patent 6663677 2003, Anonim 2004b).

Yünün ağartılması ve yıkanmasında kullanmak amacıyla yapılan araştırmalarda yün ve diğer poliamidlerin nötral pH'da kısa sürede güvenli ve etkili şekilde ağartılması amaçlanmıştır. Bu işlem parça yıkama ve hatalı boyamaları soldurma gibi renkli komponentlerin indirgenmesi için de kullanılır. Bunun için borhidrür ve bisülfitten yararlanılmaktadır. Bisülfit borhidrürün etkinliğini arttırmaktadır. Parça yıkamayı içeren araştırmanın devamında özellikle indigo boyarmaddelerinin, asit, bazik, reaktif, direk, krom, kükürt, dispers ve antrakinon boyarmaddelerinin indirgenmesi yapılmıştır. Yünün ağartılmasında 1M:8M-12M oranında borhidrür ve bisülfit kullanılır (EP 1199398 B1 2004, US Patent 6663677 2003).

Kükürt içeren (yün gibi) liflerin boyama ve optik beyazlatılmasında sararmadan korunmaları ve kir iticilik özelliği kazandırmak amacıyla geliştirilen kimyasal maddelerin uygulanmasından önce yapılması tavsiye edilen ağartmada kullanılan maddelerin indirgen etkisi olması gerektiği belirtilmektedir. Buna bağlı olarak hidrojen, aktif hidrojen, sodyum hidrür, sodyum borhidrür, lityum alüminyum hidrür gibi maddelerin kullanılmasının uygun olacağı bildirilmiştir (EP 1443141 A1 2004).

Poliamid mamullerin yükseltgen maddelerle yapılan ağartması sonucu etkili bir ağartma sağlanamamaktadır. Mukavemet kaybı ve amin uç gruplarının yükseltgenmesi sonucu boyarmadde alma yeteneğinde azalma gerçekleştiğinden hipoklorit ve klorit gibi yükseltgen maddelerle ağartmalar tercih edilmez. Bu nedenlerden dolayı poliamid mamuller için indirgen ağartma uygun olmaktadır. İndirgen ağartıcı madde olarak hidrosülfit, çinko formaldehit sülfoksilatlar ve tiyoüredioksit kullanılır (Vigo 2002, Nunn 1979).

Kükürt içeren bu klasik indirgen maddelelere alternatif olarak $NaBH_4$ ile yapılan ağartmaların daha düşük pH değerlerinde, daha kısa sürede ve daha ekonomik şekilde yapılabildiği ve sonuçta daha yüksek beyazlık değerleri elde edildiği iddia edilmektedir (Anonim 2004 b).

3.2 Küp boyama ve baskı

Küp boyama işleminde proses, küpleme (indirgeme), boyama, oksidasyon ve ard işlemlerinden oluşur. Life afinite kazanmaları amacıyla NaOH /sodyumditiyonit ile basit bir indirgeme işlemi uygulanır (leuco formu) ve daha sonra yükseltgenmek suretiyle boyama işlemleri sonlandırılır. Aşağıdaki reaksiyonda sodyumditiyonitin (Sodyum hidrosülfit) sulu ve alkali ortamdaki reaksiyonları görülmektedir (Preston 1986).

$$2Na_2S_2O_4 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3 \quad (4)$$

$$2Na_2S_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O \quad (5)$$

Aynı durum küp boyarmaddelerle baskı için de geçerlidir. İndirgen madde olarak genellikle sodyum formaldehit sülfoksilat (Rongalit C, BASF) kullanılmaktadır. Ancak bu madde ile çalışılırken kurutma sıcaklığına dikkat etmek ve 100 °C'yi geçmemek gerekir. Aksi takdirde sodyum formaldehit sülfoksilat (SFS) erken bozunur. Aşağıdaki reaksiyon uyarınca parçalanma ürünü olan ve Ökoteks standartlarına göre sınır değerleri belirlenmiş, solumayla kanserojen ve temas ile alerjik deri reaksiyonlarına neden olan formaldehit oluşumu gerçekleşir (Anonim Bayern, Anonim BFR, Anonim 2006d, Anonim 1999c).

$$\underset{\text{sodyumformaldehit sülfoksilat}}{NaO\text{-}S\text{-}OCH_2OH \cdot 2H_2O} \longrightarrow \underset{\text{formaldehit}}{NaO\overset{O}{\overset{\|}{S}}OH} + CH_2O + 2H \quad (6)$$

Pamuk gibi selülozik tekstil mamullerinin küp boyarmaddelerle boyanmasında ve baskısında sodyum borhidrür kullanılmasına dair çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Klasik iki adımlı yönteme göre stokiyometrik olarak gereken hidrosülfitin 5-40 katı kullanılır. Çünkü boyama şartlarındaki yüksek sıcaklık ve hava oksidasyonuyla kararsız olan

hidrosülfit bozunur. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak amacıyla küp boyarmaddeleriyle boyamada iyileştirme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla tekstil mamulü boyama veya baskının ikinci adımında pH 9,5-13'de alkali metal hidroksit ve alkali metal ya da kuarterner amonyum borhidrürleri içeren çözeltiyle emdirilerek boyarmaddenin suda çözünen leuco bileşiğine dönüştürülmesi araştırılmıştır. Daha sonra mamulden indirgeme çözeltisi uzaklaştırılarak oksidasyon gerçekleştirilmektedir. Çok kısa sürede boyarmaddenin leuco formuna dönüştüğü görülmüştür (EP 937273 1961, Goerrig 1969).

Küp boyarmaddelerle selülozik mamullerin boyanmasında borhidrür kullanımı konusundaki bir başka patente göre, borhidrürlerle küplemenin (indirgemenin) dört değerlikli kükürtlü bileşikler varlığında yapılabileceği tartışılmaktadır. Bunun sonucunda küpleme, şimdiye kadar kullanılan indirgen maddelerden daha hızlı olmaktadır. Borhidrürün fazlasının kullanılmasına gerek yoktur. Kükürt bileşiği olarak reaksiyonda dört değerlikli kükürt bileşikleri kullanılır. HSO_3, SO_3 içeren sodyum sülfit, sodyum bisülfit gibi bileşikler uygundur. Ditiyonit ve ditiyonat gibi başka kükürt bileşikleri de kullanılabilmektedir (DE 1041462 1958).

Küp boyarmaddelerinin indirgenmesi normalde yüksek pH (pH>13) değerlerinde gerçekleşir. Araştırmalar sodyum borhidrürle daha düşük pH'larda çalışılabilmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Bu şekilde yüksek pH'dan etkilenen mamullerin (yün gibi) küp boyarmaddeleriyle boyanması da gerçekleştirilebilir. Bunun sonucunda hidrosülfitle yapılan boyamalarda karşılaşılan nihai üründeki ton farklılıkları problemi burada olmaz. Daha iyi egalite ve boyarmadde verimi elde edilir. Bir diğer avantaj ise şimdiye kadar kullanılan yöntemlerde yüksek alkali ortam nedeniyle sabunlaşma tehlikesi olan boyarmaddelerin kullanılabilmesidir. Bu metotla daha iyi yıkama ve sürtme haslıkları elde edilmiştir (DE 1091981 1960).

Borhidrürlerin, küp boyarmaddelerin baskısında indirgeme maddesi olarak çok uygun oldukları bulunmuştur. Normal olarak hazırlanan baskı patına şimdiye kadar indirgen olarak kullanılan sodyum formaldehit sülfoksilat yerine borhidrür eklenerek işlem gerçekleştirilir. Kullanılan borhidrürler baskıyı takip eden 95 °C civarındaki kurutma proseslerinde kararlıdır. Kurutma işleminden sonra buharlama esnasında boyarmadde indirgenir. Borhidrürlerin indirgeme kapasitesi diğer indirgenlere göre 4 kat fazladır (DE 1045974 1958).

Katalizör eşliğinde yapılan sodyum borhidrürün küp boyarmaddelerini indirgeme verimiyle ilgili yapılan araştırmada life çektirilen boyarmadde miktarı incelenmiştir. Sonuçta farklı katalizörler kullanılarak yapılan indirgeme işlemlerinde farklı yüzdelerde boyarmadde life uygulanmıştır. Ayrıca kullanılan katalizöre göre buharlama sürelerinin 1/8 oranında kadar düştüğü bulunmuştur (EP 885852 1957).

3.3 Kükürt boyarmaddeleriyle boyama

Kükürt boyarmaddeleriyle boyama küp boyarmaddelerine benzer bir şekilde indirgeme işlemi yapılarak life afinite kazandırmak amacıyla gerçekleştirilir.

Kükürt boyarmaddelerinin indirgenmesi için kullanılan klasik indirgeme maddeleri sodyum sülfür sodyum hidrojen sülfür ve sodyum polisülfürlerdir. Kükürt içermeyen ve bu amaçla kullanıldıkları bilinen diğer kimyasal indirgen maddeler ise sodyum borhidrür, formamidinsülfinik asit, gliseraldehit, hidroksiaseton, hidroksilamin sülfat, lignin sülfonatlar, sodyum formaldehit sülfoksilat, sodyum hidrosülfit, tiyoglikolik asit, ve indirgen şeker türevleridir.

Kükürt boyarmaddelerle çektirme yöntemine göre pamuk ve pamuk karışımı mamullere yapılan bir boyama çalışmasında indirgenmiş oksijen atmosferinde kapalı bir kapta indirgeme gerçekleştirilmiş ve sonra asidik ortamda oksidasyon yapılarak işlem tamamlanmıştır. Bu çalışmada kükürt içermeyen bileşiklerden indirgen şekerlerin biyolojik olarak parçalanabilir olmasından dolayı kullanılması tavsiye edilmiştir. Yine kükürtsüz indirgen maddelerden sodyum borhidrürün de bu amaçla kullanılabileceği belirtilmiştir (US Patent 5873912 1999).

3.4 Polyester mamullerin indirgen yıkamaları

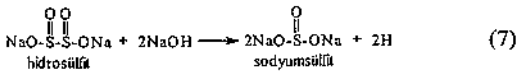
Tekstil sektöründe sentetik lifler ve lif karışımları arasında en büyük üretim payına sahip polyester mamullerin dispers boyarmaddelerle özellikle orta ve koyu tonlarda boyama ve baskı işlemleri sonunda yıkama ve sürtme haslıklarını arttırmak amacıyla indirgen yıkamalar yapılmaktadır. Açık renklerde ise fazla haslık problemleri ile karşılaşılmadığından genelde indirgen bir ard işlem yapılmamakla beraber polyester polimerinin üretiminde ortaya çıkan ve sonraki terbiye aşamalarında sorun yaratan oligomerlerin azaltılması amacıyla redüktif bir ard işlem yapılması uygundur (Tiedemann 1998, Burkinshaw 1995).

Klasik bir redüktif yıkama prosesinde sıklıkla hidrosülfit kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda hidrosülfitin çabuk bozunması ve ekolojik olmaması gibi nedenlerinden dolayı üretici firmalar indirgeme gücü yüksek ve daha ekolojik ürünlere yönelmektedirler. Bu amaçla tiyoüre dioksit (TUDO) ve karbonhidrat türevleri kullanılmaktadır (Burkinshaw 1995, Anonim 2002).

Ancak az miktarda kullanılması ve dolayısıyla atık sulara daha az kükürt yükü getirmesi nedeniyle

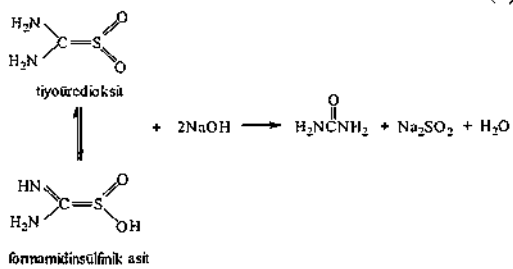
tercih edilen TUDO da diğer indirgen maddeler gibi aşırı su sarfiyatı, alkali ortamda uygulanma zorunluluğu ve katı olarak kullanılması dezavantajlarına sahiptir (Karl 1998).

Buna göre konvansiyonel olarak kullanılan indirgen maddeler ve aşağıdaki reaksiyonlara göre yan ürünlerine bakılacak olursa, yüksek kükürt oranları ve açığa çıkan formaldehit bu ürünlerin yerine alternatif bir kimyasal bileşiğin kullanımını zorunlu kılmaktadır (Anonim 1999c).

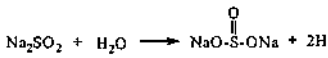


(7)

(8)



(9)



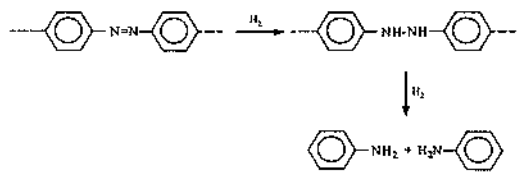
Boyalı ve baskılı PES mamullerin indirgen yıkamasında klasik ürünler yerine sodyum borhidrür kullanımının çok önemli ekolojik, kalite ve kullanım avantajları sağladığı iddia edilmektedir. Bunlara ek olarak konvansiyonel bir redüktif yıkama işlemine göre sodyum borhidrür çözeltisi katalizör eşliğinde kullanıldığında 40 dakika civarında bir zaman kazandırdığından daha ekonomik olduğu iddia edilmektedir (Anonim 2004b).

İşletmeler açısından önemli olan bir diğer konu da kullanılan ürünün kolay uygulanabilir olmasıdır. Bu nedenle sıvı halde kullanılabilen ürünler tercih edilmektedir ki, $NaBH_4$ sıvı olarak emniyetli bir şekilde kullanılabilmektedir (Karl 1998).

3.5 Aşındırma baskı

Aşındırma baskıda boyalı zeminler üzerinde zemin boyasının tahrip edilmesi ile beyaz ve renkli desenler elde edilmesi amaçlanmaktadır. Katma değeri yüksek olan bu önemli olan bu baskı türünün maliyeti de daha fazla kimyasal madde, su ve enerji kullanımına bağlı olarak diğer baskı türlerine göre yüksektir. Aşındırma maddesi, boyarmadde türüne bağlı olarak çeşitli yükseltgeyiciler, indirgeyiciler, asitler, bazlar ve tuzlar kullanılmaktadır (Miles 1981).

Bir azo boyarmaddesinin indirgenmesi şematik olarak aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.



(10)

Küp baskıcılığında olduğu gibi tekstil aşındırma baskıcılığında da yaygın olarak kullanılan sodyum formaldehit sülfoksilatların etki mekanizmasına bakılacak olursa açığa çıkan formaldehit dikkat çekmekte ve bunun ekolojik açıdan sorun olabileceği bilinmektedir (Miles 1981).

Yapılan bir patent çalışmasında borhidrürlerin aşındırma baskı için uygunluğu araştırılmış ve aşındırma baskı patına sodyumformaldehit sülfoksilat yerine sodyum borhidrür eklenerek küp boyarmaddesi varlığında renkli aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaynar sabunlama yapılmadan ard işlemler tamamlanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre formaldehit sülfoksilata göre borhidrür çözeltisinden daha az miktarda kullanılmasına rağmen indirgeme kapasitesinin yüksek olduğu belirlenmiştir (DE 1045974 1958).

3.6 Tekstil atık sularının dekolorizasyonu

Tekstil endüstrisinde boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılması önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü boyama prosesleri sonucu açığa çıkan atık su düşük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve yüksek renklilik gösterir. Bu nedenle günümüzde çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır Literatürde kimyasal renk giderme yöntemleri arasında aktif karbon, elektrokimyasal işlem, ozonlama, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, hidrojenperoksit, fenton reagent ve revers ozmoz metotları yer almaktadır (Bechthold ve ark. 2001, Ghoreishi ve Haghighi 2003, Yang ve Garrahan 2005).

Tekstil atık sularındaki biyolojik olarak bozunamayan boyarmadde atıklarının kombine indirgeme-biyolojik arıtılması ile ilgili bir çalışmada bisülfit katalizörlüğünde sodyum borhidrürle indirgeme ve biyolojik oksidasyon işlemleri yapılmıştır. Buna göre azo, triaril metan, triazin reaktif gruplarına sahip boyarmaddeleri içeren atık sularda % 81-99 arasında değişen renk giderimi elde edilmiştir (Ghoreishi ve Haghighi, 2003).

Atık sulardan renk giderimi konusunda alınan bir patente göre boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için atık su indirgen bir madde ile pH 2-7'de muamele edilir, bir nötralizasyon karışımı ile doyurulur, pH ayarlanır ve flokülasyon prosesi için seçilen kimyasallarla muamele edilir. Boyarmadde içeren atık su, suda çözünen seçilmiş şu gruptaki indirgen maddelerle öncelikli olarak muamele edilerek arıtma işlemi gerçekleştirilir: a) Sodyumhidrosülfit b) Sodyum borhidrür + sodyumbisülfit c) Sodyum borhidrür (Borol çözeltisi) + SO_2 d) Peroksit katalizli tritiyotriazin. Çalışma sonucunda daha düşük maliyetli, daha temiz, daha az toksik atık su elde edilmiş ve tekrar kullanım için uygun olduğu saptanmıştır (US Patent 5750035 1998).

3.7 Makine temizliği

Tekstil sektöründe ekonomik ve ekolojik açıdan daha az önemli olan diğer bir indirgen işlem, başta boyama makineleri olmak üzere çeşitli terbiye makinelerinin temizlenmesidir. Oligomer artıkları ve boyarmadde kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla indirgen yöntemler kullanılmaktadır (Anonim 2006a, Höhn 2005).

Klasik olarak hidrosülfitle yapılan makine temizliği prosesi yerine %10-12,5:%30-50 sodyum borhidrür:sodyum hidroksit çözeltisi ve bir oligomer temizleyici ürün eşliğinde uygulanarak yüksek bir verimle temizlik işleminin gerçekleştirildiği iddia edilmektedir (Anonim Boehme).

Bu konu ile ilgili bir patente de etilen glikol terafitalat oligomer birikintilerinin uzaklaştırılmasında sodyum borhidrürden başarıyla yararlanıldığı belirtilmektedir (US Patent 4247342 1981).

3.8 Diğer alanlar

Yukarıdaki işlemler dışında selülozik liflerin reaktif boyarmaddelerle boyanabilirliğinin geliştirilmesinde yardımcı madde olarak borhidrür bileşiklerinden yararlanılarak boyama banyosundaki elektrolit azaltılabilmektedir (US Patent 5501711 1996).

Ayrıca borhidrürler klasik bir indirgen madde olan tiyoürediositin aktivasyonu amacıyla da kullanılabilmektedir. Tiyoüre dioksitin indirgeme reaksiyonu yavaştır ve indirgeme gücü düşüktür; asidikten zayıf alkaliye bir alanda kararlıdır. Tiyoüre dioksitin aktivasyonu, tiyoüre dioksit içinde suda çözünen veya asitte hidrojen üreten maddelerle karakterize edilir. Bu amaçla borhidrürlerin sodyum, potasyum, lityum, tuzları kullanılır (US Patent 4610802 1986).

Pamuklu mamullere uygulanan buruşmazlık (reçine) bitim işlemlerinde meydana gelen sararmanın önlenmesine yönelik olarak geliştirilen bir proseste de sodyum borhidrürün başarıyla kullanılabileceği iddia edilmektedir. Bu sayede formaldehit içeren klasik reçine maddeleri yerine formaldehit içermeyen daha çevreci ürünlerin de sarama riski olmadan kullanılabildiği belirtilmektedir (US Patent 4900324 1990).

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Günümüzde tekstil sanayindeki çeşitli indirgen işlemlerde kullanılan sodyum hidrosülfit, sodyum metabisülfit, tiyoüredioksit, sodyum formaldehitsülfoksilat, çinkoformaldehit sülfoksilat ve formamidin sülfinik asit gibi indirgen maddeler az veya çok kükürt içermektedirler. Dolayısı ile, atık sular dikkate değer oranlarda kükürt ile yüklendiğinden bu ürünler ekolojik üretim açısından dezavantaj oluşturmaktadırlar. Bunun yanında formaldehit sülfoksilatların kullanımı ile sağlık açısından oldukça zararlı olduğu bilinen formaldehit de açığa çıkmaktadır. Ayrıca, bu indirgen maddelerle çalışılırken sık sık dozajlama, saklama (stabilite), koku ve tozuma gibi sorunlar da yaşanmakta ve bazı işlemlerdeki etkinlikleri yetersiz kalmaktadır.

Tekstil terbiyesindeki çeşitli indirgen işlemler için bu ürünlere alternatif olarak önerilen sodyum borhidrür ekolojik, ekonomik ve teknik yönden aşağıdaki avantajlara sahiptir:

1. Klasik indirgen maddelere göre sıvı olarak kullanılabilmesinden dolayı uygulama kolaylığı,
2. Uzun depolama sürelerinde etkinliğini kaybetmemesi ve güvenli sonuçlar vermesi,
3. pH 8-11 arasında iyi sonuçlar verecek şekilde alkaliye karşı stabil olması,
4. Klasik indirgen maddelere göre stabilitesinden dolayı çok daha az miktarda kullanılması nedeniyle ekonomikliği,
5. Atık sulara ek bir COD ve sülfür yükü getirmemesi, kükürtlü katalizör bileşikleriyle beraber kullanıldığında dahi konvansiyonel bir hidrosülfit bileşiğinin 1/12'si kadar atık yükü oluşturması nedeniyle ekolojik olması
6. Başta küp boyama proseslerinde olmak üzere daha kısa fikse süresi,
7. Katalizör eşliğinde çok hızlı bir indirgeme gerçekleştirmesi
8. Soğukta reaksiyon vermemesi nedeniyle kullanımının güvenli ve kontrollü şekilde gerçekleştirilmesidir.

Tekstil terbiyesinde sodyum borhidrür kullanımının başarılması ve yaygınlaşması ile aşağıdaki faydaların sağlanması beklenebilir:

1. Sodyum borhidrür ileri teknolojiler yanında yüksek kullanım potansiyeli olan

yeni bir uygulama alanına (tekstil terbiyesi) sahip olacaktır.

2. Bunun sonucunda gerek ham ve gerekse işlenmiş bor bileşiklerine olan talep artacaktır ki, dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye açısından bu durumun önemli avantajlar sağlaması beklenir.
3. Sodyum borhidrürün iç ve dış pazarlardan daha fazla talep edilir olması, bu ürünün ülkemizde de üretimi konusunda teşvik unsuru olabilir. Böylece hammadde ihracatı yanında işlenmiş ürün ihracatı da mümkün olur.
4. Tekstil sektörü açısından, klasik ürünlerin yol açtığı çevresel olumsuzluklar ortadan kalkar, tekstil üretimi daha ekolojik hale gelir.
5. Bazı alanlarda üretim ve/veya kalite konusunda yaşanan teknik sorunlar aşılarak daha sorunsuz ve kaliteli ürünlerin üretilmesi sağlanır.

Sonuç olarak, Türkiye'nin sahip olduğu zengin bor kaynakları, ekolojik nedenler, teknik avantajlar ve sektördeki ihtiyaçlar göz önüne alındığında sodyum borhidrürün tekstil terbiyesinde kullanımının araştırılması, geliştirilmesi ve sanayide kullanımına öncülük yapılması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

Anonim 1999a, http://www.finnishchemicals.com/images/finnchem/pdf/esitteet/FChydrifin.pdf

Anonim 1999b North Carolina Division of Pollutionn Prevention and Environmental Assistance, http://www.p2pays.org/ref/02/01099/0109903.pdf

Anonim 1999c, Meisei Chemical Works, LTD.

Anonim, 2002, Katalog Rudolf Duraner, Rugorit RGI.

Anonim 2004a, http://www.hydridesolutions.com/sodiumborohydride.html

Anonim 2004b, Katalog, 2004. Boehme, Innovative Reducing Agent for the Textile Industry

Anonim 2006a, http://www.rudolf.de/go/textilchemikalien/faerben/maschinenreiniger.html

Anonim 2006b, http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/chem_storage.html

Anonim 2006c, http://www.hydridesolutions.com/pdf/Reductive%20amination.pdf

Anonim 2006d, http://www.bfr.bund.de/cms5w/sixcms/detail.php/7858

Anonim Bayern, http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/praxis/textil.pdf

Anonim BFR, http://www.bfr.bund.de/cm/216/einfuehrung_in_die_problematik_der_bekleidungstextilien.pdf

Anonim, Boehme, Katalog Redutex Bor.

Anonim Goldmann, Sodium Borohydride Digest, Morton International.

Bechtold, T., Burtscher, E., Turcanu., A., 2001. Cathodic Reduction Of CI Acid Red 27 and CI Reactive Black 5--Basic İnvestigation Of Decoloration Of Textile Waste Water, Textile Research Journal, 71, 10, 870.

Boechat, N., Costa, C., S., Mendonça, J., S., Oliveira, P., S., M., Souza, M., V., N., 2004. A Simple Reduction of Methyl Aromatic Esters to Alcohols Using Sodium Borohydride–Methanol System Tetrahedron Letters, 45, 6021.

Berkes, D., Kolarovic, A., Povazanec, F., 2000. Stereoselective Sodium Borohydride Reduction, Catalyzed By Manganese(II) Chloride, of γ-Oxo-α-Amino Acids. A Practical Approach To Syn- γ -Hydroxy-α-Amino Acids, Tetrahedron Letters 41, 5257.

Burkinshaw, S. M. 1995. Chemical Principles of Synhetic Fibre Dyeing, London, Chapman & Hall.

Deutsches Patentamt 1041462, 1958.

Deutsches Patentamt 1045974, 1958

Deutsches Patentamt 1099506, 1961.

Deutsches Patentamt 1091981 1960.

DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu, Bor Tuzları, Ankara, 1991, 12.

European Patent Office 1443141 A1, 2004

European Patent Office 1199398 B1, 2004

European Patent Office 885852, 1957.

European Patent Office 93737273, 1961.

Fessenden R.,J, Fessenden J.,S., 2001. Organik Kimya, Editör Tahsin Uyar, 6. baskı. Ankara, Güneş Kitapevi.

Ghoreishi, S. M. , Haghighi, R. , 2003. Chemical Catalaytic Reduction and Biological Oxidation for Treatment of Non-Biodegradable Textile Effluent, Chem. Eng. Journal, 195, 1-3, 163.

Goerrig D., 1969. Kataboran, Reduktionmittel für Farbstoffe, Teknik Yayınlar, No:1,GMBH, Köln

Höhn, W., 2005. Neuartiges Reduktionsmittel für die Textilevereedlung, Melliand Textileberichte, 4, 264

Karl, U. 1998. PES-Redüktif Yıkamalarda Yenilikler, VIII: Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, İzmir, 443.

Miles, L., W., C., 1981. Textile Printing, London, Society of Dyers and Colourists.

Mohanazadeh1, F., Hosini, M., Tajbakhsh, M., 2005. Sodium Borohydride Ammonium Carbonate: An Effective Reducing System for Aldehydes and Ketones, Monatshefte für Chemie 136, 2041.

Nunn, D., M., 1979. The Dyeing of Synthetic Polymer and Acetate Fibres, , London, Society of Dyers and Colourists.

Ouchi, A., Obata T., Sakai, H., Sakuragi, M., 2001. Laser Bleaching Of Cellulosic Fabrics By Sodium Borohydride Aqueous Solution; A Total Chlorine Free Process, Green Chemistry, 3, 221.

Panfilov, A. V., Markovich, Yu. D., Zhirov, A. A., Ivashev, I. P., Kirsanov, A. T., Kondratev, V. B. , 2000. Reactions of Sodium Borohydride In Acetic Acid:Reductive Amination of Carbonyl Compounds Pharmaceutical Chemistry Journal Vol. 34, No. 7, 34.

Preston, C., 1986. Dyeing of Cellulosic Fibres, , Society of Dyers and Colourists, ,.

Tarakçıoğlu,I., 1983. Tekstil Terbiyesi ve Makineleri Cilt II, İzmir, Ege Ü. Basımevi.

Tiedemann, W., 1998. Polyester Boyamada Redüktif Yıkamanın Ekolojik ve Ekonomik Bakımdan Önemi, VIII: Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, İzmir, 408.

United States Patent 4247342, 1981.

United States Patent 4610802, 1986.

United States Patent 4900324, 1990.

United States Patent 5501711, 1996.

United States Patent 5750035, 1998.

United States Patent 5873912, 1999.
United States Patent 6663677, 2003.
Vigo, T., L., 2002. Textile Processing and Properties, USA, Elsevier.
Windey, G., Seper, K., Yamamoto, J., H., 2002. Chemoselective and Stereoselective Reductions with Modified Borohydride Reagents Pharmachem, 15.
Yakabe, S., Hirano, M., Morimoto, T., 2000. Hydrogenation of Alkenes with Sodium Borohydride and Moist Alumina Catalyzed by Nickel Chloride, Tetrahedron Letters 41, 6795.
Yang, C., L., Garrahan M., J., 2005. Elektrochemical Coagulation for Textile Effluent Decolorization, Journal of Hazardous Materials B127, 40.

Süper İletken Magnezyum Diborit (MgB_2) Üretim Teknolojileri ve Kullanım Alanları

Superconductor Magnesium Diboride (Mgb_2) Production Technologies and Use Areas

M. Kaya & D. Devecioğlu
Osmangazi Üniversitesi, Maden Müh. Böl. Eskişehir, Turkey

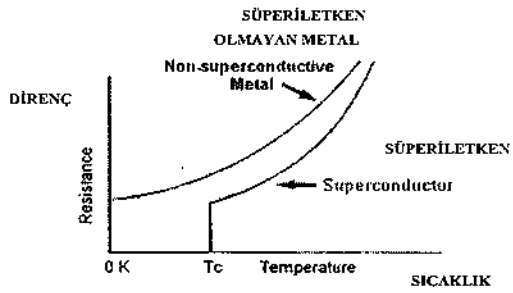
ÖZET: Türkiye, Dünyanın en büyük bor (B) ve beşinci büyük kaliteli magnezit cevher yataklarına sahip bir ülke olmasına rağmen madencilikten özellikle ileri teknoloji nihai ürünler üretiminden yeterince pay alamamaktadır. Bu makale ileri teknoloji ürünü olan süper iletken magnezyum diboridin (MgB_2) dünyadaki üretim yöntemlerini, sentezlenmesini ve mevcut patentlerini incelemekte ve kullanım alanlarını araştırmaktadır. Süper iletkenler elektrik akımına hiç direnç göstermediklerinden elektrik iletim ve taşıma kaybı çok az olmaktadır. Süper iletkenler magnetik enerji depolama sistemleri, motorlar, jeneratörler, transformatörler, bilgisayar parçaları, hızlı trenler, MRI, çok hassas magnetik alan, akım ve voltaj ölçme cihazlarında kullanılmaktadır. 39 K'da süper iletken olan MgB_2'in bileşenleri ucuz, bol, sentezlenmesi kolay ve basit olması ile ülkemizin yerli maden kaynakları arasında olması önemini ve cazibesini artırmaktadır. MgB_2'den 10^4 A/cm^2'den yüksek kritik akım yoğunluğuna sahip malzemeler (tel, pelet, film vs) üretimi B lifleri ve Mg buharından 900-950°C'de yapılabilmektedir. Bu makale MgB_2 üretim teknolojilerindeki gelişmeleri kapsamaktadır.

ABSTRACT: Turkey has the largest boron (B) and the fifth biggest high quality magnesite deposits in the world. But, it can get insufficient share/income from these natural resources because of non-production of high technology end-products. This article reviews the super conductor MgB_2 production and synthesis methods, patents and use areas. Super conductors do not show any resistance to electrical currents, and do not have current losses in transmission. Super conducting materials can be used for energy storage, motors, generators, transformers, computer chips, high speed trains, MRI's, sensitive magnetic fields, current and voltage measuring devices. Superconducting MgB_2 (39 K) production is easy, and its raw materials are abundant and cheap in Turkey. Production of MgB_2 wires, pellets and films with a critical current density of 10^4 A/cm^2 is possible from B fibers and Mg vapors at 900-950°C.

1 GENEL BİLGİLER

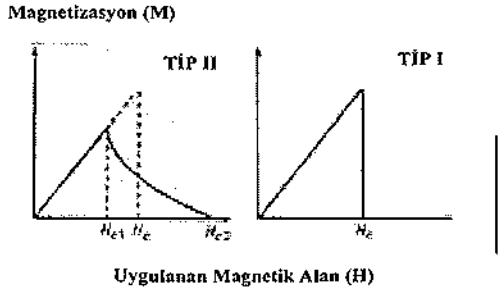
1.1 Süper İletkenlik

Süper İletkenlik: Karakteristik bir sıcaklığın (kritik/ geçiş, Tc) altına soğutulduğunda elektrik akımına karşı direncin kaybolmasına denir. Şekil 1 süper iletken olan ve olmayan malzemelerin sıcaklık-direnç ilişkisini göstermektedir. Süper iletken malzemelerde dirençten doğan ısı kaybı olmadığından kapalı bir halkada enerji sonsuza kadar akıp durur. 20 K (-253°C) sıcaklıkta tüm metaller süper iletken olmaktadır. Süper iletken malzemeler diamagnetiktir. Yani magnetik alanı/mıknatısı iterler. Bu itme graviteyi geçerse madde havada asılı kalır (levitation). Böylece süper iletken mıknatıs yardımıyla trenler raylara temas etmeden çok hızlı (581 km/s) hareket edebilir.



Şekil 1. Süper iletken olmayan ve olan malzemelerin dirençlerinin sıcaklık ile değişimi.

Süper İletken Tipleri: Doğada bilinen en iyi iletkenler sırasıyla Ag (1.62μohm/cm), Cu (1.673), Au (2.2), Al (2.6), Be (4.0), Mg (4.4), Na (4.7), Mo (4.77) Ir (5.3) ve Zn (5.9)'dır. Metaller elektronları son yörüngelerindeki serbest elektronları alıp/verme vasıtasıyla iletirler. Süper iletkenler kristal kafesi içindeki sarsıntılarla oluşan Cooper elektron çifti ile iletim sağlarlar. B yüksek basınç altında sü iletken olabilirken, Mg normal ve yüksek basır süper iletken olamamaktadır. İki tip süper ilet vardır (Şekil 2):



Şekil 2. Uygulanan magnetik alan (H) ve magnetizasyonun (M) değişimine karşı süper iletken tipleri (www.britannica.com).

Tip I: Magnetizasyon uygulanan magnetik alanla kritik alana (Hc) kadar artar ve o noktada sıfıra düşer ve normal iletken olur. Bu tip süper iletkenler yumuşaktır, diamagnetiktir ve düşük sıcaklıklarda süper iletken olurlar.

Tip II: İki kritik magnetik alan (Hc_1 ve Hc_2) vardır. Hc_1'in altında Tip I gibi davranır ve Hc_2'nin üstünde normal olur. Tip II süper iletkenleri metalik bileşikle ve alaşımlardan oluşur. Metal oksit seramikler, Pb-Bi alaşımları Tip II süper iletkenidir. Bunlar serttir.

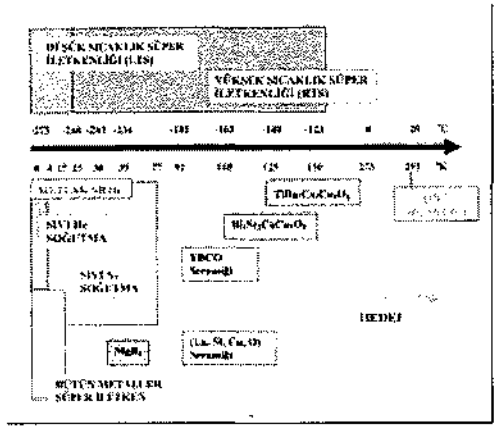
Düşük Sıcaklık Süper İletkenleri (LTS): Kritik sıcaklıkları 25 K (-248°C)'den azdır. NbTi (9 K) veya Nb_3Sn (18 K) bakır matris içine yerleştirilerek LTS süper iletken kablolar yapılmaktadır. Sıvı helyum ile (4.2K/-269°C) soğutulmalıdır. Helyumlu süper iletken soğutucuları çok pahalı, büyük ve hantaldır.

Yüksek Sıcaklık Süper İletkenleri (HTS): Kritik sıcaklık 25 K-150 K arasındadır. HTS'nin bulunması sıvı azotla (77 K/-196°C) soğutmayı uygun kıldı. Soğutucular ucuzladı ve kompaktlaştı. Seramik oksitler bu gruptadır. Kırılgan, nemli ortamlarda dengesiz kristal yüzeylerinde segregasyon/girişim oluşumu henüz çözünmemiş bir problemdir.

Süper iletkenlik teorisi BCS teorisine dayanır. Çok düşük sıcaklıklarda elektronlar "Cooper Çifti" adı verilen ikililer oluştururlar. İletkenin içerisinde atomlara çarpmadan ve sonuç olarak enerji kaybetmeden hareket edebilir. Bu ısı değişik metal ve seramikleri için farklıdır ve -273°C ile -196 °C arasında değişir. Bu sıcaklıkları sağlamak kolay olmadığı için süper iletkenliğin kullanımı için sıvı azot gibi yardımcı soğutucular kullanılır ve kullanımları sınırlı olmak-tadır.

Süper iletkenler enerji nakil hatlarındaki kayıpları önler, cihazların ısınıp yanmasını önler, raylara değmeden havada giden trenler, tıbbi tanı için magnetik rezonans/tınlaşım görüntüleme sistemleri (MRI) ve yüksek enerji fiziğinde parçacık hızlandırıcılarının süper iletken elektro mıknatıslarının oluşturduğu yüksek magnetik alanlara gereksinim vardır. Süper iletken magnetik enerji depolama sistemleri, motorlar, jeneratörlerle, transformatörler, bilgisayar parçaları, çok hassas magnetik alan, akım ve voltaj ölçme cihazlarında kullanılır. Süper iletkenden yapılmış cihazların ana avantajları düşük güç yayma, yüksek hızlı işlem ve yüksek hassasiyettir.

Bütün metaller mutlak sıfırda (O K) süper iletkendir. Çeşitli metal ve alaşımlar nispeten daha yüksek sıcaklıklarda (10-15 K) süper iletkendir. Düşük sıcaklık süper iletkenleri için soğutucu olarak sıvı helyum (k.n. 4.2 K) kullanılır. $YBa_2Cu_3O_x$ (x<7) YBCO seramiği 92 K, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ seramiği 110 K, $TlBaCa_3Cu_4O_y$ (y>10) seramiği 125 K'da süper iletkendir. Şekil 3 süper iletkenlik bölgeleri, soğutma sistemleri ve süper iletken malzemelerin gelişimini göstermektedir (Devecioğlu, 2005).



Şekil 3. Süper iletkenlik bölgeleri, soğutma sistemleri ve süper iletken malzemelerin gelişimi.

Tablo 1'de süper iletkenler ile ilgili gelişmelerin kronolojisi ve köşe taşları özetlenmiştir.

Tablo 1. Dünyada Süper İletkenlik ile İlgili Önemli Gelişmeler, Köşe Taşları ve Önemli Araştırmacılar.

YIL	ARAŞTIRMACI (LAR)	BULUŞ
1911	Heiki Kamerling Onna (Danimarka)	Cıvanın süper iletkenliği keşfedildi.
1933	W. Meissner ve R. Oschsenfeld	Süper iletkenlerin diamagnetikliği keşfedildi.
1944		Niobyum nitratın 16 K'da süper iletkenliği bulundu.
1953		Vanadyum-silikonun 17.5 K'da süper iletkenliği bulundu.
1957	J. Bardeen, L.N. Cooper ve J.R. Schriffer (BCS)	BCS teorisini geliştirip süper iletkenliği açıklamada kullandılar.
1962	B.D. Josepson	Josepson etkisi (iki süper iletken arasına süper iletken olmayan (yalıtkan) malzeme bulunması halinde bile akımın akması) keşfedildi Çok zayıf magnetik alanları algılamada kullanılan Squid adlı cihazlarda kullanıldı.
1986	K.A.Müller, J.G.Bednorz (İsviçre-IBM)	La-Ba-Cu oksijen bileşiğinden 58 K'da süper iletken Cu-oksit küprat olan yüksek sıcaklık süper iletkenleri (HTS) keşfedildi.
1987	P.Chu ve M.K.Wu	92 K'da süper iletken olan YBCO seramiğini keşfetti ve soğutma sıcaklığını 4K' dan 77 K'ya yükseltti.
1993	Ülker Onbaşlı (ABD-Colorado Üniversitesi)	Talyum dopingli/uyarıcılı cıva küprat (Hg, Ba, Ca, Cu, O) ile kritik sıcaklığı 138 K'ne çıkarttı.
2001	Akimatsu (Japonya)	39 K'da süper iletken MgB_2'yi keşfetti.
Bugün		MgB_2 üretim ve özelliklerinin araştırmaları arttı

1.2 Bor ve Magnezit

MgB_2 bor ve magnezyum elementlerinden sentezlenmektedir. Tablo 2 bor ve magnezyum elementlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, mineralleri ve türevlerini göstermektedir (Devecioğlu, 2005). Bor 3A grubunda, atom numarası 5, ametal, 2.34 g/cm^3 özgül ağırlıkta, 2190°C'de eriyen, 3360°C'de kaynayan, elmastan sonra en sert, 51. en yaygın elementtir. Magnezyum 2A grubunda, atom numarası 12, hafif metal olup, 1.74 gr/cm^3 özgül ağırlıkta, 651°C'de eriyen ve 1110°C'de kaynayan, doğada en yaygın bulunan 8. elementir. Bor ülkemizde boraks, kolemanit ve üleksit, magnezyum ise magnezit ve dolomit halinde bulunur.

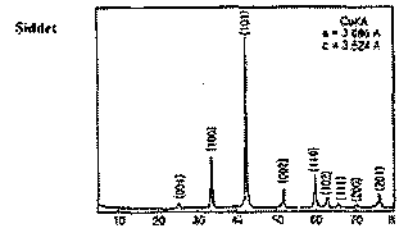
Tablo 2. Bor ve Magnezyum Elementlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Mineralleri.

ÖZELLİKLER	BOR (B)	MAGNEZYUM (Mg)
Periyodik sistemdeki grubu	3A veya 13. grup	2A grubu
Atom numarası/Atom ağırlığı	5 10 ve 11 (iki kararlı izotop)	12 / 24.3
Metal/Ametal oluşu	Ametal	Hafif metal, kolay şekil verilir, plaka ve tel haline getirilebilir
Özgül ağırlık (g/cm^3)	2.34	1.74
Erime noktası (°C)	2190±20	651
Kaynama noktası (°C)	3360	1110
Oksidasyon sayısı/ Elektronegatiflik	3 / 2	2
İyonlaşma enerjisi (kcal/g)	191	
Oda sıcaklığında durumu/rengi	Sert katı/kristal halde siyah renkli	Katı halde, gümüş renkli parlak metaldir.
Mohs sertliği	11 (elmastan sonra en sert element)	
Doğada bulunuşu	Saf halde bulunmaz, boratlar (oksitli) veya silikatlar halinde bulunur.	Saf halde bulunmaz bileşik halinde bulunur.
Yeryüzündeki yaygınlık sırası/miktarı	51. /toprakta 10-20 ppm deniz suyunda 0.001-1.5 ppm.	8.
Afinite	Oksijene karşı çok fazla	Oksijene karşı çok fazla
Suda çözünme	Bor suda çözünmez, boraks ısı etkisiyle su kaybeder ve sonra erir.	
Elektrik iletkenliği	Oda sıcaklığında zayıf, yüksek ısıda çok yüksek.	
Kimyasal özellikleri	Mikron ebadında kolayca reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez.	
Oda sıcaklığında reaksiyonları	Su, hava, HCl ve HF ile reaksiyon vermez. Normal sıcaklıklarda halojenlerle şiddetli reaksiyon verirler	Havada O_2/N_2 ile reaksiyona girerek MgO'ya dönüşür, 500°C üzerinde parlak bir alevle yanar
Yüksek sıcaklıklarda reaksiyonlar	Yüksek konsantrasyonlu HNO_3 ile borik asit (H_3BO_3) oluşturur. Yüksek sıcaklıkta O_2 ile B_2O_3 ve BN, TiB_2 oluşturulabilir.	
Yaygın bileşikleri	Hidratlar (B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$). Florit (BF_3,	Florit (MgF_2), Klorit ($MgCl_2$), Bromür ($MgBr_2$), İyodat (MgI_2),

	B_2F_4), Klorit (BCl_3, B_2Cl_4), Bromür (BBr_3), İyodat (BI_3), Oksit (B_2O_3), Sülfür (B_2S_3), Nitrat (BN)	Hidrat (MgH_2), Oksit (MgO, MgO_2), Sülfür (MgS), Selenit (MgSe), Tellürit (MgTe), Nitrat (Mg_3N_2)
Kimyasal reaksiyonları	$4B+3O_2(g) \rightarrow 2B_2O_3(k)$ yüksek sıcaklıkta $2B(s)+3F_2(g) \rightarrow 2BF_3(g)$ normal sıcaklıkta $2B(s)+3Cl_2(g) \rightarrow 2BCl_3$ (g) normal sıcaklıkta $2B(s)+3Br_2(g) \rightarrow 2BBr_3$ (g) normal sıcaklıkta	$2Mg(k)+O_2 \rightarrow 2MgO(k)$ havayla $2Mg(k)+N_2 \rightarrow 2Mg_3N_2$ (k) havayla $Mg(k) + 2H_2O(g) \rightarrow Mg(OH)_2(aq)+H_2(g)$ buharla $Mg(k)+C_{\ell}(g) \rightarrow MgCl_2$ (k) halojenlerle $Mg(k) + Br_2(g) \rightarrow MgBr_2$ (k) halojenlerle Seyreltik asitle reaksiyona girer, bazla girmez $Mg(k)+H_2SO_4(aq) \rightarrow Mg^{+2}(aq)+SO_4^{-2}(aq)+H_2$ (g) $Mg(k)+HCl(aq) \rightarrow Mg^{+2}(aq)+2Cl(aq)+H_2$ (g)
Mineralleri	Kristal suyu içerenler, susuzlar, hidroksitler, tuzlar, floritler ve silikatlar olmak üzere 70'ten fazla bileşikte bulunurlar. **Boraks/Tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$):** Sodyumlu bor. B_2O_3 oranı %36.5. Renksiz ve saydam, safsızlıklar nedeniyle pembe, gri veya sarı. Sertlik 2-2.5, özgül ağırlık 1.7 g/cm³. Suyunu kaybedebilir. Dünyanın en büyük yatağı Eskişehir'de. **Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$):** Kalsiyum bazlı bor. B_2O_3 oranı %50.8. **Üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$):** Kalsiyum ve sodyum bazlı bor. B_2O_3 oranı %43.	Yüksek kimyasal reaksiyon yeteneği nedeniyle saf bulunmaz, bileşik halinde bulunur. **Magnezit ($MgCO_3$):** %47.7 MgO içerir. İri kristalli veya kriptokristalen/jel halde bulunur. Türkiye'deki magnezitler Si ve Ca safsızlık oranı düşük jel magnezitler. **Dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$):** Teorik olarak %45.65 $MgCO_3$ içerir.
Türevleri	Rafine borlar (Etibor 48-$Na_2B_4O_7.5H_2O$; Etibor 65-$Na_2B_4O_7$; Boraks dekahidrat-$Na_2B_4O_7.10H_2O$; boraks pentahidrat-$Na_2B_4O_7.5H_2O$; borik asit- H_3BO_3; sodyum perborat-$NaBO_3$)	

2 MgB_2 ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Olağan düşük sıcaklık süper iletkenlerine yeni alternatif bulunması çok önemlidir. LTS iletkenleri mutlak sıfır derecesine yakın soğutulmalıdır. Bu soğutma çok pahalıdır. Diğer taraftan HTS çalışma sıcaklığına soğutma ucuzdur. Ancak üretimi pahalı ve zordur. Soğutma masraflarının daha ucuz olması bunların tıpta, MR mıknatıslarında ve bir çok alanda kullanılmasını cazip yapacaktır. MgB_2 tane sınırları boyunca mükemmel iletkenlik gösterir, basit stokiometrik bir bileşik olup sentez edilmesi çok kolay ve ucuzdur. Kırılgan bir seramik olduğu için sert metalik matris içine gömülür. MgB_2 pelet, toz ve ince film şeklinde üretilebilir. Şekil 4 MgB_2 peletinin XRD paternlerini göstermektedir. MgB_2 ikili metaller arası/intermetalik ve oksijensiz süper iletkendir.



Şekil 4. MgB_2 peletinin XRD paterni.

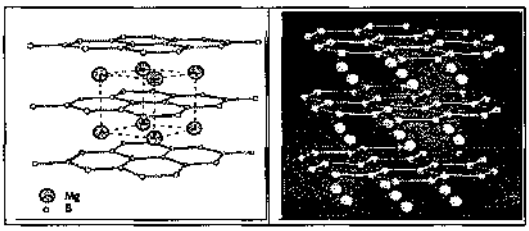
2001 yılında Japonlarca keşfedilen, 39 K sıcaklıkta süper iletken olan MgB_2 filmleri 10^4 A/cm^2'den daha büyük kritik akım yoğunluna sahiptir. MgB_2 olağan süper iletkenlik modeline uymaktadır. Ayrıca hem Mg hem de B ucuz ve doğada boldur. Al'dan hafiftir Bugün yaygın bir şekilde MgB_2 ince film ve tel üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 5 MgB_2 telinin kesitini ve talyum tüpten çıkmış görüntüsünü göstermektedir. Yuvarlak kablolar dengeli, sıkıca sıkıştırılmış kablolar yüksek alan şiddetli mıknatıslar için çok uygundur. Şeritler ise elektrik güç uygulamaları için kablo yapımında kullanılmaktadır. Tüpte toz teknikleriyle yapılan yuvarlak teller çok fazla miktarda kritik akım yoğunlukları taşıyabilir. MgB_2 tüpte toz yöntemiyle üretimde ana sorun tellerin uniform uzunlukta üretilememeleridir. Son zamanlarda epitaxial ince film iki aşamalı teknikle yapılmaya başlandı. Bu teknikte bor filmi bir alt tabaka üzerine çöktürülür ve daha sonra buhar reaksiyonu ile dönüştürülür. Bu yöntem epitaxial filmleri tek aşamada üretebilmektedir. MgB_2 peletleri Mg ve B, 1:2 oranında karıştırma ile başlar. Daha sonra Mg ve B karışımı sıcak izostatik basınçlı fırınlarda yüksek sıcaklıkta basınca tabi tutulur. MgB_2 tozu ise Mg ve B karışımı 1:2 oranında karıştırıldıktan sonra Ta

tüpüne sokulur, daha sonra Ta tüp kuvars kapsül kullanarak vakumlanır. Sonuç olarak Mg ve B karışımı 950°C'ye ısıtılır ve soğutularak MgB_2 tozu elde edilir.

MgB_2'den çok tabakalı üretmede bir potansiyel problem B ve Mg'nin buhar basınçlarının farklı olmasıdır. Temel tabakaların oluşturulmasından sonra takip eden ısıtma da diğer tabakaların çökelmesi ve büyümesi MgB_2 temelli film sabit kalacak veya tercihen Mg'un üst filmlerde büyümesi için gerekli sıcaklığa buharlaşacaktır. Eğer MgB_2'den Josepson köprüsü üretilebilirse dijital devrelerde 23 K'da kullanılabilir. Krayojenik soğutma sistemleri 25 K çıvarında çalıştığında 4 K'ne nazaran daha az karmaşık olup az enerji tüketecektir. 25 K üzerinde tek aşamalı soğutma yapılır.

Şekil 5. MgB_2 tel kesiti ve talyum tüpten çıkmış hali.

MgB_2 düşük sıcaklık metalik süper iletkenleri ve oksit süper iletkenlerinden daha caziptir. Yüksek akım yoğunluklu MgB_2 fiber parçaları B liflerinin Mg buharına tabi tutulmasıyla elde edilir. MgB_2 yapısı TEM'de belirlenir. Şekil 6 MgB_2 kristal yapısını göstermektedir. MgB_2'de elektronlar ve elektron boşlukları vardır. Bu boşluklar elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluklar arası ilişkiden süper iletkenlik doğar. MgB_2'de birbiri ardına sıralanmış B ve Mg atom tabakalarından oluşur. Bu boşluklar birbirini takip eden tabakaların ilişkisinden doğar. MgB_2 yapısı oldukça basittir.



Şekil 6. MgB_2'nin kristal yapısı.

2.1 Mg Buharı Nüfus Etmesiyle MgB_2 Sentezi (ABD Patent No: 6511943 - Ocak 2003)

Katı Mg tel, çubuk, folyo veya kırıntı ve katı (%99.98 saflıkta), ince toz (325 mesh) amorf bor (%99.99 saflıkta) Mg:B oranı 0.6:1.0 (tercihen (1.0:1.0) oranında inert argon atmosferde 800-1000°C'ta ısıl sentezleme işlemine tabi tutulur ve yavaş yavaş kontrollü soğutulur. Kontrollü soğutma süreçinde O_2 atomları MgB_2 içinde çözünür, MgB_2 matrisi içinde akı merkezleri olarak davranan nanometrik içsel Mg(B,O) çökeltileri ayrılır.

İnce bor tozları tercihen 1-10 mm çapında 4 mm kalınlığında bağlayıcısız küçük peletler halinde basılır. Katı Mg çentik, dilim, çubuk, folyo, tel şeklinde ve 1 cm'den kısa boyutlarda ilave edilir. B tozu ve katı Mg Ta folyoya sarılır. Mg ve B başlangıç malzemeleri 875-900°C sıcaklıkta Ar inert atmosferde Al potada ısıtılır. Başlangıç malzemeleri bu sıcaklıkta en az 30 dak. tutulur ve daha sonra 0.5 °C/dak. olacak şekilde 300-500°C'ye yavaş yavaş soğutulur. Yavaş soğutma uygun magnetik akı merkezlerinin çökelmesine neden olur. Numune daha sonra oda sıcaklığına soğutulur. Mg'nin erime noktası 600°C olduğundan fazla Mg ikinci ısıtma aşamasında buharlaşır ve yüksek buhar basıncına sahiptir. SEM ve XRD tarafından tek faz oluşumu belirlenebilir.

2.2 Yapılı Bileşik ile Metal Matris Kompozit Hazırlama Metodu (ABD Patent No: 6569360 - Mayıs 2003)

Yapılı bileşik ile metal matris kompozit hazırlama metodunda tekerlekli paten yapılı kayıcı başlama tozu düzlemsel tabaka yapılı parçacıkların karışımından oluşur. Küçük parçalar daha yüksek sıkıştırma yoğunluğu ve daha iyi yoğunlaşma sağlar. Böylece yapılı süper iletken kompozit tel hazırlanabilir. İki tip toz kullanılır. İlk toz çoğunlukla küresel şekilli parçacıklardır. Bu üniform ince öğütülmüş tozdur. Bu toz iyi deformasyon davranışı gösterir ve böylece metal muhafaza içine iyi akış uygunluğu gösterir. Ancak toz düşük sıkılama yoğunluğu ve düşük yapı biçimlenme eğilimine sahiptir. Diğer toz ise çoğunlukla tabaka veya pul şeklinde parçacıklardan oluşur. Bu toz düşük akış yoğunluğu ile düşük sıkılama yoğunluğuna sahiptir. Buna rağmen deformasyon süreci esnasında iyi yapı oluşturma eğilimi vardır.

2.3 Süper İletken Mg-MgB_2 ve İlgili Metal Kompozitlerinin Hazırlanması Metotları (ABD-Patent No: 6630427 - Ekim 2003)

MgB_2, BCS teorisine göre tane sınırları boyunca mükemmel iletkenlik gösterir. MgB_2 basit stokiometrik bileşik olup sentez edilmesi ucuz ve kolaydır. MgB_2 kırılgan bir seramiktir. 23 K 'da

süper iletken olan LTS metaller arası süper iletkenlerden daha yüksek 39 K'da süper iletkenlik kazanır. Tek faz olarak kullanılması zordur. Örneğin diborit fazındaki herhangi bir çatlak süper iletkenliği kesebilir. Seramik sert metalik bir matris içine yerleştirilir. Cu'lı kırılgan süper iletkenlerde tipik olarak karıştırılarak ve Ag ile sinterlenerek kullanılır.

Bu patentin amacı MgB_2 malzemeleri veya kompozitleri üretmektir. Üretilen MgB_2 kompozit malzemesi iyi termal iletkenlik, mukavemet, dayanıklık, işlenebilirlik ve çevresel bozunmaya direnç sağlamalıdır. Burada kullanılan metalik faz süper iletken matrise destek yapar, MgB_2 ve diğer bileşenler ise katı solüsyon görevi görür.

Üretimde bir çok faydalı metal ilave edilebileceği gibi Mg metali MgB_2 ile inert olduğu için tercih edilir. Metalik faz veya matristen bağımsız olarak süper iletken faz hacimce %20-80 arasında olması gerekir. Önceden belirlenmiş veya gözenekli seramik komponent hazırlanır. Daha sonra ergimiş veya sıvı metal komponent seramik üzerine dökülür. Gerekirse basınç uygulanarak soğumayla katılaştırılır. Mg/MgB_2 minimum kapalı gözenekli MgB_2 ön formu oluşturulur, basınçla sıvı metal bu ön formdan süzülür ve katılaştırılır.

2.4 Süper İletken Epitaxial İnce Film ile Süper İletkenlik ve Üretim Metotları (ABD Patent No: 6626995 – Eylül 2003)

Bu buluş MgB_2 veya $(Mg_{1-x}M_x)B_2$ süper iletken ince film olarak hızlı tek kuantum devrelerinde (RSFQ) uygulamasının kullanımıyla ilgilidir. Süper iletken ince film üretim metodunda tek kristalli alt tabakanın (Si, Ge, As metal, MgO, GaN, Al_2O_3, SiC, ZnO, $LiAlO_2$, $LiGaO_2$, MgO ve $SrTiO_3$) hazırlanmasıyla başlar sonra bu tabaka üzerine hekzagonal kristal tabakalı bir film oluşturulur. İçinde Mg ve B içeren üst tabaka üzerinde yeni iletken ince film oluşturulur ve daha sonra su verme esnasında (400-900°C arasında) Mg buharı ince B filmi üzerinde akar. MgB_2 ince filmi saçarak, palslı lazer çöktürme, kimyasal buhar çöktürme, çift iyon ışın çöktürme, e-ışın buharlaştırma veya döndürme kaplama teknikleriyle oluşturulabilir.

39 K'da süper iletken olan MgB_2 ince filmleri elektronik devrelerde kullanılabilir. Eğer MgB_2 elektronik devrelere uygulanırsa 4-5 K aralığında çalışan Nb devrelerinden yaklaşık 4 kat daha hızlı ve olağan krayojenik soğutucular kullanarak 15-20 K aralığında çalışan elektronik devrelere uygulanabilir. İlave olarak devrenin çalışma sıcaklığı aralığında 15-20 K olduğu için elektronik devrelere ekonomik bir şekilde uygulanabileceğinden sıvı azot kullanımı gereksiz olur.

2.5 MgB_2 ile İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar

Bud'ko vd. (2003) MgB_2 için bor izotop etkisini ve hazırlama metodunu incelemiştir. ^{10}B'nin Tc'si 40.2 K'dır. Hem ısıya bağlı magnetizasyon hem de spesifik ısı ölçümleri $Mg^{11}B_2$ ve $Mg^{10}B_2$ arasında 1K kayma olduğunu göstermektedir. MgB_2'deki borun izotop etkisi phonon-mediated BCS süper iletken malzeme ile uyumludur.

Jung vd (2004) MgB_2 tozlarının poroz ve mekanik olarak zayıf olmasından yoğun pelet üretimi için birkaç gPa yüksek basınç altında sinterlemeyi tercih etmiştir. Isıtılmamış MgB_2'nin yüksek basınçta süper iletkenlikleri zayıftır. Ancak sinterleme sıcaklığı artıkça süper iletkenlik önemli ölçüde gelişmektedir. 3 gPa basınçta sinterleme sıcaklığı 500'den 950°C'a artarken süper iletkenlik geçiş genişliği %10-90 düşer. SEM görüntüleri bu davranışın tane boyunda ve bağlantılarındaki değişmeler ile ilgilidir.

Canfield vd. (2002) MgB_2'nin yoğun tel formunda sinter pelet iken daha iyi süper iletken özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. MgB_2 stokiometrik metallerde toz B ve Mg'nin 850°C'de yaklaşık 1 saat reaksiyona sokulmasıyla toz formunda sentezlenebilir. 950°C'de Mg'nin buhar basıncı yaklaşık 200 Torr'dur. Mg buharının B taneleri içine difüzyonu ile MgB_2 oluşur. MgB_2 teli 100 mm çapında B lifler ve Mg, Ta tüpü içine konularak üretilir. Fazla Mg uygun stokiometrik faz oluşumuna yardımcı olur. Kapalı Ta tüpü kuvars içine yerleştirilir ve yaklaşık 1 saat 950°C fırına yerleştirilir. Reaksiyon ampulü fırından çıkarılır ve oda sıcaklığında soğutulur. B lifleri reaksiyondan önce düz, oldukça esnek ve temiz yüzeyli kırılırken reaksiyondan sonra kırılgan, tane yüzeyli ve deforme olmuştur. B lifleri 100 μm ve MgB_2 teli 160 μm çapındadır. Telde ortada 15 μm çapında Tungsten tel çekirdeği bulunur. Oluşturulan telin yoğunluğu 2.4 gr/cm^3'tür. Mg buharı ile B filamentlerinin muamelesinden elde edilen MgB_2 teli düşük direnç, yüksek yoğunluk ve yüksek Tc değerine sahiptir. Elde edilen telin yoğunluğu MgB_2'nin teorik yoğunluğundan %80 daha iyidir. Sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri normal durumda daha yüksektir. Oda sıcaklığı direnci 9.6 μΩ ve 40 K'da 0.38 μΩ'dur. MgB_2 telleri normal durumda daha fazla akım yoğunluğu taşıyabilir. Bu değerler Nb_3Sn'nin direnci ile mukayese edilebilir.

Jung vd (2001) yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında sinterlenen MgB_2'nin sıcaklık ve magnetik alana bağlı dirençleri çalışmıştır. Süper iletkenlik geçiş genişliği direnç alanları için yaklaşık 0.4 ve normal durumda direnç T^2 davranışını takip eder oda sıcaklığında mutlak direnç değeri 500 μΩ-cm ve hemen Tc üzerinde 21 μΩ-cm'dir. Aynı zamanda normal durumda direnç uygulanan 5 Tesla magnetik alana kadar önemli ölçüde değişmemektedir. Bu davranışlar düşük basınç numunelerinden farklıdır

ve belki de sinterleme için yüksek basınç şartlarının sebep olduğu sunumlar dolayısıyladır.

Tankano vd. (2001) yüksek basınç sinterlemesi ile hazırlanan MgB_2 bulk malzemelerinin süper iletkenlik özelliklerini belirlemiştir. Süper iletkenlik geçişi 39 K doğrulanmıştır. Magnetizasyona karşılık alan (M-H) eğrisi tipik Tip 2 süper iletken davranışı gösterir ve düşük kritik alan M-H eğrisinden 0.032 Tesla olarak tahmin edilmiştir. Bulk numune taneler arasında ve kritik akım yoğunluğunda Jc iyi ilişki vardır. Bunlar magnetizasyon yaklaşık histerizleri tarafından 20 K ve 1 Tesla'da $2*10^4$ A/cm^2'dir. Üst kritik alan direnç geçişinin başlangıcında tahmin edilerek belirlenir ve 18 Teslalık olduğu kabul edilir.

Dou iri taneli sinterlenmiş MgB_2 uniform peletlerinin sıcaklığa bağlı olarak magnetizasyonunu ölçmüştür. Sonuç olarak sinterlenen MgB_2'de tanelerin ayrıldığı bulunmuştur. Benzer akımlar yüksek sıcaklık süper iletkenleri için de gözlenmiştir. MgB_2'nin tane bağlantıları daha geniş Jc taşıyabilir. Bu yüksek sıcaklık süper iletkenlerine zıttır. Büyük Jc değeri büyük tane boyutu nedeniyledir. 20 K'da sıfır alanda 10^5 A/cm^2 Jc değeri göstermiştir. Jc değeri düşük sıcaklıklarda daha büyük olacaktır.

Eğilmez (2004) ve Yavaş (2004) süper iletken MgB_2'in borik asit ve Mg'den üretimi ile yapısal ve elektriksel karakterlerini belirlemiştir. H_3BO_3'ten B_2O_3 ve elementel B %93.3 saflıkta indirgenmiş ve %99.99 saflıkta Mg ile katı hal reaksiyonuna 900°C'de 2 saat Ar atmosferde sokulmuştur. XRD, EX ve sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri yapılmıştır. Üretilen süper iletken MgB_2'nin geçiş sıcaklığı 32 K olarak bulunmuştur. Bunun 39 K'dan düşük sıcaklık olması üretilen tozların kalitesinin ve yoğunluğunun (1.99 gr/cm^3) gerçek MgB_2 yoğunluğu olan 2.62 gr/cm^3'ten düşük olması yani boşluklu olmasındandır.

3 SONUÇLAR

Süper/üstün iletkenler sıcaklıkları belli bir seviyeye düşürüldüğünde elektrik akımına karşı dirençlerini kaybeden malzemelerdir. Geçiş sıcaklığı altında genellikle 20 K'da bir çok malzeme süper iletkendir. Süper iletken malzeme magnetik alanı iter (diamagnetizm). Bu etkiyle bir mıknatıs süper iletken malzeme üzerinde yükselir. Düşük sıcaklık süper iletkenleri (Nb, Ti, Nb_3Sn) kritik sıcaklıkları 25 K'dan azdır. Bunlar sıvı helyumla pahalıya soğutulur ve entegre devre yapımında kullanılabilir. Kritik sıcaklıkları 150 K olan yüksek sıcaklık süper iletkenleri olan YBCO seramiklerinin üretimi pahalı, zor ve sertlikleri nedeniyle entegre devrelerde kullanılamazlar. Soğutma sıvı azot ile ucuz ve soğutma sistemler basittir.

Süper iletkenler enerji naklinde (güç hatlarındaki kayıp az), akım iletim kabloları (motorlar, elektromıknatıslar vs.), akım algılama cihazları (squidler, RSFQ vs.), bilgisayarlarda ısınma engellemede, sürtünmeyi azaltmada ve magnetik itme cihazlarında (hızlı trenler ve yükselticilerde), MRI'larda, parçacık hızlandırıcı mıknatıslarda vs. kullanılır.

Süper iletkenlik geçiş sıcaklığı 39 K olan MgB_2'nin yapısı oldukça basit ve üretimi kolay olduğu gibi Türkiye'de doğal hammaddesi çok fazladır. MgB_2 tozunun kilosu yaklaşık 10 $ civarındadır. MgB_2 ince filmleri elektronik devrelere uygulandığında Nb devrelerden 4 kat daha hızlı çalışacak ve olağan soğutucular kullanılabilecektir. MgB_2 tozu, peletleri ve film sentezlenmesi/üretimi kolaylıkla yapılabilir. MgB_2 süper iletkenliğinde yüksek basınç ve sıcaklığın etkisi vardır ve MgB_2 delik tipi taşıyıcıdır. Yüksek magnetik alanda, maksimum akım taşıma kapasitesi %1 yapısal bozuklukta elde edilmiştir. Bu bozukluk ya kimyasal doping veya mekanik işleme esnasında verilmelidir.

Tane sınırları boyunca mükemmel iletkenlik gösteren MgB_2 süper iletkenleri ucuz üretilebilirse bileşenleri ve soğutma masrafı ucuz olduğu için tıpta MRI mıknatıslarında ve bir çok sahada kullanımı cazip hale gelecektir. MgB_2 dijital teknolojide kullanılabilir. MgB_2 ince filmleri 10^4-10^5 A/cm^2'den büyük kritik alan yoğunluğuna sahiptir. Uzun tel ve yuvarlak kablolar üretiminde şimdilik bazı sorunlar olsa da yüksek alan şiddetli mıknatıslara uygundur. MgB_2 kırılgan bir seramik olduğundan süper iletkenliğin kesilmemesi için sert metal matris içine gömülür. Cu'lı kırılgan süper iletkenlerle tipik olarak karıştırılarak ve Ag ile sinterlenerek kullanılabilir.

MgB_2 sentezlemede amorf bor tozuna Mg buharı nüfuz etmesi, tüp içinde toz yöntemi, ince film metodu, fiziksel ve kimyasal çökeltme ile metal alt tabaka üzerine daldırma kaplama ile bileşik oluşturma yöntemleri kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Bud'ko S.L., Lapertot G., Petrovic C., Cunnigham C.E., Anderson N., Canfield P.C., 2003, Boron isotope effect in superconducting MgB_2, Phys. Rev. Lett., 86, 1877-1880.

Canfield P.C., Finnemore D.K., Bud'ko S.L., Ostenson J.E., Lapertot G., Cunningham C.E., Petrovic C., 2002, Superconductivity in dense MgB_2 wires, Phys. Rev.Lett., 86, 2423-2426.

Devecioğlu D., 2005, Süper iletken magnezyum diborit (MgB_2) üretim teknolojisi, Y. Lisans Tezi, Eskişehir-Osmangazi Üniversitesi, Turkey, 160s.

Dou S.X., Wang X.L., Horvat J., Milliken D., Collings E.W. and Sumption M.D., Flux jumping and bulk-to-granular transmission in magnetization of a compacted and sintered MgB_2 superconductor, cond-mat/102320.

Eğilmez M., 2004, Electrical, microstructural and mechanical properties of MgB_2/Mg metal matrix composites, M.Sc. Thesis, IYTE, Turkey.

Jung C.U., Park M.S., Kang W.N., Kim M.S., Lee S.Y. and Lee S.I., 2004, Temperature and magnetic field dependent resistivity of MgB_2 sintered at high temperature and high pressure conditions, accepted by Physica C., 2001 (cond. Mat/0102215 v2, 13)

Takano Y., Takeya H., Fujii H., Kumara H., Hatano T., Tagano K., 2001, Superconducting properties of MgB_2 bulk materials prepared by high pressure sintering, Applied Phys. Lett., 2914-2916.

www.asc.wisc.edu/mgb2/mgb2.html.

www.britannica.com.

www.nature.com

www.pirelli.com

www. physicscentral.com

www.superconductors.org.

www.uspto.gov.

Yavaş M., Okur S., Eğilmez M., Kalkancı M., Özyüzer L., 2004, Üstün iletken MgB_2'ün borik asitten üretimi ve yapısal ve elektriksel karakterizasyonu, II. Bor Sempozyumu-Eskişehir, 113-117.

TiB_2 veya ZrB_2 Katkılı Ni-Al Kompozitlerinin SHS Yöntemi ile Oluşumu

Formation of TiB_2 or ZrB_2 Reinforced Ni-Al Composites by SHS Technique

H. E. Çamurlu
Department of Metalurgical and Materials Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey
F. Maglia
Department of Physical Chemistry M. Rolla, University of Pavia, Pavia, Italy

ÖZET: Bu çalışmada amorf B, Ni, Al, Ti veya Zr toz başlangıç malzemelerinden kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yötemi ile TiB_2 veya ZrB_2 katkılı Ni-Al kompozit malzemelerin oluşumu incelenmiştir. Reaktantlar iyice karıştırıldıktan sonra pelet haline getirilmiş ve peletin bir ucu ısıtılmak suretiyle reaksiyon ateşlenerek, peletin tamamının reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Reaksiyonların adiyabatik sıcaklıkları HSC bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Ürünler toz X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu analizlerine tabi tutulmuştur. Tek reaksiyon ile istenilen oranlarda ZrB_2 ve ağırlıkça % 20 den fazla TiB_2 içeren NiAl kompozisyonları elde edilmiştir. TiB_2 ve ZrB_2 taneleri NiAl matriks içinde genelde homejen bir dağılım göstermektedir. SHS sonucunda oluşan pelet, gözenekli yapıya sahiptir ve öğütülerek toz haline getirilebilmektedir. Bu çalışmada elde edilen kompozit tozları sinterlenerek seramik-intermetalik kompozitler elde edilmiştir. Sinterleme sonrasında, teorik özgül ağırlıklarının %85'inin üzerinde özgül ağırlıklara sahip peletler elde edilmiştir.

ABSTRACT: Formation of TiB_2 or ZrB_2 reinforced Ni-Al matrix composite materials from amorphous B, Ni, Al, Ti or Zr powder starting materials by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) technique has been investigated . Pellets, formed of thoroughly mixed reactants were ignited by heating from one side and thereby complete reaction was provided throughout the whole pellet. Adiabatic temperatures of the reactions were calculated by HSC software. Products were subjected to powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyses. At the end of single reactions, NiAl compositions containing desired amounts of ZrB_2 and higher than 20 wt% TiB_2 were obtained. TiB_2 and ZrB_2 grains generally showed a homogenous distribution in the NiAl matrix. Pellets produced after SHS reactions have porous structure and they can be ground to powder form. The composite powders produced in this study were sintered into ceramic-intermetallic matrix composites. After sintering, pellets having % theoretical density values of over 85% were obtained.

1 INTRODUCTION

Nickel-aluminum alloys are important high temperature compounds due to their high melting points and strength. Among them, NiAl has the highest melting point, 1639°C. Ductility of nickel-aluminum alloys are low, but can be increased by addition of small amounts of various alloying elements. Due to their resistance to oxidation and carburization up to 1100°C, they are used in furnace components. They are candidate materials for use in metal shaping industry (Shena 2001).

ZrB_2 and TiB_2 are used in refractory applications, in armor materials and other high temperature applications requiring wear and oxidation resistance at high temperatures, due to their high hardness and high melting points (>2900°C). NiAl, thanks to its high melting point and hardness, is suitable to be used as a matrix material in ZrB_2 and TiB_2 reinforced composites.

Formation of NiAl matrix composites containing 70-90 vol% TiB_2 was studied by hot pressing at 1650°C, by using TiB_2, Ni ve Al starting materials. However, together with the desired NiAl phase, formation of undesired phases such as Ni_3Al, Ni_2Al_3 was observed. In order to eliminate these secondary phases, the composites had to be annealed at 1100°C (Bhaumik 1998).

In the present study, by using Ni, Al, B and Zr or Ti starting materials, formation of TiB_2 or ZrB_2 reinforced NiAl composite powders through single reaction by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technique has been investigated. These composite powders were then pressed and sintered, thereby ceramic-intermetallic matrix composites were produced. SHS method relies on the principle

that the reaction sustains itself due to the high heat evolving from exothermic reaction between the starting materials. For this reason, this method can be used only for the reactions with high exothermic enthalpy. Some of the advantages of this method are its ease, high production rate and lack of necessity for high temperature furnaces and appliance, etc. (Moore 1995). Details of the SHS process will be given in the experimantal procedure section.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

ZrB_2 and TiB_2 reinforced NiAl composites were produced by SHS method using Zr (Merck Chemicals), Ti (Merck Chemicals), amorphous B (Aldrich), Ni (Merck Chemicals) and Al (Carlo Erba) starting powders. The starting powders were of at least reagent grade. SEM micrographs of Ti ve Zr powders are given in Figures 1 and 2. It is seen that Ti had grains in the range of 10-50 microns. On the other hand, Zr grains were only of a few microns in size. Ni and Al powders were -325 mesh and amorphous B was <10 micron size.

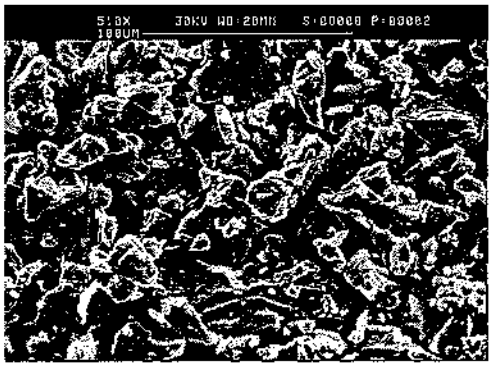


Figure 1. SEM micrograph of the titanium powder used in the experiments.

In the SHS process, starting materials were weighed and mixed according to the stoichiometry of Reactions (1) and (2). Reactant powder mixtures in order to yield NiAl composites containing 10, 20, 30 and 40 wt% ZrB_2 and 20 and 40 wt% TiB_2 were obtained by varying the value of x in these reactions. The mixtures were pressed in pellet form and placed into the SHS chamber. System was vacuumed and backfilled with argon gas.

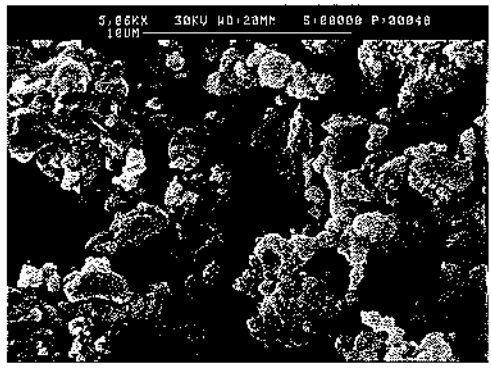


Figure 2. SEM micrograph of zirconium powder used in the experiments.

Experiments were started by igniting the pellets from their top ends by applying electric current to the tungsten ignition coil, which was about 5mm above the top surface of the pellet. Ignition of a pellet and propagation of the reaction front in a typical SHS reaction is shown in Figure 3 (Makino 2001).

$x(Zr + 2B) + Ni + Al = (x)ZrB_2 + NiAl$ Reaction (1)

$x(Ti + 2B) + Ni + Al = (x)TiB_2 + NiAl$ Reaction (2)

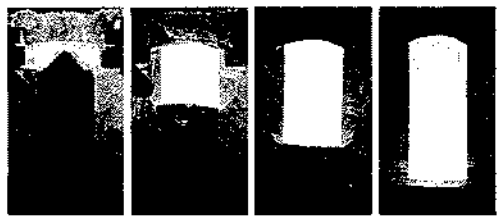


Figure 3. Ignition of a pellet and propagation of the reaction front in a typical SHS reaction.

3 RESULTS AND DISCUSSION

In this study NiAl-10ZrB_2, NiAl-20ZrB_2, NiAl-30ZrB_2, NiAl-40ZrB_2 and NiAl-20TiB_2, NiAl-40TiB_2 composites were produced by SHS technique. Produced compositions and their adiabatic temperatures calculated by the HSC software are presented in Table 1.

Table 1. Produced compositions and their adiabatic temperatures

Weight % reinforcement	Weight % NiAl	Adiabatic temperature (°C)
0	100	1638.9
10 ZrB_2	90	1638.9
20 ZrB_2	80	1672.3
30 ZrB_2	70	1954.0
40 ZrB_2	60	2236.9
20 TiB_2	80	1888.9
40 TiB_2	60	2478.7

A product pellet having the composition of NiAl-10ZrB_2 was buried in epoxy resin after the SHS reaction and its microstructure was investigated after polishing. It can be seen that the pellet had a layered structure. Due to the expansion of the gas evolved during SHS reaction as a result of the high temperature, pellet contained a large amount of porosity. The layered structure was an indication that the SHS reaction was in pulsating type (Moore 1995). Due to its porous and layered structure, the pellet was brittle and can be easily ground into powder form in an agate mortar and pestle. Composite powders obtained by this process were then pressed and sintered at 1500°C thereby metal matrix composites were obtained. Densities of the sintered pellets were determined by liquid displacement technique according to the Archimedes principle in deionized water. The theoretical densities of the pellets were calculated by multiplying the volume ratio and the theoretical (X-ray) densities of the constituents of the pellets. % theoretical density values of the sintered pellets were obtained by dividing the densities determined by the liquid displacement technique with the calculated theoretical densities of the pellets.

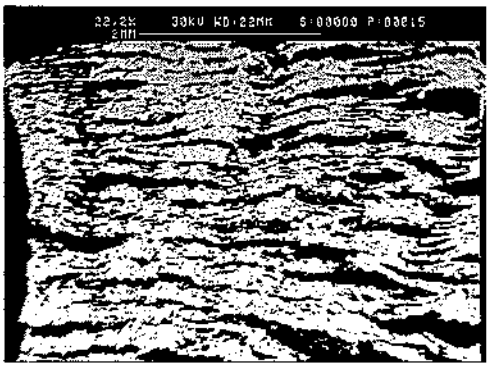


Figure 4. SEM (backscattered electron) image of the cross section of the NiAl-10ZrB_2 product obtained after SHS reaction.

XRD patterns of the NiAl matrix composites containing 20 and 40 wt% TiB_2 are presented together with the XRD patterns of pure NiAl and TiB_2 in Figure 6. It can be seen in this figure that the main peaks of TiB_2 and NiAl overlap. In this system, it was seen that during the production of the composite containing 20 wt% TiB_2, reactant pellet showed partial melting and shape distortion. It can be inferred that during the formation of 20 wt% TiB_2, as a result of the heat evolved, the unreacted metal parts melted. However, due to the amount of the high melting point TiB_2 phase being low, the pellet could not preserve its original shape and was distorted. As a result, some unreacted B was observed to remain in the system.

Since the B used in the experiments had amorphous structure, unreacted B could not be detected by the XRD analyses. Also, because B element was below the limit of EDX analysis in the utilized SEM apparatus, the detection of unreacted B by this method could not be possible. However, the presence of unreacted B was evidenced by visual examinations on the product pellet. The incomplete reaction of B was not observed in the SHS production of the NiAl composites containing ZrB_2 or containing TiB_2 at higher amounts than 20 wt%.

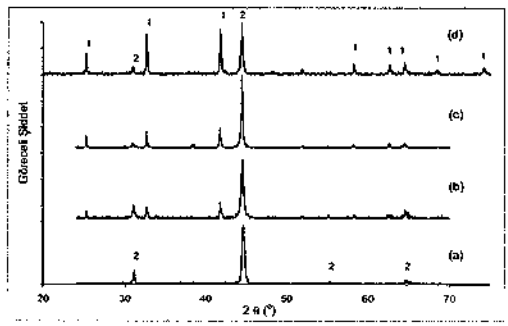


Figure 5. XRD patterns of (a) Pure NiAl, (b) NiAl-10ZrB_2, (c) NiAl-20ZrB_2 ve (d) NiAl-40ZrB_2 composites. (1) ZrB_2, (2) NiAl.

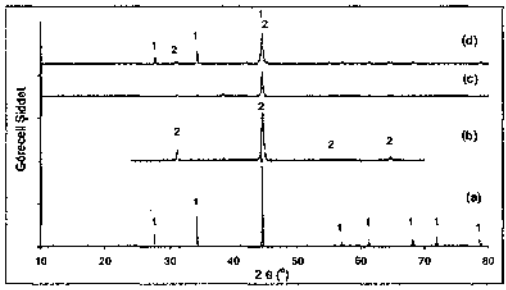


Figure 6. XRD patterns of (a) TiB_2, (b) Pure NiAl, (c) NiAl-20TiB_2 ve (d) NiAl-40TiB_2 composites. (1) TiB_2, (2) NiAl.

A SEM – backscattered electron (BSE) micrograph of the polished surface of the NiAl - 40%ZrB_2 composite obtained by sintering at 1500°C for 6 hours is presented in Figure 7. Since the atomic weight of zirconium is higher than nickel, in the BSE mode of SEM ZrB_2 grains look white and NiAl phase looks gray. From this figure it can be inferred that the ZrB_2 grains were generally distributed homogenously in the NiAl matrix. The average grain size of ZrB_2 grains were determined as 3.2 ± 1.2 microns. This value was calculated by measuring and averaging the diameter of at least 40 grains on the SEM micrographs. Although exact grain size distributions can not be determined by this technique, average grain size values can be estimated.

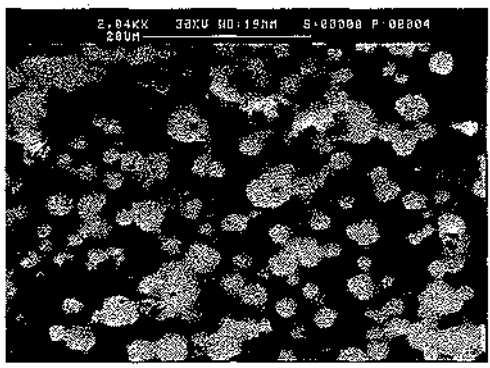


Figure 7. SEM (BSE) image of the NiAl-40%ZrB_2 composite (black dots are pores).

A SEM (BSE) micrograph of the polished surface of the NiAl-40%TiB_2 composite obtained by sintering at 1500°C for 6 hours is presented in Figure 8. As opposed to the case with zirconium, since the atomic weight of titanium is lower than nickel, in the BSE mode of SEM the TiB_2 grains look black and NiAl phase looks white. Similar to ZrB_2 grains, TiB_2 grains are distributed homogenously in the NiAl matrix. The average grain size of the TiB_2 grains was calculated to be 3.1 ± 2 microns. As mentioned in the experimental procedure section, the grain size of the zirconium powder was a few microns, whereas that of titanium was in the range of 10-50 microns, indicating that the grain sizes of the zirconium and titanium powders were quite different. Due to the fact that the grain sizes of the produced TiB_2 and ZrB_2 are close to each other, it can be deduced that the grain size of the starting materials were not much effective on the grain size of the products. It is notable that the grain size distribution of the TiB_2 containing composite is wider and there is more difference between the size of small and large grains than the zirconium containing composite.

From the fact that ZrB_2 and TiB_2 grains have definite shapes and sharp edges it can be inferred that they are well crystallized. The reason of this may be the high temperature achieved during the the reaction.

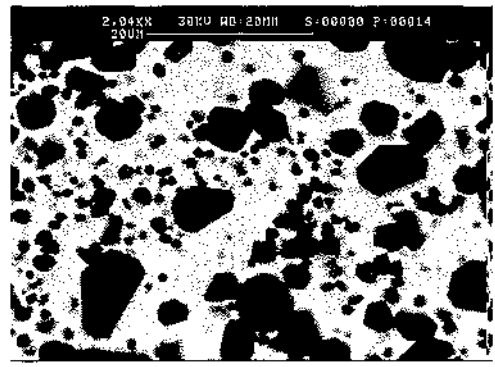


Figure 8. SEM (BSE) image of a fully dense section of the NiAl-40%TiB_2 composite.

4 CONCLUSION

In this study ZrB_2 and TiB_2 reinforced NiAl matrix composite powders were produced by the SHS technique and then sintered. It was seen that NiAl matrix composites containing desired amount of ZrB_2 and higher than 20 wt% TiB_2 can be produced by this method.

After sintering, pellets over 85 % of their theoretical densities were produced. This amount of % theoretical density is not sufficient for mechanical applications. The reason of low sintering could be

that the hard agglomerates which formed during SHS process may not have been broken completely during grinding in agate mortar and pestle. By utilizing different methods for grinding, composites having higher % theoretical densities can be produced.

REFERENCES

Shena, G.J 2001. Transmission electron microscopy study of precipitates in a NiAl–TiB2 composite. *Progress in Energy and Combustion Science* 27: 1–74.

Bhaumik S.K 1998. Reaction sintering of NiAl and TiB2–NiAl composites under pressure. *Materials Science and Engineering* A257: 341–348.

Moore J. 1995. Combustion synthesis of advanced materials: part I reaction parameters. *Progress in Materials Science* 39: 243-273.

Makino A. 2001. Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. *Progress in Energy and Combustion Science* 27: 1–74.

Bor Esaslı Alaşım Grubundan Üstüniletken Magnezyum Diboride (MgB_2) Hakkında Genel Değerlendirme: Üstüniletken MgB_2 İnce Filmin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

General Assesment on Superconducting Magnesium Diboride (MgB_2) from Boron Based Alloy Group: Preparation and Characterization of Superconducting (MgB_2) Thin Film

A.Kılıç
Niğde Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 51100, Niğde, Türkiye
H.Özkan
ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 06531, Ankara, Türkiye
Ş. Özcan
Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Müh.Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye
A. Gencer
Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye
L.Özmen
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü ODTÜ Yerleşkesi, 06531 Ankara, Türkiye

ÖZET: Bor-esaslı malzemeler günümüz teknolojisi ve bilimsel araştırmalarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bor'un önemli rol oynadığı MgB_2 üstüniletkenin fiziksel özellikleri 5 yıldır bir çok grup tarafından çalışılmaktadır. Bu çalışmada, MgB_2 ile ilgili önceki sonuçları özetledik ve termal buharlaşma metoduyla ürettiğimiz MgB_2 ince filminin elektrik ve magnetik özelliklerini araştırıldı.

ABSTRACT: Boron (B)-based materials form an important part of nowadays technological and scientific research. Physical properties of MgB_2 superconductor which boron plays very important role has been studying by many workers for 5 years. In this work, we have summarized previous results about MgB_2 and investigated on electrical and magnetic properties of the MgB_2 superconductor thin film prepared by thermal evaporation.

1 GİRİŞ

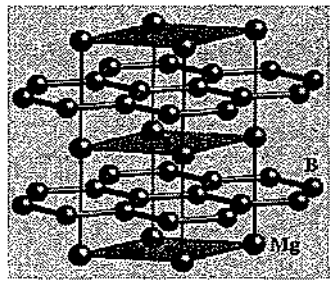
Üstüniletkenliğin tarihçesine bakıldığında, 1911 yılında Kamerlingh Onnes tarafından civa metali üzerinde direnç ölçümleri yapılırken 4.2 K de civanın direncinin sıfıra düştüğünün gözlenmesiyle bu yeni durum tanımlanmış oldu. Bu çığır açacak gelişmeyi takiben 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld üstüniletkenliğin olmazsa olmaz şartı olan kusursuz diamanyetizma özelliğini buldular. Bu yeni üstüniletkenlik durumunu mikroskopik olarak açıklayan BCS (Bardeen, Cooper, Shiffer) teorisi 1957 yılında ortaya atılmıştır ve bu teori geniş kabul görmüş akabinde yazarlarına da 1972 yılında Nobel ödülü verilmiştir. Bu teoriye göre, bazı bilim adamları üstüniletkenlikte ulaşılabilecek en yüksek kritik sıcaklığın yaklaşık 30 K olacağını düşünmekteydi. 1986 yılında, Bednorz ve Müller yeni bir üstün iletken grubunu buldular ve yaklaşık 35 K'lik bir kritik sıcaklığa ulaşmışlardı. Bu çalışma ile 1987 yılında Nobel ödülüne layık bulundular. Bu gelişme ile pek çok yeni Cu-O tabanlı yüksek sıcaklık üstüniletken malzeme grupları keşfedildi. 2001 yılında ise MgB_2'nin üstüniletken oluşu, üstüniletken çalışan yoğun madde fizikçilerinde hem teorik hem de deneysel açıdan bir heyecana sebep olmuştur.

MgB_2 bileşiğinin 40 K ve altındaki sıcaklıklarda üstüniletkenlik özellik gösterdiği ilk defa Japonya'da 2001 yılının Ocak ayında düzenlenen bir konferansta Akimitsu ve arkadaşları tarafından açıklandı(Nagamatsu J. ve arkadaşları, 2001). MgB_2 basit bir bileşiktir ve 1950'li yıllarda yoğun olarak çalışılmış ve halen günümüzde kimyacılar tarafından güncel uygulamalarda kullanılmaktadır. Kısacası, üstüniletken özellik sergileyeceği hiç düşünülmemiş ve yaklaşık 50 yıl laboratuvar raflarında bekleyen bir

kimyasal bileşiktir. Uyandırdığı yoğun ilginin önemli sebeplerinin başında gelenlerinden birincisi, ilk defa metalik bir üstüniletkenin 39 K gibi yüksek bir kritik sıcaklığa sahip olmasıdır. İkincisi, Bor atomunun üstüniletkende olması dolayısıyla izotop etkisinin araştırılarak BCS teorisinin öngörüsünün test edilmesini de gündeme getirmiştir. MgB2 üstüniletkenin keşfinden hemen sonra Budko ve arkadaşları (Bud'ko S L ve arkadaşları, 2001) tarafından yapılan çalışmalarda, izotop etkisinin varlığı kanıtlanmıştır. Üçüncü önemli sebeb ise, MgB_2 üstüniletken bileşiğin daha kararlı olması dolayısıyla teknolojide uygulanabilirlik potansiyelinin gündeme gelmesidir.

Yüksek sıcaklık üstüniletkenlerinin aksine, MgB_2 üstüniletkeni geleneksel bir üstüniletken olarak değerlendirilebilir. Ancak bu defa, sahip olduğu kritik sıcaklığın yüksek olması BCS tipi bir üstüniletken olup olmayacağı sorusunu gündeme getirmektedir. Bu maksatla, keşiften hemen bir-iki ay içerisinde Bud'ko ve arkadaşları bu bileşikte izotop etkisini araştırarak, bir nevi BCS teorisinin öngörüsünü test ettiler ve BCS öngörüsünün geçerli bir hipotez olduğunu bu bileşikte de gözlemlediler(Bud'ko S L ve arkadaşları, 2001). Kritik sıcaklığın (39 K) metalik süperiletkenlere göre yüksek, 1986 yılında keşfedilen Cu-O içeren yüksek sıcaklık süperiletkenlerine göre ise düşük oluşu uygulamada bir sınırlayıcı faktör olarak gözükmektedir. Ancak, sogutma "kroyocooler" teknolojisindeki son on yıldaki gelişmeler MgB_2'nin lehine kullanım alanlarını mikro elektronik ve cihaz yapımı teknolojisne kaydırmaktadır. Ayrıca, bu alana yönelik olarak ince film MgB_2 üretiminde de yoğun çalışmalar devam etmektedir(Wang S.F. ve arkadaşları, 2003, Passos W.A.C. ve arkadaşları, 2002 & Haruta M. ve arkadaşları, 2005).

MgB_2'deki üstüniletken oluşum mekanizması şu şekilde özetlenebilir: MgB_2'nin yüksek kritik sıcaklığa sahip olmasının altında yatan başlıca nedenlerden birisi belli elektronlarla belli örgü titreşimleri arasındaki etkileşmenin güçlü olmasıdır. Burada meydana gelen güçlü etkileşim MgB_2'nin kristal yapısı ile elektronların bağlanma durumundan kaynaklanmaktadır. Kristal yapı Şekil 1'de verilmektedir. Kristal yapıdaki birim hücreye bakıldığında Bor atomlarının bir hekzagonal yapı içinde bir katman oluşturdukları ve Bor katmanları arasında araya Mg katmanlarının girdiği gözlenmektedir. Normal ve üstün iletkenlikten sorumlu olan elektronların bor katmanında bulundukları genel olarak kabul görmekte ve bu elektronların birim hücrede iki ayrı bağlanma durumları mevcuttur. Hekzagonal düzlem içinde çok güçlü bir bağlanma varken, bor düzlemleri arasında çok zayıf bir bağlanmadan söz edilmektedir. Düzlemsel bağların iletim elektronları düzlem-içi örgü titreşimlerinden çok güçlü bir şekilde etkilenmektedirler. Etkileşme mekanizmasının yine BCS teorisinde olduğu gibi fonon değiş-tokuşuna dayandığı bilinmektedir. Bu güçlü etkileşme veya çiftlenme mekanizması yüksek sıcaklıklara kadar üstüniletkenliğin korunmasına vesile olmaktadır.



Şekil 1. MgB_2 üstüniletkeninin kristal yapısı

MgB_2'de gelinen noktayı üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar, sırasıyla:

a- Mevcut ikili alaşım (NbTi v.b) üstün iletkenlerine göre yaklaşık 2 kat yüksek olduğu ve sıvı helyum sistemini gerektirmediği için üstün iletken çalışan grupların çoğu bu bileşiği çalışmaktadır.

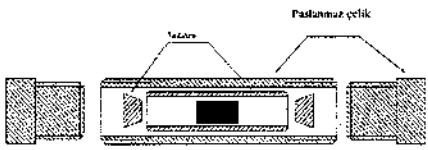
b- Kimyasal katkı yapma veyahut bileşikteki element yerine benzer elementlerin yerdeğiştirme işlemi, MgB_2 ve Yüksek Sıcaklık üstüniletkenlerin normal ve üstüniletken durumlarında fiziksel özellikleri üzerine elektronik ve yapısal değişimlerinin etkisinin araştırılması için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin; Ti elementi ekleme işlemleri yapılarak numunede perçinlenme merkezleri oluşturulup kritik akım yoğunluğunun arttığı çalışmalar mevcuttur(Anderson N.E. Jr. ve arkadaşları, 2003, Zhao Y. ve arkadaşları, 2002). Bu katkılarla daha yüksek kritik manyetik alanlarda özelliğini koruyabilme yeteneğinden dolayı bu malzeme magnet yapımında ve güç transferinde ve güç hatlarında kullanılabilme özelliğine artık sahiptir. Ayrıca, duyarlı manyetik alan dedektörlerin yapımında ve mikroelektronik uygulamalarında MgB_2 ince filmleri büyük potansiyele sahiptir(Wang S.F. ve arkadaşları, 2003, Passos W.A.C. ve arkadaşları, 2002 & M.Haruta ve arkadaşları, 2005).

MgB_2 mevcut potansiyeli ile bugün günümüz teknolojisinde kullanılan geleneksel üstüniletkenlerin yerine geçmesi çok kuvvetli bir şekilde muhtemel gözükmektedir. Bu makalenin amacı bu alanda manyetik özellikler bakımından gidişatın bir özetini MgB_2 ince filminin karakterizasyonunu sunmak olacaktır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Polikristal MgB_2 numunelerin hazırlanması için genellikle geleneksel katı-hal reaksiyon yöntemi veya kimyasal çökeltme metotları kullanılır. Bunun yanında ince film üretmek için Physical Vapor Deposition (PVD) ;örneğin laser ablation, Thermal Evaporation, Moleküler Beam Epitaxy, Elektron-Beam Evaporation, Ion Beam Syntehesis ve Magnetron sputtering metotları kullanılır. Bu çalışmada MgB_2 ince filmini termal buharlaştırma metodu ile ürettik. Bu metodun zorluğu Bor elementinin oldukça yüksek erime noktasının(2100 °C) olması ve kolay reaksiyona girebilme özelliğidir. MgB_2 filmini üretmek için alt taş olarak MgO tek kristali kullanılmıştır. Oda sıcaklığında $4x10^{-6}$ basınç altında laboratuvarımızda yaptığımız ve boyutları 50x10x0.5 mm olan Ta potadan MgO taşları üzerine B filmleri oluşturduk. Bu filmlerin tortulama hızları 4 A/sec ve en son kalınlıkları 1500 A dür. Üretilen bu B filmleri hazır hale getirildikten sonra argon atmosferi altında Ta tüp içerisine yüksek saflıkta Mg ile birlikte konularak tavlanma işlemi 900 ° C de 30 dakika süreyle gerçekleşti ve oda sıcaklığına soğutuldu. Sızdırmayı engelleyen Ta tüp yine grubumuz tarafından tasarlanmış ve bir çok kullanım için uygun olup Şekil 2' de çizimi verilmiştir.

AC magnetik alınganlık ölçümleri, "Lake Shore 7130 AC Susceptometer" sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem, karşılıklı indüktans ölçüm yöntemi ile magnetik alınganlığı sıcaklığın, uygulanan AC alanın genliğinin ve frekansının fonksiyonu olarak ölçen sistemdir. Kapalı devre sıvı helyum kullanan bir soğutma sistemi ile 15-325 K arasında sıcaklık kontrolü sağlanabilmektedir. AC direnç ölçümlerinde Lake Shore 7130 model AC susceptometre sisteminin AC direnç ölçme seçeneği kullanıldı. AC direnç ölçümleri, 10 K-120 K sıcaklık aralığında I=1 mA AC akım malzemeden geçirilerek sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldü.

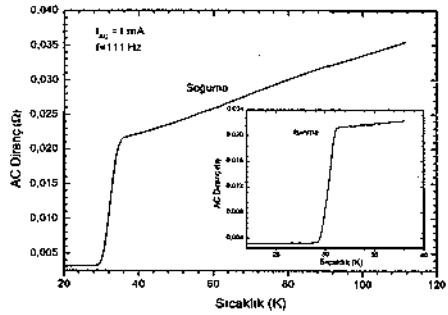


Şekil 2. Ta Tüp

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Herhangi üstüniletken bir maddenin ayırt edici iki temel özelliği vardır. Bunlardan ilki, belli bir kritik sıcaklık altına soğutulduğunda sıfır direnç göstermesidir. İkinci özelliği ise, üstüniletkenin bu sıcaklıklarda ve yeterince düşük magnetik alanlarda kusursuz diamagnet gibi davramasıdır. Bu iki özellik bir üstüniletken için en temel özelliklerdir. Bir üstüniletkenin üretim aşamasından hemen sonra karakterizasyon aşamasında ya direnç ölçümleri kullanılarak üstüniletkenin elektriksel özellikleri tayin edilir, yada üstüniletkene kontak yapmayı gerektirmeyen magnetik ölçümlerle magnetik özellikler tayin edilir. Magnetik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan pek çok yöntemin başında kuşkusuz AC alınganlık gelir(Gencer A., 2002). AC alınganlık numune içerisine manyetik akı girişiyle oluşan mıknatıslanmanın uygulanan alanın tepe ve sıfır noktasındaki değerleri ile ilişkilidir. En önemli özelliği, mıknatıslanma ile ilişkili sinyalin faz-dışı (χ'') ve faz-içi (χ') bileşenlerinin harmonik alınganlıklar olarak ayrıştırılıp kolayca ölçülebilmesini sağlamasıdır. Burada deney sonuçlarının doğru olması için faz ayarı önemlidir.

Şekil 3.'de MgB_2 üstüniletken ince filminin I_{AC}=1 mA ve f=111 Hz frekansta sıcaklığın fonksiyonu olarak ısıtırken ve soğuturken ölçüm yapılan AC direnç-sıcaklık grafiği verilmektedir. Grafik incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak malzemenin direncinin 40 K' e kadar çizgisel olarak azaldığı ve bu sıcaklığın altında ise direncin çizgisellikten saparak keskin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak bu düşüşün başladığı sıcaklık değerine üstüniletkenliğe geçiş (onset) için başlangıç sıcaklığı denilmektedir. Dirençteki ani düşüşün tamamlandığı 30 K sıcaklığı ise üstüniletkenliğe geçişin bitiş (ofset) sıcaklığı olarak bilinir.

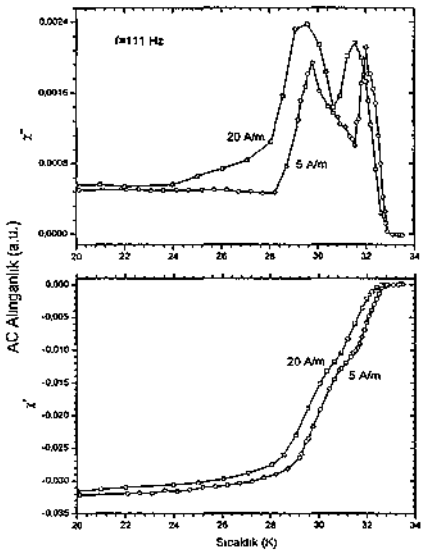


Şekil 3. MgB_2 üstüniletken ince filminin AC direnç-Sıcaklık bağımlılığı

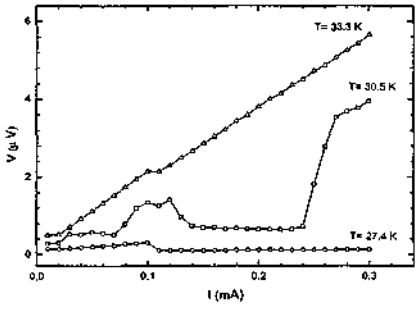
Şekil 4'de MgB_2 ince film numenisinin farklı AC alan genliklerinde ve f=111 Hz de AC alınganlık ölçümlerinin sıcaklığa göre değişimlerini göstermektedir. Ölçümlerde kritik sıcaklık Tc olarak 33 K olarak belirlenmiştir. Normal olarak tanecikli yapıya sahip bir süperiletken için geçiş iki kademeli olmaktadır. Kritik sıcaklık Tc'nin hemen altında öncelikle taneler süperiletken olmakta, daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda ise tanecikler arası süperiletkenlik ağının kurulması ile faz-içi bileşen daha yavaş bir değişim ile −1 (SI) değerine ulaşır. Burada üstüniletkenliğe geçiş sıcaklık aralığında faz içi bileşen $\chi'(T, H_{AC})$ hızlı ve yayvan iki kademeli bir değişim sergilerken, faz dışı bileşen $\chi''(T, H_{AC})$ ise keskin iki tepe sergilemektedir. $\chi'(T, H_{AC})$'nin keskin bir geçiş yapması numunedeki tanecikler arasında kuvvetli sayılabilecek bir bağlanmanın olduğuna işarettir. $\chi''(T, H_{AC})$ de gözlenen iki tepe artan AC alan genliğine bağlı olarak düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenler için bir sınırlayıcı unsur olan taneleraası zayıf bağlanma MgB_2 'de sorun olarak gözükmemektedir.

Mükemmel bir süperiletken, sıfır direnç göstermelidir. Bu durumda süperiletkene uygulanan I akımı gerilim oluşturmaz (V=0). Ancak bu olay pratikte pek mümkün değildir. Akı çizgilerinin ısısal enerjisi onların bulundukları denge konumlarının etrafında titreşim yapmalarına sebep olur. Şekil 5'de MgB_2 ince filminin T=27.4 K, T=30.5 K ve T=33.3 K sıcaklıkta V-I eğrileri verilmiştir. Ölçümlerin alındığı numunenin kritik sıcaklığı Tc=30.6 K olarak tespit edilmiştir. Burada görüleceği gibi T=27 K' de kritik akım yoğunluğu en yüksek, T=33 K de ise, en azdır. Bu durum Tc' nin altında oluşan akı çizgisi örgüsü ile açıklanabilir.. Düşük sıcaklıklarda ve düşük akım yoğunluklarında, akı çizgilerinin perçinlenme mekanizmasından dolayı akı çizgileri düzensiz bir şekilde yerlerinde hareketsiz kalırlar. Düşük sıcaklıklarda akım yoğunluğu artarken, V-I karekteristiği üstel bir davranış göstermektedir ve bu davranış akı çigilerinin termal olarak aktifleşmesi sonucu ortaya çıkar.

2001 yılından bu yana MgB_2 üzerine yapılan genel araştırmalar ve grubumuz tarafından yapılan çalışmalarımız SCI kapsamında dergilerde yayınlanmıştır(Buzea C.& Yamashita T., 2001, Canfield Paul C. & Bud'ko Sergey L., 2002, Canfield Paul C. & Crabtree George W., 2003, Kılıç A. ve arkadaşları, 2004, Askerzade I. N. & Gencer A., 2002, Wilke R H. T. ve arkadaşları, 2004, Güçlü N.ve arkadaşları, 2003, Gencer A. ve arkadaşları, 2005, Özoğul Ö. ve arkadaşları 2004, Gencer A. ve arkadaşları, 2002, Yakıncı M.E ve arkadaşları, 2002). Bu referanslar MgB_2 çalışmasında daha önce yapılan çalışmalarımızı teşkil ettiği ve genel bir değerlendirme yapıldığı için burada verilmiştir.



Şekil 4. MgB_2 üstüniletken ince filminin Temel Alınganlığı



Şekil 5. MgB_2 üstüniletken ince filminin I-V grafiği

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK-BAYG 2218 Doktora Sonrası araştırma bursu kapsamında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı A.Kılıç, TÜBİTAK ve BOREN'e teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Anderson N.E. Jr., W.E. Straszheim, S.L. Budko, P.C. Canfield, D.K. Finnemore, R.J. Suplinskas, "Titanium additions to MgB_2 conductors" Physica C vol. 390, pp. 11-15, 2003.

Buzea C. ve T. Yamashita, Supercond. Sci. Technol. 14, R115, (2001).

Gencer A., Supercond. Sci. Technol. 15 (2002) 247.

Gencer A., A.Kılıç, S.Okur, N.Güçlü, L.Özyüzer and İ.Belenli "Low-Field Behavior of Ti-Added MgB_2/Cu Superconducting Wires". IEEE transactions on applied superconductivity, 15(2005) 3352.

Gencer A., N.Güçlü, H.Yılmaz, A.Kılıç, I.N.Askerzade, E.Aksu and Y.S. Hasçicek "Investigation of Even-Order Harmonic Susceptibilities for a bulk MgB_2 Superconductor Using Critical State Approach". IEEE transactions on applied superconductivity, Vol.13, No.2, June (2003) 3514-3517.

Güçlü N., A. Kılıç, I.N.Askerzade and A. Gencer "Harmonic Response of a Bulk Superconductor MgB_2". Modern Physics Letters B. (2003), Vol. 10, 11,12, 691-695

Haruta M. et al. "Critical Current Density of MgB2 thin Film ..... " Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 1460-1463

Kılıç A., S. Okur, N. Güçlü, U. Kölemen, O. Uzun, L. Ozyuzer, A. Gencer, "Structural and low-field magnetic characterization of superconducting MgB_2 wires " Physica C vol. 415, pp. 51-56, 2004.

Nagamatsu J., N. Nakagawa, T. Muranka, Y. Zenitanim, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride" Nature vol. 410, pp. 63-64, 2001.

Özoğul Ö., N.Güçlü and A. Gencer "AC Magnetic Response of MgB_2 Superconductors based on Anderson-Kim Model ". Physica C. (2004),402, 209-215.

Askerzade I. N. and A. Gencer, Solid State Com. 123 ,63 (2002).

Bud'ko S L, Lapertot G, Petrovic C, Cunningham C E, Anderson N and Canfield P C "Boron isotope effect in superconducting MgB_2" Phys. Rev. Lett. 86 1877, 2001.

Passos W.A.C. et al."Effercts of Small Fields on the Magnetic Response of Superconducting Thin films of MgB_2". J. Supercond. 15 (2002) 479-482

Paul C. Canfield ve Sergey L. Bud'ko "Magnesium Diboride: One Year On" in Physics World, Vol. 15, No. 1, pages 29–34; January 2002.

Paul C. Canfield and George W. Crabtree, "Magnesium Diboride: Better Late than Never" in Physics Today, Vol. 56, No. 3, pages 34–40; March 2003.

Wang S.F. et al."Properties of chemical-vapor-deposition-prepared MgB_2 thin films". Thin Solid Films. 443 (2003)120-123.

Wilke R H. T., S L. Bud'ko, P C. Canfield, M J. Kramer, Y Q. Wu, D K. Finnemore, R J. Suplinskas, J V Marzik and S T Hannahs, "Superconductivity in MgB_2 doped with Ti and C" Physica C, in press, 2004.

Yakıncı M.E., Y. Balcı, M.A. Aksan, H.İ. Adıgüzel and A. Gencer " Degradation of Superconducting Properties in MgB_2 by Formation of the MgB_4 Phase" Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, vol.15. No:6 (2002) 607-611

Zhao Y., F. Feng, D.X. T. Machi, C.H. Cheng, K. Nakao, N. Chikumoto, "Doping effect of Zr and Ti on the critical current density of MgB_2 bulk superconductors prepared under ambient pressure " Physica C vol. 378-381, pp. 122-126, 2002.

Ferromanyetik Nano Fe_3O_4'ün MgB_2'de Süperiletken Özelliklere Etkisi

Ö. Çiçek & A. Gencer
Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06100 Tandoğan, ANKARA

E. Aksu
TAEK, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Teknoloji Bölümü, Kazan, ANKARA

Ş. Özcan
Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Beytepe, ANKARA

L. Özmen
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, ODTÜ, ANKARA

ÖZET: II. tip süperiletkenler sınıfına giren ikili bileşik MgB_2, günümüz teknolojisindeki uygulamalarda önemli potansiyele sahiptir. Kritik akım yoğunluğunu artırma MgB_2'ye farklı elementlerin veya yapıların farklı oranlarda eklenerek yapılmaktadır. Fe_3O_4 katkılı her bir malzemenin düşük ac alanlardaki davranışlarının tespiti ise T=15-40 K sıcaklık aralığında, H_{ac}=40-1280 A/m'lik ac alan genliklerinde ve sabit f=111 Hz frekansta yapılmıştır.. Numunelerin farklı oranda Fe_3O_4 eklenmesi sonucu elde edilen ac alan bağımlılık ölçümlerinden, numulere ait kritik akım yoğunlukları ve akı çizgilerinin perçinlenme mekanizmasına olan katkıları tespit edilmeye çalışılmıştır.

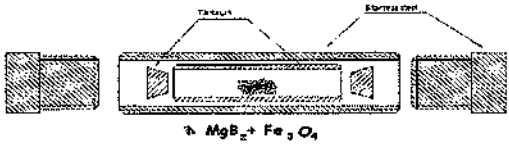
ABSTRACT: MgB_2 is a promising superconductor and expected to replace conventional superconductors (for example, NbSn) being used in applications due to its low cost providing that its physical properties are enhanced. It is shown very recently that Boron is responsible for superconducting properties. MgB_2 is classified as type II superconductor and flux dynamics must be controlled in order to enhance physical properties. In this work, we have added nano particles of Fe_3O_4 (FM) at various percentages from 1% to 10% and thermally treated our samples at various temperatures. We have searched the effects of sintering time as well as sintering temperature and nano-particle content by using the characterization methods of XRD and ac susceptibility. Our measurements support that nano-particle addition for some percentages creates pinning centers and this leads to the increase of very important parameter of critical current density. But the magnetic susceptibility shows an extra ordinary change as a result of an increase in the critical current carrying capacity J_c with nano-particle addition. In addition, the ac losses are also increased. Various field and temperature combinations are used to obtain magnetic data on the produced samples. The influence of Fe_3O_4 (FM) nano-partical addition on physical properties have been investigate.

1 GİRİŞ

MgB_2'de akı perçinlenmesinin artırılması yönündeki tüm çalışmalar yüksek enerjili iyon radyasyonunun ortaya çıkardığı etkilerle benzer etkileri oluşturmasından dolayı farklı elementlerin kimyasal olarak eklenmesi, bu tür katkıların bir perçinleme merkezi oluşturması amacını taşımaktadır. Süperiletken bölge içindeki yabancı perçinleme merkezlerinin boyutu uyum uzunluğu boyutunda olduğunda ise bu merkezlerin akı çizgilerini daha yüksek alan ve akımlarda hareketsiz tutabilme yeteneğinin arttırdığına inanılmaktadır. Kritik sıcaklık bölgesine yakın sıcaklıklarda MgB_2 için uyum uzunluğu nm civarındadır. Literatürde MgB_2'ye SiC vb. eklemesi yapılmış ve yüksek manyetik alanlarda yapılan ölçümler sonucu kritik akım yoğunluğunda çok önemli artışlar tespit edilmiştir (Soltanian ve ark., 2003; Yao ve ark., 2004; Wang ve ark., 2004) . Ayrıca nano yapıdaki Si ve C eklemeleri etkili bir şekilde J_c ve H_{irr} özelliklerini iyileştirmiştir. Bununla birlikte nano yapıdaki SiC ve Si eklenmiş MgB_2 numunelerinin her ikisinde birden büyük safsızlık fazı olarak Mg_2Si ortaya çıkarken bu nano parçacık eklenmiş numuneler içerisindeki perçinlenme merkezlerinin ne olduğu da açık olarak tespit edilebilmiş değildir. Bu çalışmada ferromagnetik özellik taşıyan nano yapıdaki Fe_3O_4 tozları Standard MgB_2 tozlarına belirli oranlarda katılarak perçinleme mekanizmasının oluşmasına katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Katkı malzemesinin ferromanyetik olması oluşturulacak perçinleme merkezlerinin akı tuzaklaması için cazip olması beklentisindendir. Elbette başka ferromanyetik malzemede kullanılabilir, ancak elimizde bulunan bu maddenin oksit yapısından dolayı nano-boyuta indirgenmesi daha kolaydır. Burada kullanılan katkı maddesinin Mg ile reaksiyona çabuk girerek süperiletken olmayan yabancı fazların oluşumu açısından da bir dezavantaj oluşturduğu dikkate alınmalıdır.

2 DENEYSEL YÖNTEM

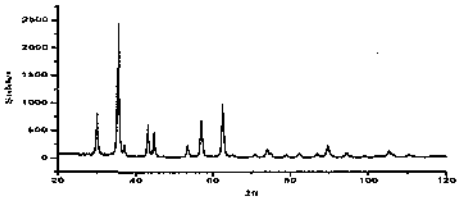
Çalışmada kullanılan MgB_2 ticari süperiletkeni %99.9 saflıkta olup Alfa Aesar markadır. MgB_2 tozu 1 g olarak seçildi ve ağırlıkça Fe_3O_4 nano parçacıklarından %0.5, %1, %1.5, %2, %4, %6, %8, %10 ekleme yapıldı. Ekleme yapılan Fe_3O_4 'lerle ekleme yapılmayan saf MgB_2 malzemeleri Glove-Box içerisinde argon atmosferi altında önce tantalum tüp içerisine sonrada paslanmaz çelik tüp içerisine hapsedildi. Hazırlanan saf MgB_2 (1 no'lu malzeme), %0.2 Fe_3O_4 eklenen (2 no'lu) malzeme ve diğer eklemelerde sırasıyla benzer şekilde adlandırılan malzemeler 1 saat süreyle 850 °C'de fırınlandı. Malzeme hazırlama sistemi Şekil 1 de şematik olarak gösterilmiştir. Fırınlama işleminden sonra elde edilen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 no'lu malzemelerin difraksiyon desenleri Bruker D8 Advanced Difraktometre ile alındı. Malzemelere ait manyetik ölçümler Lake Shore 7130 ac alınganlık ölçer sisteminde sabit f=111 Hz, H_{ac}=80-1280 A/m'lik alan değerlerinde ve T=15K-40K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi



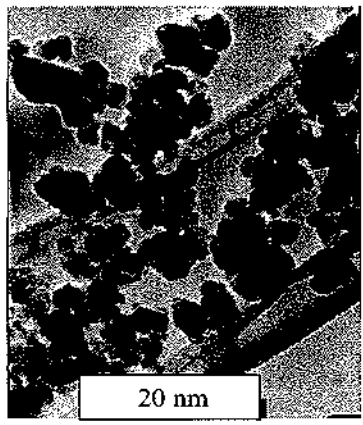
Şekil 1. Tantalum tüp ve paslanmaz çelikten oluşan MgB_2 fırınlama sistemi.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 2'de MgB_2 süperiletken tozlarına ekleme işleminde kullanılan Fe_3O_4 nano parçacık malzemesine ait X-Işını toz difraksiyon deseni gösterilmiştir. Burada gözlenen tüm pikler Fe_3O_4 yapısına ait orijinal piklerle uyum içerinde olup tek faz olarak elde edilmiştir. Şekil 3'de nano yapının geçirmeli elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere Fe_3O_4'ün tanecik yapısı ve tanecik boyutu hakkında bilgi şeklin altında verilmiştir.

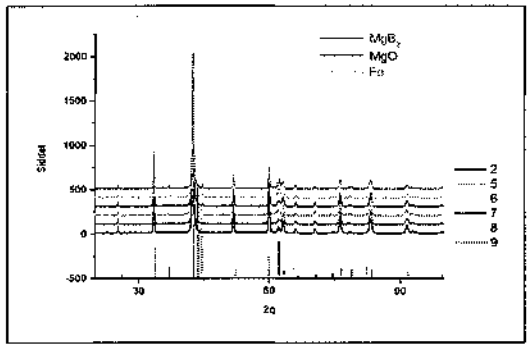


Şekil 2. Nano Fe_3O_4'ün X-Işını toz difraksiyon deseni



Şekil 3. Nano Fe_3O_4'ün Geçirmeli Elektron Mikroskop Görüntüsü

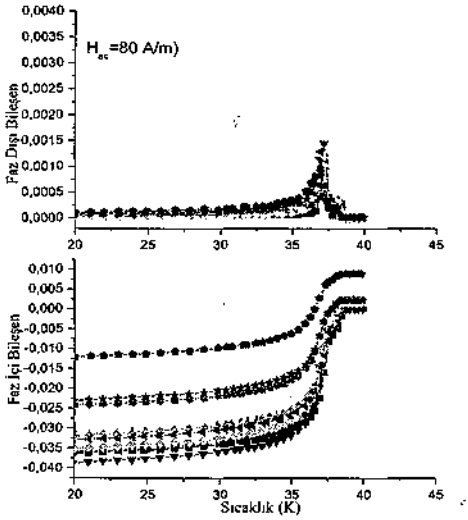
Şekil 4 ticari saf MgB_2 toz malzemesi ve ağırlıkça farklı oranlarda Fe_3O_4 eklenen MgB_2 malzemelerine ait X-Işını toz difraksiyon desenlerini göstermektedir. X-Işını toz difraksiyon desenleri incelendiğinde 8 ve 9 no'lu malzemelerin XRD desenlerinde demire ait yalnız bir adet pikin ortaya çıktığı, diğer malzemelerin XRD desenlerinde görülen pik şiddetlerinde ve pik konumlarında herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

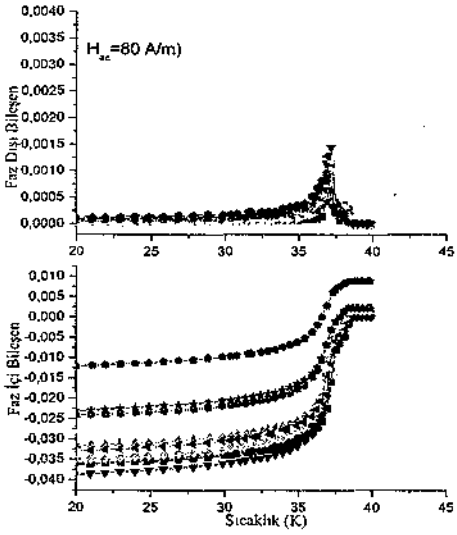


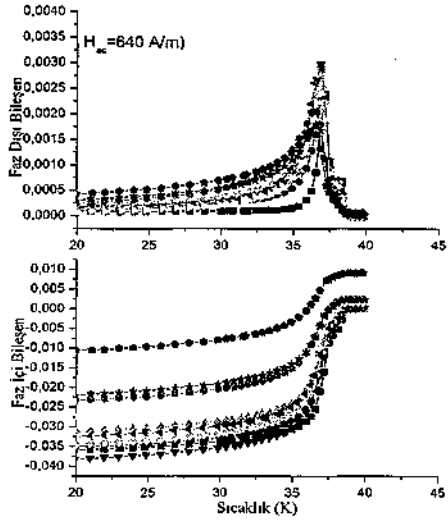
Şekil 4. Fe3O4 eklenmiş MgB2'lerin XRD desenleri

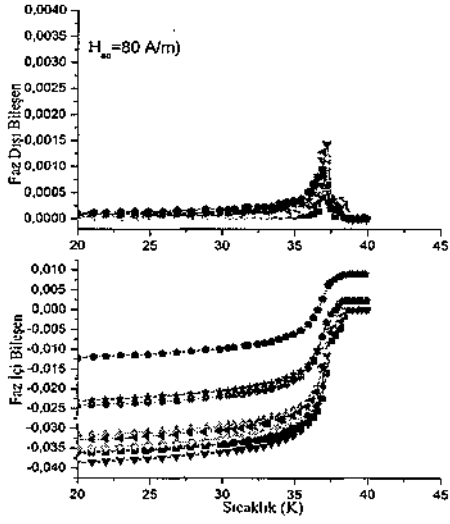
Şekil 5 Sabit f=111 Hz frekanslı H_{ac}=80-128C A/m'lik alan genliklerinde ve T=15 K-40 K sıcaklık aralığında 1-9 no'lu malzemelere ait ac alınganlıkların faz-içi χ' ve faz-dışı χ'' bileşenlerini göstermektedir. Ölçümleri gösterilen tüm alan değerlerinde malzemelerin süperiletkenliğe geçiş kritik sıcaklığı T_c=38.6 K dır. Bu sonuç alan genliğinin değiştirilmesinin ve farklı oranlarda MgB_2'ye

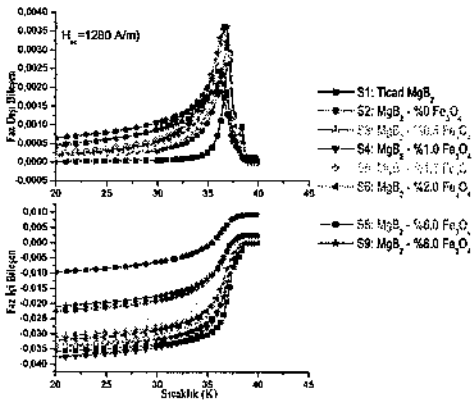
Fe_3O_4 eklenmesinin kritik geçiş sıcaklığını değiştirmediğini göstermektedir. Bununla birlikte faz-dışı bileşenler, χ'' karşılaştırıldığında 1 no'lu malzemenin faz-dışı bileşeni en küçük tepe değerine (T_p) sahipken, 4 ve 6 no'lu malzemelerin faz-dışı bileşenleri, χ'' tüm alan genliklerinde en büyük tepe değerlerine sahiptir. Bu durum 4 ve 6 no'lu malzemelerin en yüksek kritik akım yoğunluğuna sahip olduklarının bir göstergesidir.











Şekil 5. H_{ac}=80-1280 A/m'lik alan ve f=111 Hz frekansta ac alınganlıklar

Sonuç olarak;

1-Nano parçacık Fe3O4 eklenmesi sonucu elde edilen malzemelere ait XRD desenlerindeki piklerde herhangi bir kayma gözlenmemiş olup bunun eklenen nano parçacığın MgB2 ile reaksiyona girmemesinden kaynaklandığı söylenebilir. Yalnızca %8 ve %10 oranında Fe3O4 eklenerek elde edilen malzemelerin XRD desenlerinde 2q =36,940 ve 44,677 derecelerde MgO ve Fe pikleri gözlenmiş-tir.

2-AC alınganlık ölçüm sonuçlarına göre 4 ve 6 no'lu malzemelerin faz-içi bileşenleri diğerlerine göre yüksek olup, nano parçacık eklenmesi sonu-cu sistematik bir değişim gözlenmemiştir.

3-AC alınganlığın faz-dışı bileşeni ile orantılı olan AC kayıplar AC alan genliğinin fonksiyonu ola-rak artmaktadır. Bu sonuç kritik durum modelleri çerçevesinde açıklanabilecektir. Konuya dair de-neysel ve teorik çalışmalarımız devam etmekte-dir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya katkılarından dolayı (BOREN) Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, P. Munroe and S. X. Dou, Physica C: Superconductivity, Volume 390, Issue 3, 1 July 2003, Pages 185-190.

Q. W. Yao, X. L. Wang, J. Horvat and S. X. Dou, Physica C: Superconductivity, Volume 402, Issues 1-2, 1 February 2004, Pages 38-44.

X. L. Wang, S. Soltanian, M. James, M. J. Qin, J. Horvat, Q. W. Yao, H. K. Liu and S. X. Dou, Physica C: Superconductivity, Volumes 408-410, August 2004, Pages 63-67.

Canlılar ve Bor / *Health*

İn Vivo Şartlarda Sıçanlarda Borik Asitin Aşırı Alımına Karşı A ve D Vitaminlerinin Koruyucu Rolleri

The Protective Roles of Vitamins A and D Against Excess Intake of Boric Acid in Vivo

F. Geyikoğlu, H. Türkez & A. Topal
Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey

M. S. Keleş & A. Özkan
Department of Biochemistry, Medical Faculty, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey

ÖZET: Bor insan diyetinde esansiyel bir element olarak bilinmektedir. Mevcut çalışmada farklı borik asit (BA) konsantrasyonlarının sıçanlarda serum enzimleri (AST, ALT, ALP ve LDH), hematolojik parametreler (RBC, Hb, Ht, MCV ve MCH) ve karaciğer histolojisi üzerine intraperitonal etkileri değerlendirildi. Ayrıca, farklı zaman aralıklarında (24, 48 ve 72s) bor desteği üzerine vitaminlerin (A ve D) etkileri araştırıldı. Sonuçlarımız 1000 mg/kg BA'in 24 saat sonra serum enzimlerinde yükselmelere (LDH hariç), hematolojik parametrelerde azalmalara ve karaciğerde histolojik değişikliklere neden olduğunu ortaya koydu. Bununla birlikte, diğer bor konsantrasyonları (50, 100, 200, 250, 500 ve 750 mg/kg) ve vitaminlerin (25 ve 50 mg/kg) tek başına uygulamaları 24., 48. ve 72. saatlerde yukarıdaki parametreler üzerinde herhangi bir yan etki göstermedi. Aynı zamanda 50 ve 100 mg/kg BA dozları çalışılan parametreler üzerinde faydalı oldu. Üstelik A vitamini (50 mg/kg) ve D vitamininin (25 mg/kg) eş zamanlı destekleri 1000 mg/kg BA'in olumsuz etkilerini modüle etti. Sonuçlarımıza göre, bor ile ilişkili toksisite BA'in aşırı girişine rağmen önemli değildi.

ABSTRACT: Boron is known as an essential element in human diet. In the present study were assessed the intraperitoneal effects of different boric acid (BA) concentrations on serum enzymes (AST, ALT, ALP and LDH), hematological parameters (RBC, Hb, Ht, MCV and MCH) and liver histology in rats. In addition, it was also investigated the efficacies of vitamins (A and D) on boron supplementation at different intervals (24, 48 and 72h). Our results revealed that 1000 mg/kg BA caused increases in serum enzymes (except for LDH), decreases in hematological parameteres and histological changes in liver after 24h. However, the applications of other boron concentrations (50, 100, 200, 250, 500 and 750 mg/kg) and vitamins alone (25 and 50 mg/kg) did not show any adverse effect on above parameters at 24th, 48th and 72th hours. 50 and 100 mg/kg BA doses were also useful on studied parameters. Moreover, vitamin A (50 mg/kg) and vitamin D (25 mg/kg) simultaneous supplementations modulated the adverse effects of 1000 mg/kg BA. According to our results, the boron-related toxicity was not important in spite of excess intake of BA.

1 INTRODUCTION

Boron was shown to be a trace mineral for plants early this century and there is new evidence that it is also necessary for humans (Nielsen 1994). It influences the activity of many metabolic enzymes, as well as the metabolism of steroid hormones and several micronutrients, including calcium, magnesium and vitamin D (Hunt 1994).

For both in medicinal and nonmedicinal purposes boron compounds are in use as an insectiside powder, food preservative, in cosmetics, adhesives, fertilizers, glass,antiseptics, detergents, disinfectants, herbicides, clothing, carpet and a fire retardant.There are several reports about the effects of boron on reproductive, gasrtointestinal and central nervous systems (Kocatürk et al. 2000). These studies used either very high doses (1000 mg/kg) or very long durations of exposure (6 mg/L in drinking water for 6 months) (Dieter 1994). Whereas, basic indices have been poorly examined in cases of acute BA intoxication (Usuda et al. 1998).

Therefore the purpose of this study is to determine the effects of acute BA concentrations on hematological parameters, serum enzymes and liver histology in rats after BA exposure at 24, 48 and 72h. In addition, studies cover several areas of vitamin D research (Hunt 1994). Thus, we also investigated the efficacies of vitamins A and D (25 and 50 mg/kg) on boron supplementation.

2 MATERIALS and METHODS

Two hundred albino Sprague-Dawley rats, two months old, average weight 221g were used. There were four rats in each group. The animals were kept on a 12-h light-dark cycle and allowed free access to food and water.

Animals were injected different doses of BA (50, 100, 200, 250, 500, 750 and 1000 mg/kg) and vitamins as A and D (25 and 50 mg/kg) except for control groups. In addition to injections of all doses of compounds alone, simultaneous supplementations of vitamins on boron applications were carried out intraperitoneally.At the 24 th, 48 th and 72 th hours following the application of BA and vitamins, separate and together, the rats were sacrificed with ether. These investigations stem from the works of researchers (Silaev et al. 1977, Kurtoğlu et al. 2005).

Blood samples were obtained by cardiac puncture and placed in a plastic tube with EDTA. A complete blood count was performed using an automated cell counter (Coulter Gen-S, Coulter Corporation, Hialech, FL). The following parameters were determined: Hct, Hb, MCV and MCH. In addition, blood sampels were collected into serum superator tubes (Microtainer; Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ, USA), allowed to stand (75-90 min), centrifuged (11.000g, 5 min), serum harvested, and stored at -20°. The following parameters were measured at 37° by an automated biochemical analyzer (ADVIA 1650) with Bayer testing kits (Bioclinica): ALP, ALT, AST and LDH. Variations of serum enzymes after compounds exposure were used as liver –injury biomarkers. The liver sampels were also fixed in 10 % formaldehyde and were embedded in parafin for microscopic examination. Sections (5μm) were obtained and stained with HE. Afterwards the slides were examined under a light microscope.

2.1 Statistical Analysis

Experimental data were analyzed using one-way analysis of variance (ANOVA) to determine whether any treatment significantly differed from the controls. Significant differences between the controls and treated samples were confirmed by Fisher 's least significant difference test. Results presented as mean ±SD values < 0.05 were regarded as statistically significant.

3 RESULTS and DISCUSSION

Hematological and biochemical data are presented in Tables 1, 2 and 3. Present study shows that hematological parameters slightly decreased with exposure 750 mg/kg BA at 48h but all values were not significantly different from controls at 72h (data was not shown). For experiment duration, vitamins A (25 mg/kg) and D (50 mg/kg) caused unimportant increases in Hb and Ht values. Whereas, in rats given 1000 mg/kg BA at 24h, there were a significant decrease in MCV and MCH compared with the controls (Table2). While the decrease in MCH indicates the inhibition of heme synthesis, the decreases in MCV level are closely related to adequate supply to Fe to haemoglobin (Rao et al. 1983). Our results do not comprise decreased erythrocyte counts, Hb and Ht values (Table 1) as well as decreased MCV and MCH. So, anemia associated with BA is not suggested. However, it is noteworthy that there is need for vitamins A (50 mg/kg) and D (25 mg/kg) supplementations for normal blood values in rats after the treatment with BA.

Table 1. Hematological data (RBC, Hb and Ht) for Sprague-Dawley rats treated with BA and vitamins, separate and together, for 24h.

Groups	RBC ($10^6/\mu L$)	Hb (g/dL)	Ht (%)
Control	9.2 ± 0.7	15.6± 0.4	46.7 ± 2.7
BA1	9.0 ± 0.6	15.5± 0.3	45.8 ± 2.6
BA2	8.9 ± 0.8	15.2± 0.5	45.9 ± 3.1
BA3	9.1 ± 0.7	14.9± 0.4	46.7 ± 2.7
BA4	8.8 ± 0.6	15.1± 0.5	45.8 ± 2.6
BA5	9.0 ± 0.7	15.7± 0.6	45.9 ± 3.1
BA6	8.9 ± 0.8	15.9± 0.5	45.8 ± 2.6
BA7	9.0 ± 0.6	15.7± 0.5	45.9 ± 3.1
Vit A1	8.8 ± 0.6	15.7± 0.3	46.3 ± 2.4
Vit A2	8.9 ± 0.7	15.6± 0.4	46.6 ± 2.6
Vit D1	8.8 ± 0.5	15.3± 0.3	45.9 ± 2.9
Vit D2	8.7 ± 0.6	15.7± 0.5	46.1 ± 2.1
BA7+Vit A1	9.1 ± 0.6	15.5± 0.3	45.8 ± 3.2
BA7+Vit A2	9.1 ± 0.7	15.4± 0.4	46.0 ± 3.5
BA7+Vit D1	8.7 ± 0.5	15.5± 0.5	46.7 ± 3.4
BA7+Vit D2	8.9 ± 0.6	15.7± 0.5	46.2 ± 3.3

BA1=Boric acid (50 mg/kg), BA2=Boric acid (100 mg/kg), BA3=Boric acid (200 mg/kg), BA4=Boric acid (250 mg/kg), BA5=Boric acid (500 mg/kg), BA6=Boric acid (750 mg/kg), BA7=Boric acid (1000 mg/kg), Vit A1= Vitamin A (25 mg/kg), Vit A2= Vitamin A (50 mg/kg), Vit D1= Vitamin D (25mg/kg), Vit D2= Vitamin D (50 mg/kg). Values are mean ± Standard Deviation. * means significantly different from its control at the $p<0.05$ level.

Table 2. Hematological data (MCV and MCH) for Sprague-Dawley rats treated with BA and vitamins, separate and together, for 24h.

Groups	MCV (fL)	MCH (pg)
Control	54.1 ± 0.9	18.2 ± 0.3
BA1	53.5 ± 1.1	18.0 ± 0.4
BA2	53.8 ± 1.1	18.4 ± 0.4
BA3	54.3 ± 1.0	17.9 ± 0.5
BA4	52.9 ± 1.3	18.1 ± 0.5
BA5	53.7 ± 1.2	18.0 ± 0.4
BA6	53.1 ± 1.3	17.7 ± 0.5
BA7	50.7 ± 1.2*	16.8 ± 0.5*
Vit A1	54.5 ± 1.0	18.3 ± 0.2
Vit A2	53.9 ± 0.7	18.4 ± 0.3
Vit D1	54.2 ± 1.0	18.2 ± 0.4
Vit D2	53.9 ± 1.1	18.1 ± 0.4
BA7+Vit A1	51.3 ± 1.4*	17.0 ± 0.4*
BA7+Vit A2	53.9 ± 1.3	18.5 ± 0.3
BA7+Vit D1	53.7± 1.4	18.3 ± 0.5
BA7+Vit D2	53.0 ± 1.2	17.9 ± 0.4

Abbrevations are as in Table 1.

Table 3. Biochemical data for Sprague-Dawley rats treated with BA and vitamins, separate and together, for 24.

Groups	AST (IU/L)	ALT (IU/L)	ALP (IU/L)	LDH (IU/L)
Control	149±11	74±2	172±14	1588±211
BA1	152±15	73±2	174±17	1620±252
BA2	155±14	75±2	173±16	1639±240
BA3	150±13	74±3	174±13	1664±270
BA4	158±17	72±3	169±15	1619±218
BA5	158±14	76±3	177±18	1643±246
BA6	161±18	75±2	178±18	1638±271
BA7	189±16*	87±3*	201±19*	1621±255
Vit A1	155±13	73±3	170±13	1564±234
Vit A2	150±16	71±2	173±16	1578±264
Vit D1	147±14	73±3	174±17	1560±239
Vit D2	152±16	74±3	173±15	1586±237
BA7+Vit A1	178±17*	81±3*	190±18*	1620±237
BA7+Vit A2	157±16	74±2	177±16	1648±248
BA7+Vit D1	150±16	72±3	173±16	1664±253
BA7+Vit D2	158±18	75±3	178±18	1630±234

Abbrevations are as in Table 1.

The levels of serum enzymes (AST, ALT and ALP) except for LDH showed a significant increase in 1000 mg/kg of BA at one day(Table 3). 250 and 500 mg/kg BA caused slight increase on AST at 48h but all values were not significantly different from controls at 72h (data was not shown). Vitamins alone have not any adverse effect on enzyme levels at different intervals. It was recorded that liver injury was seen by necrosis of hepatocytes causing elevation of serum enzymes (Demerdash 2001). In this study, necrosis in hepatocytes (at very high dose) was not seen compared with controls. (Figs.1 and 2). However, there was sinusoidal dilatations.

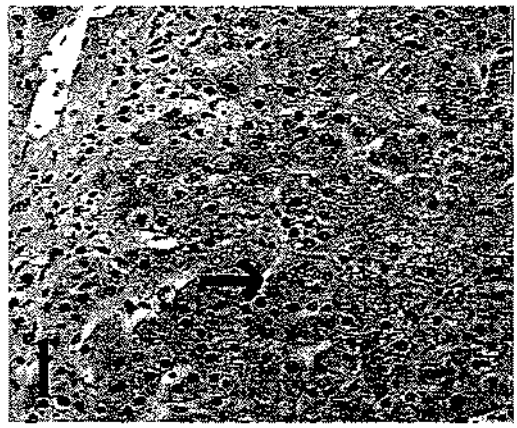


Figure 1. Liver of the control rat. Arrow; sinusoidal dilatation. HEX125.

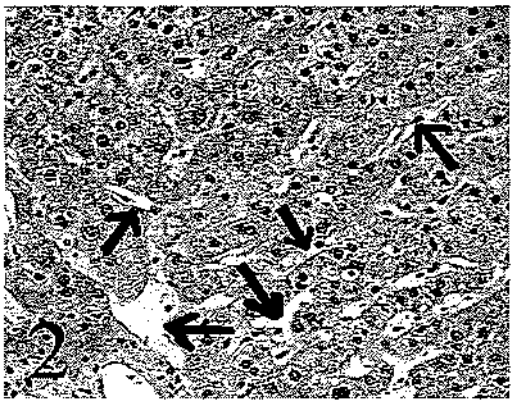


Figure 2. The liver of rats given 1000 mg/kg BA at 24h. Arrows; sinusoidal dilatations. HEX125.

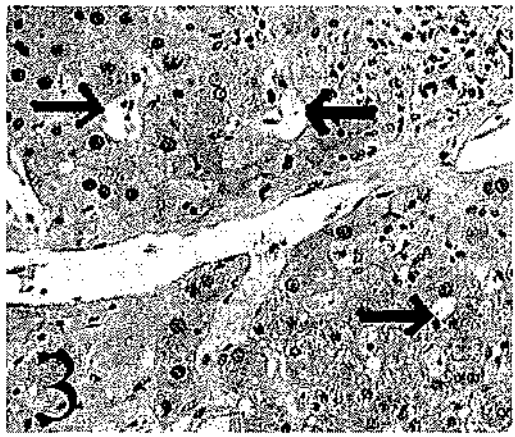


Figure 3. The liver of rats given 25 mg/kg vit A and 1000 mg/kg BA at 24h.Arrows; sinusoidal dilatation. HEX125.

It is reported that increased arterial flow leads to sinusoidal dilatations (Nobuyoski et al. 2005) and irregular sinusoidal structures give signs of congestion (Oztürk et al. 2005). On the other hand, LDH released into the medium provides an index of cell death and membrane permeability to LDH, and an increase in LDH activity in medium occurs as a result of cell membrane disintegration and enzyme leakage (Koh & Choi, 1987).

According to the present results (unchanged LDH and normal hepatocytes), the effects on liver of very high dose of BA is not hazardous. Even, our study supported that low BA doses (50 and 100 mg/kg) were useful since the levels of ALT, ALP and LDH as AST were unsignificantly decreased at 48h. In a previous study, the protective role of boron on liver metabolism was shown with the decrease in AST (Hunt & Herbel, 1992).

While vitamins alone have not any effect at all, histological results of present study have demonstrated that vitamin modulations (25, 50 mg/kg vit A and 25 mg/kg vit D) can have dramatic effects on the toxicity of 1000 mg/kg of BA (Figs. 3, 4, 5).

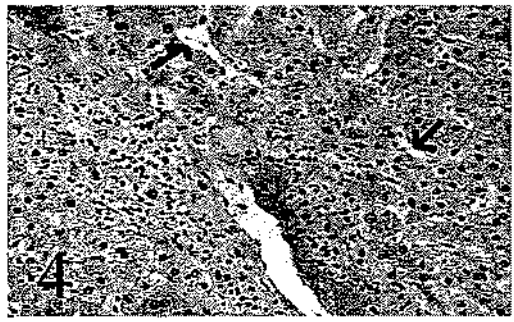


Figure 4. The liver of rats given 50 mg/kg vit A and 1000 mg/kg BA at 24h. Arrows; sinusoidal dilatation. HEX125.

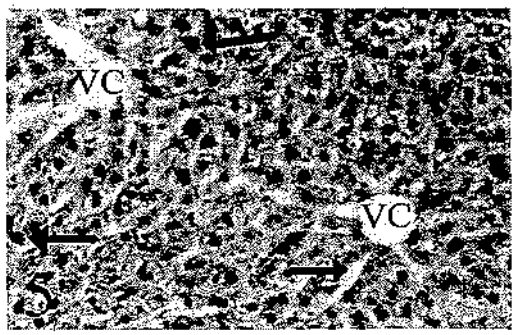


Figure 5. The liver of rats given 25 mg/kg vit D and 1000 mg/kg BA given at 24h. Arrows; hepatocytes and sinusoidal dilatation, VC; central vein. HEX125.

Since retinol protection of BA in liver requires simultaneous retinol treatment (especially 50 mg/kg), we suspect that retinol is inducing protective protein (s) in this organ. Retinol (vitamin A) is an essential nutrient which has many physiological effects throughout the body. Aside from its normal biological role in the body, clinical medicine has found new uses for retinol in the treatment of certain dermatologic conditions (Sauer et al. 1995, Agnes et al. 2002). Retinol modulation of toxicant activation in liver have also been demonstrated (Sauer et al. 1995).

Boron apparently enhances the efficacy of vitamin D. The role of vitamin D in β-cell function is not yet clear but probably involves binding of active vitamin D metabolites to the plasma membrane and nuclear vitamin D receptors to induce nongenomic and genomic responses, respectively (Naomi et al. 2003). Similarly, boron plays a role in cell-membrane functions that influence response to hormon action, transmembrane signaling and trans-membrane movement of regulatory ions (Hunt 1994). In this study, the effect on liver and serum enzymes of vitamin D (25 mg/kg) against BA toxicity is especially beneficial. In this situation, it needs to research roles of vitamin D and BA on hepatocyte membranes.

In conclusion, low boron supplementations (50 and 100 mg/kg BA) protect liver. And it is firstly suggested that toxic effects of 1000 mg/kg BA could be eliminated by the applications of vitamins A (50 mg/kg) and D (25 mg/kg). So, it was thought that the boron-related toxicity might not be important in spite of excess intake of BA.

REFERENCES

Dieter, M.P 1994. Toxicity and carcinogenicity studies of boric acid in male and female B6C3F 1 mice. *Environ Health Perspect* 102(7): 93-97.

Hunt, C.D 1994. The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models. *Environ Health Perspect* 102(7): 35-43.

Hunt, C.D. and Herbel, J.L 1992. Boron affects energy metabolism in the streptozotocin-injected, vitamin D3-deprived rat. *Magnes Trace Elem* 10(5-6): 374-386.

Kocatürk, P.A., Sabuncuoğlu, B.T., Kavas, G.Ö. and Tekelioğlu, M 2000. Effects of acute boric acid exposure on the rat liver and kidney tissues. Klinik Laboratuvar Araştırma Dergisi 4(1): 1-8.

Koh, J.Y. and Choi, D.W 1987. Quantitative determination of glutamate mediated cortical neuronal injury in cell culture by lactate dehydrogenase efflux assay. *J Neursci Methods* 20: 83-90.

Kurtoğlu, F., Kurtoğlu, V., Çelik, I., Keçeci, T. and Nizamlioğlu, M. 2005. Effects of dietary boron supplementation on some biochemical parameters, peripheral blood lymphocytes, splenic plasma cells and bone characteristics of broiler chicks given diets with adequate or inadequate cholecalciferol (vitamin D3) content. *British Poult Sci* 46(1): 87-96.

Naomi, A.B. and Hunt, C.D 2003. Dietary boron decreases peak pancreatic in situ insulin release in chicks and plasma insulin concentrations in rats regardless of vitamin D or magnesium status. *J Nutr* 133: 3577-3583.

Nielsen, F.H 1994. Biochemical and physiolgic consequences of boron deprivation in humans. *Environ Health Perspect* 102(7): 49-53.

Nobuyoshi, O., Hisaya, N., Kazuo, I., Saori, N., Yoshinori, I., Makato, O. and Isao, O 2005. Telangiectatic focal nodular hyperplasia of the liver in the perinatal period: Case report. *Pediatr Devel Pathol* 8: 581-586.

Ozturk, H., Gezici, A. and Ozturk, H 2005. The effect of celecoxib, a selective COX-2 inhibitor, on liver ischemia, reperfusion-induced oxidative stress in rats. *Hepatol Res* 34(2):76-83.

Rao, K.R., Patel, A.R., Honig, G.R., Vida, L.N. and McGinnis, P.R 1983. Iron deficiency and sickle cell anemia. *Arch Intern Med* 143(5): 1030-1032.

Sauer, J.M., Hooser, S.B., Badger, D.A., Baines, A. and Sipes, I.G 1995. *Drug Metab Rev* 27(1-2): 299-323.

Schuurman, A.G., Goldbohm, A.R., Alexandre, G., Brants H.A. M.,Brandt, P.A 2002. A prospective cohort study on intake of retinol, vitamins C and E, and carotenoids and prostate cancer risk (Netherlands). *Cancer Causes and Control* 13: 573-582.

Silaev, A., Kasparov, A., Korolev, V. and Nebstrueva, V 1977. Electron-microscopic investigation of the effect of boric acid on the seminiferous tubules of albino rats. *Bull Exp Biol Med* 83: 588-591.

Usuda, K., Kono, K., Orita, Y., Dote, T., Iguchi, K., Nishiura, H., Tominaga, M., Tagawa, T., Goto, E. and Shirai, Y 1998. Serum and urinary boron levels in rats after single administration of sodium tetraborate. *Arch Toxicol* 72: 468-474.

Alüminyumla Teşvik Edilmiş Genotoksik ve Oksidatif Hasarın Modülatörleri: Kernit ve Probertit

Modulators of Aluminum-Induced Genotoxic and Oxidative Damage: Kernite And Probertite

H. Türkez & F. Geyikoğlu
Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey

M. S. Keleş & A. Özkan
Department of Biochemistry, Medical Faculty, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey

ÖZET: Hayvan sistemlerinde, bor dokuların antioksidan savunmalarını artırma yeteneğine sahiptir. Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) dünyanın pek çok bölgesinde suların iyileştirilmesinde bir koagülant olarak kullanılmaktadır. $Al_2(SO_4)_3$'ın oksidatif hasara yol açan reaktif oksijen türlerini üretmek suretiyle çeşitli hastalıkların ortaya çıkmasında rol oynadığından şüphelenilmektedir. Amacımız bilhassa $Al_2(SO_4)_3$ (10 ve 20 µg/ml) maruziyetine karşı kernit (Na2B4O7.4H2O) ve probertitin (NaCaB5O9.5H2O) (5, 10, 15 ve 20 µg/ml konsantrasyonlarında) koruma sağlayıp sağlamadığını belirlemekti. Bu amaçla mevcut çalışmada, (1) eritrositlerde antioksidan enzim aktiviteleri ve (2) lenfositlerde kardeş-kromatid değişimi (KKD) frekansları değerlendirildi. Sonuçlar 10 µg/ml $Al_2(SO_4)_3$'ın antioksidan enzim aktiviteleri ve KKD frekansları üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığını, ancak 20 µg/ml $Al_2(SO_4)_3$'ın KKD'lerin frekanslarını artırdığını ve antioksidan enzimlerin aktivitelerini azalttığını gösterdi. Bununla birlikte, bu etkiler alüminyumla muamele edilmiş kültürlere kernit (10, 15 ve 20 µg/ml'de) ve probertit (15 ve 20 µg/ml'de) desteği ile önlendi. Sonuçlarımız insan lenfositlerinde $Al_2(SO_4)_3$ ile teşvik edilen oksidatif hasara karşı kernit ve probertitin DNA 'da artan dayanıklılığı sağladığını ilk kez ortaya koydu.

ABSTRACT: In animal systems, boron has an ability to strengthen antioxidant defenses of the tissues. Aluminum sulphate ($Al_2(SO_4)_3$) is used as a coagulant in treatment of water in many areas of the world. $Al_2(SO_4)_3$ is suspected to play a role in several disorders by producing reactive oxygen species leading oxidative damage. Our objective was especially to determine whether kernite (Na2B4O7.4H2O) and probertite (NaCaB5O9.5H2O) (at concentrations of 5, 10, 15 and 20 µg/ml) conferred the protection against $Al_2(SO_4)_3$ (10 and 20 µg/ml) exposure. With this aim in the present study, (1) antioxidant enzyme activities in erythrocytes and (2) the SCE frequencies in lymphocytes were assessed. The results showed that 10 µg/ml $Al_2(SO_4)_3$ has no effect on antioxidant enzyme activities and SCE frequencies, but 20 µg/ml $Al_2(SO_4)_3$ increased the frequencies of SCEs and reduced the activities of antioxidant enzymes. However, these effects were prevented by the supplementation of kernite (at 10, 15 and 20 µg/ml) and probertite (at 15 and 20 µg/ml) to aluminum-treated cultures. Our results firstly indicated that kernite and probertite provided to an increased resistance of DNA against oxidative damage induced by $Al_2(SO_4)_3$ in human lymphocytes.

1 INTRODUCTION

Boron is a naturally occuring element that is found in the form of borates in the oceans, rocks and some soils (WHO 1998). Boron is never found in the elemental form in nature but is found combined in borax, boric acid, colemanite, kernite (razorite), probertite, ulexite and borates (Cotton & Wilkinson, 1988). Different boron compounds are widely used in industrial, agricultural, cosmetic, and a numerous smaller applications. The two compounds kernite and probertite are the most important commercial boron compounds produced in large (Fail et al. 1998, WHO 1998). Boron has been shown to be beneficial for many species, but its cellular processing in humans and animals remains obscure (Barranco & Eckhert, 2004).

Aluminum compounds have the potential to be neurotoxic in humans and animals, and are present in many manufactured foods and medicines. They are

also added to drinking water for purification purposes (El-Demerdash 2004). It is well established that aluminum is toxic to the growth and development of fetuses and sucklings in human and experimental animals. A number of studies have shown that Al exposure during gestation cause developmental syndromes that includes resorptions, deaths, growth retardation, skeletal and soft tissue abnormality (Elbina et al. 1984, Sharma & Mishra, 2006).

Although it is known that boron has an ability to strengthen the tissue antioxidant defenses, little information is available on the action of boron compounds in vitro. Moreover, there has been no report, to our knowledge about the roles of kernite and probertite against the toxicity of aluminum compounds. Firstly, in this study was evaluated biochemical and genotoxic effects of $Al_2(SO_4)_3$ on human blood. Our objective was especially to determine whether the two boron compounds (kernite and probertite) conferred the protection against aluminum sulphate exposure. With this aim in the present study, antioxidant enzyme activities in erythrocytes and the SCE frequencies in lymphocytes were assessed.

The SCE test is an adequate tool for the sensitive detection of genotoxicity of several metals (Gebel et al. 1997). Defective DNA repair and DNA damage may cause SCEs (Bozkurt et al. 2003). It is reported that oxidative stress can lead to some cancers, artherosclerosis, and adverse effects of aging (Furst 2002). It is also important to establish DNA damage because it is a useful biomarker of the oxidative status and the antioxidant defense system of the animal (Duthie et al. 1996).

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Experimental design

Whole heparinized blood from four healthy non-smoking donors between age 25 and 28 with no history of exposure to any genotoxic agent were used. Questionnaires were obtained for each blood donor to evaluate exposure history and informed consent forms were signed by each donor. For all the volunteers hematological and biochemical parameters were analysed and disease was not detected. $Al_2(SO_4)_3$ (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO. USA) (in concentrations of 10 and 20 μg/ml) and kernite (Na2B4O7.4H2O) and probertite (NaCaB5O9.5H2O) (in concentrations of 5, 10, 15 and 20 μg/ml) added to the cultures just before incubation. Lymphocyte cultures without $Al_2(SO_4)_3$ and kernite or probertite were studied as control groups. After supplementation, the blood was incubated for 1 h at 37 °C to adjust body conditions, except for testing SCE formations.

2.2 Sister chromatid exchange (SCE) test

Human peripheral blood lymphocyte cultures were set up according to a slight modification of the protocol described by Evans & O'Riordan (1975). A 0.5 mL aliquot of heparinized blood was cultured in 6 mL of culture medium (Chromosome Medium B, Biochrom, Leonorenstr. 2-6, D-12247 Berlin) with 5μg/mL of phytohemagglutinin (Biochrom). With the aim of providing successive visualization of SCEs, 5-bromo-2'-deoxyuridine (Sigma, St. Louis, final concentration 20 μM) was added after culture initation. The cultures were incubated in complete darkness for 72 h at 37 °C.

Exactly 70 h and 30 min after beginning incubations, colcemid (Sigma, St. Louis) was added to the cultures to achieve a final concentration of 0.5 μg/L. After hypotonic treatment (0.075 M KCl), followed by three repetitive cycles of fixation in methanol/acetic acid solution (3:1, v/v), centrifugation, and resuspension, the cell suspension was dropped onto chilled, grease-free microscopic slides, air-dried, aged, and then differentially stained for the inspection of SCE rate according to fluorescence plus Giemsa (FPG) procedure (Perry & Wolff, 1974). For each treatment condition, well-spread second division metaphases containing 42-46 chromosomes in each cell were scored, and the values obtained were calculated as SCEs per cell.

2.3 Biochemical analysis

2.3.1 Erythrocytes

Erythrocytes were obtained from heparinised blood samples by centrifugation (3000 rpm, for 20 min) at 4 °C. The red cells were then washed three times with 5 volumes of phosphate buffered saline (PBS; 150 mmol L^{-1} NaCl, 1.9 mmol L^{-1} $Na_2H_2PO_4$, 8.1 mmol L^{-1} Na_2HPO_4, pH 7.4), and with a ratio of 1 : 1 divided in appropriate aliquots and stored at -80 °C until further analysis.

2.3.2 Superoxide dismutase (SOD)

SOD activity was determined by the method of Misra & Fridovich (1972), which is based on the ability of superoxide dismutase to inhibit the process of epinephrine self-oxidation in alkaline medium. In the reaction of colored adrenochrome formation, the superoxide anion-radical is formed as an intermediate product.Superoxide dismutase activity was measured by monitoring the increase in absorbance at 480 nm.

2.3.3 Catalase (CAT)

CAT activity was determined by the method of Aebi (1984). To 3 ml H_2O_2 (54 nm H_2O_2 in 50 mM phosphate buffer, pH 7.0), 5 μL of a catalase

solution was added and the decrease in H_2O_2 was measured spectrophotometrically at 240 nm, at 25 °C for 60 s. In the erythrocyte preparations, haemolysates were centrifuged (12,000 rpm) and estimation of activity was made with 1 % haemolysates. One unit of catalase activity was defined as the activity required to degrade 1 µmol hydrogen peroxide in 60 s.

2.3.4 Glutathione peroxidase (GSH-Px)

Glutathione peroxidase activity was measured using hydrogen peroxide as substrate (Rice-Evans et al. 1991). Potassium azide was added to inhibit catalase. Potassium ferricyanide was added to inhibit the pseudoperoxidase activity of hemoglobin. Conversion of NADPH was monitored continuously in a Varian Cary 50 spectrophotometer at 340 nm for 3 min at 25 °C.

2.4 Statistical analysis

Experimental data were analyzed using one-way analysis of variance (ANOVA) to determine whether any treatment significantly differed from controls and/or each other. Significant differences between the controls and/or treated samples were confirmed by Fisher's least significant difference (LSD) and Student's *t* tests.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 presents the effects of treatment with kernite and probertite on the frequencies of SCEs induced by $Al_2(SO_4)_3$ in lymphocytes.

Table 1. The frequency of SCEs in human lymphocytes treated with $Al_2(SO_4)_3$, kernite and probertite.

Groups	SCEs/cell (± SD)
Control	6.28 ± 0.76
$Al_2(SO_4)_3$ (10 µg/mL)	6.36 ± 0.84
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL)	9.21 ± 1.05**
Ke (5 µg/mL)	6.45 ± 0.60
Ke (10 µg/mL)	6.20 ± 0.68
Ke (15 µg/mL)	6.64 ± 0.81
Ke (20 µg/mL)	6.33 ± 0.72
Pr (5 µg/mL)	6.67 ± 0.80
Pr (10 µg/mL)	6.41 ± 0.58
Pr (15 µg/mL)	6.70 ± 0.67
Pr (20 µg/mL)	6.52 ± 0.74
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Ke (5 µg/mL)	8.39 ± 0.71**
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Ke (10 µg/mL)	7.06. ± 0.66
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Ke (15 µg/mL)	6.74 ± 0.80
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Ke (20 µg/mL)	6.42 ± 0.75
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Pr (5 µg/mL)	9.10 ± 0.74**
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Pr (10 µg/mL)	8.66 ± 0.75**
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Pr (15 µg/mL)	7.25 ± 0.84
$Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/mL) + Pr (20 µg/mL)	6.87 ± 0.68

** Significantly different from control ($P<0.05$)
Ke= Kernite; Pr= Probertite. Values are mean ± Standard Deviation.

The low dose of $Al_2(SO_4)_3$ had no effect on SCEs. Also, the frequencies of SCEs in cultures treated with kernite or probertite alone were not significantly different from that in the controls. A significant increase in the number of SCEs was observed at 20 µg/mL of $Al_2(SO_4)_3$ compared with controls. Whereas, treatments with kernite (at concentrations of 10, 15 and 20 µg/ml) and probertite (at concentrations of 15 and 20 µg/mL) significantly decreased the incidence of SCEs induced by $Al_2(SO_4)_3$. Moreover, these values were more similar to control values due to increasing doses. However, the lowest dose (5 µg/ml) of kernite or probertite did not inhibit induction of SCEs induced by aluminum sulphate compared to control values.

Figures 1, 2 and 3 illustrate the influences of treatment with two boron compounds and $Al_2(SO_4)_3$ on the activities of CAT, SOD and GSH-Px erythrocytes, respectively.

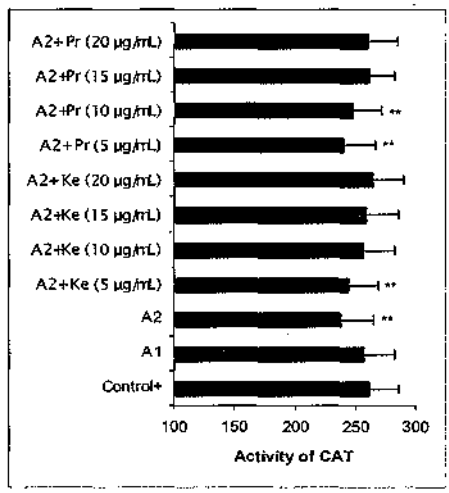


Figure 1. Activity of CAT [µmol H_2O_2/min/mg Hb] in human erythrocytes incubated with $Al_2(SO_4)_3$, kernite and probertite for 1 h. ** Significantly different from control ($P<0.05$). A1= $Al_2(SO_4)_3$ (10 µg/mL); A2= $Al_2(SO_4)_3$ (20 µg/ mL); Ke= Kernite; Pr= Probertite.

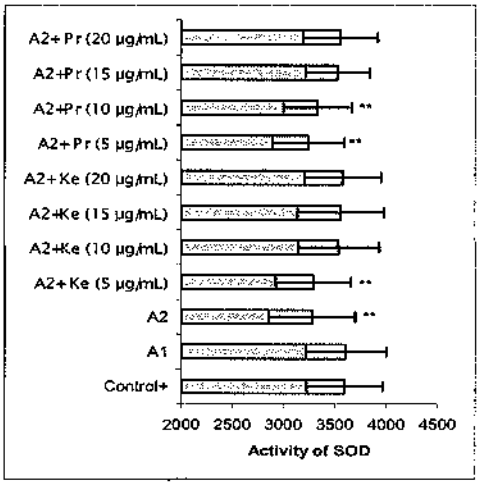


Figure 2. Activity of SOD [U/mg Hb] in human erythrocytes incubated with $Al_2(SO_4)_3$, kernite and probertite for 1 h. Abbreviations are as in Figure 1.

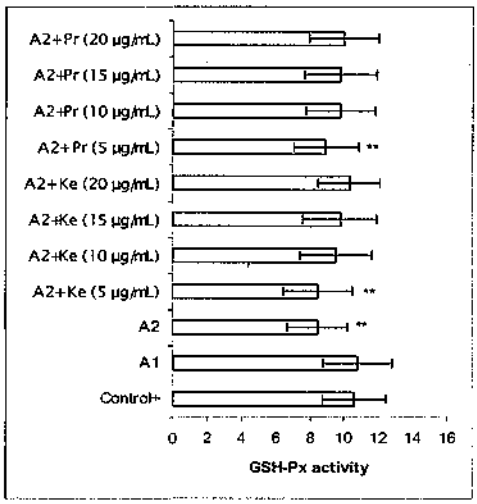


Figure 3. GSH-Px activity [µmol/min/gHb] in human erythrocyte hemolysate incubated with $Al_2(SO_4)_3$, kernite and probertite for 1 h. Abbreviations are as in Figure 1.

In biochemical study, there was no evidence of aluminum sulphate toxicity at 10 µg/mL and of any significant effect of kernite or probertite alone (data not shown) in comparison with the controls. Significant decreases in the activities of CAT, SOD and GSH-Px were observed at the high concentration of $Al_2(SO_4)_3$. The negative effects of $Al_2(SO_4)_3$ were attenuated when cultures were treated simultaneously with kernite (at 10,15 and 20 µg/ml) and probertite (at 15 and 20 µg/ml) the activities of all antioxidants significantly increased. Also, 10 µg/ml of probertite caused an increase in the activity of GSH-Px activity against the presence of high dose $Al_2(SO_4)_3$ in culture medium.

In the present study, after $Al_2(SO_4)_3$ treatment (at 20 µg/mL) SOD, CAT and GSH-Px activities decreased and the ratio of SCEs increased. Oxidative stress develops when the levels of antioxidants are lowered (Bukowska & Kowalska 2004). It has been assumed that SOD has a central role in the defence against oxidative stress. SOD catalyses the dismutation of superoxide to hydrogen peroxide and oxygen (Kakarla et al. 2005). Endogenous H_2O_2 may be converted to H_2O by CAT (Svistunenko 2005). Also, the activity of GSH-Px eliminates reactive oxygen species (ROS) (Bukowska 2004).

A common feature of several stresses including Al toxicity and drought is perturbation of cell redox homeostasis and as a consequence the enhanced production of ROS (Tamas et al. 2006). Reactive oxygen species interact with all biological macromolecules, including lipids, proteins, nucleic acids, and carbohydrates. The resulting oxidative stress increases neuronal death, which contributes to the neuropathology associated with several diseases (Baydas et al. 2003). Although there is no doubt that in vivo Al is a pro-oxidant agent, recent investigations have shown that antioxidants such as vitamin E, melatonin, vitamin C, and GSH can protect against oxidative damage in Al-exposed rats (Abubakar et al. 2003, Esparza et al. 2003). Boron or boron compounds have been identified for their ability to strengthen the tissue antioxidant defenses via a yet unidentified mechanism that may involve changes in oxidative metabolism. It was also reported that boron itself was not an antioxidant, but supported the antioxidant defense system of the tissue (Kelly 1997, Hund & Idso 1999). Pawa & Ali (2006) reported that boron (as borax) treatment followed by a toxic substance (Thioacetamide) further increased the activity levels of peroxide metabolizing enzymes (like glutathione peroxidase and catalase) and decreased the activity of enzymes producing ROS (like xanthine oxidaseand aldehyde oxidase) comparison to the toxic agent alone treated group of rats. They suggested that the protective effect of boron might be due to the inhibition of free radical formation Present results showed that the selected two boron compounds: kernite and probertite resulted in improved antioxidant status and reduced frequencies of SCEs in human blood exposed to aluminum sulphate. These findings corroborates the recently reported evidences that boron could help to maintain the oxidant/antioxidant balance of the affected tissue.

In the present study, red blood cells (RBCs) were present in the incubation medium. Glutathione is a major componenet of RBCs that plays a central role

in the antioxidant defenses of cells (Meister 1983). It is a cofactor of the enzyme glutathione peroxidase (Leopold 1976). Several experimental points of evidence have shown that Al can affect glutathione (GSH) levels, both in vivo and in vitro (Fulton & Jefferey, 1994, Katyal et al. 1997). The depletion of GSH is considered as the consequence of oxidative stress. Thus, it could be possible that Al-induced oxidative damage acted as an intermediate for the genetic damage observed. However, it has been shown that pretreatment with boron could replenish the depleted level of GSH, with a concomitant decrease in lipid peroxidation (Pawa & Ali, 2006).

The results of this study clearly show that supplementation with kernite or probertite as protective agents for controlling the toxicity of aluminum compounds contributes on human and animal health. Again, our results emphasize that these boron compounds have a significant moderating effect on oxidative damage to lymphocyte DNA inflicted in vitro by aluminum sulphate. Thus, kernite and probertite may prevent SCE formations resulting from oxidative stress. Now it is important to begin considering the effects of kernite and probertite to recommend to the population. This is particularly important in light of the result of an in vitro study.

REFERENCES

Abubakar, M.G., Taylor, A. and Ferns, G.A.A 2003. Aluminum administration is associated with enhanced hepatic oxidant stress that may be offset by dietary vitamin E in the rat. *Int J Exp Pathol* 84: 49–54.

Aebi, H 1984. Packer L (Editor) *Methods in enzymology*. New York: Academic Press.

Barranco, W.T. and Eckhert, C.D 2004. Boric acid inhibits human prostate cancer cell proliferation. Cancer Letters 216 (1): 21-29.

Baydas, G., Reiter, R.J., Yasar, A., Tuzcu, M., Akdemir, I. and Nedzvetskii, V.S 2003. Melatonin reduces glial reactivity in the hippocampus, cortex and cerebellum of streptozotocin-induced diabetic rats. *Free Radic Biol Med* 35: 797–804.

Bozkurt, G., Yuksel, M., Karabogaz, G., Sut, N., Savran, F.O., Palanduz, S., Yigitbasi, O.N. and Algunes, C. 2003. Sister chromatid exchanges in lymphocytes of nuclear medicine physicians. *Mutat Res* 535(2-3): 205-213.

Bukowska, B 2004. Effects of 2,4-D and its metabolite 2,4-dichlorophenol on antioxidant enzymes and level of glutathione in human erythrocytes. *Comp Biochem Physiol Part C: Toxicol Pharmacol* 135(4): 435-441.

Bukowska, B. and Kowalska, S 2004. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes. Toxicol Lett 152(1): 73-84.

Cotton, F.A and Wilkinson, G. (5th ed.) 1998. *Advanced inorganic chemistry*. New York: John Wiley and Sons.

Duthie, S.J., Ross, M.A. and Collins, A.R 1996. Antioxidant supplementation decreases oxidative DNA damage in human lymphocytes. *Cancer Res* 56: 1291-1295.

Elbina, Y., Okada, S., Hamazaki, S. and Midorikawa, O 1984. Liver, kidney central nervous system toxicity of aluminum given intraperitonially to rats: a multiple dose subchronic study using aluminium nitriloacetate, *Toxicol Appl Pharmacol* 75: 211–218.

El-Demerdash, F.M. (2004). Antioxidant effect of vitamin E and selenium on lipid peroxidation, enzyme activities and biochemical parameters in rats exposed to aluminium. *J Trace Elem Med Biol* 18(1): 113-121.

Esparza, J.L., Gómez, M., Romeu, M., Mulero, M., Sánchez, D.J., Mallol, J. and Domingo, J.L 2003. Aluminum-induced pro-oxidant effects in rats: protective role of exogenous melatonin. *J Pineal Res* 35: 32–39.

Evans, H.J. and O'Riordan, M. 1975. Human peripheral blood lymphocytes for the analysis of chromosome aberrations in mutagen tests. *Mutat Res* 31: 135-148.

Fail, P.A, Chapin, R.E., Price, C.J. and Heindel, J.J. 1998. General, reproductive, developmental, and endocrine toxicity of boronated compounds. Reprod Toxicol 12(1): 1-18.

Fulton, B. and Jeffery, E. H 1994. The Temporal Relationship between Hepatic GSH Loss, Heme Oxygenase Induction, and Cytochrome P450 Loss Following Intraperitoneal Aluminum Administration to Mice. *Toxicol and Appl Pharm* 127: 291-297.

Furst, A 2002. Can nutrition affect chemical toxicity? *Int J Toxicol* 21(5): 419-424.

Gebel, T., Christensen, S. and Dunkelberg, H. 1997. Comparative and environmental genotoxicity of antimony and arsenic. *Anticancer Res* 17 (4A): 2603-2607.

Hunt, C.D. and Idso, J.P 1999. Dietary boron as a physiological regulator of the normal inflammatory response: a review and current research progress, *J Trace Elem Exp Med* 12: 221–33.

Kakarla, P. Vadluri, G. and Reddy, K.S 2005. Response of hepatic antioxidant system to exercise training in aging female rat. *J Exp Zoolog A Comp Exp Biol* 303(3): 203-208.

Katyal, R., Desigan, B., Sodhi, C. P., Ojha, S 1997. Oral aluminum administration and oxidative injury. *Biol Trace Elem Res* 57 (2): 125-130.

Kelly, G.S 1997. Boron: a review of its nutritional interactions and therapeutic uses, *Altern Med Rev* 2: 48–56.

Leopold, F. In: Pryor, W. A. (Ed.) 1976. *Glutathione peroxidase brought in to focus. Free Radicals in Biology*. New York: Academic Press.

Meister, A 1983. Selective modification of glutathione metabolism. Science 220: 472-77.

Misra, H.P. and Fridovich, I 1972. The generation of superoxide radical during the autooxidation of hemoglobin. *J Biol Chem* 247: 3170–3175.

Pawa, S. and Ali, S. 2006. Boron ameliorates fulminant hepatic failure by counteracting the changes associated with the oxidative stress. Chem-Biol Interac 160 (2): 89-98.

Perry, P. and Wolff, S 1974. New Giemsa method for the differential staining of sister chromatids. *Nature* 251: 156-158.

Rice-Evans, C.A., Diplock, A.T. and Symons, M.C.R 1991. *Techniques in Free Radical Research.* Amsterdam: Elsevier.

Sharma, P. and Mishra, K.P 2006. Aluminum-induced maternal and developmental toxicity and oxidative stress in rat brain: Response to combined administration of Tiron and glutathione. *Reprod Toxicol* 21 (3): 313-321.

Svistunenko, D.A 2005. Reaction of haem containing proteins and enzymes with hydroperoxides: The radical view. *Biochim Biophys Acta* 1707(1): 127-155.

Tamas, L., Huttova, J., Mistrik, I., Simonovic, M. and Siroka, B 2006. Aluminium-induced drought and oxidative stress in barley roots.*J Plant Physioly* 163(7):781-784.

World Health Organisation, 1998. International Programme On Chemical Safety, Environmental Health Criteria, Boron, 204.

Türkiye'de Bor Alanlarında Yaşayan İnsanların Günlük Bor Maruziyetlerinin Hesaplanması

Estimation of Daily Borate Exposure in an Area With Large Borate Deposits in Türkiye

M. Korkmaz
Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Biyoloji Ad, Van
B. S. Şaylı
Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Genetik Ad (E), Ankara
U. Şaylı
Ortopedi Ve Travmatoloji Uzmanı A-Klinik Ümitköy Ankara
S. Bakırdere & O. Y. Ataman
ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Ankara
S. Titretir
İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Malatya
S. Keskin
Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyoistatistik Ad, Van

ÖZET: Bu araştırmada, ülkemizde içme suyunda 2 ppm üzerinde bor (B) bulunan zengin yörelerde doğan ve yaşayan kadınların çevresel olarak maruz kaldıkları günlük bor miktarının saptanması amaçlanmıştır. Çalışma grubunu Bor zengin yöreden ortalama yaşı 46.20 ± 2.14 olan 41 kişiden (kadın) oluşturulmuştur. Kontrol grubunu ise ortalama yaşı 35.83 ± 83, 29 kişiden oluşturulmuştur. Katılımcıların, kan ve 24 saatlik idrar örnekleri alınmış, günlük B maruziyetleri idrarda ICP-OES yöntemiyle belirlenmiştir.

Sonuç olarak; günlük maruz kalınan bor miktarı; çalışma grubunda 8.214 ± 0.716 mg/gün, kontrol gruplarında sırasıyla 2.051 ± 0.257 mg/gün olarak belirlenmiştir. Çalışma ve kontrol grupları sonuçları anlamlı farklılık saptanmıştır ($p < 0,005$).

ABSTRACT: The aim of this research was to determine the daily boron exposure of women living in an area where the water supply had boron (B) level of 2 ppm and above, and who had been living in these areas since birth. The study group consisted of 41 women with an average age of 46.20 ± 2.14. The control group included 29 women with an average age of 35.83 ± 83. The main approach to determine daily boron exposure was to study B levels in 24 hour urine collected from individuals. Urine boron level was measured by ICP-OES method.

Daily boron exposures were 8.214 ± 0.716 mg/day in the study group and 2.051 ± 0.257 mg/day in the control group. There was a significant difference between the study and control group ($p < 0,005$).

1 GİRİŞ

Bor (B) doğada, yaygın olarak boratlar şeklinde dağılım göstermektedir. Bor toprakta, kayalarda, atmosferde, deniz ve okyanus sularında bulunur. Çevrede yer kabuğunda 10 mg/kg olarak hesaplanırken, deniz suyunda ise küresel ortalama olarak 4,5 mg/L konsantrasyonda bildirilmektedir (Howe, 1998). Dünyada bazı ülkelerde zengin bor yatakları olduğu bilinmekte, Türkiye'de bunlardan biri olarak kabul edilmektedir (Helvacı ve Alonso, 2000). Son yılların yaygın olarak tartışılan konularından biri Bor maruziyeti ile insan sağlığının etkilenip-etkilenmediği ya da hangi dozlardan sonra ne gibi etkilerin gözlendiği başlıklarında toplanmaktadır. Bu konularda çeşitli yayınlara rastlamak mümkündür, örneğin, Şaylı ve ark. İskele bölgesine "doğal insan bor laboratuarı" olarak benzetmede bulunmuşlar ve bor-sağlık ilişkisinin

çeşitli noktalarını irdeleyen çalışmalar yayınlamışlardır (Şaylı ve ark. 1998, 2001, 2004)

İnsanda bor alımı, başlıca ağızdan yiyecekler ve içme suyu ile olmaktadır. Bugünkü kısıtlı epidemiyolojik verilerin ışığı altında Dünya Sağlık Örgütünce (DSÖ) bor için oluşturulan çevresel sağlık ölçütüne göre havadan 0,44 µg/gün, içme suyundan 0,2–0,6 mg/gün ve diyetle 1,2 mg/gün alınması normal sınırlar içinde kabul edilmektedir (WHO 1998). Bor yumuşak dokularda birikmemekte ancak kemik dokusunda birikmektedir. Yüksek ya da uzun süreli kronik bor verilen deney hayvanlarında, nörolojik düzensizlikler, diyare (ishal), anoreksiya (iştahsızlık), kilo kaybı, testiküler atrofi (farelerde, sıçanlarda ve köpeklerde), fötal vücut ağırlığında azalma, iskelet malformasyonlarında artış ve gebe dişi hayvanlarda kardiyovasküler defektler gözlemlenmiştir (Price ve ark. 1996 ve Heindel ve ark. 1992). Ancak insan verileri bu konuda sınırlıdır. Mevcut veriler içinde de sadece akut etkiler sonucu üst solunum yoluna ait kısa süreli tahriş etkisi bilinmektedir (Wegman ve ark. 1994). Diğer taraftan B yoksunluğunda deney hayvanlarında yapılan denemelerde olumsuz etkilerde gözlemlenmiştir (Rowe ve Echert 1999).

1980 yılından beri iz element olarak tanımlanan bor, epidemiyolojik verilerin eksikliği de dikkate alınarak Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından "insan sağlığı için olası temel elementler" sınıfına alınmıştır (WHO, 1996). Birçok deney hayvanında olumsuz etkilerin görüldüğü bor düzeyi belirlenebilmişken, insanlar için olumsuz etkilerin düzeyi henüz bilinmemektedir. Deney hayvanlarında ve kısıtlı epidemiyolojik çalışmalarda bor mineralinin birçok yararlı etkileri gösterilmiştir (Nielsen 1998, 2000). Kemik metabolizması açısından önemli olan vitamin D, kalsiyum ve magnezyum ile ilişkisinin yanında steroid hormon mekanizmasını etkilediği ve menapoz sonrası kadınlarda antioksidan etkileri saptanabilmiş birkaç örnektir (Devirian ve Volpe 2003). Son yıllarda bazı kanser türleri üzerinde koruyucu, tedavi edici etkileri hakkında gerek epidemiyolojik gerekse hayvan ve laboratuvar çalışmalarında ümit verici sonuçlar ortaya bildirilmektedir (Korkmaz ve ark. 2006; Barranco ve ark. 2004-2006; Cui ve ark. 2004; Gallardo-Williams ve ark. 2004).

Yukarda sayılan nedenlerden dolayı günlük maruz kalınması gereken bor miktarının belirlenmesi önem kazanmıştır. Doğal içme ve kullanma sularında bor düzeyleri 2 ppm ve daha yukarı olan bor yörelerinde doğup-aynı yerlerde yaşayanlar, dolayısıyla bor ve bileşiklerine çevre yoluyla maruz kalanlar araştırma evreni olarak belirlenmiştir. Yanı sıra, bu yörelerde doğup yaşayan ve aynı zamanda bor ocak ve/veya fabrikalarında çalışan, dolayısıyla bor ve bileşiklerine hem çevre, hem de meslek yoluyla maruz kalanların günlük bor miktarının belirlenmesi de çalışma kapsamına alınmıştır.

2 YÖNTEM VE GEREÇ

2. 1 Çalışılan coğrafi alanlar ve örnek seçimi

Çalışma grubu doğal içme suyu konsantrasyonunda 2 ppm veya daha fazla B bulunduran yöreler olan Bigadiç ilçesi, Osmanca köyü ve İskele kasabasında doğup büyüyen kadınlardan oluşturmuştur. Bu grubun seçiminde özellikle kronik bor maruziyeti esas alınmıştır. Çlışma grubu oluşturmak amacıyla İskele Sağlık Ocağı Ev Halkı Tespit Fişleri (ETF) den yola çıkılarak yaşayan 20 yaş üzeri kadın nüfusun 922 olduğu tespit edilmiştir Bunun için ETF kayıtlarından rasgele 10 kişlik ara ile yapılan isim listesi temel alınmış gelmeyenlerin yerlerine aynı şekilde ikinci 10 luk sıra temel alınarak örnekleme yapılmıştır. Çalışma grubu 41 kadından oluşturulmuş olup ortalama yaşı 46.20 ± 2.14 dir.

Kontrol grubu ise Bigadiç ilçe sınırları içinde sosyoekonomik düzey olarak deney grubuna yakın olarak düşündüğümüz bor madenleri uzağındaki ve doğal içme suyundaki bor konsantrasyonu 2 ppm altında olan Bademli köyünden 29 kadından oluşturulmuştur. Grubun ortalama yaşı 35.83 ± 83 dir.

2.2 Günlük bor alımının saptanmasında uygulanan yöntem

Borun insan ve hayvanlarda gastrointestinal epitel yanında ağız, göz, vajina ve anüs gibi müköz yapıdaki membranlardan kolayca absorbe olduğu ve % 84–90 oranlarında üriner ekskresyonla atıldığı bilinmektedir (Hunt ve ark.1997). Bu cümleden olarak idrardaki bor seviyesinin vücuda alınan bor düzeyini yansıttığı kabul edilmektedir. Günlük bor alımının saptanmasında, kreatinin klirens oranlarını tespit için bireylerden alınan 24 saatlik idrar ve kan numunelerinden laboratuar çalışmaları yapılmıştır. Günlük idrarla atılan bor miktarının organizmaya alınan miktarın %85'ini temsil ettiği bilgisinden yola çıkılarak günlük toplam idrarda hesaplanan bor miktarına %15 fark eklenerek yaklaşık günlük bor maruziyetine ulaşılması amaçlanmıştır (Sutherland ve ark. 1999).Sahadan aldığımız örneklerde ve kontrol gruplarında idrar toplanmış, kan örneklerinden kan kreatinin düzeyleri ölçülmüş, idrar kreatinin düzeyleri de çalışılarak kreatinin klirens hesaplamaları yapılmıştır. İdrarların toplanması için kişilerin sosyal-iş hayatlarının en az

etkilenmesi gerekliliği göz önünde tutularak tatil (bayram, hafta sonu gibi) günleri tercih edilmiştir. Bor analizi için idrarda ICP-OES protokolü uygulanmıştır. Hem materyal ve hem de kontrol gruplarına sözel olarak çalışmanın amacı anlatılarak çalışmaya katılım rızaları alınmıştır. Araştırmanın yapıldığı tarihlerde Balıkesir ilinde "Etik Kurul" olmadığı için konuyla ilgili olarak, Balıkesir Valiliği kanalıyla İl Sağlık Müdürlüğünden 30 Aralık 2004 ve 21761/21588 sayılı yazıları ile izin alınmıştır.

2.3 İdrarda bor analizi örnek hazırlama ve tayin yöntemi

Her bir örnek için 3 paralel çözelti hazırlandı. 5.0 ml örnek üzerine 5.0 ml derişik HNO_3 katılarak mikrodalga etüvde parçalama ve özütleme işlemine sokuldu. Özütlenen örnekle, plastik balon joje içerisinde deiyonize su kullanılarak 25.0 ml'ye seyreltildi. Standard referans madde olarak NIST 1573a Tomato Leaves kullanıldı. SRM özütlemesi için 0.5 gram SRM üzerine 9 ml derişik HNO_3 ve 0.5 ml derişik HF katıldı. Tablo 1'deki Mikrodalga Etüv programı uygulanarak örnekler çözünürleştirildi. Çözeltiye alınan SRM, plastik balon joje içerisinde deiyonize su ile 50.0 ml'ye seyreltildi. İç standard olarak indium (In 230.606 nm) kullanıldı. Örnek ve standart çözeltilerine son derişim değeri 10 mg/L olacak şekilde In katıldı.

2.4 İstatistik analiz

Çalışmada, Borca zengin bölge 1. grup, Borca fakir bölge Kontrol grubu olarak alınmıştır. Üzerinde durulan özellikler bakımından, grup ortalamaları arasında fark olup olmadığını belirlemek amacıyla Student t testi yapılmıştır. Ayrıca, her grup içerisinde özellikler arasındaki ilişkileri belirlemek amacıyla korelasyon analizi yapılmıştır. Hesaplamalarda MINITAB istatistik paket programı kullanılmıştır.

3 SONUÇLAR

3.1 Araştırmaya alınan tüm bireyler için genel tanımlayıcı veriler

Buna göre çalışmaya toplam 70 kişi katılmış olup; ortalama yaş 41.90 ± 1.51, deneklerin ortalama yerleşim yerlerinde kalış süresi 36.53 ± 1.80 yıldır. Ortalama boy 1,58 m iken ağırlık 66.83 ± 1.49 kg, kreatinin klirens ortalaması 95.84 ml/dakikadır.

Ayrıca ortalama 24 saatlik idrar hacmi 1297 ml bulunmuşken, ortalama idrarda B miktarı 3.8 mg/L, ortalama günlük B alımı 5.66±0.56 mg/gün olarak ve 0.087 ± 0009 mg/kg hesaplanmıştır (Tablo 1).

3.2 Günlük bor alımının hesaplanması ve ilgili parametrelerin karşılaştırılması

Bor alımı çalışma grubunda ortalama 8.214 ± 0,716 mg/gün, kontrol grubunu oluşturan borca fakir bölgede oturanlar içinde 2.051 ± 0.257 mg/gündür. Kilogram başına düşen miligram cinsinden bor miktarı çalışma grubu için 0.1246± 0.12 mg/kg, kontrol grubu için 0.0328± 0.004 mg/kg olarak hesaplanmıştır (Tablo II).Grupların günlük bor alımı açısından karşılaştırılması istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır (P<0.005). Tablo II de günlük alınan bor miktarının yanında diğer değişkenlerde birlikte verilmiştir.

Tablo 1. Genel tanımlayıcı istatistikler

Variable	N	Mean	Min.	Mak.
YAŞ	70	41.90 ± 1.51	23	74
OT.YIL	70	36.53 ± 1.80	7	74
BOY	44	1.58 ± 0.011	1.45	1.82
KİLO	70	66.83 ± 1.49	43	99
BKİ	44	27.03 ± 0.750	16.48	37.72
KRE- KLE	70	95.84 ± 2.64	52.50	174.7
İ DRAR24	70	1297 ± 52	520	2320
BIdrarmg/L	70	3.803 ± 0.386	0.08	17.38
Bormg/gun	70	5.661 ± 0.565	0.136	24.95
Bormg/kg	70	0.087 ± 0.009	0.00195	0.4620

Çalışma grubunda günlük alınan bor miktarı ile yaş, oturma yılı ve kreatinin klirensi arasında korelasyon bulunamamıştır.

Tablo 2. Gruplara göre tanımlayıcı istatistikler ve karşılaştırma sonuçları

Variable GRUP		N	Mean		Min.	Mak.
YAŞ	Grup 1	41	46.20 ± 2.14	A	24	74
	Grup 2	29	35.83 ± 1.47	B	23	54
OTYIL	Grup 1	41	39.51 ± 2.62	A	7	74
	Grup 2	29	32.31 ± 2.08	B	12	54
BOY	Grup 1	32	1.575 ± 0.014	A	1.45	1.82
	Grup 2	12	1.585 ± 0.018	A	1.50	1.70
KİLO	Grup 1	41	68.63 ± 1.80	A	49	91
	Grup 2	29	64.28 ± 2.50	A	43	99
BKI	Grup 1	32	27.14 ± 0.87	A	16.48	35.55
	Grup 2	12	26.72 ± 1.55	A	18.73	37.72
KRE-KLE	Grup 1	41	94.88 ± 3.39	A	52.50	137
	Grup 2	29	97.20 ± 4.26	A	53.60	174.7
İDRAR24	Grup 1	41	1357 ± 66.2	A	520.0	2260
	Grup 2	29	1213 ± 81.1	A	550.0	2320
B.İdrarmg/L	Grup 1	41	5.459 ± 0.510	A	0.980	17.38
	Grup 2	29	1.462 ± 0.163	B	0.080	3.39
Bormg/gun	Grup 1	41	8.214 ± 0.716	A	1.211	24.95
	Grup 2	29	2.051 ± 0.257	B	0.136	5.322
Bormg/kg	Grup 1	41	0.1246 ± 0.012	A	0.014	0.462
	Grup 2	29	0.0328 ± 0.004	B	0.002	0.084

*A ve B değerleri aralarında birbirlerinden istatiksel olarak farklılığı tanımlamaktadır

4 TARTIŞMA

Bor mineralinin doğada yaygın olarak bulunmasına karşın insanlarla sağlık yönünden etkileşimi tam olarak açıklığa kavuşmamıştır. Kent ve McCance, 1941 ile Hunt ve ark. 1997 günlük alınan borun hızlı bir şekilde emilip büyük bir kısmının (%84–90) üriner yolla atıldığını göstermişlerdir. Sutherland ve ark. 1999 da yaptıkları çalışmada günlük alınan borun % 85 nin idrarda, %8 nin ise gaita ile temsil edildiği yönünde bilgiler sunmuştur. Jansen ve arkadaşları 1984 de borik asit olarak 8 erkeğe verdikleri dozu titiz bir ölçümle 5 günde %99 oranında üriner yoldan elde etmişlerdir. Araştırmacıların hepsinin ortak noktası günlük maruz kalınan bor ile üriner atılım arasında parallelik olduğu sonucuna varmış olmalarıdır. Ayrıca yapılan araştırmalar akut toksik çalışmalar olmasına karşın borun yumuşak dokuda birikim yapmadığı, eser bir miktarda büyüme çağına kadar kemik dokunun yapısına katılabileceği yönünde bulgulara ulaşmışlardır. Bu çalışmalardaki verilerden farklı olarak, bizim çalışmaya aldığımız deney grubu kişilerin kronik bor maruziyeti altında olmalarıdır. Bu nedenle öncelikle; insanların kronik bor etkisi altında da kalsa vücut dokularında bor birikimi gerçekleşmediğini vurgulayabiliriz. Eğer tersi bir durum söz konusu olsaydı bizim analizlerimizde alınan B miktarının çok üstünde üstel sayılara ulaşmamız gerekirdi.

Günümüze kadar hayvanlar üzerinde bor toksikolojisine yönelik olarak birçok çalışma düzenlenmiştir (Lee ve ark. 1978), (Treinen ve Chapin, 1991) Bu verilere dayanılarak günümüzde insanlar içinde değişik öngörülerde bulunulabilmekte ancak geçerliliği tartışma konusudur. Olumsuz Etkilerin Gözlemlendiği düzeyi belirlerken (*No Observed Adverse Effect Level , NOAEL),* Price ve arkadaşlarının 1996 da , ratlardaki gelişimsel toksisite üzerine yaptığı çalışmayı temel almışlardır. Bu miktar 10 mg B/kg/gün dür. Oysa son bilgilerin ışığında ratlara verilen bor miktarının düzeyine bağlı olarak kandaki düzey yükseldiği halde, insanlarda böyle bir parallelik bulunmadığı gibi kanda oldukça düşük ve kararsız düzeyler saptanmıştır (Vaziri ve Culver 2001). Diğer taraftan, National Academy of Sciences Food and Nutrition Board (NAS FNB 2001) tolore edilebilir en üst düzey bor miktarını 0,3 mg/kg/gün olarak vermektedir. Ancak insan sağlığına olumlu katkı yapabilecek bor düzeyi belirsizliğini korumaktadır

Bu çalışmada hem bor madeni sahasında yaşayan, bu bölgede yetişen bitkiyi, hayvan ürünlerini ve içme suyunu tüketen insanlarda, hem de saha dışında olup farklı bölgelerin içecek ve yiyecekleriyle bora maruz kalan grupların ortalama günlük bor alımı saptanmıştır. Hesaplamalar sonucu, B sahasında yaşayanlar için 8.214 ± 0,716 mg/gün, aynı şekilde bor dışı bölge için sırasıyla 2.051 ± 0.257 mg/gün değeri saptanmıştır. Bor zengin bölgede yüksek bor alan bireylerin bölgede ortalama oturma süreleri (ikametleri) ile yaşları dikkate alınırsa hemen hepsinin bölgede doğup, yaşamlarını bölgede sürdürdükleri sonuçu çıkarılabilir. Bu bize örneklerimizin kronik yüksek bor etkisi altında olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda iki önemli sonuca ulaşabiliriz. Birincisi uzun yıllar yüksek bor etkisinde kalan bireylerin vücudunda bor birikimi gerçekleşmemektedir.Yazbeck ve arkadaşları (2005) Fransa'nın kuzeyinde içme suyu temelinde bor ile yaptıkları çalışmada bor alımının insanlarda içme suyundan çok, borlu ortamda yetiştirilen gıdaların tüketimi ile sağlandığını ileri sürmektedir. Daha önce bölgede yetiştirilen bitkilerde yapılan bor analizleri göz önüne alındığında, günlük ortalama bor alımında bölgede yetiştirilip tüketilen gıdaların içme suyuna göre daha yüksek payı olabilir (Şimsek ve ark. 2003). Kontrol grupları olarak seçtiğimiz bölgelerin, maden sahasından uzak olması bor alımlarındaki düşüklüğü açıklar gibi görünmektedir. Kontrol gruplarımızdan iki tanesi Balıkesir ve Ankara ilinin merkezinden oluşturulmuştur. Böylece Türkiye geneli konusunda da bir öngörüye sahip olunmaya çalışılmıştır. Balıkesir ile Ankara kontrolleri arasında istatistiksel fark çıkmaması ilk bakışta şaşırtıcı gibi görünse de Türkiye de yaşayan insanlar için günlük ortalama bor tüketiminin (20 yaş üstü) 1,25 mg/gün seviyelerinde olduğu izlenimi alınmaktadır. Oysa görece olarak bor madenlerine daha yakın konumda bulunan Balıkesir de daha yüksek bir oranla karşılaşılması beklenirdi. Bu da bize kent merkezinde yaşayan insanlarımızın benzer beslenme kaynaklarına ve alışkanlıklarına sahip olduklarını düşündürmüştür.

Sonuç olarak, günlük bor alımına ilişkin olarak, B zengin bölgelerde yaşayan kadınlar için çevresel bor maruziyeti idrar analizleri sonucu 8.214 ± 0,716 mg/gün, kontrol grubu için 2.051 ± 0.257 mg/gün olarak saptanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün 2004.C.11,0010. numaralı projesi ile desteklenmiştir. Bu bağlamda Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne en içten teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca bu çalışma sırasında kaybettiğimiz proje danışmanımız çok kıymetli hocamız Prof. Dr. Bekir Sıtkı ŞAYLI' yı bir kez daha saygı ile anarız. Yanı sıra bu projenin gerçeklemesinde görüşleri ile bize katkıda bulunan California Üniversitesi

Tıp Fakültesi Epidemiyoloji Anabilim Dalından sayın Prof. Dr. B. Dwight CULVER' a en kalbi teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

Barranco WT and Eckhert CD , (2006) Cellular changes in boric acid-treated DU-145 prostate cancer cells, *British Journal of Cancer* 94, 884 – 890

Barranco WT, Eckhert CD, 2004, Boric acid inhibits human prostate cancer cell proliferation.*Cancer Lett.* Dec 8;216(1):21-9.

Cui Y, Winton MI, Zhang ZF, Rainey C, Marshall J, De Kernion JB, Eckhert CD, 2004 Dietary boron intake and prostate cancer risk, *Oncol. Rep.* 11-4 887-92.

Devirian AT, Volpe LS, 2003. The Phsysiological Effect of Dietary Boron. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 43-2 219-231.

Food and Nutrition Board Institute of Medicine. Panel on micronutrients, subcommittees on Upper Referance Levels of nutrients and of interpretation and use of dietary reference intakes, and the standing committee on the scientific evaluation of dietary reference intakes. Dietary reference intakes for vitamin A , vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicone,vanadium, and zinc. Washington D.C., *National Academy Press* 2001.

Gallardo-Williams MT., Chapin RE., King PE., Moser GJ., Goldsworthy TL., Morrison JP., Maronpot RR., Boron supplementation inhibits the growth and local expression of IGF-1 in human prostate adenocarcinoma (LNCaP) tumors in nude mice, *Toxicol. Pathol.* 32-1 (2004) 73-8.

Heindel JJ, Price CJ, Field EA, Marr MC, Myers CB, Morrissey RE, Schwetz BA. (1992)

Developmental toxicity of boric acid in mice and rats. *Fundam Appl Toxicol*, 18: 266-277.

Helvaci C, Alonso RN : Borate deposits of Turkey and Argentina. A summary and geological comparison. *Turkish J Earth Sci* 2000 : 24 ; 1-27.

Howe P.D. A review of boron effects in the environment, *Biol. Tr. Elem. Res.* 66 (1998)153-166.

Hunt C.D., Herbel J.L., Nielsen F.H., 1997 Metabolic responses of postmenopausal women to supplemental dietary boron and aluminum during usual and low magnesium intake: boron, calcium, and magnesium absorption and retention and blood mineral concentrations, *Am. J. Clin. Nutr.* 65-(3);803-13.

Hunt CD : 1998 Regulation of enzymatic activity. One possible role of dietary boron in higher animals and humans. *Biol Trace Elem Res*; 66, 205-225.

Jansen Aas J and Schou S J, 1984 Gastro-Intestinal Absorption and In Vitro Release of Boric Acid From Water-Emulsifying Ointments. *Fd. Chem. Toxic.* Vol. 22, No.1 pp. 49-53

Kent N.;McCance R. The absorbtion and excretion of 'minor' elements by man: Silver, gold, lithium, boron and vanadium. Biochem J. 1941

Korkmaz M.,Uzgoren E.,Karadağ N.,Baskurt S.,Colak A.,Sayli B.S., 2005 Fertility Properties Assessment of Woman Living Near Boron Reach Region, *I.National Boron Congress* 28–29 April Ankara.

Lee IP, Sherins RJ, Dixon RL,1978 Evidence for induction of germinal aplasia in male rats by environmental exposure to boron. Toxicology and applied pharmacology, 45:577-590

Korkmaz M, Uzgoren E, Bakirdere S, Aydin F and Ataman O.Y, 2006 Effects of dietary boron on cervical cytopathology and on micronucleus frequency in exfoliated buccal cells, *Environmental Toxicology* (in press)

Meacham SL, Taper LJ, Volpe SL : 1994 Effects of boron supplementation on bone mineral density and dietary, blood and urinary calcium, phosphorous, magnesium and boron in female athletes, *Ibid* ;102 (Suppl 7), 79-82.

Nielsen FH , 1998 The justification for providing dietary guidance for the nutritional intake of boron, *Biol Trace Elem Res.* 66(1-3):319-30

Nielsen FH. 2000, Importance of Making Dietary Recommendations for Elements Designated as Nutritionally Beneficial, Pharmacologically Beneficial, or Conditionally Essential, *J. Trace Elem. Exp. Med.* 13:113–129,

Pahl VM, Culver DB, Strong İ, Murray JF, Vaziri DN, 2001.The Effect of Pregnancy on Renal Clearance of Boron in Humans: A Study Based on Normal Dietary Intake of Boron. *Toxicol. Sci.* 60, 252-256.

Price CJ, Marr MC, Myers CB, Seely JC, Heindel JJ, Schwetz BA. 1996 The developmental toxicity of boric acid in rabbits. *Fundam Appl Toxicol.* Dec;34(2):176-87.

Price CJ, Strong PL, Murray FJ, Goldberg MM.1997 Blood boron concentrations in pregnant rats fed boric acid throughout gestation, *Reprod Toxicol.* Nov-Dec;11(6):833-42.

Rowe R I., Echert C.E., Boron is required for zebrafish embryogenesis, The Journal of Experimental Biology 202, 1649–1654 (1999)

Sayli BS, Tuccar E, Elhan AH, 1998. An assessment of fertility in boron-exposed Turkish subpopulations, *Reprod. Toxicol*, 12-3, 297-304.

Şayli BS., 1998 An Assessment of Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations 2: Evidence that Boron has no Effect on Human Reproduction, *Biological Trace Element Research*, No. 66, 409-422,

Şayli BS., 2001 An Assessment of Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations 3: Evaluation of Fertility among Sibs and in 'Borate Families' *Biological Trace Element Research*, No. 81, 255-267,.

Sayli U., Korkmaz M., Sayli S.B. 2004 Osteoarthritis and Post Menopausal Osteoporosis Rates in a Borate Area in Iskele Turkey , *Aktüel TIP* , 9(4)

Simsek A., Velioglu S.Y., Coskun L.A., and Sayli B.S., Boron concentrations in selected foods from borate-producing regions in Turkey, *J.Sci.Food.Agric.* 83 (2003) 586-592.

Sutherland B., Leslie R., Woodhouse P. S., Janet C. K., 1999 Boron Balance in Humans, The *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 12 271–284

Treinen KA, Chapin RE 1991 Development of testicular lesions in F344 rats after treatment with boric acid, Toxicology and applied pharmacology, 107:325-335.

Wegman DH, Eisen EA, Hu X, Woskie SR, Smith RS, Garabrandt D. (1994) Acute and chronic respiratory effects of sodium borate particulate exposures. *Environ Health Perspectives;* 102; 119-128.

World Health Organization, *Trace Elements in Human Nutrition and Health*, World Health Organization, Geneva (1996)

WHO. (1998) Boron. Geneva, World Health Organization, IPCS (Environmental health criteria monograph), 204 : 1-125.

Vaz Schwetz Bairi ND, Oveisi F, Culver BD, Pahl MV, Andersen ME, Strong PL, Murray FJ. 2001, The effect of pregnancy on renal clearance of boron in rats given boric acid orally. *Toxicol Sci.Apr*;60(2):257-63.

Yazbeck C, Kloppmann W, Cottier R, Sahuquillo J, Debotte G, Huel G.2005 Health impact evaluation of boron in drinking water: a geographical risk assessment in Northern France. *Environ Geochem Health.* Sep;27(5-6):419-27.

Broyler Yemlerine Farklı Oranlarda Bor ve Vitamin D_3 İlavelerinin Bazı Biyokimyasal Parametreler İle Verimsel Özelliklere Etkileri

Effects of Different Levels of Boron and Vitamin D3 Supplementation in Broiler Diets on Some Biochemical Parameters and Production Yields

V. Kurtoğlu, F. Kurtoğlu & B. Coşkun
S.Ü. Veteriner Fakültesi, 42031 Kampus- Konya-Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada yeterli (2000 IU/kg) ve yetersiz (250 IU/kg) vitamin D_3 içeren broyler rasyonlarına iki farklı düzeyde (5 ve 25 ppm) bor ilavelerinin etkileri araştırıldı. Borun performans ve biyokimyasal parametrelere etkileri, 540 adet 1 günlük yaştaki ticari hibrit broyler civcivlerde değerlendirildi. Araştırma 45 gün sürdürüldü. Bor, yeterli ve yetersiz düzeyde vitamin D_3 içeren rasyonla beslenen civcivlerde performansta önemli artışlar sağladı. Özellikle yetersiz vitamin D_3 içeren gruplarda yeterli vitamin D_3 içeren gruplara göre bor ilavesiyle daha belirgin iyileşmeler elde edildi. Bor ilavesi kan Ca, P ve alkalin fosfataz (AP) düzeylerinde de önemli değişmelere neden oldu. Bu sonuçlara göre özellikle yetersiz vitamin D_3 içeren broyler rasyonlarında bor ilaveleriyle önemli etkiler sağlanabileceği kanısına varıldı.

ABSTRACT: In this study, the effects of two levels (5 and 25 ppm) of boron supplementation into broiler diets including 250 IU/kg (inadequate) and 2000 IU/kg (adequate) vitamin D_3 was investigated.The effects of boron supplementation on performance and biochemical characters of 540, 1 day old hybrid broilers were evaluated. The experiment was lasted at 45. day. Boron provided significant increases in performances of chicks fed both adequate and inadequate vitamin D_3 containing diets. The improvements in the inadequate vitamin D_3 containing were higher than that of adequate vitamin D_3 containing group. The boron addition had a positive effect on Ca, P and alkaline phosphatase levels of chicks. Boron might be regarded as beneficial in inadequate vitamin D_3 containing broiler feed.

1 GİRİŞ

Bor (B), kahverengi renkte, non-metalik ve doğada boraks, borik asit, boronatrokalsit ve borasit halinde bulunan bir iz elementtir. Bitkisel ve hayvansal kökenli materyallerdeki bor miktarı oldukça değişken olup kuru maddede tohumlu bitkiler 0.92 ppm, et 0.16 ppm, süt ürünleri 1.1 ppm, balık 0.36 ppm, sebzeler 1.3 ppm düzeyinde bor içermektedirler (Mc Dowell, 1992). Hayvansal doku ve organlarda yaş ağırlıkta bor miktarı 0.05-0.6 ppm düzeyleri arasında değişebilmektedir. Kemikte ise bu düzeylerin birkaç katı miktarında bulunabilmektedir (Underwood, 1977). B'un yüksek yapılı bitkiler için esansiyel olduğu 1920'li yıllardan beri bilinmektedir. Son yıllarda bu elementin hayvan ve insan beslenmesindeki rolleri üzerinde önemle durulmaktadır. B yetersizliğinin bitkilerin kuru maddesinde 15 mg/kg düzeyinden daha az bulunduğu durumlarda oluşabildiği belirtilmektedir (Mc Dowel, 1992).

B'un en belirgin ve bilinen etkisi Ca, P ve Mg elementleri ile olan etkileşimlerine bağlı olarak kemik gelişimi ve mineralizasyonu üzerinedir (Chaney, 1997). Bu etkisini özellikle gıda ya da yemlerin diğer besin maddeleri ve özellikle mineral maddeler açısından dengeli olması halinde gösterir. Örneğin, gıdada ya da rasyonda yeterli oranda Mg bulunması durumunda B ilavesi ile kan Ca ve Mg seviyeleri düşerek kartilago kalsifikasyonu artmaktadır. B ve söz konusu bu minerallerin etkileşimleri arasındaki mekanizma tam olarak açıklanamamışsa da hormonal aktiviteleri değiştirme, hücre membran özelliklerini etkileme veya transmembran sinyalleri yoluyla bir etki yapabileceği belirtilmektedir (Nielsen ve Shuler, 1992; Mc Dowell, 1992; Nielsen ve ark., 1992). Hunt ve Nielsen (1981), civcivlerde B ilavesinin, büyümede gerileme ve plazma alkalin fosfataz (AP) aktivitesinde artma ile karakterize olan Vitamin D yetersizliğini önlediğini belirtmektedirler. Hunt ve ark (1983)) civcivler üzerinde yaptıkları bir seri

denemede B, Ca, Mg ve vitamin D_3 değerleri arasında önemli bir ilişki tespit etmişlerdir. Nielsen tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda (1986, 1990), B'un, Ca, P, Mg elementleri ve vitamin D_3 ile interaksiyonlarından dolayı rasyonda bu maddelerin yeterli bulunmaları durumunda B yetersizliğinin söz konusu olmadığı, ancak adı geçen elementlerin ve özellikle vitamin D_3'ün yetersizliğinde B ilavesinin tavuklar üzerinde olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Rossi ve ark (1993a), vitamin D_3 yönünden yetersiz olan broyler rasyonlarına 2 ppm B ilavesinin canlı ağırlıkta %38 artış sağlarken, rasyon vitamin D_3 düzeyi yeterli olduğu zaman bu artış oranının %11'e düştüğünü belirtmektedirler. Benzer şekilde vitamin D_3 yetersizliğinde, B ilavesinin kemik gelişimini artırdığı, ancak rasyon vitamin D_3 düzeyinin yeterli olması durumlarında B ilavesinin kemiklerde şekil bozukluklarına neden olduğu tespit edilmiştir (Hunt, 1989, 1994). Tavuklar üzerinde yapılan çalışmalarda (Hunt, 1984, 1988), B ihtiyacının ancak rasyona ilave edilecek 1 ppm B ile karşılanabileceği ifade edilmektedir. Kurtoğlu ve ark. (2002, 2005, 2006) da kanatlılarda B ilavelerinin bazı performans ve kan değerleri ile kemik mineral değerlerine önemli etkilerinin olabileceğini ortaya koymuşlardır.

Rossi ve ark (1993b)'nın broylerlerde iki deneme halinde yaptıkları çalışmalarının birinci denemesinde broylerlerde rasyona 0, 5, 40, 80 ve 120 mg/kg B ilavesiyle bütün gruplarda canlı ağırlık artışında, yemden yararlanmada ve kemik külünde önemli düzeyde ($P<0.05$) artışlar tespit edilirken ($P<0.05$), yem tüketimi değerlerinde ise değişken sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci denemesinde ise 60 mg/kg düzeyinde B ilavesinin broylerde canlı ağırlık artışını ve yem tüketimini önemli düzeyde artırdığı; 120, 180, 240 ve 300 mg/kg düzeyinde bor ilavesinin ise önemli düzeyde azalttığı belirlenmiştir ($P<0.05$). Wilson (1991), kemik kül düzeyinin artmasını kırılmaya karşı direncin artmasının bir ifadesi olarak yorumlamaktadır. Rossi ve ark (1993a) 250 mg/kg B ilavesinin anaç broylerlerde yumurta verimi, canlı ağırlık, yumurta ağırlığı, kabuk ağırlığı ve fertilite üzerine önemli düzeyde etkili olmadığını tespit etmişlerdir. NRC (1984)'de kanatlı rasyonlarına ilave edilen mineral premikslerinin en az 2 ppm B içermesi gerektiği belirtilmektedir. Hegsted ve ark (1991), bor ilavesinin ratlarda kemik magnezyum düzeyini artırdığını, kemik Ca ve P düzeyi üzerine etkili olmadığını bildirmektedir. Penland ve Eberhardt (1993) ise ratlarda değişik oranlarda bor ve Mg ilave ederek yaptıkları çalışmada bor ilavesinin femur bor miktarını önemli ($P<0.05$) düzeyde artırdığını tespit etmiştir. Brown ve ark (1989), koyunlar üzerinde yaptıkları çalışmalarında günde 30, 45, 170 mg B ilavesinin kalsiyum atılımını azaltarak vücutta değerlendirilmesini artırdığını tespit etmişlerdir.

Bu araştırma broyler yemlerine farklı oranlarda B ve vitamin D_3 ilavesinin bazı kan değerleri ve broyler büyüme performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacı ile yapılmıştır.

2 MATERYAL VE METOT

2.1 Hayvan Materyali

Araştırma Selçuk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Araştırma ve Uygulama Üniteleri'nde yürütüldü. Çalışmada hayvan materyali olarak 540 adet 1 günlük yaşta ticari broyler civciv kullanıldı.

2.2 Yem Materyali

Araştırmada hayvanlara tablo 2'de bileşimi verilen rasyonlar broyler besleme programına uygun şekilde uygulandı. Yem ve su ad libitum olarak verildi. Yemlere B katkısı olarak diğer B bileşiklerine göre en saf (%99,99) olan ve gastrointestinal kanaldan en çok emilebilen borik asit (Merck) uygulandı (Tablo 1). Her dönem için vitamin premiksi içermeyen rasyonlar temin edildi. Yağda ve suda eriyen vitaminler ayrı ayrı tartılarak rasyona ilave edildi ve homojen karışmaları sağlandı.

Tablo 1. Denemede oluşturulan gruplar ve uygulanan katkı düzeyleri

Gruplar	Bor (mg/kg yem)	Vitamin D_3 (IU/kg yem)
1	0	250
2	0	2000
3	5	250
4	5	2000
5	25	250
6	25	2000

Tablo 2. Araştırmada kullanılan rasyonların bileşimi ve analiz sonuçları, %

Yem Maddeleri	Günler	
	1-28	28-45
Mısır	55.30	47.15
Buğday	-	14.80
Soya fasulyesi küspesi	23.00	12.05
Ayçiçeği küspesi	2.50	-
Balık unu	6.00	3,00
Et-Kemik unu	-	2,00
Full Fat	7.80	15.00
Bitkisel yağ	2.43	-
Karışık yağ	-	3.50
Mermer tozu	1.70	0.70
Dikalsiyum fosfat	0.60	0.57
Tuz	0.15	0.27
Mineral karması*	0.10	0.20
Vitamin karması**	0.25	0.25
Antioksidan	-	0.10
Koksidiyostatik	-	0.10
Methionin	0.17	0.23
Lizin	-	0.08
Kimyasal Analiz Sonuçları		
Metabolik enerji, kcal***	3175.24	3300
Ham protein, %	23.00	19.00
Kuru madde, %	89.13	89.02
Ham kül, %	5.61	5.11
Ham selüloz, %	3.60	3.06
Ham yağ, %	6.96	8.89

*Mineral Karması: Her kg'ında; Mn 80.000 mg, Fe 35.000 mg, Zn 50.000 mg, Cu 5.000 mg, I 2.000 mg, Co 400 mg, Se 150 mg

**Vitamin Karması: Her 2.5 kg yemde; Vit A 12.000.000 IU, Vit D_3 2.000.000 IU, Vit E 30.000 mg, Vit K 3.000 mg, Vit. B1 3.000 mg, Vit. B2 6.000 mg, Vit. B6 5.000 mg, Vit B12 15 mg, Niasin 25.000 mg, Biotin 40 mg, Karotenoid 8.000 mg, Folik asit 1.000 mg, Kolin Klorid 300.000 mg, Vit. C 50.000 mg.

***: Hesap yoluyla bulunmuştur

2.3 Deneme Düzeni

Hayvanlar rasyon vitamin D_3 düzeyleri ve B katkı miktarlarına göre tablo 1'de belirtilen şekilde 6 gruba ayrılarak her bir grupta 90 hayvan olacak şekilde gruplandırıldı. Pozisyon farklılıklarının en aza indirilmesi amacı ile her bir grup kendi içinde 6 alt gruba ayrıldı. Çalışma, her biri 6 bölmeye ayrılan 6 odada yürütüldü. Araştırma 45 gün sürdürüldü; bu periyod içerisinde 1., 14., 28., 35. ve 45. günlerde canlı ağırlık tartımları yapıldı ve artan yem tartımları tespit edilerek yem tüketim değerleri belirlendi.

Yemlerde ham besin madde analizleri AOAC (1984)'de bildirilen yöntemlere göre yapıldı.

2.4 Biyokimyasal Analizler

Deneme sonunda her gruptan 12 hayvandan kardiak punksiyon ile kanları alındı. Alınan kanlar +4 ^{0}C 2000 rpm'de 10 dk. santrifüj edilerek serumları elde edildi. Bu örneklerde glikoz, Ca, Mg, P ve alkalin fosfataz (AP) düzeylerinin tespiti spektrofotometrik (UV-2100 Shimadzu) olarak yapıldı. Ölçümlerde ticari test kitleri (Diasis Diagnostik Sistem GmBH) kullanıldı.

2.5 İstatistik Analizler

Deneme sonunda elde edilen verilere varyans analizi uygulandı. Farklılığın önem kontrolü ise Duncan Multiple Range testiyle değerlendirildi (SPSS, 1998).

3 BULGULAR

Çalışmada gruplardan elde edilen ortalama performans değerleri (canlı ağırlık, yem tüketimi ve yemden yararlanma oranı) sırasıyla Tablo 3, 4 ve 5'te; bazı biyokimyasal kan değerlerine (Ca, P, Mg, glikoz ve AP) ait ortalama değerler ise Tablo 6'da verilmiştir.

4 TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma yeterli ve yetersiz düzeyde vitamin D_3 içeren broyler rasyonlarına farklı oranlarda B ilavesinin bazı kan (Ca, Mg, P, glikoz ve AP) ve performans değerlerine (canlı ağırlık, yem tüketimi ve yemden yararlanma oranı) etkilerinin incelenmesi amacıyla yapıldı.

Broyler rasyonlarına B ilaveleri, kemik gelişimi ve Ca metabolizması ile canlı ağırlık ve yem tüketimi gibi performans değerleri açısından önem taşımaktadır (Wilson ve Ruszler 1997; Hunt, 1989). Hunt ve Nielsen (1981), B ve vitamin D_3 arasında pozitif ilişkiler tespit etmişler ve yeterli (2500 IU/kg) ve yetersiz (125 IU/kg) vitamin D_3 içeren rasyonla beslenen broylerlerde canlı ağırlık kazancının artığını belirlemişlerdir. Rossi ve ark. (1993b) 5 mg/kg B'un 2200 IU/kg vitamin D_3 içeren yeme ilavesiyle benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi (Tablo 3) özellikle düşük düzeyde B ilavesiyle (3. grup) 28. günde canlı ağırlıkta önemli iyileşmeler gözlenmiş ve bu dönemdeki en iyi canlı ağırlık artışı yüksek B ve yüksek vitamin D_3 içeren grupta (6. grup) elde edilmiştir ($P<0.001$). Rossi ve ark. (1993b) yeterli vitamin D_3 içeren rasyona 60 ve 120

Tablo 3. Araştırmada gruplardan elde edilen canlı ağırlık ortalama değerleri, g

Grup	Gün				
	1	14	28	35	45
1	38.12±0.43	363.27±7.43b	988.72±11.16c	1360.66±18.45	2106.54±26.62
2	38.41±0.33	357.40±6.75b	994.11±21.09c	1381.37±29.71	2119.51±33.86
3	37.89±0.45	399.02±4.69a	1064.57±30.55ab	1425.16±46.76	2121.17±70.33
4	38.94±0.22	370.72±8.23b	1026.25±16.00bc	1427.56±15.29	2111.64±38.40
5	38.47±0.39	402.38±4.78a	1079.92±13.66ab	1441.74±24.93	2213.49±25.99
6	37.74±0.42	399.91±3.41a	1093.85±15.13a	1482.42±23.40	2186.09±36.78

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler birbirinden farklıdır (P<0.001)

Tablo 4. Gruplardan elde edilen yem tüketimi değerleri, g/gün

Gün	Grup					
	1	2	3	4	5	6
1-14	40.28±1.17ab	37.74±1.24ab	41.03±1.68a	37.06±0.85b	41.07±0.61a	38.73±0.55ab
1-28	58.57±0.66	60.00±1.96	62.28±1.50	58.99±0.85	60.53±1.06	59.25±1.09
1-35	71.65±0.95b	72.70±1.85b	78.20±1.60a	72.88±0.88b	74.04±1.01b	72.70±1.20b
1-45	89.00±1.06	90.22±1.84	93.01±1.45	92.80±0.85	91.06±1.19	91.16±1.45
14-28	76.87±1.14	82.26±3.36	83.70±2.47	80.94±1.67	80.19±2.15	79.76±1.75
28-45	139.41±2.42b	140.00±1.96b	144.27±1.29ab	149.80±1.43a	142.32±2.54b	143.73±2.65ab
35-45	150.55±3.42b	151.56±2.21b	152.06±2.06b	163.85±1.92a	151.49±2.23b	155.78±3.56b

Aynı satırda farklı harf taşıyan değerler birbirinden farklıdır (P<0.05)

Tablo 5. Gruplardan elde edilen yemden yararlanma oranları, kg yem/kg canlı ağırlık

Gün	Grup					
	1	2	3	4	5	6
1-14	1.74±0.04a	1.65±0.03ab	1.59±0.06bc	1.57±0.04bc	1.58±0.04bc	1.50±0.01c
1-28*	1.73±0.02ab	1.76±0.04a	1.70±0.04abc	1.68±0.02bc	1.63±0.02cd	1.57±0.01d
1-35	1.90±0.02ab	1.90±0.04ab	1.99±0.08a	1.84±0.01bc	1.85±0.02bc	1.76±0.01c
1-45	1.94±0.02	1.95±0.02	2.02±0.05	2.02±0.05	1.89±0.04	1.91±0.02
14-28*	1.72±0.02abc	1.81±0.06a	1.77±0.05ab	1.73±0.03ab	1.66±0.03bc	1.61±0.01c
28-45	2.12±0.04b	2.11±0.01b	2.34±0.09ab	2.37±0.12a	2.15±0.08b	2.24±0.05ab
35-45	2.02±0.04	2.06±0.03	2.21±0.10	2.29±0.11	2.08±0.09	2.22±0.06

Aynı satırda farklı harf taşıyan değerler birbirinden farklıdır (P<0.05), *(P<0.001)

Tablo 6. Gruplara göre incelenen biyokimyasal kan değerleri

Gruplar	Ca (mg/dl)	P (mg/dl)	Mg (mg/dl)	Glikoz (mg/dl)	AP (U/L)
1	7.44±0.63a	3.06±0.28b	1.70±0.18	234±6.71	161±5.08a
2	6.23±0.40ab	3.33±0.31b	1.81±0.14	234±4.60	141±6.51b
3	7.18±0.63a	2.91±0.51b	1.34±0.10	232±8.59	135±3.35b
4	6.35±0.47ab	3.40±0.11ab	1.77±0.08	236±6.20	111±2.67cd
5	5.16±0.27b	3.33±0.40ab	1.61±0.14	235±4.32	105±2.46d
6	5.59±0.33b	3.71±0.72a	1.54±0.11	246±3.89	121±6.95c

Aynı satırda farklı harf taşıyan değerler birbirinden farklıdır (P<0.05)

mg/kg bor ilavesiyle broylerlerde 21. günlük periyotta yem tüketimi değerlerinde herhangi bir farklılık tespit edememişlerdir. Broylerlerde (Rossi ve ark. 1993a, 1993b) ve yumurta tavuklarında (Wilson ve Ruszler, 1996, 1997, 1998) yapılan çalışmalardan elde edilen bilgilere göre yüksek düzeyde B'un yem tüketimini baskıladığı söylenebilir. Sunulan bu çalışmada dönemlere göre değişmekle birlikte genel olarak en iyi canlı ağırlık, yem tüketimi ve yemden yararlanma oranı değerleri yüksek B ve yeterli vitamin D_3 (6. grup) grubu ile yüksek B ve yetersiz vitamin D_3 (5. grup) gruplarından elde edilmiştir (Tablo 3).

Bor, mekanizması tam olarak bilinmeyen bir şekilde mineral metabolizması üzerinde düzenleyici bir role sahiptir. Borun hormon benzeri bir fonksiyonla hücre duvarı geçiş sinyallerini etkileyerek Ca üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir (Mc Dowell, 1992). Rasyonda özellikle B ile birlikte vitamin D_3'ün de yetersizliği durumlarında plazma alkalin fosfataz (AP) düzeyi yükselir ve hepatik glikolizis metabolik yolu etkilenmektedir (Nielsen ve Schuler, 1992; Hunt ve Nielsen, 1981, 1987). Bor' un Ca, P, Mg üzerindeki etkileri temel olarak parathormon faaliyetlerini regüle etmesine dayanmaktadır. Tablo 6 incelendiğinde en yüksek serum Ca değerinin 3. grupta elde edilmiş olması vitamin D_3 yetersizliğinin kemik gelişimi üzerindeki olumsuz etkisini doğrular niteliktedir. Bor'un kan Ca'u üzerindeki etkisi rasyonun ya da gıdalarla alınan vitamin D3'ün yeterli ya da yetersiz oluşuna göre değişmektedir. Sunulan bu çalışmada serum Ca değerleri B uygulamalarına bağlı olarak düşmüştür. Serum Ca değerlerinde elde edilen bu azalmalar ($P<0.05$) kemik gelişimi ve kemik bütünlüğünün korunması yönünden olumlu bir etki olarak değerlendirilebilir ve kemiklerden kalsiyum mobilizasyonunun azaldığını ifade eder. Alkalin fosfataz aktivitesindeki artış ise özellikle vitamin D_3 yetersizliği ile ilişkili olarak artan kemik katabolizmasıyla açıklanabilmektedir (Hegsted ve ark. 1991; Mc Dowell, 1992). Birçok araştırıcı (Hunt ve ark 1983, Mc Dowell 1992, Hunt, 1989) B'un hem kemik hem de diğer dokusal kaynaklı AP aktivitesinde azalma meydana getirdiğini ortaya koymuşlardır. Sunulan bu çalışmada da adı geçen araştırıcı bulgularına paralel olarak vitamin D_3 ve B katkılarına göre gruplar arasında AP yönünden belirgin düşüşler ($P<0.05$) tespit edilmiştir (Tablo 6). Çalışmada serum Ca değerlerinde düşüş elde edilmesine karşın farklı bir sonuç olarak serum P değerlerinde artış olduğu görülmüştür (Tablo 6). Bor uygulamaları glikoz ve Mg değerlerini önemli düzeyde etkilememiştir (Tablo 6).

Sonuç olarak çalışmadan elde edilen bulgular özellikle yetersiz vitamin D_3 içeren rasyonla beslenen broylerlerde B'un Ca ve AP üzerine etkili olabileceğini göstermektedir. Bu bulgular diğer araştırıcıların (Hunt ve ark. 1983; Hunt, 1989; Nielsen, 1992; Hunt ve Nielsen 1981) çalışmalarıyla uyum göstermektedir. Broylerlerde B'un kemik metabolizması ve performans değerleri üzerine olan etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için ilave çalışmalara ihtiyaç olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

AOAC (1984) Official Methods of Analysis. 14 th Edition, Ed by Sidney Williams, Arlington, Virginia 22009 USA

Brown, T.F., McConnick, M.E., Morris, D.R., Zeringue, L.K. (1989) Effects of dietary boron on mineral balance in sheep. *Nutrition Research* 9, 503-512.

Chaney, S.G. (1997) Trace Minerals (In: Textbook of biochemistry with clinical correlations. Ed: Thomas M. Devlin) Fourth Ed. P: 1132. Wiley-Liss, Inc., 605 Third Avenue, NY. 10158-0012.

Hegsted, M., Keenan, M.J., Siver, F., Wozniak, P. (1991). Effect of boron on vitamin D deficient Rats. *Biological Trace Element Research* 28, 243-255.

Hunt, C.D. (1984) The Biochemical effects of Physiologic Amounts of Dietary Boron in Animal Nutrition Models. *Environmental Health Perspectives* 102 (Suppl 7): 35-43.

Hunt, C.D.(1988). Boron homeostasis in the cholecalciferol deficient chick. *Proc. ND. Acad. Sci.* 42, 60.

Hunt, C.D. (1989) Dietary Boron Modified the Effects of Magnesium and Molybdenum on Mineral Metabolism in the Cholecalciferol-Deficient Chick. *Biological Trace Element Research* 22: 201-220.

Hunt, C.D. (1994) The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models. *Environmental Health Perpectives* 102, supplement 7, 35-43.

Hunt, C.D. ve Nielsen, F.H. (1981) Interaction between boron and cholecalciferol in the chick. In Trace Element Metabolism in Man and Animals, vol 4.(J.M. Howell, J.M. Gawthorne, and C.L. White, eds) Austral. Acad. Sci. Canberra, Australia, 597-600.

Hunt, C.D. ve Nielsen, F.H. (1987). Interactions among dietary boron, magnesium and cholecalciferol in the chick. *Proc.ND Acad. Sci*, 41:50.

Hunt, C.D., Shuler,T.R., and Neilsen,F.H. (1983) Effect of boron on growth and mineral metabolism. In "4. Spurenelements -Symposium" (M. Anke, W. Baumann,H. Braünslich and Chr. Brückner) Jena Germany: Friedrich-Schiller Universty 149-155.

Kurtoğlu, V., Coşkun, B., Şeker, E., Balevi, T., Çetingül, S.I. (2002) Effects of boron supplementation on performance and some serum biochemical parameters in laying hens. *Revue de Medicine Veterinaire*, 153, (12), 823-828.

Kurtoğlu, F., Kurtoğlu, V., Çelik, İ., Keçeci, T. Nizamlıoğlu, M. (2005) Effects of Dietary Boron Supplementation on Some Biochemical Parameters, Peripheral Blood Lymphocyte, Splenic Plasma Cell Counts and Bone Characteristics of Broiler Chicks Fed with Adequate or Inadequate Vitamin D3 Containing Diet. *British Poultry Science* 46: 87-96.

Kurtoğlu, V., Kurtoğlu, F., Sur, E., Bulut, Z., Önder, F. (2006) Effects of boron supplementation on tibia mineral concentrations, peripheral blood leucocytes percentages and some related variables of layers. *Archive für Geflügelkunde* 70: (in press).

Mc Dowell, LR. (1992) Minerals in Animal and Human Nutrition, Academic Press, Inc. USA.

Nielsen, F.H. (1990) In "Present Knowledge in Nutrition" 6th. Ed. (M.L. Brown, ed.), p. 294. International Life Science Institute, Nutrition Foundation, Washington, D.C.

Nielsen, F.H (1992) Fact and fallacies about boron. Nutrition Today May/June.

Nielsen, F.H. and Shuler, T.R. (1992). Studies of the Interaction Between Boron and Calcium, and its Modification by Magnesium and Potassium, in Rats. *Biological Trace Element Research* 35, 225-237.

Nielsen, F.H. Terrence, R.S and Uthus, E.O (1992). Dietary Arginine and Methionine Effects, and Their Modification by Dietary Boron and Potassium, on the Mineral Element Composition of Plasma and Bone in the Rat. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 5, 247-259.

NRC (1984) "Mineral Tolerance of Domestic Animal". National Academy of Sciences - National Research Council, Washington, D.C.

NRC (1984) Subcommitte on Poultry Nutrition. Nutrient Requirements of Poultry, 8 th ed. National Academy Press, Washington DC. pp. 11-13.

Penland, JG., Eberhardt, MJ. (1993) Effects of dietary boron and magnesium on brain function of mature male and female long-evans rats. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 6, 53-54.

Rossi, A.F., Miles, R.D., Bootwalla, SM, Wilson, Hr., Eldred, AR. (1993a). The effect of feeding two sources of boron on broiler breeder performance. *Poultry Science* 72, 10, 1931-1934.

Rossi, A.F., Miles, R.D., Damron, B.L., Flunker, L.K. (1993b) Effects of dietary boron supplementtation on broilers. *British Poultry Science* 72, 2124-2130.

SPSS (1998) SPSS/PC+V.2.0.Base manuel for the IBM PC/XT/AT and PC/2. Marjia and Morusis, SPSS Inc. 444 N. Michigan Avenue, Chicago, IL 60611.

Underwood, E.J. (1977) "Trace Elements in Human and Animal Nutrition " Academic Press, New York

Wilson, J.H. (1991) Bone strength of caged layers as affected by dietary calcium and phosphorus concentrations, preconditioning, and ash content. *British Poultry Science* 32, 501-508.

Wilson, JH., Ruszler, L. (1996) Effects of dietary boron supplementation on laying hens. British *Poultry Science* 37, 723-729.

Wilson JH., Ruszler, PL. (1997) Effects of boron on growing pullets. Biological Trace Element Research 56, 287- 294.

Wilson JH., Ruszler, PL. (1998) Long term effects of boron on layer bone strength and production parameters. *British Poultry Science* 39, 11-15

Bor Madeninde Çalışan İşçilerdeki Depresyon Düzeyinin İrdelenmesi

An Investigation of the Depression Level of the Workers in a Boron Mine

M. Korkmaz
Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Biyoloji Ad, VAN
S.Başkurt & N Karadağ
Balıkesir Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu, BALIKESİR

ÖZET: Son yıllarda bor minerali ile canlı ilişkisi arasında çalışmalar giderek artmaktadır. Bu çalışmaların birinde bordan yoksun diyetle beslenen insanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, beynin elektriksel aktivitesinde azalma, motor hızında, dikkat ve kısa dönemli hafızada bozukluklar kaydedilmiştir. Bu belirtiler depresyon mekanizması ile de bağlantılı olduğundan, bor madeninde çalışan işçilerin depresyon düzeyi üzerinde değişim yapması beklenir. Tanımlayıcı ve kesitsel nitelikteki bu çalışma Haziran 2005-Ocak2006 tarihleri arasında Balıkesir, Bigadiç Bor Madeninde görev yapan 309 kadrolu işçinin ulaşılabilen 262'si ile gerçekleştirilmiştir. Veriler araştırmacılar tarafından oluşturulan sosyo-demografik veri formu ve Beck Depresyon Ölçeği kullanılarak, yüz yüze görüşme tekniği ile toplanmıştır. Ölçeğin kesim puanı 17 alınmıştır. Madende çalışan işçilerin aldıkları depresyon puanlarının aritmetik ortalama ve standart sapması 8.53 ± 8.44 dür. İşçilerin çalıştıkları bölümler ile aldıkları depresyon toplam puanları arasında istatistiksel olarak anlamlılık saptanmıştır ($p<0.05$). Balıkesir Bigadiç Bor Madeninde Çalışan işçilerde depresyon bulunmamakla birlikte, stres ve anksiyeteden kaynaklanan sorunlar mevcuttur.

ABSTRACT: There have been more and more studies in recent years about the relationship between boron mineral and living organisms. One of these studies carried out in the people and animals fed with a boron deficient diet reported a decrease in the electrical activity of the brain and in the speed of motor activity, and a deterioration of attention and short term memory. Since these signs are related to the mechanisms of depression some changes in the depression level of the labors working in boron mines are also expected. This descriptive and sectional study was carried out in 262 workers in Bigadic Bor Mine, Balikesir, between June 2005 and January 2006. Data were collected with face to face interviewing technique using socio-demographic data form written by the investigators and Beck Depression Scale. The cut point of the scale was takes as 17. The arithmetic mean and the standard deviation of the depression points of the workers in the mine are 8.53 ± 8.44. There was a significant relationship between the departments of the workers and the depression points the workers got ($p<0.05$). Although the workers in Balikesir Bigadic Boron Mine do not have depression they have stress and anxiety derived problems.

1 GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanda bor alımının temel yolu, ağızdan yiyecekler ve içme suyu ile olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütünce (DSÖ) bor için oluşturulan çevresel sağlık ölçütüne göre havadan 0,44 µg/gün, içme suyundan 0,2–0,6 mg/gün ve diyetle 1,2 mg/gün alınması kısıtlı epidemiyolojik verilerin ışığında şimdilik normal sınırlar içinde kabul edilmektedir (World Health Organization, 1996). Çalışmaya konu olan işçiler daha önce yaptığımız bir başka çalışmanın sonuçlarına göre günlük ortalama 6–7 mg/gün bor almaktadır (Korkmaz ve ark., 2005). Sindirim ve solunum sistemi yoluyla %100 'e yakın bir oranda emilen B, organizmaya alındıktan sonra borik asit ($B(OH)_2$) ve oldukça az bir kısmı borat anyonlarına ($B(OH)_4$) dönüşmekte ve bir homeostatik mekanizma ile kan ve dokularda oldukça sabit bir seviyede kalmaktadır. Bu homeostasis primer olarak böbrek tarafından ayarlanmaktadır. Emilen bor bileşiklerinin 24 saat veya daha az sürede yarılanıp birkaç gün içinde % 90' dan fazlasının hızlı bir şekilde üriner yolla

atıldığı kanıtlanmıştır (Hunt ve ark., 1999). Olumsuz etkilerin başladığı eşik değer bugün için ratlarda 9,6 mg/kg seviyesinde olduğu kabul edilmektedir. Buna karşın, son yıllarda bor mineralinin belli konsantrasyon sınırları içinde insan sağlığına olumlu katkı yaptığı konusunda çok az çalışma bulunmaktadır (Devirian ve ark., 2003).Bu çalışmalar içinde bordan yoksun diyetle beslenen insanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar da, beynin elektriksel aktivitesinde azalma, motor hızında, dikkat ve kısa dönemli hafızada bozukluklar kaydedilmiştir(Penland, 1994). Bu belirtiler depresyon mekanizması ile de bağlantılı olduğundan eğer daha önceki araştırmalar geçerliyse, bor madeninde çalışan işçilerde bu depresyon düzeyinin daha düşük olması beklenir.

Majör depresyon, gündelik etkinliklerin yerine getirilmesinde zorlama, konsantrasyonda güçlük, zamanın geçişine ilgisizlik, yaşamdan haz alamama, karamsarlık, aşırı keder, iritabilite vb. belirtilerin bulunduğu bir duygu-durum bozukluğudur (Özcan, 2000). Depresif bozukluğun olası nedenleri arasında biyolojik, davranışsal, gelişimsel, psikososyal ve psikoanalitik nedenler vardır (Pektekin, 1996). Depresyonun oluşumunda etkili olan kişisel özellikler-Öfke ve nefretin, çevresindeki kişilerin kaybına yol açacağı düşüncesiyle onlara yönlendirilemeyip, kendisine yönlendirilmesi (bu yapıdaki bir kişilik hayatın ilk 1–2 yıllık döneminde düzenli ve yeterli bir anne-çocuk ilişkisi yaşamamıştır. Kişinin yaşadığı depresyon gerçek ya da farz edilen bir kayıp ile bağlantılıdır). Obsesif-kompulsif, bağımlı, histrionik ve sınırda (borderline) kişilik bozukluğu gösterenlerde depresyona eğilim daha yüksektir (Bakım, 2006). Çeşitli psikosomatik hastalıklar, ağrılar, astım, alerji, romatizma, tansiyon yükselmesi, çarpıntı, mide-bağırsak hastalıkları hep maskelenmiş bir depresyonun maskesi olarak düşünülmelidir. Erkeklerde unutkanlık, dalgınlık, sinirlilik, içki ve sigaraya fazla yönelme, kişilik değişimi örtülü depresyon belirtileridir. Kadınlarda titizlik, bütün gün temizlik, yorgunluk, hastalık hastalığının arkasında genelde örtülü depresyon vardır. Depresyonun neşesizlik, durgunluk, hayattan zevk almama, ilgi ve enerji azalması, konsantrasyon güçlüğü gibi belirtileri ön plana çıkmayan bu tür depresyon insanları yanıltmaktadır(Tarhan, 2006).

Depresyon tedavisi son zamanlarda daha kolay hale gelmiştir. Genellikle ve çoğunlukla kullanılan tedavi yaklaşımı ilaç tedavisidir. İlaç tedavisine de "serotonin " ve " noradrenalin" üzerinden etki yapan antidepresan dediğimiz ilaçlar kullanılır. Bu dönem içerisinde kişinin hayatını mevcut depresyonun ez az şekilde etkilemesi için, durumun bir psikiyatrist tarafından değerlendirilmesi ve vakit geçirilmeden tedaviye başlanması önemli olabilmektedir (www.sagliklikadin.com 2006).

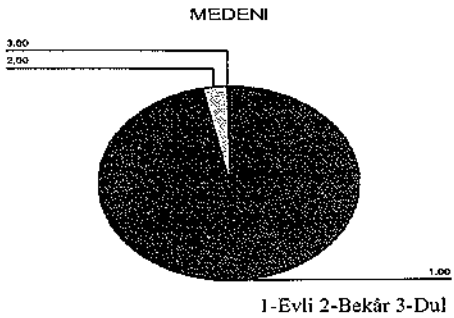
Depresyonun en dramatik sonuçlarından birisi intihardır. Depresyon geçiren kişilerin yüzde onbeşi yaşamlarını intiharla noktalanmaktadır (www.genetikbilimi.com/genbilim/depresyon.htm,2006). Depresyonda iş uyumunun ve yaşam kalitesinin düşüp düşmediği çok önemlidir. Düşerse ailede bulunan herkes bundan çok etkilenir. Bu tip vakaların mutlaka bir uzman tarafından görülüp iyi sorgulanması gerekir.

2 GEREÇ VE YÖNTEM

Tanımlayıcı ve kesitsel nitelikteki bu çalışma Haziran 2005-Ocak 2006 tarihleri arasında Bigadiç Bor Madeninde görev yapan 309 kadrolu işçinin ulaşılabilen 262'si ile gerçekleştirilmiştir. İlgili makamlardan yazılı ve çalışanlardan sözel olarak izin alınmıştır. Veriler araştırmacılar tarafından oluşturulan sosyo-demografik veri formu ve Beck Depresyon Ölçeği kullanılarak, yüz yüze görüşme tekniği ile toplanmıştır. Beck ve arkadaşları (1961) tarafından geliştirilen bu ölçek klinik gözlem ve verilere dayanılarak depresyonda görülen belirtileri içerecek biçimde düzenlenmiştir. Ölçekte 21 belirtiyi kapsayan ifadeler bulunmakta ve her bir için 0 ile 3 arasında puanlama kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Türkçe' ye çevirisi, geçerlilik ve güvenlilik çalışmaları Tegin (1980) tarafından yapılmış olan biçimi kullanılmıştır. 0 ile 63 puan arasında değerlendirilip, kesme puanı 17 alınmıştır Işık ve ark. 1997). Veriler SPSS for Windows 10,0 istatistik paket programında aritmetik ortalama, standart sapma, frekans dağılımları alınarak ki-kare testi ile değerlendirilmiştir.

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmaya katılan işçilerin yaşları 19 ile 58 arasında değişmektedir.%13,4'ü (35 kişi) 45 yaşındadır. İşçilerin yaşlarının aritmetik ortalama ve standart sapması 41.83±6.75 dir. Katılımcıların %96.6'sı (253) evli, %3.1'i (8) bekar, %0.4'ü (1) duldur (Grafik 1).

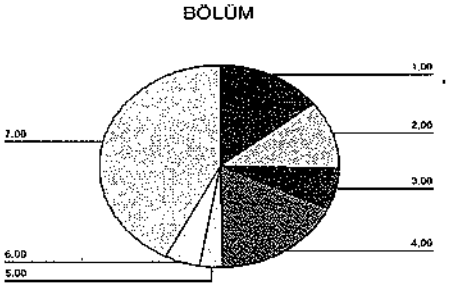


1-Evli 2-Bekâr 3-Dul

Grafik 1. İşçilerin Medeni Durumlarının Dağılımları

İşçilerin eğitim durumlarına bakıldığında %37,4' ünün (98) ilkokul mezunu, %8,8'inin (23) ortaokul mezunu, %38,2'sinin (100) lise mezunu, %15,6'sının (41) üniversite mezunu oldukları saptanmıştır. Anketimize yanıt veren işçilerin, eşlerinin eğitim durumlarına bakıldığında %67,9' unun (178) ilkokul mezunu, %7,6'sının (20) ortaokul mezunu, %16,8'inin (44) lise mezunu, %7,6'sının (20) üniversite mezunu oldukları belirlenmiştir.

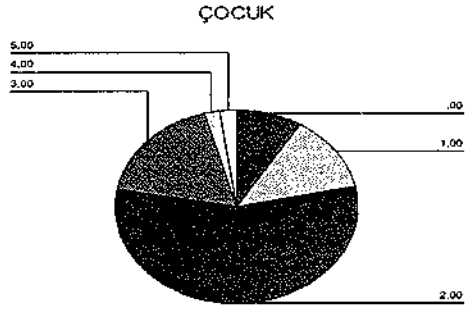
Bor madeninde işçilerin çalıştıkları alanlar değişiklik göstermektedir. İşçilerin %15,4'ü (38) açık ocakta çalışmakta, %10,7'si(28) konsantratör bölümünde çalışmakta, %6,9'u (18) laboratuarda çalışmakta, %17,6'sı (46) elektromekanik bölümünde çalışmakta, %3,1'i (8) inşaat bölümünde çalışmakta, %5,0'ı (13) makine ikmal bölümünde çalışmakta geri kalan %42.4'ü (111) diğer değişik alanlarda çalışmaktadırlar (Grafik 2).



1-Açık Ocak 2-Konsantratör 3-Laboratuar 4-Elektromekanik 5-İnşaat 6-Makine- İkmal 7-Diğer Bölümler

Grafik 2. İşçilerin Çalıştıkları Bölümlerin Dağılımları

Anketimize yanıt veren işçilerin, eşlerinin meslek durumlarına bakıldığında %88,2' sinin (231) ev hanımı olduğu, %7,6'sının (20) memur, %1,5'inin (4) işçi, %2,7'sinin (7) emekli oldukları belirlenmiştir. Çalışmamıza katılan işçilerin %8,8' inin (23) hiç çocuğu olmadığı, %13,0'ının (34) bir çocuğa, %56.1'inin (147) iki çocuğa %17.9'unun (42) üç çocuğa, %1.9'unun (5) dört çocuğa, %2.3'ünün (6) beş çocuğa sahip oldukları belirlenmiştir (Grafik 3).

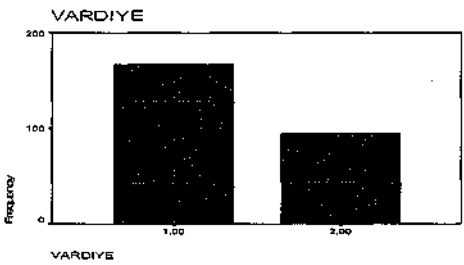


0-Çocuk Yok 1-Bir çocuk sahibi 2-İki çocuk sahibi 3-Üç çocuk sahibi 4-Dört çocuk sahibi 5-Beş çocuk sahibi

Grafik 3. Çocuk Sayılarının Dağılımları

Bigadiç bor madeninde çalışan işçilerin aylık gelirlerine bakıldığında %61.5'inin (161) 750–1000 YTL, %38.5'inin (101) 1000 YT' nin üzeri olduğu belirlenmiştir. İşçilerde kronik hastalık durumları irdelendiğinde %32,1'inde (84) bulunduğu, %67,9'unda (178) bulunmadığı tespit edilmiştir. Kronik yani süreli hastalıklar tedavi edilemeyen ancak ilaçlar veya diğer tedavi seçenekleri ile kontrol altında tutulabilen hastalıklardır. Kronik hastalıklar arasında şeker hastalığı, yüksek tansiyon gibi kalp damar sistemi rahatsızlıkları ve artrit sayılabilir.

Bazı meslek grupları 24 saat hizmet vermek ve vardiya sistemi ile çalışmak zorundadır. Sağlık elemanları, emniyet mensupları vs. bunlara örnektir. Vardiyalı çalışma sistemi insanın yaşam düzenini ve psikolojisini bozabilir. Bor madenindeki işçilerin %63,7'i (167) vardiyalı çalışmanın psikolojilerini olumsuz yönde etkilediğini belirtirken, %36,3'ü (95) etkilenmediklerini belirtmişlerdir (Grafik 4).

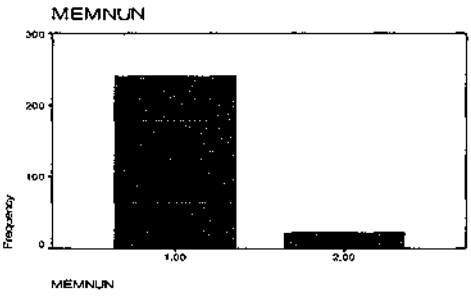


1-Evet Olumsuz Etkileniyorum
2-Hayır Olumsuz Etkilenmiyorum

Grafik 4. Vardiyalı Çalışmadan Etkilenme Durumlarının Dağılımları

Deliller vardiyalı çalışmanın veya gece çalışmanın önemli aile ve cemiyet problemlerine sebep olduğunu göstermektedirler. Gece çalışan gece uyumamanın ve gündüz uyumak zorunda olmanın problemleri ile yüz yüzedir. Dünyanın tersine bir programla çalışmak bazı zorlukları taşır(www.somnostar.com/var.htm, 2006).

İşyerini sevme veya çalıştığı ortamdan memnun olma, kişilerin huzur ve mutluluğu için, etkin ve verimli çalışma yapmak için çok önemlidir. Anketimize yanıt veren işçilerin %91,6'sının (240) bor madeninde çalışmaktan memnun olduklarını, %8,4'ünün (22) ise memnun olmadıklarını belirtmişlerdir (Grafik 5).

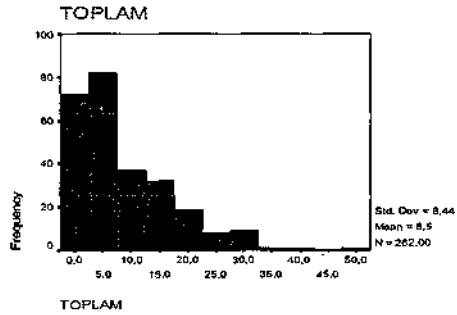


1-Evet Memnunun 2-Hayır Memnun Değilim

Grafik 5. İşyerinden Memnun Olma Durumlarının Dağılımları

İşçilerin aldıkları depresyon puanları 0 ile 51 arasında değişmektedir. 0 puan alanlar %12,2 (32) iken 51 puan alan %0,4 (1) dür. Kesim puanı 17 alındığından işçilerin %84,0'ı (220) 17 puanın altındadır yani depresyonda değilken, %16,0'ı (42) 17 puanın üstündedir yani depresyon tedavisi görmesi gereklidir. Depresyon puanlarının aritmetik ortalaması ve standart sapması 8.53±8.44'dür. Başka meslek alanlarında yapılan benzer çalışmalarda hemşirelerin aldıkları depresyon puanlarının aritmetik ortalama ve standart sapması 7.50 ± 5.10 dur(Başkurt ve ark, 2006). Özer ve arkadaşlarının çalışmalarında Atatürk Üniversitesi Erzurum Sağlık yüksekokulu öğrencilerinin depresyon puan ortalamaları 12.44 ±7.2 olarak bulunmuştur(Özer ve ark., 2005).

Madende çalışan işçilerin aldıkları depresyon puanlarının aritmetik ortalama ve standart sapması 8.53 ± 8.44 dür (Grafik 6).



Grafik 6. Alınan Depresyon Puanlarının Dağılımları

Depresyon puanlarının aritmetik ortalaması ve standart sapması 8.53±8.44'dür.İşçilerin eğitim durumları ve yaşları arasında istatistiksel anlamlılık saptanmıştır. $p<0.01$ (fisher's exact test) İşçilerin çalıştıkları bölümler ile aldıkları depresyon toplam puanları arasında istatistiksel anlamlılık saptanmıştır. ($p<0.05$(fisher's exact test) İşçilerin medeni durumları ile eğitim durumları, çalıştıkları bölümler ve madende çalışmaktan memnun olma durumları arasında istatistiksel anlamlılık saptanmıştır $p<0.05$ (fisher's exact test). Madendeki işçilerin yaşları ile medeni durumları ve eğitim durumları arasında istatistiksel anlamlılık saptanmıştır $p<0.01$(fisher's exact test)

4 SONUÇ VE ÖNERİLER

Balıkesir Bigadiç Bor Madeninde çalışan işçiler aldıkları puanlarına göre depresyonda değillerdir. Stres ve anksiyete durumları yoğundur, uygulanan testten yüksek puan alanlarla yüz yüze görüşülerek durumları belirlenip profesyonel bir kişiden yarım almaları önerilip, gerekli tedavi ve bakımı nasıl

alacakları konusunda yönlendirmeler yapılmalıdır. Küçük görünen sorunlar zaman içinde çözülmez ise ilerde depresyon yaşayabilirler. Çalışma ortamından kaynaklanan meslek hastalıkları kesin önlenebilir hastalıklardır. Bu hastalıkların önlenebilmesi için işyerinde sağlık sakıncaları ile ilgili her türlü önlem alınmalıdır. İşçilerimiz maruz kaldıkları günlük ortalama 6–7 mg/günlük bor miktarı göz önüne alındığında, yararlı bir doz seviyesi olabilir. Ortalama insan ağırlığının 60 kg olduğu göz önüne alındığında ortalama maruziyetin 0,11–0,12 mg/kg olarak hesaplanabilir. Bu doz seviyesi mevcut ratlardaki 9,6 mg/kg sistemik toksikolojik düzeyi ile karşılaştırılınca 87–80 kat daha düşük bir bor maruziyetini ifade etmektedir. Bu düzeyde alınan bor miktarının zararlı olmayacağı gibi yararlı etkileri olduğu izlenimi elde edilmektedir. İş kazalarının oluşmasında önemli ölçüde insan faktörü etkilidir. İşverenden işçiye, sendikacılardan teknik görevlilere kadar geniş yelpazede insan faktörü üzerinde etkili olunabilir. İş-işçi uyumunu sağlayabilmek ve çalışma yaşamının insana uygun hale getirilmesi için; çalışma ortamının düzenlenmesi, teknoloji seçiminin doğru yapılması ve işçi işe girmeden muayenesinin usulüne uygun olarak yapılması gerekir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, desteklerinden dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürü Sayın, Orhan YILMAZ'a ve yönetim kurulu üyelerine, Bigadiç Bor İşletme Müdürü Sayın, Ünal ALINCA ve mesai arkadaşlarına en kalbi duygularla teşekkür ederiz. Ayrıca bu çalışmaya düşünce ve önerileriyle katkıda bulunan Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tıp Fakültesi Psikiyatri Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın, Prof. Dr. Mehmet Yücel AĞARGÜN'e içtenlikle teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Bakım, B.; "Depresyon" http://www.psikiyatrist.net/depresyon.htm, 2006

Başkurt,S.;Bekmezci,M.; "Balıkesir Devlet Hastanesinde Görev Yapan Hemşirelerdeki Depresyon Durumlarının İrdelenmesi" 5.Ulusal Hemşirelik Öğrencileri Kongresi Bildiri Özet Kitabı 20-21 Nisan 2006 Şanlıurfa S.128

Hunt CD, Idso JP, 1999. Dietary boron as a physiological regulator of the normal inflammatory response : a review and current research progress. *J.Trace Elem.Med. Biol.* 12 221-233

http://www.genetikbilimi.com/genbilim/depresyon.htm, 2006

http://www.sagliklikadin.com/cocuk&aile/depresyon.htm, 2006

http://www.somnostar.com/var.htm, 2006

Devirian AT, Volpe LS, 2003. The Physysiological Effect of Dietary Boron. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 43-2 219-231.

Işık, S.; Hisli Şahin, S.; "Bilişsel-Davranışçı Terapilerde Değerlendirme;Sık kullanılan ölçekler, Türk Psikologlar Derneği Yayınları, Ankara,1997

Korkmaz M., Sayli B.S.,Sayli U.,AtamanO.Y., Bakirdere S., Aydin F.: Türkiye de Bor Alanlarında Yaşayan İnsanların Günlük Bor Alınımın Hesaplanması, *9.Ulusal Tıbbi Biyoloji Kongresi* 24-27 Kasım 2005 Manisa

Özer,H;Altınyürek,D;Karabulut.E;"Öğrencilerde Depresyon Ve Algılanan Sosyal Destek İlişkisi" IV.Ulusal Öğrenci Hemşireleri Kongresi Kitabı 5-6 Mayıs 2005 Ordu S.312

Özcan,A."Duygu-durum (Mizaç) Bozuklukları" Psikiyatri Hemşireliği El Kitabı Yelıbi Koç Vakfı Yayınları No:13 2000 İstanbul S.114

Penland J, 1998. Dietary Boron, Brain Function, and Cognitive Performance. Environmental Health Perspectives 102, Supplement 7, Nov. 1994

Pektekin,Ç;"Duygudurum Bozuklukları Ve Hemşirelik Bakımı" Psikiyatri Hemşireliği T.C.Anadolu Üniversitesi Yayınları no:570 1996 Eskişehir S.142

Tarhan,N."ÖrtülüDepresyon"http://www.mcaturk.com/depresyon_ortulu.htm, 2006

World Health Organization, *Trace Elements in Human Nutrition and Health*, World Health Organization, Geneva (1996)

İn Vitro Şartlarda Titanyum Dioksit Genotoksisitesine Karşı Kernit ve Probertitin Koruyucu Etkileri

Protective Effects of Kernite and Probertite Against Titanium Dioxide Genotoxicity in Vitro

H. Türkez & F. Geyikoğlu
Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey

ÖZET: Bor pek çok terapötik faydaları olan bir elementtir. Titanyum dioksit (TiO_2) potansiyel bir karsinojenik ajan olmakla birlikte, tıp ve kozmetik endüstrilerini kapsayan pek çok alanda kullanılmaktadır. Mevcut çalışmada, insan kan kültürleri üzerine altı farklı konsantrasyonda TiO_2'in (1, 2, 3, 5, 7.5 ve 10 μM) genetik etkilerini ve TiO_2 ile muamele edilmiş kültürlerde yaygın olarak kullanılan iki bor bileşiği, kernit (Na2B4O7.4H2O) ve probertitin (NaCaB5O9.5H2O) farklı konsantrasyonlardaki (2.5, 5 ve 10 μM) rollerini araştırdık. Kontrollerde ve bor ilaveli TiO_2 ile muamele edilmiş kültürlerde kardeş-kromatid değişimi (KKD) ve mikroçekirdek (MÇ) oranlarını değerlendirdik. Sonuçlarımız kontrollerle karşılaştırıldığında TiO_2'in periferal lenfositlerde KKD'ler (2, 3, 5, 7.5 ve 10 μM'da) ve MÇ (5, 7.5 ve 10 μM'da) oranlarını belirgin bir şekilde artırdığını gösterdi. Bununla birlikte farklı TiO_2 konsantrasyonlarıyla teşvik edilmiş KKD ve MÇ oranları kernit (tüm konsantrasyonlarda) ve probertitin (5 and 10 μM'da) varlığıyla tamamen doza bağlı bir şekilde azaltılabildı. Çalışmamız bu bor bileşiklerinin ve TiO_2'in KKD ve MÇ oluşumuna yol açan DNA hasarının ortaya çıkmasında birbirlerinin etkilerini antagonize ettiklerini ilk kez ortaya koydu.

ABSTRACT: Boron is an element which has many therapeutic benefits. Although titanium dioxide (TiO_2) is a potential carcinogenic agent, it is used in many areas including medical industries and cosmetics. In the current study, we have investigated the genetic effects of TiO_2 at six different concentrations (1, 2, 3, 5, 7.5 and 10 μM) on human blood cultures and roles of two commonly used boron compounds, kernite (Na2B4O7.4H2O) and probertite (NaCaB5O9.5H2O) at different concentrations (2.5, 5 and 10 μM) in TiO_2-treated cultures. We assessed sister-chromatid exchanges (SCEs) and micronuclei (MN) rates in controls and TiO_2-treated cultures with boron addition. Our results showed that the rate of SCEs (at 2, 3, 5, 7.5 and 10 μM) and MN (at 5, 7.5 and 10 μM) formations in peripheral lymphocytes was significantly increased by TiO_2 compared to controls. However, SCE and MN rates induced by the various TiO_2 concentrations could be significantly reduced by the presence of kernite (at all concentrations) and probertite (at 5 and 10 μM) in a clear dose-related manner. Our study firstly indicated that these boron compounds and TiO_2 mutually antagonized their effects to cause DNA damage leading to the formation of SCEs and MN.

1 INTRODUCTION

Boron, the fifth element in the periodic table, is ubiquitous in nature. It is present in food and in surface and ocean waters, and is frequently used in industrial, cosmetic, and medical settings (Pahl et al. 2005). Boron is never found in the elemental form in nature but is found combined in borax, boric acid, colemanite, kernite (razorite), probertite, ulexite and borates (Cotton & Wilkinson, 1988). The two compounds kernite and probertite are the most important commercial boron compounds produced in large (WHO 1998).

Titanium dioxide (TiO_2) is widely used in the cosmetics, pharmaceutical, paint and paper industries (Gelis et al. 2003). It is also used for sterilization of waste water (Wamer et al. 1997). However, a research has shown that exposure to particulate matter of diesel exhaust generally considered innocuous such as titanium dioxide caused tumor formations in rats (Hesterberg et al. 2005). To assess adverse effects of TiO_2 on animal and human cells, a few studies are presented (Bernard et al. 1990; Schapira et al. 1995). Most causes of pathalogical effects are not well established (Lindenschmidt et al. 1990). And the genotoxicity of TiO_2 also remains to be controversial (Lu et al. 1998).

In human and rat alveolar macrophages, oxidative stress increased after exposure to TiO_2

(Rahman et al. 1997). It is estabilished that serious diseases, such as cancer and arteriosclerosis occur when the survival mechanisms are unable to deal adequately with the reactive oxygen species (ROS) in the cells (Dodd et al. 1994). In complex cellular systems, where enzymatic-catalyzed interconversion of ROS is expected, the roles of scavengers for oxidative stress formed by TiO_2 is still unknown. Whereas, the assesment of relationship between genetic damages and the roles of antioxidant enzymes in the tissues are especially important to improving the therapeutics gain of TiO_2.

In animal systems, boron has been identified for its ability to strengthen the tissue antioxidant defenses via a yet unidentified mechanism that may involve changes in oxidative metabolism (Pawa & Ali, 2006). Although increasing evidence shows the nutritional benefits of many boron compounds on animals and humans, its action mechanism has not been clearly identified. And despite evidence from epidemiologic studies, however little information is available on the action of boron in vitro. Moreover, there has been no report, to our knowledge about the roles of kernite and probertite against the toxicity of titanium dioxide. Firstly, in this study was evaluated genotoxic effects of TiO_2 on human blood. Our objective was especially to determine whether these boron compounds conferred the protection against a wide range of TiO_2 exposure. With this aim in the present study the frequencies of sister-chromatid exchanges (SCEs) and micronuclei (MN) were assessed as genetic endpoints: Both tests covering a wide range of induced genetic damage as primary DNA damage, clastogenicity and aneugenicity (Abou-Eisha & Afifi, 2004).

2 MATERIALS AND METHODS

Human peripheral blood lymphocyte cultures were set up according to a slight modification of the protocol described by Evans and O'Riordan (1975). Whole heparinized blood from four healthy non-smoking donors between age 25 and 28 with no history of exposure to any genotoxic agent were used. Questionnaires were obtained for each blood donor to evaluate exposure history and informed consent forms were signed by each donor. For all the volunteers hematological and biochemical parameters were analysed and disease was not detected.

The heparinized blood 0.5 ml was cultured in 5 ml of culture medium (Chromosome Medium B, Biochrom, Leonorenstr. 2-6.D-12247, Berlin) with 5µg/ml of phytohemagglutinin (Biochrom). TiO_2 Sigma Chemical Co., St. Louis, MO. USA) (in concentrations of 1, 2, 3, 5, 7.5 and 10 µM) and two boron compounds; kernite (Na2B407.4H2O) and probertite (NaCaB509.5H2O) (in concentrations of 2.5, 5 and 10 µM) added to the cultures just before incubation. To each individual, lymphocyte culture without TiO_2 and kernite or probertite were studied as a control group. For the studies, stock solution of the TiO_2 was prepared with sterile dimethyl sulfoxide (DMSO) and subsequently standard solutions of the chemical at diverse concentrations were prepared diluting the stock solution.

2.1 Sister chromatid exchange (SCE) test

With the aim of providing successive visualization of SCEs, 5-bromo-2'-deoxyuridine (Sigma, St. Louis, final concentration 20µM) was added after culture initation. The cultures were incubated in complete darkness for 72h at 37°C. Exactly 70h and 30 min after begining of incubations, colcemid (Sigma, St. Louis) was added to the cultures to achieve a final concentration of 0.5 µg/L. After hypotonic treatment (0.075 M KCl) followed by three repetitive cycles of fixation in methanol/acetic acid solution (3:1, v/v), centrifugation, and resuspension, the cell suspension was dropped onto chilled, grease-free microscopic slides, air-dried, aged, and then differentially stained for the inspection of SCE rate according to fluorescence plus Giemsa (FPG) procedure (Perry & Wolff, 1974). For each treatment condition, well-spread second division metaphases containing 42-46 chromosomes in each cell were scored, and the values obtained were calculated as SCEs per cell.

2.2 Micronucleus assay

The MN test was performed by adding cytochalasin B (Sigma; final concentration of 6 µg/ml) after 44 h of culture (Fenech & Morley 1985). At the end of the 72-h incubation period, the lymphocytes were fixed with ice-cold methanol:acetic acid (1:1). The fixed cells were put directly on silides using a cytospin, and stained with May Grünwald-Giemsa. All slides were coded before scoring. The criteria for scoring micronuclei were as described by Fenech (1993). At least 2000 binucleated lymphocytes were examined per concentration (two cultures per concentration) for the presence of one, two or more micronuclei.

2.3 Statistical analysis

The statistical analysis of experimental values in the SCE test was performed by one-way analysis of variance (ANOVA) and, subsequently, by Student's *t*-test and post-hoc Dunnet's t-test using the S.P.S.S. 11.5 software. The statistical analysis of MN frequencies was performed by use of the χ^2 test. A *P*-value of ≤ 0.05 was considered as indicative of statistical significance for all tests used.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 presents the effects of treatment with kernite and probertite on the frequencies of SCEs induced by TiO_2 in blood cultures.

MN frequencies (‰) in binucleated cells after in vitro treatment with different concentrations of TiO_2, kernite and probertite are shown in Table 2.

Kernite or probertite alone in all concentrations did not significantly affect SCE rates and MN frequencies in human whole blood cultures. In contrast increasing concentrations of TiO_2 elevated the frequencies of SCEs (2, 3, 5, 7.5 and 10 μM) and MN (5, 7.5 and 10 μM) in these cultures compared with controls. No significant increase in SCE and MN frequencies were observed at the lowest TiO_2 dose (1μM). Kernite (at all concentrations) and probertite (at 5 and 10 μM) significantly reduced the number of TiO_2-induced SCEs and MN formations. A dose-dependent decrease in SCEs and MN formations were demonstrated with inhibition observed at kernite or probertite concentrations of 5 μM or higher (Tables 1 and 2). However, these compounds didn't completely inhibit induction of SCEs or MN by TiO2 compared to controls.

The mechanism of formation of MN and SCEs differ (Spronck & Kirkland, 2002) but the two cytogenetic endpoints have common features, since both are response to alterations in DNA. Note in this context that TiO_2 causes SCEs in Chinese hamster ovary-K1 (CHO-K1) cells (Lu et al. 1998). The formation of MN is either due to chromosomal breakage or spindle disruption (Schmid 1975). It is likely that MN formation is due to clastogenic effects (Maier & Schmid 1976). Our findings show that the TiO_2 causes increase MN frequency. Other authors reported similar findings: Shelby et al. (1993) reported induction of MN in the bone marrow of mice and Rahman et al. (2002) detected that TiO_2 induces micronuclei in Syrian hamster embryo (SHE) fibroblasts. However, in CHO-K5 cells, Miller et al. (1995) showed that TiO_2 did not induce MN formations.

In our study, SCEs (at 2, 3, 5, 7.5 and 10 μM) and MN (5, 7.5 and 10 μM) frequencies were increased in cells treated with TiO_2 alone and these effects were highly magnified with TiO_2 dosage. The mechanisms underlying TiO_2 induction of MN and SCEs are still unclear. The studies have shown that the pathological alterations induced by TiO_2 exposure may be associated with the generation of hydroxyl radicals (Bernard et al. 1990, Schapira et al. 1995) or may not (Olmedo et al. 2005). According to this report, antioxidant enzymes, scavengers of hydroxyl radicals, can not prevent to the genetic damage caused by TiO_2. Evidence in vitro and in vivo indicates that DNA damages by increasing oxidative stress (Nagy et al. 2005). Moreover, Warner et al. (1997) have demonstrated that nucleic acids are potential targets for oxidative damage sensitized by TiO_2.

Considering the assumption favoring the role of boron in counteracting the oxidative stress, boron was investigated in this study for its effect in TiO_2-induced toxicity for the first time. It has been reported that treatments with a certain number of boron compounds could cause reductions in the activity levels of some pro-oxidant enzymes (like xanthine oxidase), consequently ameliorating the tissue damages (Pawa & Ali, 2006). It was strinking that a dramatic reduction of TiO_2-induced SCEs and MN formations in peripheral blood cultures by the increase in the amount of kernite or probertite was demonstrated by our study. The present study showed that these compounds could strengthen the antioxidant defense mechanism. This finding corroborates the recently reported evidence that boron itself is not an antioxidant, but is thought to strengthen the antioxidant defense system of the tissue (Hunt & Idso, 1999).

TiO_2 particles-induced reactive oxygen species formation and lipid peroxidation (LPO) might play a main role in its cytotoxicity (Gurr et al., 2005). An increase in the malondialdehyde (MDA) content of tissues is considered as a marker of the oxidative tissue damage, provides evidence of the role of reactive oxygen species (ROS) in different tissue damages. Pawa & Ali (2006) reported that the formation of MDA was ameliorated by borax (a commonly found compound of boron) in thioacetamide (a toxic chemical substance) treated rats. They suggested that the protective effect of boron might be due to the inhibition of free radical formation. In the present study, red blood cells (RBCs) were present in the incubation medium. Glutathione is a major componenet of RBCs that plays a central role in the antioxidant defenses of cells (Meister 1983). It is a cofactor of the enzyme glutathione peroxidase (Leopold 1976). Again, glutathione conjugates with TiO_2 (Afaq et al. 1998). The depletion of GSH is considered as the consequence of oxidative stress. Thus, it could be possible that TiO_2-induced oxidative damage acted as an intermediate for the genetic damage observed. However, it has been shown that pretreatment with boron could replenish the depleted level of GSH, with a concomitant decrease in lipid peroxidation (Pawa&Ali,2006).

Table 1. The frequency of SCEs in human blood cultures treated with TiO_2 and the two boron compounds.

Groups	SCEs/cell (± SD)
Control	6.12 ± 1.45[a]
DMSO	6.41 ± 1.62[a]
TiO_2 (1 µM)	6.68 ± 1.24[a]
TiO_2 (2 µM)	7.42 ± 1.48[b]
TiO_2 (3 µM)	7.89 ± 1.53[b]
TiO_2 (5 µM)	10.61 ± 1.34[c]
TiO_2 (7.5 µM)	13.26 ± 1.68[d]
TiO_2 (10 µM)	16.44 ± 1.71[e]
Ke (2.5 µM)	6.55 ± 1.30[a]
Ke (5 µM)	6.47 ± 1.43[a]
Ke (10 µM)	6.70 ± 1.51[a]
Pr (2.5 µM)	6.22 ± 1.18[a]
Pr (5 µM)	6.52 ± 1.25[a]
Pr (10 µM)	6.45 ± 1.63[a]
TiO_2 (1 µM) + Ke (2.5 µM)	6.36 ± 1.38[a]
TiO_2 (1 µM) + Ke (5 µM)	6.30 ± 1.54[a]
TiO_2 (1 µM) + Ke (10 µM)	6.65 ± 1.40[a]
TiO_2 (1 µM) + Pr (2.5 µM)	6.50 ± 1.29[a]
TiO_2 (1 µM) + Pr (5 µM)	6.42 ± 1.60[a]
TiO_2 (1 µM) + Pr (10 µM)	6.29 ± 1.52[a]
TiO_2 (2 µM) + Ke (2.5 µM)	7.19 ± 1.53[b]
TiO_2 (2 µM) + Ke (5 µM)	7.04 ± 1.38[b]
TiO_2 (2 µM) + Ke (10 µM)	6.76 ± 1.17[a]
TiO_2 (2 µM) + Pr (2.5 µM)	7.35 ± 1.53[b]
TiO_2 (2 µM) + Pr (5 µM)	7.10 ± 1.25[b]
TiO_2 (2 µM) + Pr (10 µM)	6.68 ± 1.37[a]
TiO_2 (3 µM) + Ke (2.5 µM)	7.42 ± 1.34[b]
TiO_2 (3 µM) + Ke (5 µM)	7.40 ± 1.15[b]
TiO_2 (3 µM) + Ke (10 µM)	7.06 ± 1.59[b]
TiO_2 (3 µM) + Pr (2.5 µM)	7.80 ± 1.50[b]
TiO_2 (3 µM) + Pr (5 µM)	7.54 ± 1.48[b]
TiO_2 (3 µM) + Pr (10 µM)	7.22 ± 1.45[b]
TiO_2 (5 µM) + Ke (2.5 µM)	10.08 ± 1.57[c]
TiO_2 (5 µM) + Ke (5 µM)	9.22 ± 1.26[b]
TiO_2 (5 µM) + Ke (10 µM)	8.42 ± 1.60[b]
TiO_2 (5 µM) + Pr (2.5 µM)	10.69 ± 1.73[c]
TiO_2 (5 µM) + Pr (5 µM)	10.25 ± 1.63[c]
TiO_2 (5 µM) + Pr (10 µM)	9.13 ± 1.36[b]
TiO_2 (7.5 µM) + Ke (2.5 µM)	11.08 ± 1.69[c]
TiO_2 (7.5 µM) + Ke (5 µM)	10.70 ± 1.52[c]
TiO_2 (7.5 µM) + Ke (10 µM)	10.50 ± 1.74[c]
TiO_2 (7.5 µM) + Pr (2.5 µM)	12.86 ± 1.44[d]
TiO_2 (7.5 µM) + Pr (5 µM)	12.05 ± 1.50[d]
TiO_2 (7.5 µM) + Pr (10 µM)	11.24 ± 1.63[c]
TiO_2 (10 µM) + Ke (2.5 µM)	15.20 ± 1.65[e]
TiO_2 (10 µM) + Ke (5 µM)	13.10 ± 1.50[d]
TiO_2 (10 µM) + Ke (10 µM)	11.38 ± 1.41[c]
TiO_2 (10 µM) + Pr (2.5 µM)	16.35 ± 1.83[e]
TiO_2 (10 µM) + Pr (5 µM)	14.88 ± 1.65[d]
TiO_2 (10 µM) + Pr (10 µM)	13.76 ± 1.55[d]

Ke= Kernite; Pr= Probertite. Values are mean ± Standard Deviation. Means in the same column followed by the same letter are not significantly different at the $p<0.05$ level

Table 2. The frequencies of MN in binucleated cells after in vitro treatment with different concentrations of TiO_2, kernite and probertite.

Groups	SCEs/cell (± SD)
Control	7.25 ± 3.60[a]
DMSO	7.70 ± 3.80[a]
TiO_2 (1 µM)	8.05 ± 4.25[a]
TiO_2 (2 µM)	8.20 ± 4.50[a]
TiO_2 (3 µM)	8.60 ± 4.40[a]
TiO_2 (5 µM)	11.70 ± 5.64[b]
TiO_2 (7.5 µM)	13.85 ± 5.90[c]
TiO_2 (10 µM)	16.75 ± 6.85[d]
Ke (2.5 µM)	7.30 ± 3.85[a]
Ke (5 µM)	7.60 ± 4.10[a]
Ke (10 µM)	7.05 ± 3.15[a]
Pr (2.5 µM)	7.40 ± 3.45[a]
Pr (5 µM)	7.50 ± 4.10[a]
Pr (10 µM)	7.10 ± 4.05[a]
TiO_2 (1 µM) + Ke (2.5 µM)	7.60 ± 4.20[a]
TiO_2 (1 µM) + Ke (5 µM)	7.40 ± 4.40[a]
TiO_2 (1 µM) + Ke (10 µM)	7.85 ± 4.10[a]
TiO_2 (1 µM) + Pr (2.5 µM)	7.30 ± 3.80[a]
TiO_2 (1 µM) + Pr (5 µM)	7.40 ± 4.05[a]
TiO_2 (1 µM) + Pr (10 µM)	7.20 ± 3.50[a]
TiO_2 (2 µM) + Ke (2.5 µM)	7.60 ± 4.30[a]
TiO_2 (2 µM) + Ke (5 µM)	7.10 ± 3.80[a]
TiO_2 (2 µM) + Ke (10 µM)	7.40 ± 3.50[a]
TiO_2 (2 µM) + Pr (2.5 µM)	7.15 ± 4.10[a]
TiO_2 (2 µM) + Pr (5 µM)	7.70 ± 3.30[a]
TiO_2 (2 µM) + Pr (10 µM)	7.65 ± 4.30[a]
TiO_2 (3 µM) + Ke (2.5 µM)	7.30 ± 3.40[a]
TiO_2 (3 µM) + Ke (5 µM)	7.55 ± 4.10[a]
TiO_2 (3 µM) + Ke (10 µM)	7.70 ± 4.30[a]
TiO_2 (3 µM) + Pr (2.5 µM)	7.45 ± 3.80[a]
TiO_2 (3 µM) + Pr (5 µM)	7.65 ± 3.55[a]
TiO_2 (3 µM) + Pr (10 µM)	7.35 ± 4.05[a]
TiO_2 (5 µM) + Ke (2.5 µM)	10.70 ± 4.50[b]
TiO_2 (5 µM) + Ke (5 µM)	9.50 ± 3.90[b]
TiO_2 (5 µM) + Ke (10 µM)	9.70 ± 4.25[b]
TiO_2 (5 µM) + Pr (2.5 µM)	11.60 ± 4.10[b]
TiO_2 (5 µM) + Pr (5 µM)	10.40 ± 4.05[b]
TiO_2 (5 µM) + Pr (10 µM)	10.05 ± 3.60[b]
TiO_2 (7.5 µM) + Ke (2.5 µM)	11.10 ± 4.40[b]
TiO_2 (7.5 µM) + Ke (5 µM)	10.40 ± 3.85[b]
TiO_2 (7.5 µM) + Ke (10 µM)	9.60 ± 4.20[b]
TiO_2 (7.5 µM) + Pr (2.5 µM)	12.70 ± 4.50[c]
TiO_2 (7.5 µM) + Pr (5 µM)	11.25 ± 3.90[b]
TiO_2 (7.5 µM) + Pr (10 µM)	10.55 ± 4.30[b]
TiO_2 (10 µM) + Ke (2.5 µM)	14.30 ± 3.95[c]
TiO_2 (10 µM) + Ke (5 µM)	12.75 ± 4.50[c]
TiO_2 (10 µM) + Ke (10 µM)	11.65 ± 4.20[b]
TiO_2 (10 µM) + Pr (2.5 µM)	15.85 ± 4.35[d]
TiO_2 (10 µM) + Pr (5 µM)	13.70 ± 4.40[c]
TiO_2 (10 µM) + Pr (10 µM)	12.80 ± 4.55[c]

Ke= Kernite; Pr= Probertite. Values are mean ± Standard Deviation. Means in the same column followed by the same letter are not significantly different at the $p<0.05$ level

Despite the uncertainity about the specific role of kernite and probertite in human whole blood cultures, the SCE and MN tests showed that these boron compounds were non-genotoxic, while TiO_2 induced DNA damage. It was also shown that kernite and probertite decreased the genotoxicity of TiO_2 when administered at the same time in a clear dose-related manner. This is the first report describing the protective effects of kernite and probertite against TiO_2 genotoxicity on human

whole blood cultures. It could be possible that TiO_2-induced reactive oxygen species formation and oxidative damage might also contribute to its genotoxicity. The protective effects could be important cytogenetic characteristics of kernite and probertite, yet how this activity relates to the antimutagenic property of this agent is difficult to understand. Results also showed that kernite or probertite did not completely inhibit induction of SCEs and MN formations by TiO_2. As a matter of fact, the rates of SCEs and MN formations following selected boron compounds treatment were still higher than controlled values observed in the present study.

REFERENCES

Afaq, F., Abidi, P., Matin, R. and Rahman, Q 1998. Activation of alveolar macrophages and peripheral red blood cells in rats exposed to fibers/particles. *Toxicol Lett* 99(3): 175-82.

Abou-Eisha, A. and Afifi, M 2004. Genotoxic evaluation of the antimalarial drug, fansidar, in cultured human lymphocytes. *Cell Biol Toxicol* 20(5): 303-11.

Bernard, B.K., Osheroff, M.A., Hofmann, A., Mennear, J.H 1990. Toxicology and carcinogenesis studies of dietary titanium dioxide-coated mica in male and female Fischer 344 rats. *J Toxicol Environ Health* 29: 417–29.

Cotton, F.A and Wilkinson, G. (5th ed.) 1998. *Advanced inorganic chemistry*. New York: John Wiley and Sons.

Dodd, C.R.E., Sharman, R.L., Bloomfield, S.F., Booth, I.R., Stewart, G.S.A.B 1997. Inimical processes: bacterial self-destruction and sub-lethal injury. *Trends Food Sci Technol* 8:238-44.

Evans, H. J. and O'Riordan, M. L 1975. Human peripheral blood lymphocytes for the analysis of chromosome aberrations in mutagen tests. *Mutat Res* 31: 135-48.

Fenech, M. and Morley, A.A 1985. Measurement of micronuclei in lymphocytes. *Mutat Res* 147 (1-2): 29-36.

Fenech, M 1993. The cytokinesis-block micronucleus technique: a detailed description of the method and its application to genotoxicity studies in human populations. *Mutat Res* 285(1): 35-44.

Gelis, C., Girard, S., Mavon, A., Delverdier, M., Paillous, N., Vicendo, P 2003. Assessment of the skin photoprotective capacities of an organo-mineral broad-spectrum sunblock on two ex vivo skin models. *Photodermatol Photoimmunol Photomed* 19: 242-53.

Gurr, J.R., Alexander, S.S.,Chien-Hung Chen, W. and Jan, K.Y 2005. Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology* 213 (1-2): 66-73.

Hesterberg, T.W., Bunn, W.B., McClellan, R.O., Hart, G.A., Lapin, C.A 2005. Carcinogenicity studies of diesel engine exhausts in laboratory animals: a review of past studies and a discussion of future research needs. *Crit Rev Toxicol* 35 (5): 379-411.

Hunt, C.D. and Idso, J.P 1999. Dietary boron as a physiological regulator of the normal inflammatory response: a review and current research progress. *J. Trace Elem Exp Med* 12: 221–33.

Leopold, F. In: Pryor, W. A. (Ed.) 1976. *Glutathione peroxidase brought in to focus. Free Radicals in Biology*. New York: Academic Press.

Lindenschmidt, R.C., Driscoll, K.E., Perkins, M.A., Higgins, J.M., Maurer, J.K., Belfiore, K.A 1990. The comparison of a fibrogenic and two nonfibrogenic dusts by bronchoalveolar lavage. *Toxicol Appl Pharmacol* 102: 268–81.

Lu, P.J., Ho, I.C., Lee, T.C. 1998. Induction of sister chromatid exchanges and micronuclei by titanium dioxide in Chinese hamster ovary-K1 cells. *Mutat Res* 414(1-3):15-20.

Maier, R. and Schmid, W 1976. Ten model mutagens evaluated by the micronucleus test. *Mutat Res* 40: 325-38.

Meister, A 1983. Selective modification of glutathione metabolism. Science 220: 472-77.

Miller, B.M., Pujadas, E., Gocke, E 1995. Evaluation of the micronucleus test in vitro using Chinese hamster cells: results of four chemicals weakly positive in the in vivo micronucleus test. *Environ Mol Mutagen* 26(3): 240-47.

Nagy, E., Johansson, C., Zeisig, M., Moller, L 2005. Oxidative stress and DNA damage caused by the urban air pollutant 3-NBA and its isomer 2-NBA in human lung cells analyzed with three independent methods. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 827(1): 94-103.

Olmedo, D.G., Tasat, D.R., Guglielmotti, M.B., Cabrini, R.L 2005. Effect of titanium dioxide on the oxidative metabolism of alveolar macrophages: an experimental study in rats. *J Biomed Mater Res A* 73(2): 142-49.

Pahl, M.V., Culver, B.D. and Vaziri, N.D 2005. Boron and the kidney. *J Ren Nutr* 15 (4) :362-70.

Pawa, S. and Ali, S 2006. Boron ameliorates fulminant hepatic failure by counteracting the changes associated with the oxidative stress. *Chem-Biol Inter* 160 (2): 89-98.

Perry, P. and Wolff, S 1974. New Giemsa method for the differential staining of sister chromatids. *Nature* 251: 156-58.

Rahman, Q., Lohani, M., Dopp, E., Pemsel, H., Jonas, L., Weiss, D.G., Schiffmann, D 2002. Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts. *Environ Health Perspect* 110(8): 797-800.

Rahman, Q., Norwood, J., Hatch, G 1997. Evidence that exposure of particulate air pollutants to human and rat alveolar macrophages leads to differential oxidative response. *Biochem Biophys Res Commun* 240: 669–72.

Schapira RM, Ghio AJ, Effros RM, Morrisey J, Almagro UA, Dawson CA, Hacker AD (1995) Hydroxyl radical production and lung injury in the rat following silica or titanium dioxide instillation in vivo. Am J Respir Cell Mol Biol 12:220–226.

Schmid, W 1975. The micronucleus test. *Mutat Res* 31: 9-15.

Shelby, M.D., Erexson, G.L., Hook, G.J., Tice, R.R 1993. Evaluation of a three-exposure Mouse bone marrow micronucleus protocol: results with 49 chemicals. *Environ Mol Mutagen* 21: 160–79.

Bor Bileşikleri Sıçan Karaciğerinde Kolloidal Bizmut Subsitrata Karşı Hücresel Korumayı Sağlar

Boron Compounds Provide Cytoprotection in Rat Liver Against Colloidal Bismuth Subcitrate

F. Geyikoğlu & H. Türkez
Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey

ÖZET: Kolloidal bizmut subsitrat (CBS) karaciğerde toksik etkilere sahiptir. Borun hastalıklardaki rolü yakın zamanda teklif edildi. Bu çalışmada sıçan karaciğeri üzerinde farklı konsantrasyonlarda (1, 2.5 ve 5 mg/kg) CBS ve bor bileşiklerinin (borik asit ve boraks) etkileri araştırıldı. Borik asit ve boraks CBS'nin intraperitonal enjeksiyonlarından önce sıçanlara birbirini takip eden 3 gün süresince verildi. Kontrol ve deney gruplarında serum markör enzimleri çalışıldı. Aynı zamanda karaciğerin histolojisi ışık mikroskobu ile incelendi. Sonuçlarımıza gore, bor bileşikleri tek başına herhangi bir olumsuz etkiye sahip değildi. 5 mg/kg CBS serum markör enzimlerinin seviyelerini belirgin bir şekilde artırdı. Oysa, borik asit ve boraks ile ön muamele CBS'nin serum markör enzimleri üzerindeki olumsuz etkilerini inhibe etti. Bor bileşikleri CBS ile teşvik edilmiş erken hepatik morfolojik hasarı da düzeltti. Üstelik, boraks CBS'nin sebep olduğu karaciğer hasarını önlemede borik asitten çok daha etkili oldu.

ABSTRACT: Colloidal bismuth subcitrate (CBS) has toxic effects on liver. The role of boron in diseases has recently been suggested. In this study was investigated the effects of CBS and boron compounds (boric acid and borax) at different concentrations (1, 2.5 and 5 mg/kg) on rat liver. Boric acid and borax were given for 3 consecutive days to rats before intraperitoneal injections of CBS. Serum marker enzymes were studied in control and experimental groups. The histology of liver were also examined by a light microscope. According to our results, boron compounds alone have not any adverse effect. 5 mg/kg CBS significantly increased the levels of serum marker enzymes. Whereas, pretreatment with boric acid and borax inhibited the negative effects of CBS on serum marker enzymes. Boron compounds also significantly ameliorated early hepatic morphological change induced by CBS. Moreover, borax was more effective than boric acid in preventing CBS-induced liver injury.

1 INTRODUCTION

CBS has been used successfully in the treatment of duedonal ulcer disease (Bradley et al.1994). However, the therapeutic bismuth compounds are now being marred by episodes of serious adverse reactions. As a matter of fact, the toxic effects of CBS were detected in liver and kidney from control and treated animals (Sarikaya et al. 2002). Deposits of bismuth (Bi) were found in lymph nodes, liver, spleen and kidney as well as in macrophages in the gastrointestinal lamina propria. At the subcellular level, Bi was found exclusively in lysosomes, primarily in macrophages and dendritic cells (Larsen et al. 2003).

On the other hand, boron plays a role in improving arthritis, plasma lipid profiles, and brain function (Newnham 1991, Penland 1994). Boron may also has an important role in regulating the respiratory burst, which is the reactive oxygen species (ROS) mechanism by which white blood cells kill microorganisms (Hunt 1994). Moreover, medicinal applications include boron neutron capture therapy and drug delivery (Juha et al. 2001).

Thus, the aim of this work was to investigate the effects of CBS after administration of different boron compounds, boric acid and borax on rat liver. Here we must stress that the approach of the present study is contributory solely from the viewpoint of basic research but may prove the way for future studies that could address the rationale for clinical application.

2 MATERIALS and METHODS

Experiment was carried out on Sprague-Dawley rats, 8 wk old, weighing 150-200 g. The animals were kept on a12-h light-dark cycle and allowed free access to food and water.

The animals were randomly divided into 18 groups. There were five rats in each group. Rats received a single injection of different doses of CBS and boron compounds as boric acid and borax (1, 2.5 and 5 mg/kg) except for control groups. In addition to injections of all doses of compounds alone for 3 consecutive days, boron compounds (at the same doses as CBS) to rats before administration of CBS were given intraperitoneally at mentioned duration. These investigations stem from the work of Gallardo-Williams et al. (2004). Afterwards, the animals were sacrificed with ether and blood sampels were collected into serum superator tubes (Microtainer; Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ, USA), allowed to stand (75-90 min), centrifuged (11.000 g, 5 min), serum harvested, and stored at -20 °. The following parameters (AST,ALT, ALP and LDH) were performed at 37° on a clinical chemistry automatic analyzer ADVIA 1650 (Bayer Diagnostics, Tarrytown, New York, USA). AST, ALT,ALP and LDH were measured by commercial AST kit, ALT kit, ALP kit and LDH kit (Bayer Diagnostics, Tarrytown, NY, USA).

Variations of serum enzymes after compounds exposure were used as liver-injury biomarkers. Livers of animals were also used for slide preparation. The liver sampels were fixed in 10% formaldehyde and were embedded in parafin for microscopic examination. Sections (5 μm) were obtained and stained with HE. Afterwards the slides were examined under a light microscope.

2.1 Statistical Analysis

Experimental data were analyzed using one-way analysis of variance (ANOVA) to determine whether any treatment significantly differed from the controls. Significant differences between the controls and treated samples were confirmed by Fisher's least significant difference test. Results presented as mean ±SD values < 0.05 were regarded as statistically significant.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The biochemical results of the present study were given in Tables 1 and 2. It clearly indicates that there is a significant increase in the serum enzymic levels (AST, ALT, ALP and LDH) after the highest dose of CBS (Table 1). At later times, severe liver injury was evidenced by necrosis of hepatocyte causing elevation of serum enzymes (AST and ALT) (Demerdash 2001). The liver and kidney have been shown to be the target organs of acute CBS toxicity (Canena et al. 1998). Tissue accumulation of Bi even occured after short-course therapy with CBS (Gane et al. 1996). Electron microscopy revealed swollen mitochondria and distortion of mitochondrial inner membranes in rat liver at the 40- and 80-mg/kg dose levels of bismuth subnitrate ($BiONO_3$) (Woods & Fowler, 1987). In vitro studies conducted within 1-h periods with Bi concentrations at 0, 0.1, and 0.4 mM in reaction mixtures in rats revealed the direct action of the metal on membrane bound enzymes in liver. In addition, Leussink et al. (2001) reported disorganization of functions of liver and kidney in rats injected with CBS. At this point, our study provided biochemical evidence of CBS-induced hepatic injury. As a matter of fact, the elevation in transaminase is encountered in conditions causing hepatocellular damage, loss of functional integrity of the cell membrane, and necrosis such as in chemically induced liver injury and elevation in enzymes (Sujatha et al. 1999). Thus, it will be relevant to briefly mention the importance of enzymic changes as manifestations of tissue toxicity. A significant increase in ALP could occur in paranchymal liver disorders such as hepatitis and cirrhosis , and striking elevation is encountered with extrahepatic biliary tract (mechanical) obstruction or with intrahepatic (functional cholestasis) (Salvatore et al. 1997). On the other hand, the LDH activity in the medium occurs as a result of cell membrane disintegration and enzyme leakage (Lindell et al. 1996).

No change in the activity levels of AST, ALT, and ALP was seen when the effects of boron compounds alone were studied relative to the control group; rather a slight decrease in LDH was noticed (at 2.5 and 5 mg/kg borax).

Table 1. Biochemical data for Sprague-Dawley rats treated with CBS, boric acid (BA) and borax compounds for 3 days.

Groups	AST (IU/L)	ALT (IU/L)	ALP (IU/L)	LDH (IU/L)
Control	149±11	74±2	172±14	1588±211
CBS (1mg/kg)	155±15	78±3	177±16	1604±240
CBS (2.5mg/kg)	161±12	77±2	173±15	1635±227
CBS (5mg/kg)	210±18*	96±3*	239±19*	2185±287*
BA (1mg/kg)	146 ± 13	71±2	168±13	1617±264
BA (2.5mg/kg)	153 ± 16	76±2	176±17	1612±225
BA (5mg/kg)	157 ± 14	75±2	171±14	1648±240
Borax (1mg/kg)	155 ± 9	74±2	168±15	1638±254
Borax (2.5mg/kg)	149 ± 11	77±3	175±18	1567±209
Borax (5mg/kg)	157 ± 14	72±2	176±17	1556±235

Values are mean ± Standard Deviation. * means significantly different from its control at the $p<0.05$ level.

Results of our biochemical parameters also convincingly showed a protective role of boric acid (5 mg/kg) and borax (2.5 and 5 mg/kg) against CBS-induced liver injury (Table 2).

Table 2. Biochemical data for Sprague-Dawley rats treated with CBS (5 mg/kg), boric acid (BA) and borax (BX) together for 3 days.

Groups	AST (IU/L)	ALT (IU/L)	ALP (IU/L)	LDH (IU/L)
Control	149±11	74±2	172±14	1588±211
CBS	210±18*	96±3*	239±19*	2185±287*
CBS + BA1	206±14*	92±2*	233±16*	2114±251*
CBS + BA2	192±17*	86±3*	214±17*	2049±228*
CBS + BA3	156±16	76±2	179±13	1659±246
CBS+ BX1	190±17*	91±3*	218±15*	2096±227*
CBS+ BX2	158±12	77±3	172±17	1979±244*
CBS+ BX3	152±13	71±2	169±14	1633±251

Values are mean ± Standard Deviation. * means significantly different from its control at the $p<0.05$ level.

Control groups exhibited normal hepatoytes with well-preserved cytoplasm and nucleus (Fig.1).

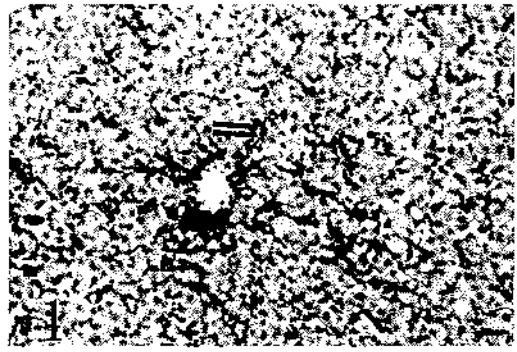


Figure 1. Liver of the control rats. Arrow; central vein, Double arrow; Kupffer cells. HEX200.

Our study also established that Bi-related toxicity (5 mg/kg)n on the serum enzymes is also related to the hepatic morphological change (increasing Kupffer cells) (Fig.2).

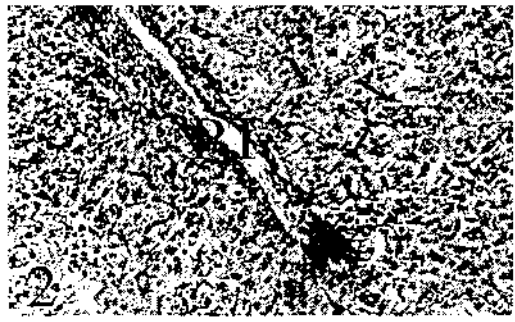


Figure 2. The liver of rats given 5 mg/kg CBS. PT; Portal triad, Arrows; Kupffer cells. HEX200.

Kupffer cells, macrophages of the liver, play an important role in liver trauma by local proliferation (Bair et al. 2005). Liver histology did not change in rats receiving boron compounds alone compared with the control groups. Whereas, boric acid (5 mg/kg) and borax (2.5 and 5 mg/kg) treatments followed by CBS prevented liver injury in comparison to the CBS alone treated group of rats (Figs. 3, 4, 5).

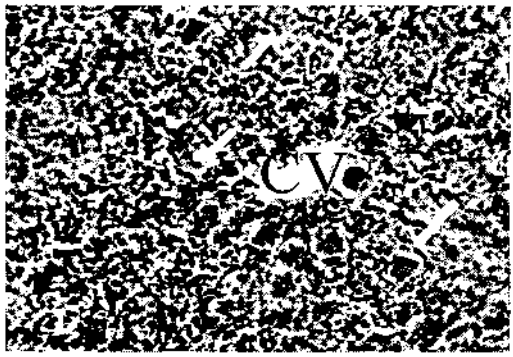
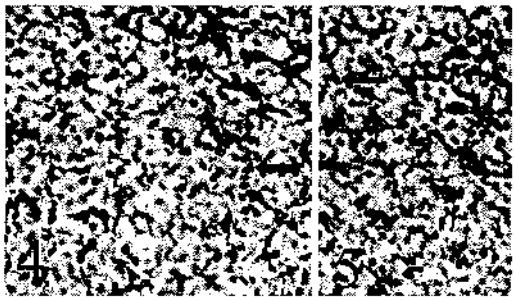


Figure 3. The liver of rats given CBS (5 mg/kg) after administration of BA (5 mg/kg). Arrows; Kupffer cells, CV; Central vein. HEX200.



Figures 4 and 5. The liver of rats given 5 mg/kg CBS after administration of 2.5 and 5 mg/kg borax, respectively. Arrow; Kupffer cells. HEX200.

A couple of hypotheses can be provided here to explain the hepatoprotective of boron. Boron can act as a metabolic regulator, inhibiting some key enzyme reactions, and thus influencing some methabolic pathways (Barr et al. 1996). Also, compounds of boron are known to interfere with the oxidative phosphorylation processes of mitochondria, elevate cAMP levels, and inhibit enzymatic hydrolytic activities. Increase in cAMP supposedly stabilizes the lysosomal membranes (Hall et al. 1980). It is suggested that membrane stabilizing function of borax may be an important mechanism and thus borax might act as a hepatoprotective agent. Few earlier reports have taken into account the affinity of borax for cis-hydroxyl groups present in membrane phosphoinositides and glycolipids (Benderour et al. 2000). Boric acid can also form ester complexes with the adjacent and cis-hydroxyl groups of organic compounds (Benderour et al. 2000).

The data presented clearly shows that borax and boric acid exactly normalize the liver and offsets the deleterious effects of CBS although there is no evidence about the possible effect mechanisms of boron compounds in the present study. Even, borax is more effective than boric acid in preventing CBS-induced liver injury.

REFERENCES

Bair, P.K., Baumgartner, U., Hempel, S., Wolff-Vorbeck G., von Dobschuetz E. A. and Hopt, U.T 2005. Kupffer cells infilitrate liver tissue early after ischemia-reperfusion and partial hepatectomy *Eur Sur Res*37(5): 290-297.

Barr, R.D., Barton, S.A. and Schull, W.J 1996. Boron levels in man: preliminary evidence of genetic regulation and some implications for human biology. *Med Hypotheses* 46: 286-289.

Benderour, T., Van Bui, T., Hess, K., Dicko, A., Belleville, F. and Dousset, B 2000. Effects of boron derivatives on extracellular matrix formation. *J Trace Elem Med Biol* 14: 168-173.

Bradley, B., Singleton, M. and Lin Wan Po, A 1994. Bismuth toxicity-A reassessment. *J Clin Pharm Ther* 14 (6): 423-441.

Canena, J., Reis, J., Pinto, A.S 1998. Ditribution of bismuth in the rat oral dosing with ranitidine bismuth subcitrate and bismuth subcitrate. *J Pharm Pharmacol* 50(3): 279-283.

El-Demerdash, F.M 2001. Effects of selenium and mercury on the enzymatic activities and lipid peroxidation in brain, liver, and blood of rats. *J Environ Sci Health B* 36(4): 489-499.

Gallardo-Williams, M.T., Chapin, R.E., King, P.E., Moser, G.J., Goldsworthy, T.L., Morrison, J.P. and Maronpot, R.R 2004. Boron supplementation inhibits the growth and local expression of IGF-I in human prostate adenocarcinoma (LNCaP) tumors in nude mice. *Toxicol Pathol* 32(1): 73-78.

Gane, E., Sutton, M.M., Pybus, J. and Hamilton, I 1996. Hepatic and cerebrospinal fluid accumulation of aluminum and bismuth in volunteers. *J Gastroenterol Hepatol* 11(10): 911-915.

Hall,I.H., Starnes, C.O., McPhail, A.T.,Wisian-Neilson, Das, M.K., Harchelroad Jr. and Spielvogel, B.F 1980. Anti-inflammatory activity of amine cyanoboranes, and related compounds. *J Pharm Sci* 69: 1025-1029.

Hunt, C.D 1994. The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models. *Environ Health Perspect* 102(7): 35-43.

Juha, L., Kulvik, M., Ruokonen, I., Vahatalo, J., Zilliacus, R., Farkkila, M. and Kallio, M 2001. Atomic emission method for total boron in blood during neutron-capture therapy. *Clin Chem* 47: 1796-1803.

Larsen, A., Martiniy, N., Stoltenberg, M., Danscher, G. and Rungby, J 2003. Gastrointestinal and systemic uptake of bismuth in mice after oral exposure. *Pharmachol Toxicol* 93(2): 82-90.

Leussink, B.T., Slikkerveer, A. and Engelbrecht, M.R 2001. Bismuth overdosing- induced reversible nephrophaty in rats. *Arch Toxicol* 74(12): 745-754.

Lindell, S.L., Hansen,T.,Rankin, M., Danielewicz, R., Bezler, F.O. and Southard, J.H 1996. Donor nutritional status-a determinant of liver preservation injury. *Transplantation* 61(2): 239-247.

Newnham, R.E 1991. Arthritis or skeletal fluorosis and boron. *Int Clin Nutr Rev* 11: 68-70.

Penland, J.G 1994. Dietary boron, brain function, and cognitive performance. *Environ Health Perspect* 102(7): 65-72.

Salvatore, F., Sacchetti, L.and Castaldo, G 1997. Multivariate discriminant analysis of biochemical parameters for the differentiation of clinically confounding liver disease. *Clin Chim Acta* 257(1): 41-58.

Sarikaya, M., Sevinc, A., Ulu, R., Ates, F. and Ari, F 2002. Bismuth subcitrate nephrotoxicity. A reversible cause of acute oliguric renal failure. *Nephron* 90(4): 501-502.

Sujatha,R., Jayakumar, A.R., Krisnamoorthy, M.S., Paul, V. and Jayakumar, R 1999. Behavioural and biochemical changes after simultaneous and post-treatment of vitamin A and D on cadmium toxicity. *Environ Toxicol Pharmacol* 7: 189-197.

Woods, J.S. and Fowler, B.A 1987. Alteration of mitochondrial structure and heme biosynthetic parameters in liver and kidney cells by bismuth. *Toxicol Appl Pharmacol* 90(2): 274-283.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Tarafından Borun İnsan Sağlığı Üzerine Etkilerine Yönelik Yaptırılan Çalışmalar

Studies Performed by Eti Mine Works General Management for Assessment of Boron Exposure and Its Effects on Human Health

A. Mergen, S. Cüce, S. Türköz, M. Kocabaş & O. Yılmaz
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, İstanbul Yolu, 9. km, Güvercinlik, Ankara, Türkiye

ÖZET: Kurumumuz borların üretim kapasitesinin ve ürün çeşitliliğinin artırılmasının yanı sıra borların canlılar, özellikle de insanlar üzerindeki etkilerinin saptanmasına yönelik çalışmalar da yaptırmaktadır. Bu kapsamda; 1995 yılından bu yana çeşitli üniversitelere farklı çalışmalar yaptırılmıştır. Prof. Bekir Sıtkı Şaylı tarafından 1995-2001 yılları arasında bor bölgelerinde yaşayan ve bor üretiminde çalışan insanlar üzerinde yapılan çalışmalar, bor ve bileşikleriyle maruziyetin insanların üreme sağlığı üzerinde herhangi bir olumsuz etkisi olmadığını ortaya koymuş ve proje çıktıları uluslararası bilimsel dergi, sempozyum ve kongrelerde yayımlanmıştır. 2004 yılında ise "İnsanların Bir Günde Aldıkları Bor Miktarının Saptanması ve Bunun İnsan Sağlığına Etkilerinin Belirlenmesi" projesi başlatılmış ve bu kapsamda uzun süreli olarak bora maruz kalan insanların ve kontrol grubunun bor maruziyetleri idrar ve kan analizleriyle tespit edilmiştir. Proje sonucunda bor maden ve fabrikalarında çalışanlar ve borca zengin bölgelerde yaşayanlar için günlük bor maruziyetleri 6-8 mg/gün aralığında seyretmekte iken, kontrol grubu için 1,20 mg/gün civarındadır.

ABSTRACT: In addition to increasing production capacity and product diversity, Eti Mine Works also performs studies to determine the effect of boron on the livings especially on human. In this respect, Eti has performed various projects since 1995 by means of different universities. The studies made by Prof. Saylı between 1995-2001 on people who live in the boron rich regions and work in the boron plants indicated that boron exposure does not effect human reproductive performance adversily. The outcomes of the projects were published in the scientific journals, and symposiums. In 2004, another project that is "Estimation of daily boron intake of humans and determination of its effects on human health" has been started and aimed to find out the boron exposure levels in both people who exposed to boron for many years and in control group by urine and blood analysis. The result of this study indicated that the daily boron intake of humans exposed to boron in boron mines, factories and in boron rich regions is between 6-8 mg/day and around 1,20 mg/day for the control group..

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgi

Bor, doğada serbest element haliyle bulunmayıp, oksijen ile yapmış olduğu bileşikler şeklinde bulunur ve bu tür bileşiklere borat adı verilir. Bor yeryüzünde toprak, kayalar ve suda az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir elementtir. Dünya kabuğunda 10-20 ppm, deniz ve okyanuslarda ise 0,5-9,6 ppm (ortalama 4.6 ppm) seviyelerinde bor bulunduğu bilinmektedir (Woods, 1994). Bor oksit ve borik asit aynı zamanda en sık rastlanan bor bileşikleri olup özellikle okyanuslardan buharlaşarak havaya karışan borik asit, yağmur ve karla toprağa inip yeraltı ve yerüstü sularıyla etrafa yayılır.

Bor mineralleri bazı alanlarda konsantre olarak kullanılabildiği gibi, genel olarak rafine bor bileşiklerine ve uç ürünlere dönüştürüldükten sonra geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Türkiye'deki tek bor üreticisi konumunda bulunmakta olup, ayrıca dünya bor pazarında da %35 payla birinci şirket konumuna gelmiştir (Roskill, 2006).

Dünya bor rezervlerinin %72'sinden fazlası ülkemizde bulunmaktadır. Ancak, günümüzde sadece bir kaynağın rezervlerine sahip olmak yetmemekte, onun çıkarılması ve sanayinin istediği standartlarda işlenerek kullanım alanlarına sunulması gerekmektedir. İşte bu süreçte madencilik ve sanayi faaliyetlerinin sürdürülebilirliğini sağlamak için temel olgulardan biri olarak Çevre ve İnsan Sağlığı kavramı ortaya çıkmaktadır. Sürdürülebilir üretim ve gelişmenin temel ayaklarından birisi üretim sistemlerinin ve üretilen ürünlerin çevreye zarar

vermemesidir. İşletmeler ve Kurumlar bunu sağladığı ölçüde uzun ömürlü olabilmekte ve gelişebilmektedir. Aksi takdirde ürün pazarı her geçen gün daralmakta, çalışanlarıyla ve çevre sakinleriyle kavgalı kurumlar ortaya çıkmaktadır. Bu kapsamda, Kurumumuz bor mineral ve ürünlerinin insan ve çevre sağlığı üzerine etkilerini belirlemeye yönelik çalışmalara önem vermiştir.

Ülkemizde bor yatakları Eskişehir'in Kırka beldesi, Kütahya'nın Emet ve Hisarcık ilçeleri, Bursa'nın Kestelek köyü ve Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde bulunmaktadır. Batı Anadolu da geniş bir alanda bulunan bor madenlerine bitişik yerleşim alanları ve köyler mevcut olup, bu yerleşim bölgelerinde binlerce yıldır insanlar yaşamakta ve yüksek düzeyde bora hem içme suları yoluyla hem de yiyecekler yoluyla maruz kalmaktadırlar. Yüksek oranda bora maruziyet ortamında yaşayan ve/veya çalışan insanlarda bugüne kadar bor maruziyetine bağlı herhangi bir hastalık saptanmamıştır. Bu açıdan, Kurumumuz tarafından doğal bir bor laboratuarı olan ülkemizde mevcut verilerin bilimsel çalışmalarla ortaya konulması hedeflenerek bor maruziyetinin çevre ve insanların sağlıkları üzerindeki etkilerini ortaya koyacak araştırma çalışmaları yaptırılmış ve yaptırılmaktadır.

Yaptırılan bu çalışmalarla aynı zamanda Avrupa Birliği tarafından yürütülmekte olan "borik asit ve sodyum boratların tehlikeli madde olarak sınıflandırılması" kapsamında ortaya atılan iddialara cevap teşkil etmesi amaçlanmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde kimyasal ürünlerin insan sağlığı üzerindeki etkilerini belirlemeye yönelik çalışmalara önem verilmekte ve kimyasal ürünlerin sınıflandırılması çalışmaları yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Bu kapsamda borun hayvanlar üzerindeki çalışmalarda ortaya çıkan olumsuz etkileri neden gösterilerek insanlarda da benzer etkilere neden olabileceği varsayımıyla borların zararlı kimyasal madde olarak sınıflandırılmasına çalışılmaktadır. Bilimsel dayanaktan yoksun bu girişimin sonuçları itibariyle bor kullanımını olumsuz yönde etkileyeceği açıktır.

1.2 Borun canlılara etkisi

Bor, sulama suyu ve topraktan bitkilerin bünyesine taşınmaktadır. İnsanlar ve hayvanlar da beslenme yoluyla bitkilerden ve içme suyundan bora maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle bor dünyamızın yapısında ve üzerinde yaşayan canlıların bünyesinde bulunmaktadır.

1.2.1. Bor ve bitkiler

Borun bitkilerin normal gelişmesi ve optimal derecede ürün vermeleri için gerekli bir element olduğu 1920'lerden itibaren bilinmektedir (Warington, 1923). Bor, hormon ve nükleik asit metabolizmasında rol oynayarak hücre olgunlaşması ve farklılaşmasında görev almaktadır (Underwood, 1971). Baklagiller, pancar, elma gibi bitkilerin bor gereksinmeleri yüksek; pamuk, tütün, marul, şeftali ve kiraz gibilerinki orta; tahıl patates ve çilekgillerinki azdır. Gerektiğinde gübreye eklenen borla toprak zenginleştirilmektedir.

1.2.2. Bor ve hayvanlar

Bor maruziyetinin hayvanlar üzerindeki etkilerini belirlemeye yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Hayvanlar üzerinde borun kanserojen etkisini saptamaya yönelik araştırmalar, borik asit ve boraksın genotoksik olmadığını göstermiştir (Dieter, 1994). Bor bileşikleriyle temasın kansere yol açmadığı, genleri değiştirmediği ve yüksek yoğunluklarda bile kromozom düzensizliğine sebep olmadığı ispatlanmıştır.

Eksik bor diyetleri uygulanmış hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, borun normal üreme ve embriyo gelişmeleri üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermiştir. Kurbağa larvasının üreme kapasitesi, borik asidin diyetten ve sudan tamamen uzaklaştırılmasıyla elimine edilebilmekte ve borik asit eksikliği ceninin gelişmesine etki etmektedir (Fort ve ark., 1998). Balığın embriyo-larva dönemi gelişimi, borun eksikliğine duyarlıdır (Rowe ve Eckhert, 1999). Kemirgenlerde, dişiye düşük bor diyeti uygulaması, blastocyst oluşumunda ve blastocyst hücre sayısında azalmaya ve ölü embriyo sayısında artışa neden olmaktadır (Lanoue ve ark., 1998).

Laboratuar hayvanlarına kısa ve uzun periyotlarda ağız yoluyla borik asit veya boraks verilmesi halinde zarar gören asıl organın testisler olduğu belirlenmiştir (Weir ve Fisher, 1972, Ku ve ark., 1993, Fail ve ark., 1991). Testisler, dejenerasyona uğrar ve sonunda cinsel fonksiyon yitirirler. Yüksek dozlar gebelere uygulandığında yavruların gelişme düzenini bozar. Gelişmeyle ilgili toksisite özellikle fare, sıçan ve tavşanlarda gözlenmiştir (Weir ve Fisher, 1972). Ancak, etkilerin mekanizması hala yeterince anlaşılmamıştır. Fareler 1200-2500 ppm gibi oldukça yüksek dozlara 90 gün dayanırlarken 10-20 bin ppm gibi ileri derecedeki dozlarda ölür ya da sarsaklaşıp bitkin düşerler. Sıçanların içme suyuna katılan kg ağırlığa 0.84 mg miktardaki bor herhangi zarar yaratmazken miktar artar, süreç uzarsa başta erkeklik organları olmak üzere çeşitli sistemlerin harabiyeti görülür (Weir ve Fisher, 1972). Bununla birlikte 42 gün süreyle günde kg vücût ağırlığı başına 157 mg borlu besin alan sığırlarda herhangi bir olumsuzluk gözlenmemiştir.Ancak, yapılan hayvan deneylerinin büyük bir çoğunluğu borun hayvanlara ağız yoluyla ve yüksek dozlarda verilmesi sonucu gerçekleştirilmiştir.

1.2.3. Bor ve insanlar

İnsan vücuduna bor 3 farklı yolla alınabilir;

a) İçme suyu ile,
b) Yiyecekler ile,
c) Soluma (havadaki tozumadan) ve deri yoluyla

Ancak solunum sistemi ve deri yoluyla vücuda giren bor miktarı az miktarlarda olup esas maruziyet içme suyu ve yiyeceklerden kaynaklanmaktadır (Culver ve ark., 1993, Culver ve Shen, 1994, Hu ve ark., 1992). Ağız, borun vücuda girdiği asıl yoldur. Ancak bor hangi yolla vücuda girerse girsin, vücuda giren borun %85-90 kadarı ilk 24 saatte hiç değişmeden idrar yoluyla vücuttan atılır (Hunt ve ark. 1997, Culver ve ark., 1993, Culver ve ark., 1994). İlk 48 saatte atılan miktar %95-96'ya ulaşır. Bor aynı zamanda ter ve gaitayla da vücuttan atılır (Sutherland ve ark. 1999). Kısaca, bor vücutta birikmez ve dışarı atılır. Bor yumuşak dokularda birikmemekte, sadece az miktarda kemik dokusunda birikmektedir.

Literatürde borun insanlar üzerindeki etkilerini belirlemeye yönelik yapılan çalışma sayısı çok fazla olmamasına rağmen, mevcut yapılmış çalışmalar içme suyu ve yiyeceklerle normal maruziyet koşullarında bor ve bileşiklerinin insan sağlığını olumsuz etkilemediğini göstermiştir (Ecotoc, 1995 ve Hera, 2005). Doğal bor laboratuarı olarak adlandırılan Balıkesir ili Bigadiç İlçesinin İskele-Osmancık bölgelerinde yüksek bor içerikli içme suyu ile tarımsal ürünlere birkaç nesildir maruz kalan bölge sakinlerinde bugüne kadar önemli bir hastalık ve hayvansal deneylerde yaşanan olumsuzluklara benzer olaylar görülmemiştir.

Şu ana kadar borun insanların üreme sağlığına etkilerini belirlemeye yönelik olarak özellikle bora maruz kalan bor maden ve fabrikalarında çalışan işçiler ve maden yörelerinde yaşayanlar üzerinde yapılmış olan çalışmalar bor ve bileşiklerinin insanların üreme sağlığı üzerinde herhangi bir olumsuz etkisi olmadığını göstermiştir (Culver ve ark., 1993, Hubbard, 1998, Larson, 1993, Mastromatteo ve Sullivan, 1994, Şaylı ve ark., 1998, Şaylı, 1998a, b, Şaylı 2001, Şaylı, 2003, Şaylı ve ark., 2003, Whorton ve ark., 1994).

Bor, insanlar için besleyici olarak önemlidir ve muhtemel zaruri elementtir (WHO, 1996). İnsanların günlük yiyeceklerle ve içme suyuyla aldıkları bor miktarı 4-5 mg B/gün civarındadır (Moore ve ark., 1995, Moore ve ark., 1997). ABD "Food and Nutrition Board" tarafından günlük alınabilecek bor miktarı 20 mg B/gün olarak belirlenmiştir.

2 BORUN İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİ BELİRLEMEYE YÖNELİK ÇALIŞMALAR

Ülkemizin tek bor işletmeciliği yapan Kuruluşu Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü çevresiyle barışık, faaliyetleriyle ve ürünleriyle çevresine dost olmayı temel hedef edinmiştir. Eti Maden, bor madenlerinin işletilmesi ve bor ürünleri üretimi esnasında aynı zamanda bor maruziyetinin çevre ve insanların sağlıkları üzerindeki etkilerini ortaya koyacak araştırma çalışmalarını da sürdürmüştür.

Kurumumuz tarafından bu kapsamda 1995 yılından bugüne kadar toplam 7 adet araştırma projesi yaptırılmış olup, bu çalışmalardan 1 tanesi Ege Üniversite Gıda Mühendisliği, 5 tanesi Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi ve 1 tanesi ise Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi tarafından gerçekleştirmiştir. Bu projeler;

- **1995** : "Eti Holding A.Ş. Bigadiç Bor İşletmesi Civarında İçme Suyu ve Bazı Besinlerin Bor İçeriği ile Bunların İnsan Sağlığına Etkisi" Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü.
- **1996:** "İçme ve Kullanma Sularındaki Borun İnsan Sağlığına Etkilerinin Araştırılması" Ankara Üniversitesi.
- **1997:** "Bor Minerallerinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri : Yiyecek ve İçeceklerle Alınan Borun Sağlığa Etkilerinin Araştırılması" Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi.
- **1998:** "Bazı Minerallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri: Yiyecek ve İçeceklerle Alınan Bor ve Arseniğin Sağlık ve Sağkalıma Etkilerinin Araştırılması" Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi.
- **1999-2000:** "Bor Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkilerinin Epidemiyolojik Yöntemler ve Bazı Biyolojik Markerlerle Araştırılması" Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi.
- **2001-2003:** "Bor ve Bileşikleriyle Temasın İnsan Sağlığına ve Çevre Üzerine Etkilerinin Araştırılması" Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi.
- **2004:** "İnsanların Bir Günde Aldıkları Bor Miktarının Saptanması ve Bunun İnsan Sağlığına etkilerinin Belirlenmesi" Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi.

2.1 Projeler ile ilgili özet bilgiler

1995 yılında Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği tarafından yapılan proje çalışmasında bir yıl boyunca her ay Bigadiç yöresindeki beş köyden alınan bitkisel gıdalar, Simav Çayının iki farklı yerinden alınan sulama suyu, Osmanca ve İskele köylerinden alınan içme suları Bor içerikleri yönünden incelenmiştir. Analizi yapılan içme sularının bor içeriği yönünden yüksek olduğu görülmüştür. Borun yörede insan sağlığına olan etkisini tam olarak ortaya koymak için seçilecek bölgede ayrıntılı ve uzun süreli anket çalışması, sağlık taraması yapılarak sonuçların

Bor analizi ile korele edilmesi ve verilerin bilimsel metotlarla değerlendirilmesine gerek görüldüğünden, bu konuda uzman Bilim adamlarının devreye girmesi uygun görülmüştür.

Konu ile ilgili olarak Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi ile temasa geçilmiş ve yapılan görüşmeler sonucu; 1996 yılı içinde "İçme ve Kullanma Sularındaki Borun İnsan Sağlığına Etkilerinin Araştırılması" konulu proje yapılarak sonuçlandırılmıştır. İçme ve kullanma suları ile yiyeceklerin yanı sıra, solunum yoluyla alınan bor bileşiklerinin İnsan Sağlığına etkilerini araştırmak amacı ile yapılan bu çalışmada, bor ile sürekli temas sonucu risk altında sayılan toplum ele alınarak 567 aile irdelenmiştir.

1997 yılında Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi tarafından yiyecek ve içeceklerle alınan bor minerallerinin İnsan Sağlığına Etkilerini araştırmak amacıyla yapılan ve üç yıl süren bu proje çalışmasında, Bigadiç yöresinden 646, Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları çalışanlarından 127, Kırka yöresinden 160 ve Emet-Hisarcık kuşağından 136 olmak üzere toplam 1069 proband ile görüştülmüştür. Sahada yapılan çalışmalarda Bor Mineralleri yatakları üzerinde veya yakınlarındaki yerleşim birimlerinde yaşayanlar "çevre", o yörelerde olup adı geçen yerlerdeki bor fabrika ve ocaklarında halen çalışmakta olanlarla, emekliler "hem çevre hem meslek", Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları çalışanları "meslek temas gruplarını" oluşturmuşlardır. Ayrıca, proband kanalı ile bir önceki ve bir sonraki kuşaklardan toplam 6749 evlilik üzerine bilgiler edinilmiştir. Bor bölgeleri yaşayanları ve borat işçileri olmak üzere 180 kişiden kan ve idrar örnekleri alınarak bor düzeyleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucu bulunan bulgulara göre, borun insan sağlığına ve üremeye etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Proje çalışması sonucunda nihai raporların İngilizce'leri Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne gönderilmiş ve proje çıktıları Uluslararası bilimsel dergilerde ve kongrelerde yayımlanmıştır (Şaylı, 1997, Şaylı ve ark., 1998).

1998 yılı içinde aynı kapsamda "Bazı Minerallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri: Yiyecek ve İçeceklerle Alınan Bor ve Arseniğin Sağlık ve Sağkalıma Etkilerinin Araştırılması" konulu proje çalışması başlatılmıştır. Bu projede elde edilen bulgular, borun insan sağlığına olumsuz etkilerinin olmadığını ortaya koymasının yanı sıra aşağıdaki önemli noktaları da açığa çıkarmıştır. Proje çıktıları uluslar arası bilimsel dergilerde yayımlanmıştır (Şaylı, 1998a, b).

a) Bor ve bileşiklerle temas, kişilerin çocuk yapma güç ve yeteneklerini primer ve büyük olasılıkla sekonder olarak olumsuz yönde etkilememektedir.

b) Bor yatakları bölgesi sakinleriyle, çalışanların evliliklerindeki düşük ve ölü doğumlar (fötal kayıplar), kusurlu doğumlar yurdun bir başka kesimindekilerden daha yüksek değildir.

c) Proband ailelerindeki bebeklik/erken çocukluk çağı ölümleri (infant mortalite) beklenen orandan yukarıda olmadığı gibi, bunlardan dolayı çocuksuz kalmış aile % 1 kadardır.

Bor ve türevlerinin olumsuz etkileri olduğu yönünde, özellikle Avrupa Birliği Ülkelerinde farklı yaklaşımların olması sebebiyle, hem bu olumsuzlukların giderilmesi ve hem de bor türevlerinin olumlu yönlerinin ortaya konulması amacı ile; 1999 yılında "Bor Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkilerinin Epidemiyolojik Yöntemler ve Bazı Biyolojik Markerlerle Araştırılması" adlı proje çalışması başlatılmıştır. Bu projenin ilk üçer aylık iki rapor süresi içerisindeki çalışmalar Balıkesir yöresinde gerçekleştirilmiştir. Toplam 256 probanda ulaşılmış, kan-bor yoğunlukları ve idrar-bor yoğunlukları ile bazı biyolojik markerleri saptanmıştır. Laboratuvar bulguları bu bölgedeki bor değerlerinin insan sağlığını olumsuz yönde etkilemediğini göstermektedir (Şaylı, 2001).

2001 yılında başlatılan "Bor ve Bileşikleriyle Temasın İnsan Sağlığına ve Çevre Üzerine Etkilerinin Araştırılması" adlı proje çalışmasında doğal kaynaklı içme ve kullanma sularında bor düzeyleri 4 ppm daha yüksek olan bor yörelerinde doğup aynı yerlerde yaşayanlar, dolayısıyla bor ve bileşikleriyle çevre yoluyla maruz kalanlar ile bu yörelerde doğup yaşayan aynı zamanda bor ocak ve fabrikalarında çalışan, dolayısıyla bor ve bileşiklerine hem çevre hem meslek yoluyla maruz kalanlarla genelde meslek gereği maruz kalanların genel olarak sağlıklarının, özel olarak primer ve sekonder cinsel güç ve yeteneklerinin, gebelik ürünleriyle çocuklarının sağlık ve yaşamlarının etkilenip etkilenmediğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışma kapsamında borun osteoartrit ve osteoporozu önleyici etkisinin bulunup bulunmadığının saptanması ve bazı yörelerdeki şeker hastalığı yaygınlığıyla ilişkisinin bulunup bulunmadığının ortaya konması hedeflenmiştir.

Proje çalışmasında Proje Yürütücüsü Prof. Dr. Bekir Sıtkı Şaylı tarafından uzun bir süreç içerisinde hemen tüm yurt bölgelerinde yapılan ve hemen tüm toplum kesimlerinden örnekler içeren 50000'in üzerindeki aileye göre primer çocuksuzların oranının % 4'ü geçmediği ve peşpeşe iki kuşak arasında hemen hiç değişmediği saptanmıştır. Böylece 10-12 (veya 10-15) ppm/B günlük bor alımının ne çevresel ne mesleksel ne de beraberce insanın ne primer ne de sekonder cinsel performansını çok uzun süredir etkilediği savı destekten yoksun kalmaktadır. Yapılan çalışına sonucunda bor bölgeleri yaşayanları ve bor üretimi çalışanları için bor ve bileşikleriyle maruziyetin herhangi bir tehlike oluşturmadığı belirlenmiştir (Şimşek ve ark., 2003 ve Şaylı, 2003).

2004 yılında Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü ile Kurumumuz

arasında yapılan sözleşme kapsamında "İnsanların Bir Günde Aldıkları Bor Miktarının Saptanması ve Bunun İnsan Sağlığına Etkilerinin Belirlenmesi" adlı proje çalışması başlatılmıştır. Proje çerçevesinde;

- Bor bölgelerinde doğup yaşayan ve aynı zamanda bor ocak ve/veya fabrikalarında çalışan, dolayısıyla bor ve bileşiklerine hem çevre, hemde meslek yoluyla maruz kalanların bir günde aldıkları bor miktarının belirlenmesi,
- Alınan bu bor miktarının bu kişilerin sağlıklarına etkilerinin araştırılması,
- Bor ve bor bileşiklerine minimum düzeyde maruz kalanlardan oluşturulacak uygun kontrol gruplarının bir günde aldıkları bor miktarlarının belirlenmesi ve bu grubun direk bora maruz kalanlarla karşılaştırılması çalışmaları yapılmıştır.

Proje başlangıcından bu güne kadar bor bölgesi sakinlerinden ve Bor İşletmeleri çalışanlarından 158, kontrol grubundan ise 131 kişiden olmak üzere toplam 289 kişiden kan ve idrar örneği alınarak bor tayini yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda Günlük Bor Alım Miktarları Tablo 1'de sunulmuştur. Yapılan proje çalışmasında bora maruziyetin fertiliteye ve insan sağlığına olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Tablo 2) (Korkmaz ve ark., 2005a, b).

Tablo 1. Günlük Bor Alım Miktarları

1.1 Denek Grubu	2 GÜNLÜK BOR ALIMI (mg B/gün)
Bandırma ve Bigadiç Bor İşletmesi çalışanları	6,728+-0,844
Bor zengin sahalarda yaşayanlar	7,420+-0,524
Kontrol Grubu	
Bor Fakir Bölgeler için	2,239+-0,307
Balıkesir İl Merkezi	1,283+-0,137
Ankara İl Merkezi	1,298+-0,343

Tablo 2. Infertilite Oranları

	% Infertilite
Bor Bölgesi Çalışanları	1,66
Kontrol Grubu	1,66

3 SONUÇ

Bir taraftan yurdumuzun konumu ve bor yatakları açısından zenginliği, diğer taraftan dünya kamuoyunun bor ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri hakkındaki bilgilerinin azlığı, Kurumumuzun bu konuda daha fazla çalışma ve yayın yapma zorunluluğunu ortaya koymuştur. Yukarıda sözü edilen proje çalışmaları ve yayınlar uluslararası ilgiye yol açmıştır. Zira bor yatakları üzerinde ve yakınlarındaki yerleşim birimleri yaşayanları, hem yiyecek ve içeceklerle hem de çalıştıkları sürece bor tuzlarına yoğun ve sürekli biçimde maruz kalmaktadırlar. Belki de yıllardır süregelen bu yaşam biçimi özellikle Bigadiç yöresindeki İskele beldesini bir "bor kenti" yapmıştır.

Bugüne kadar yapılan incelemeler sonucunda bor cevher sahaları civarında bulunan yerleşim alanları ve köylerin çevresindeki suların bor içeriğinin yüksek olduğu saptanmıştır. Özellikle Bigadiç İşletmesi yakınındaki Osmanca ve İskele Köylerinden alınan su örneklerinde içme suyunda bulunabilecek bor miktarının diğer bölgelerden daha yüksek olması sebebiyle bor maruziyetinin bor bölgesinde yaşayan insanlar üzerindeki olumsuz etkilerini saptamaya yönelik çalışmalar ağırlıklı olarak bu bölgede gerçekleştirilmiştir. Nesiller boyu bor üretimi yapılmış ve halende üretim faaliyetleri sürmekte olan bor sahaları civarındaki yerleşim yeri sakinleri ve bor işletmelerinde çalışanların bordan etkilenme düzeylerinin ortaya konulmasına yönelik yapılan çalışmalarda borun üremeye menfi etkisinin olmadığı ve çalışmaların sonucunda elde edilen kısırlık oranlarının Ülkemiz kısırlık ortalamasının altında kaldığı görülmüştür. Bor ve bileşikleriyle temas, kişilerin çocuk yapma güç ve yeteneklerini primer ve sekonder olarak etkilememektedir. Bor yatakları bölgesi sakinleri ile çalışanların evliliklerindeki düşük ve ölü doğumlar (fötal kayıplar) kusurlu doğumlar yurdun bir başka kesimindekilerden yüksek değildir. Proband ailelerindeki bebekliklerden çocuk çağı ölümleri (infant mortalite) beklenen orandan yukarıda olmadığı gibi bunlardan dolayı çocuksuz kalmış aile sayısı %1 kadardır.

Yapılan proje çalışmaları sonucunda uluslararası bilimsel dergi, sempozyum ve kongrelerde 10'dan fazla yayın yapılmış ve bor bölgeleri yaşayanları ve bor üretimi çalışanları için bor ve bileşikleriyle maruziyetin herhangi bir tehlike yaratmadığı ortaya konulmuştur.

Avrupa Birliği tarafından daha önce çeşitli dönemlerde yapılan borların tehlikeli madde sınıfına alınmasına yönelik çabalar son dönemde yoğunlaştırılmıştır. AB tarafından borik asit ve sodyum boratların insanların üreme sağlığı üzerinde zehirli madde olarak sınıflandırılması ağız yoluyla yüksek dozlarda alımda gözlemlenen hayvan testlerine dayanmaktadır. Ancak, insanlar hayvan testlerinde uygulanan doz seviyelerine hiçbir zaman maruz kalmamaktadır. İnsanlar, hayvanlarda üreme ve gelişme etkilerine sebep olan değerlere eşdeğer dozları tolere edememektedirler. İnsanların aşırı borik asit ve boratlara maruz kalması, mide bulantısı ve kusma ile sonuçlanmaktadır. Bu sebeple, insanların hay-

vanlarda karşılaşılan üreme etkisini gösterecek düzeyde borik asit veya sodyum borat almaları imkansızdır.

Kurumumuzca borların insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin olmadığı konusunda ortaya koyduğu çalışma sonuçlarına AB ülkelerinin çeşitli bahaneler ortaya koyarak yapılmış olan çalışmaları eksik ve bilimsel temelden yoksun olarak görmesi üzerine daha önceki çalışmaların eksikliklerini giderecek şekilde, günümüz bilim ve teknoloji yapısının sağlayabileceği en son sistem ve en hassas veriler elde edilebilecek yöntemler kullanılarak (sperm analizi, DNA fragmantasyon testleri gibi) bu konunun uzman akademisyenleri tarafından yeni çalışmaların ortaya konulmasına yönelik çabalarımız sürmektedir. Borların insanların sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin belirlenmesine yönelik araştırma çalışmalarına ek olarak ayrıca borların canlıların yaşamındaki yeri ile onları hangi yolla ne şekilde etkilediğini ve canlıların yaşamına olumlu katkılarını ele alan yeni araştırma projesi çalışmalarının yapılması da hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

Culver, B.D., Shen, P., Taylor, T.H., Feldstein, A.L. 1993 Culver, H.A., Strong, P.L. Absorption of Boron by Sodium Borate and Boric Acid Production Workers, Report to US Borax.

Culver, B.D. ve Shen, P. A. 1994 Study of Absorption of Boron In Workers Engaged in the Production of Borax, Env. Health Perspect. 102 (7), 122.

Culver, B.D., Shen, P., Taylor, T.H., Feldstein, A.L., Culver, H.A., Strong, P.L. 1994 The Relationship of Blood-and Urine-Boron to Boron Exposure in Borax Workers and the Usefulness of Urine-Boron as an Exposure Marker, Env. Health Pers., 102(7), 133-137.

Dieter, M.P. 1994 Toxicity and Carcinogenecity Studies of Boric Acid in Male and Female B6C3F1 Mice, Environ. Health Perpect., 102 (7), 93-97.

ECOTOC, 1995 Reproductive and General Toxicology of Some Inorganic Borates and Risk Assessment for Human Beings.

European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Tech. Report No: 63, 1995.

Fail, P.A., George, J.D., Seely, J.C., Grizzle, T.B., ve Heindel, J.J. 1991 Reproductive Toxicity of Boric Acid in Swiss (CD-1) Mice: Assessment Using the Continous Breeding Protocol, Fund. Appl. Toxicol. 17, 225-239.

Fort, D.J., Propst, T.L., Stover, E.L., Strong, P.L. ve Murray, F.J., 1998 Adverse Reproductive and Developmental Effects in Xenopus from Insufficient Boron, Biol. Trace Element Res., 66, 237-259.

HERA, Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of household Cleaning Products, 2005.

Hu, X., Wegman, D.H., Eisen, E.A., Woskie, S.R., Smith, R.G. 1992 Dose Related Acute Irretant Symptom Responses to Occupational Exposure to Sodium Borate Dusts, Br. J. Ind. Med. 49, 706-713.

Hubbard, S.A. 1998 Comparative Toxicology of Borates, Biol. Trace Element Res., 66(1-3), 343-357.

Hunt C.D., Herbel J.L., Nielsen F.H., 1997 Metabolic Responses of Postmenopausal Women to Supplemental Dietary Boron and Aluminum During Usual and Low Magnesium İntake: Boron, Ccalcium, and magnesium absorption and retention and blood mineral concentrations, Am. J. Clin. Nutr. 65-(3);803-13.

Korkmaz M., Uzgoren E., Karadağ N., Baskurt S., Colak A., Sayli B.S., 2005a Fertility Properties Assessment of Woman Living Near Boron Reach Region, I.National Boron Congress, 28-29 April Ankara, Türkiye.

Korkmaz M., Sayli B.S., Sayli U., Ataman, O.Y., Bakirdere S., Aydin F., 2005b Türkiye de Bor Alanlarında Yaşayan İnsanların Günlük Bor Alımının Hesaplanması, 9.Ulusal Tıbbi Biyoloji Kongresi, Manisa, Türkiye.

Ku, W.W., Chapin, R.E., Wine, R.N., ve Gladen, B.C. 1993 Testicular Toxicity of Boric Acid (BA): Relationship of dose to Lesion Development and Recovery in the F344 Rat. Reprod. Toxicol., 7, 305-319.

Lanoue, L., Taubeneck, M.W., Muniz, J., Hanna, L.A., Strong, P.L., Murray, F.J., Nielsen, F.H., Hunt, C.D. ve Keen, C.L., 1998 Assessing The Effects of Low Boron Diets on Embryonic and Fetal Development in Rodents Using in Vitro and in Vivo Model Systems, Biol. Trace Element Res., 66, 271-298.

Larson, G.B. 1993 Proposed WHO Drinking Water Guideline konusunda RTZ'in mektubu.

Mastromatteo, E. ve Sullivan, F. 1994 Summary of Issues, Env. Health Pers., 102((7).

Underwood, E.J. Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 3rd Ed. Academic Press, New York, 1971.

Moore, J.A., Daston, G.P., Fausman, E.M., Hart, W.L., Hughen, C., Kimmel, C.A., Lamb, J.C., Schwetz, B.A., ve Scialli, A.R., 1995 An Evaluative Process For Assessing Human Reproductive and Development Toxicity of Agents. Reprod. Toxicol. 9, 61-65.

Moore, J.A. ve Uzman 1997 Bilimsel Komite, An Assessment of Boric Acid and Borax Using the IEHR Evaluative Process For Assessing Human Developmental and Reproductive Toxicity of Agents, Repro. Toxicol. 11, 123-160.

Roskill, The Economics of Boron, Eleventh Ed.,Roskill Information Ltd., 20006.

Rowe, R.I. ve Eckhert, C.D., 1999 Boron is Required For Zebrafish Embryogenisis, J. Experimental Biol., 202, 1649-1654.

Şayh, B.S., 1997 On the Healt Effects of Boron. A Comprehensive Study From Turkey: 1. An Assessment of Fertility in Boron Exposed Turkish Subpopulations., Second International Symposium on the Healt Effects of Boron and Cor pounds, 22-24, Kaliforniya, ABD.

Şayh, B.S., Tüccar, E., Elhan, A.H., 1998 An Assessment c Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations, Reproductive Toxicology, 12(3), 297-304.

Şayh, B.S., 1998a An Assessment of Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations: 2. Evidence that Boron Has No Effect on Human Reproduction, Biological Trace

Element Res., 66, 409-422.

Şaylı, B.S., 1998b The Sex Ratio of Offspring of People Exposed to Boron, Reproductive Toxicology, 12(6), 673-674.

Şaylı, B.S., 2001 Assessment of Fertility and Infertility in Boron Exposed Turkish Subpopulations: 3. Evaluation of Fertility Among Sibs and In Borate Families, Biol. Trace Elem. Res. 81, 255-267.

Şaylı, B.S., 2003 Low Frequency of Infertility Among Workers in a Borate Processing Facility, Biol. Trace Elem. Res., 93(1-3), 19-30.

Şaylı, B.S., Çöl, M., Elhan, A.E., Genç, Y. 2003 Assessment of Fertility and Infertility in Boron Exposed Turkish Subpopulations, Relevant Data From All Centres,, J. Ankara Med. School, 25(4), 165-174.

Sutherland B., Leslie R., Woodhouse P.S. ve Janet C. K., 1999 Boron Balance in Humans, The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine, 12, 271–284.

Şimşek, A., Velioğlu, Y.S., Çoşkun, A.L., ve Şaylı, B.S., 2003 Boron Concentrations in Selected Foods From Borate Producing Regions in Turkey, J. Sci. Food and Agriculture, 83, 586-592.

Warington, K. 1923 The Effect of Boric Acid on the Broad Bean and Certain Other Plants, Ann. Botany, 37, 629-672.

Weir, R.J. ve Fisher, R.S. 1972 Toxicologic Studies on Borax and Boric Acid. Toxicol. Appl. Pharmacol. 23, 351-364.

WHO (World Health Organisation), Trace Elements in Humans Nutrition and Health, Boron, 175-179, 1996.

Whorton D., Haas, J. Trent, L., Wong, O., 1994 Reproductive Effects of Sodium Borates on Male Employees: Birth Rate Assessment, Occup. Env. Med. 51, 761-767.

Woods, W.G. 1994 An Introduction to Boran: History, Sources, Uses and Chemistry. Envirm. Health Perspect. 102, 5-12

III. Uluslararası Bor Sempozyumu / III. International Boron Symposium, 2-4 Kasım / November 2006, Ankara, © 2006, ISBN: 9944-89-182-7

Bor Elementinin Doğada Bulunuşu ve Etkisinin Araştırılması

The Presence of Boron Elements in Nature and The Search of The Affect of Them

H. Halilova
Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Ankara, Türkiye
L. Özmen
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, ODTÜ Yerleşkesi 06531 Ankara, Türkiye

ÖZET: Bor kayaçlarda, topraklarda, deniz, nehir, okyanus, göl sularında, bitki ve hayvan organizmalarında bulunmaktadır. Bor mikro elementinin toprak ve bitkide bulunuşu toprakların birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bor azlığı veya çokluğu canlıları etkileyen önemli bir mikro elementtir.gölbaşı- gökçe gölü ve çevresindeki kuyu suları ile toprak ve bitkilerden alınan örneklerde bor miktarı ve ec belirlenmiştir. Göl ve kuyunun aynı ana materyal üzerinde olmasına rağmen göl suyu ve çevresindeki toprağın bor kapsamının kuyu ve çevresindeki topraktan 4 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu farklılığın nedeni göl çevresinde bulunan sanayi kuruluşlarının özellikle deterjan yapımında bor kullanılması ve atıklarının drenaja katılması yoluyla bölgeye bor konsantrasyonunu arttırmaktadır. Aslında sonuçlara bakıldığında bu bölgede çok büyük bir bor kirlenmesinin oluşmadığı görülmektedir. Bunun nedeni toprak ve suda bulunan yüksek kireç konsantrasyonudur. Kireç boru adsorbe ederek bor toksisitesini önler.

Abstract: boron exist in rocks, soils, seas, in water of streams, lakes and oceans and in plants and animals. Boron content of soils and plants mostly depends on the physical and chemical characteristics of soils. Boron is a microelement that its deficiency or excess affects living things. Water, soil, well water and plant samples collected from the study area and their boron content and ec values were determined. Although the lake and wells are located on the same parent material, the lake water and the soil from its surroundings contained 4 times higher boron than the well water and the soil taken from its around. The reason would be industrial uses of boron compounds in the plants around the lake, especially is in production of detergents. Waste of these plants passes through the study area via drainage and increases the boron concentration. Actually according to the results, there is not much boron pollution in the study area because of the high lime content of the soil and the water. Lime adsorbs boron and prevent its toxicity.

1 GİRİŞ

Son zamanlarda mikro elementlerin ve ağır metallerin doğa ile etkileşimi pratik açıdan ilgi odağı ve bilimsel açıdan da araştırma konusu olmaktadır.

Bilindiği gibi özellikle canlılarda bulunuş oranı az olmakla beraber mikroelement ve bazı ağır metallerin fizyolojik rolleri oldukça önemlidir. Mikro element ve ağır metallerin fizyolojik rolleri konusundaki bilgiler arttıkça bu elementlerin noksanlıklarını doğal yollardan gidermek ve toksisitelerinden kaçınmak mümkün olabilmektedir. Bazı mikro elementlerin organizmalar içerisinde çok az miktarda bulunmasına rağmen çok önemli fizyolojik etkilerinin olduğu bilinmektedir.

İnsan, hayvan ve bitki organizmalarının bünyesinde belirli kimyasal elementler bulunur. Bugüne kadar bitkilerde 74 farklı elementin bulunduğu belirlenmiştir. Bunlardan 11' i Karbon (C), Hidrojen (H_2), Oksijen (O_2), Azot (N), Kükürt (S), Fosfor (P), Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg), Potasyum (K), Sodyum (Na), Silisyum (Si) canlıların % 99.995' ini oluşturur. Yalnız % 0.05' inin 60' tan fazla diğer mikroelementlerden oluştuğu belirlenmiştir.

Doğada, kayaçlarda, topraklarda, bitki ve sularda mikro elementlerin çok az veya çok fazla olması canlıları etkiler ve bir çok çeşitli hastalıklara neden olur (Halilova, 1996).

Bu nedenle mikroelementlerin, özellikle bor elementinin doğada bulunuşu ve canlılar üzerine etkisinin araştırılması çok önemlidir.

2 DOĞADA BORUN BULUNUŞU

Bor mikro elementi yer kabuğunda az, düzensiz şekilde dağılmış ve yalnız her yerde bulunan element-

lerden biridir. Yerkabuğunda bor ortalama 10 ppm' den az miktarda bulunmaktadır (Vernadskiy, 1980). Kayaçlarda, topraklarda, deniz, nehir, okyanus, göl sularında, bitki, insan ve hayvan organizmalarında bor bulunmaktadır. Bor elementi en çok kömür külünde (%0.1-1.0 B_2O_3), sedimanter kayaçlarda bor elementi (% 0.001) volkanik kayaçlarda (% 0.001) göre daha fazla miktarda bulunmaktadır. Meteoritlerde borun miktarı (%0.05-0.001)' dir. Petrol sularında bor miktarı çok fazladır, özellikle volkanik çamur suları bor içeriği olarak zengindir (Halilova, 1996). Bor jeolojik ortamlarda oluşan minerallerde de bulunur. Borat mineralleri çeşitli ortamlarda ve farklı koşullarda oluşmaktadır. Türkiye' nin borat yatakları tersiyer döneminde volkanik aktivitelerin yer aldığı bölgelerdeki Miyosen gölsel ortamlarda depolanmıştır. Türkiye borat yatakları volkanik aktivite ile ilgili yataklar olarak sınıflandırılır. Bigadiç, Sultançayır (Balıkesir), Kestelek (Bursa), Emet (Kütahya) ve Kırka (Eskişehir) borat yatakları, Miyosen volkanizması sırasında playa-göl tortulları içinde birikmiştir (Helvacı, 2005).

2.1 Toprakta Bor

Bor mikro elementinin toprak ve bitkide bulunuşu toprakların birçok fiziki ve kimyevi özelliklerine bağlıdır.Toprak pH'si azatlıkça borat absorsiyonu azalır,alkalin topraklarda ise bor yarayışlığı düşer(Mensel,1982).En yüksek absorsiyon7-9 pH aralığında gerçekleşir ve kil minerelleri tarafından tutulma $Fe(OH)_3$'ten daha etkili olan $Al(OH)_3$ gibi seskioksitlerden daha fazla olmaktadır(Hatcher,1967.,Sims1968).Topraktaki toplam bor ana kaya ve ayrışma derecesine bağlı olarak 1-270 mg/kg arasında bir değişim gösterir (Barber,1995).Kumlu topraklar daha az, killi ve organik madde ile zengin topraklar daha fazla bor absorpsiyonuna Cl, NO_3 ,SO_4 anyonlarının etkisi az iken PO_4 anyonu bor adsorbsiyonunu etkilemekte ve Ca'lu killer ile yapılan bor adsorbsiyonu Na ve K'lu killerden daha fazla olmaktadır(Mengel,1982).

Borun çözünebilirliği ve absorbsiyonu toprak pH' sı, kil minerali miktarı ve tipi, Al ve Fe oksit içeriği, organik madde, tekstür ve kireç içeriği gibi özelliklere bağlıdır (Katalimov 1965, Keren ve Gast 1981, Elrashidi and O'connor1982).

Alüviyal, podzol, organik, nötr veya alkali topraklarda bor noksanlığı görülebilmektedir (Orlov, 1992).Kayac ve minerallerin ayrışması ile bitki ve hayvansal atıkların mineralizasyonu sonunda bor toprağa karışır.Ancak toprak çözeltisindeki bor miktarı toprak ile karıştığında daha azdır.Toprak kolloidleri bor'u çok kolayca tutar, organik maddeler ise borla yüksek molekul ağırlıklı humin bileşikleri oluşturur.Asit karakterli nehir dipçamurları ile demir filizlerinde de bor elementi bulunmaktadır(Orlov,2003).

Bitkide Bor:Bitki gelişimi için topraklardaki uygun bor sınırı bitki türüne bağlı olarak 0.70–3.75 ppm arasında değişmektedir. Bitkiler boru $B_3O_7^{2-}$, $H_2BO_3^-$, HBO_5^{2-}, BO_3^{3-} iyon formlarında absorbe ederler. Genellikle 1 ppm' den az bor içeren topraklar optimum bitki gelişmesi için uygundur (Mengel, 1982).

Bor elementi bitki ,ve canlı organizmalar için çok önemlidir. Yapılmış araştırmalara göre (Anspok, 1990) başka elementlerden farklı olarak bor elementi diğer elementlerle değiştirilemez.Yağışın fazla olan yerlerde bor $B(OH)_4$ oluşumu ve anyon adsorbsiyonu nedeniyle kireçli ve kil kapsamı fazla olan topraklarda pH'si yükseldikçe azalmaktadır(Güneş 2004).Bor noksanlığında yine yaprakların rengi değişerek sarımsı yeşil renk alır ve bu değişime yaprağın dibinden başlayarak ucuna doğru ilerler. Bor eksikliğinde önce kökleri sonra boy artma noktalarını etkilemektedir (Mengel, 1982).

Bor bitkinin özellikle kök uçlarında ve büyüme uçlarındaki meristem dokularının oluşumunda önemli görev yapar (Keren, 1981, Orlov, 1998). Yaprağın dibindeki hücreler kıvrılır ve büyüme devam ettiği takdirde yapraklar kıvrımlı durum alır, sonuçta yapraklar ölür ve tepede büyüme durur.

Araştırmalara göre (Halilova, 1996) bitkilerde bor noksanlığı göründüğünde toprakta kalsiyumun normal miktarda bulunmasına rağmen, bitki topraktan kalsiyumu normal miktarda alamıyor. Bitkinin topraktan boru yüksek miktarda alması toprakta bulunan potasyuma bağlanmaktadır.

Toprak pH' sı ve $CaCO_3$ düzeyi arttıkça şeker pancarında bor noksanlığı oluşumu artar (Aydeniz ve Brohi, 1993).

Bor elementi baklagiller için çok önemlidir. Toprakta bor elementinin noksanlığı baklagillerin köklerinde (tomurcuk) modüllerin ve mikroorganizmaların gelişmesini engeller (Orlov 2003, Anspok 1990). Bor elementi Baklagiller, pancar, elma, fındık, ceviz, vişne gibi bitkilerde yüksek, pamuk, tütün, marul, şeftali ve kirazda orta, tahıl, patates ve çilekte, süt, et, yumurta da az bulunmaktadır. Asma, elma, zeytin ve pamuk bor eksikliğine duyarlı olup, bezelye, çeltik, soya, çilek ve buğday ise fakir olabilmektedir (Şaylı, 2000).

2.2 Suda Bor

Sebze ve meyve türleri dahil bütün bitkiler bor elementi toprak ve sudan alırlar, o yolla da hayvan ve insanlara geçmektedir. Bu nedenle bor minerallerinin kaynağı denizler, yanardağlar, ve kaplıcalar başta olmak üzere kayalardan, topraktan, yer altı sularıyla sanayi ürünlerinin yapımı, böcek öldürücü, yapıştırıcı kömür küllerinden kaynaklanmaktadır. Bor yatakları üzere veya yakındaki yerlerin içme ve kullanma sularında yüksektir (Şaylı, 2000).

Normal sularda bor 1 mg/l veya daha az bulunursa maden sularında ise bor zengindir (0.02-4.3 mg/l' dir) (Atabey, 2005).

Bor yataklarını oluşturan playa gölleri, hidrotermal eriyikler, sıcak su kaynakları ve yüzey suları ile beslenmişlerdir. Bu yatakların oluşumunda B_2O_3, CaO, ve Na_2O ana bileşen olurken; SrO, MgO, As_2O_3 ve SiO_2 ikinci derece önemli bileşenler olmuşlardır. Batı Anadolu'da zengin bor yatakları ve ilgili Neojen havzalarının arsenik, kükürt, lityum, stronsiyum, antimuan, kurşun, mangan elementlerde değişik miktarlarda bulunmaktadır. Bu elementlerin ortak kaynağı, bu havzaların oluşumunda etkili olan volkanik faaliyetler ile bunlarla birleşim içerisine giren hidrotermal veya termal kaynaklardır. Bu havzaların genel olarak tümü yüzey veya yüzeye yakın oldukları için doğal olarak yüzey ve yeraltı sularının etkisi altındadır (Helvacı, 2005). Birçok elementin hızlı oksitlenme, yüksek çözünürlük ve mobilitelerine bağlı olarak normal standartların üstündeki değerleri görünmektedir.

USEPA ve WHO standartlarına göre borun içme ve kullanma sularındaki sınır değeri 0.3 mg/ l olmasına rağmen, bor ve bor bileşikleri toksik olmaz, özellikle borik asit ve sodyum boratlar antiseptik özelliklere sahiptirler.

3 BOR ELEMENTİNİN FİZYOLOJİK ROLÜ

Bor noksanlığında nüklein, karbon ve protein metabolizması bozulur ve bitkilerde şekerin ve nişastanın yoğunluğu artar. Şeker bitkide gereksinim duyulan büyüme uçlarına taşınmamakta ve önemli zararlanmalar ortaya çıkmaktadır. Özdeş şeklinde bor yağ metabolizması ile pektin sentezinde de görev yapar. Nitekim bor noksanlığında hücre duvarlarının yetersizliği pektin oluşumu ile açıklanmıştır. Karbonhidrat metabolizması ile karbonhidratların taşınması üzerine de bor önemli etki yapar (Orlov, 1998, Aydeniz ve Brohi, 1993). Bor nişastanın yapısını etkilerken koruyucu fonksiyon yapıp, şeker sentezinde de şekerlerin fazla polimerizasyonunu engellemektedir (Zabunoğlu, 1983). İnal ve Tarakçıoğlu (2001), besin çözeltisinde değişik azot kaynakları ve bor uygulayarak yetiştirdikleri soğan bitkisinde, toksik düzeyde bor uygulandığında, NH_4 ve üre formunda uygulanan azotun bor toksisitesini azalttığını, bor toksisitesinin ise bitkinin potasyum ve klor alımını azalttığını, bor toksisitesinin bitkide azot metabolizmasını olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir.

İnsanlar hava ve sudaki bor mineralleriyle bor yatakları bakımından zengin havzalardaki yeraltı ve yerüstü sularını içerek ve kullanarak bor yoğunlukları yüksek yiyecek veya içecekleri olarak, maden ocaklarında, fabrikalarda çalışarak, sabun, deterjan gibi temizleyicilerle, güzellik malzemesi ve benzeri maddeleri yapan yerlerde çalışarak temas halinde olabilmektedirler. EPA pamuk yağında 30 ppm narenciyede 8 ppm kadar bor bulunmasını fakat daha yüksek olmasının zarar vermediğini açıklamıştı. Fransa' da sağlıklı bir insanın günde 7 mg bor aldığı saptanmış. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) insanın günlük bor miktarının 1-3 mg/ gün ile sınırlamıştı, birçok araştırmaya göre 1996' da bu miktar 1-13 mg/ gün olarak yükselmiştir (Helvacı, 2005).

Bor mineralleri vücuda yiyecek ve içeceklerle, deri yoluyla geçmektedir. Vücuda giren bor mineralleri % 90-95' ini ilk 24 satte hiç değişmeden idrarla ter ve gaitayla da atılır. Yalnız kemik ve kıllarla, karaciğer ve dalak gibi organlarla biraz birikir (Şaylı 2000). Suda ve bitkilerde bor elementinin az veya çok miktarda bulunuşu insan organizmasını etkilemektedir. Bor kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynamakta, kalsiyum ve magnezyumun önleyerek kemik yapısını koruyabilmektedir. Beslenme ürünlerinde bor elementinin yetersizliği, kemik erimesi ve kırılması ile sonuçlanmaktadır.

Gerek ana materyalden gerekse yüksek bor içeren sularla yapılan sulamalar sonucu topraklardan yem bitkileri bor elementi yüksek miktarda alırsa canlılarda gıda hazmi fermentlerin aktifliğinin azalması, endemik bor entéritine neden olmaktadır (Orlov, 2003).Bor zehirlenmesine en duyarlı olan şeftali, incir ve asma böbrek fasulyesidir. Orta duyarlı bitkiler bezelye, arpa, mısır, yonca, patates, domates ve tütündür. En dayanıklı olan bitkiler ise şekerpancarı, şalgam ve pamuktur (Aydeniz, 1993).

4 GÖLBAŞINDAKİ TOPRAK VE SULARDA BORUN ETKİSİ

Ankara Gölbaşı'nda Bor üzerine araştırmalar yapılmıştır. Gölbaşı'nda bulunan gölün adının haritada Gökçe gölü olarak geçtiği, gölün oluşumunda tektonizma, yer çökmeleri, karstlaşma süreçlerinin etkili olduğu, göl çevresi çanağı Pliyosen yaşında (5-3 milyon yıl) olan eski nehir ve göl çökellerine ait kumtaşı, çakıltaşı, kil taşı ve kireç taşından oluştuğu, bu kayaçların çevresindeki ve gölün güneydoğu ve güneybatısında bulunan kayaçların ise göl ortamında çökelmiş Miyosen yaşlı (25-17 milyon yıl) kireçtaşları olduğu, gölün kuzeydoğusunda volkanik kökenli andezit, bazalt türü kayaçların yüzeylendiği, gölün kuzeyindeki alanda Oran sırtları çevresinde de Triyas yaşlı (210 milyon yıl) volkanik katkılı, kırıntılı ve karbonat kayaların var olduğu belirtilmiştir (Atabey,2002).

5 YÖNTEM

Ankara'da Gölbaşı Gökçe gölünden, bu çevredeki kuyu sularından ve her ikisinin çevresinde bulunan topraklardan örnekler alınmış, bu örneklerde Bor Azometin-H yöntemi ile (Wolf 1974) tayin olunmuştur. Toprak ve su örneklerinde pH toprakta1:2:5 toprak-su karışımında cam elektrotlu pH-metre ile, su-

larda cam elektrotlu pH-metre ile belirlenmiştir ve EC toprakta 1:2:5 oranında sulandırılmış toprak örneğinde EC-metre ile, sularda EC-metre ile (U.S. Salinity Lab, 1954) belirlemeleri yapılmıştır.

Yapılan çalışmada Gölbaşındaki Gökçe gölü suyunda bor miktarı 0.058 ppm, gölün Ankara tarafındaki toprakta bor miktarları 0.439 ppm, gölün orta bölgesindeki toprakta 0.413 ppm, gölün Haymana tarafındaki toprakta ise 0.409 ppm' dir. Gölün çevresindeki toprakta bor miktarının birbirinden az olsa da garklı olması ve gölün Ankara tarafındaki toprakta orta ve Haymana tarafındaki toprağa göre fazla bor olması ve Haymana yönüne doğru azalması sanayi atıklarının Ankara yönünden drenajla göle atılması o çevrenin topraklarını etkilemektedir. Gökçe gölü çevresindeki kuyu suyunda 0.0064 ppm ve kuyunun çevresindeki toprakta 0.067 ppm bulunmuştur. Göl suyunun pH' sı 8.8, çevresindeki toprağın pH sı 8.2, EC 1324 ds/m' dür. Kuyu suyunun pH' sı 7.9, çevresindeki toprağın pH' sı 7.8, EC 337 ds/m' dir. Kuyu suyu ve toprağında normale (1 ppm) göre bor miktarı ve EC çok azdır.

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu çalışmayla birlikte göl suyu ve çevresindeki toprağın bor miktarı ve EC' si kuyu suyu ve çevresindeki toprağın bor miktarı ve EC' sinden 4 kat fazla olduğu görülmüştür. Ancak burada karşılaşılan sorun,göl ve kuyunun aynı ana materyal üzerinde olmasına rağmen sonuçların aynı çıkmamasıdır. Bu farklılıkların nedenlerine bakacak olursak göl çevresinde bulunan sanayi kuruluşlarının atıkları ilk başta gelir. Özellikle deterjan yapımında bor kullanılması bununla birlikte deterjan sanayi atıklarının drenaja katılması bu bölgeye zarar verdiği görülmektedir. Ayrıca buradaki bor kirlenmesi çöp alanlarından da kaynaklanmaktadır.Bu toprak numunelerinde bitki zararlısı böcek ve organizmaların da bulunmadığı tespit edilmiştir(Gupta,2004).Bu nedenle bor toksitesi olan topraklarda borun yarayışlılığı ve aşırı bor alımı için kireçlenme yapılmalıdır(Aydeniz1993).Çünkü kireçlenmiş bor toksitesi olan asidik topraklarda kireçleme yapılırsa bor çok az miktarda çözülebilir,bitkiler boru değil Ca'u fazla alırlar.Bu topraklara bor gübreleri verildikçe kirecin bitkileri kötü etkilemesini engeller ve bitkiler topraktan normal miktarda boru alır (Katalımov,1965., Halilova1979, Eraydın,2001).Boraks ve sodyum tetraborat en çok kullanılan ve tanınan borlu gübrelerdir. Bunları sodyumpentaborat ile solubor izlemektedir. odyumboratlar solubor dışında toprağa verildiği gibi püskürtülerek te bitkilere uygulanmaktadır (Kaçar,1997).Öte yandan bor toksitesi olan topraklara organik maddeler verildikçe bor organik maddelerle bileşik kleytleri, yani borla yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikleri oluşturur.Kleyt(Şelat) şeklinde olan bor çözülme aktifliğini kaybedir.Yalnız bitki kökleri gerekli miktarda toprak çözeltesinde bulunan bordan yararlana bilirler,adsorbsiyon yüzeylerinde tutulan bor ise depo vazifesi görür (Halilova,1970.,Halilova,1979.,Russel,1979.,Eraydın ve Sözüdoğru,2001).

Yapılan araştırmalar, canlı canlı organizmalar için bor elementi ile birlikte pratik olarak bütün mikro elementlerin önemli olduğunu göstermiştir. Bu elementlerin toksik olmadığını, miktarlarının toksik olabileceğini ifade etmektediler.(Triotskiy,1969.,Orlov.1998).

Buna karşılık,killi topaklardan bor taşınıp taşınmadığı konusunda araştırma yapılmasının ve bölgedeki bor kaynağının tam olarak tespit edimesinin ve kireç bor ilişkisinin bölgede izlenmesinin faydalı olacağı inancıdayız.

KAYNAKLAR

Atabey E ile sözlü görüşme MTA,2002

Anspok, P.I, 1961. Mikroelemenn i urojay izd. AN Latv. SSR. Str.105.

Anspok, P.I., 1990. Mikroudobreniya. Spravoçnik. Leningrad. Agropromizdat.

Aydeniz, A. ve Brohi, A., 1993. Gübreler ve Gübreleme. Gaziosmanpaşa Üniversitesi yayınları, Tokat.

Atabey, E., 2005. Tıbbi Jeoloji. TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası yayınları: 88, 103-106Ankara.

Barber,S.A.,1995.Soil Nutrient Bioavailability.A Mechanistic Approach Sekond.Ed.John Wiley and Sons İnc.New York.

Elrashidi, M.A. and O'connor, G.G., 1982. Boron sorption and desorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 46: 27-31.

Eraydın, E., Sözüdoğru Ok, S., 2001. Topraklarda Bor Adsorpsiyonu Üzerine Bazı Anyonların Etkileri. S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 15(26): 106-115.

Gupta, U.C. 1979. Cuteliffe of boron application on leof and control of Grown heart in rutaboga. Can. J. Plant Sci. 58: 63-68.

Güneş,A.,Alpaslan.,İnal,A.2004.Bitki Besleme ve Gübreleme.Ankara Üniversitesi Ziraat Fak. Yayın No:1539,Ders Kitabı:492.

Halilova, H., Gülahmedov, A., 1970. Vliyaniye metallo-organçeskih soedineniy mikroelementov na rasteniy. İnsti. Poçvovedeniya i agrokimii. Akademi i Nauk Azerb. SSR, Baku.

Halilova, H., 1979. β-aminobutironitril veya β-allilaminobutironitril tarım ürünlerinin büyümesinin tenzimleyicisi gibi. SSCB keşifler ve İcatlar SSCB Devlet Komitası Telif Belgesi N 707172 Moskova. Telif Belgesi bütün SSCB içinde geçerlidir.

Halilova, H., 1996. Mikroelementlerin Biyojeokimyası ve Çevredeki Yeri. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı TOK Dergisi. Eylül Ekim. S.52-56.

Hatcher vd. 1967. Adsorption of Boran by Solis as in Fluenced by Hidroxy Aluminiun and Sfrace Area.Soil sci 104:422-426.

Helvacı, C., 2005. Batı Anadolu' da Arsenik ile Bor Mineralleri İlişkisi ve Sağlığa Etkileri. TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, 1. Tıbbi Jeoloji Sempozyumu Bildiri Özleri kitabı, 26-28, Ankara.

İnal. A., ve Tarakçıoğlu, C. 2001. J. Plant Nutr. 24(10): 1521-1534.

Kacar, B., 1997. Gübre Bilgisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, 449.

Katalimov, M.V., 1965. Mikroelementi i mikroudobreniya. İzd. Kimiya. Moskova, Leningrad.

Keren, R. and Gast, R.G. 1981. Effect of Weting and drying and of exchangeable cations, on boron adsorption and realeacl by montmorillonit. Soil Sci. Soc. Am. J. 45: 478-482.

Mengel, K., Kirby, E. 1982. Principles of Plant Nutrition. International Potash Intitute. Bern, Switzerland.

MTA, 2002. 1/500000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Ankara Paftası, Ankara

MTA, 2005. Güneş sistemi ve elementler haritası, MTA Yayını, Ankara.

Orlov, D.C. 1992. Kimiya Poçv: iz-vo MGU s.372-390

Orlov, D.C. 1998. Mikroelementi v poçvah i jıvıh organizmah. Nauka o zemle. Moskva.

Orlov, D.C. 2003. Mikroelementi v poçvah i jıvıh organizmah. Moskovskiy gosudarstvennıy Universitet İm. M.B. Lomonosova.

Rhoades, J.D, Ingvalson, R.D, Hatvhes, 1980.Adsorption of Boron by Ferromaghesian Minerals and Magnesium Hidroxide. Soil Sci. Sac. Amer. Proc,34:934-941

Russell,E.W.1973.Soil Conditions and Plants Growth,10th Edition,Longman.

Salinity Lab. Staff U.S. 1954. Diagnosis and İmprovement of saline and alkali soils. Agricultural Handbook: 60, U.S. Salinity Labotarory, USA.

Sims be Bingham,1968.Retention of Boren by Layer Silicates, Sesquioxides and Soil Materials.2. Sesquioxides Soil Sci.Soc.Amer.Proc.32:364-369

Şaylı, B.S. 2000. İnsan Sağlığı ve Bor Mineralleri. A.Ü. Tıp Fakültesi, Eti Holding Araştırma Projesi.

Triotksiy,E.P. 1969. Osnovnıye Problemı Uçenıye o Mikroelemenyah v Sisteme Potça-Rasteniya Vestnik MGU, No:5,s:48-56.

Wolf, B. 1974. Improvements in the Azometin-H method fort he determination ou boron. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 5, 39-44.

Vernadskiy, V.İ., 1980. Problemı biogeokimii. Tr. Biogeokimii Lab. M.T.16. s.9-226.

Zabunoğlu, S. 1983. Gübreler ve Gübreleme. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:877.

Çevre / *Environment*

Uçucu Külle Kolonda Adsorpsiyon Yöntemi ile Sulu Çözeltiden Bor Giderimi

Boron Removal from Aqueous Solution by Column Adsorption Method Using Fly Ash

D. Kavak & N. Öztürk
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Meşelik, Eskişehir 26480

ÖZET: Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de sanayiden ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirlenmesidir. Daha çok endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirleticiler toprak, hava ve suyun bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle zamanımızın en önemli konusu, endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple; su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır. Türkiye bor mineralleri rezervlerinin büyüklüğü, niteliği ve çeşitliliği açısından dünyada ilk sırada yer almaktadır. ABD'den sonra en büyük bor üreticisi durumundaki ülkemizde bu büyük miktarda üretimin getirdiği çevre problemleri de yaşanmaktadır. Bu çalışmada, sulu çözeltiden bor giderimi için kolonda adsorpsiyon yöntemi incelenmiş, adsorban madde olarak ise uçucu kül kullanılmıştır. Kolon çalışmasında kolonun karakteristik parametrelerini elde etmek için Yoon-Nelson ve Thomas modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen kapasite değeri 46,2 mg/g olarak bulunmuştur. Thomas modeli kullanılarak kapasite değeri 45,8 mg/g, Yoon-Nelson modeli kullanılarak ise 45,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorplanan bor 2 M H_2SO_4 kullanılarak desorplanmıştır.

ABSTRACT: One of the most important problems today is the environmental pollution due to the industrial and other wastes. Most industrial wastes are dangerous for living organisms in air, soil and waters. Thus, nowadays the most significant subject is to provide applicable economic solutions to the environmental pollution resulted from industrialization and increasing population. Removing the pollutants from environment is expensive and difficult. Therefore, preventive studies are much more significant for environmental polution problems. The boron mineral reserves in Turkey are the most important ones in the world in magnitude, quality and variety. Turkey is the second big boron producer following USA and environmental problems arise from such a huge production amounts. In this study, the adsorption in column method for removing boron from aqueous solution was investigated. Fly ash was used as adsorbent. The Yoon-Nelson and Thomas models were applied in order to obtain the charactaristic parameters of the column and the adsorption capacities were determined. The experimentally determined capacity value was found as 46.2 mg/g. The calculated capacity values according to the Thomas model and Yoon-Nelson model were 45.8 mg/g and 45.7 mg/g, respectively. The adsorbed boron was desorbed by using 2 M H_2SO_4.

1 GİRİŞ

Borun ileri teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda kullanımının gittikçe artması, hammadde olarak kullanımını ve değerini daha da artırmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanımı yaygınlaştıkça beraberinde çevre problemlerini de getirmektedir. Borlu atıksular genelde bor içeriğine ve atıksuyun diğer özelliklerine göre çeşitlilik gösterir ve şu şekilde sınıflandırılabilir (Kavak 2004):

- Bor madenleri ve tesislerinden kaynaklanan yüksek bor derişimli sular.
- Tesislerde ve arıtım tesislerinde biyolojik arıtıma giden sular.
- Termal sular.
- Nehir ve göllere karışan ve dolayısıyla sulama suyuna karışan düşük bor derişimli sular.
- Nükleer güç üretim tesislerinde düşük bor derişimli ama radyoaktif izotop içeren sular.

Atıksuyun yapısına, son kullanım veya deşarj yerine bağlı olarak adsorpsiyon (yüzeyde soğurma), çöktürme ve iyon değişimi bor giderimi için en çok uygulanan arıtım yöntemleridir (Kalafatoğlu 1998).

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünebilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde tutunmasıdır. Diğer bir deyişle bir katının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Düz yüzeylerde adsorpsiyon daha az olur. Kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adımı alır (McCabe at al. 1986).

Adsorpsiyon işlemi birçok doğal, biyolojik ve kimyasal süreç için etkilidir. Adsorpsiyon işlemi atıksu ve suların arıtılmasında ve endüstriyel uygulamalarda aktif karbon gibi adsorbanlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko 1985).

Uçucu kül; alümina, silisyum oksit, demir oksit ve kalsiyum oksitten oluşan ve kömürün yanmasıyla elde edilen artıktır (Gupta & Torres 1998). Uçucu külün bileşenleri kömürün tipine ve yanma derecesine göre değişiklik gösterir. Bol bulunması ve maliyetinin olmaması nedeniyle uçucu kül son yıllarda pek çok araştırmacı tarafından atıksu arıtım çalışmalarında kullanılmıştır (Kavak 2004). Bu araştırmalar uçucu külün atıksulardan zararlı maddelerin giderimi için iyi bir adsorban olduğunu gösterir (Öztürk & Kavak 2005, Gupta & Torres 1998).

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Adsorpsiyonla bor giderimi amacıyla yapılan bu çalışmada, adsorban olarak, bir tekstil fabrikası kazanında Soma kömürünün yakılması sonucunda oluşan uçucu kül (250-400μm tanecik boyut aralığında) kullanılmıştır. Anadolu Üniversitesi Seramik Uygulama ve Araştırma Merkezine yaptırılan analiz sonucunda belirlenen uçucu külün kimyasal bileşimi Çizelge 2-1'de verilmiştir. Deneylerde 600 mgB/L derişiminde borik asit çözeltisi kullanılmıştır. Bor derişimi HACH DR-2000 spektrofotometresi kullanılarak Karmin yöntemiyle belirlenmiştir.

Kolonda adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi denemeleri için iç çapı 0,7 cm, yüksekliği 15 cm olan bir cam kolon kullanılmıştır. Kolonun altı cam yünü ile desteklenmiştir. 105°C'de 2 saat kurutulan adsorban (1,2 g) kolona (4,1 cm yatak yüksekliğinde) yerleştirilmiştir. 600 mg B/L derişiminde H_3BO_3 çözeltisi (pH değeri 2'ye ayarlanmış olan) peristaltik pompa (ATTO SJ 1211 model) kullanılarak kolona 3mL/dk akış hızında beslenmiştir. Ayrımsal toplayıcı (Spectra/chrom CF-1) kullanılarak kolondan çıkan çözelti 1,5 mL'lik kısımlar halinde toplanmış ve salıverme eğrisini elde etmek için analizleri yapılmıştır. Kolon çalışmalarına kolon doygunluğa ulaşıncaya kadar devam edilmiştir. Adsorpsiyondan sonra desorpsiyon çalışmaları 25°C'de 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 3 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2-1. Deneyde kullanılan uçucu külün kimyasal bileşimi

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
SiO_2	31,90
MgO	1,35
Al_2O_3	23,50
Fe_2O_3	4,76
CaO	6,29
TiO_2	0,54
Na_2O	0,35
K_2O	0,99
P_2O_5	0,17
Cr_2O_3	0,018
MnO	0,015
BaO	0,05
SO_4	1,62
Diğer	28,447
Kızdırma kaybı	29,65

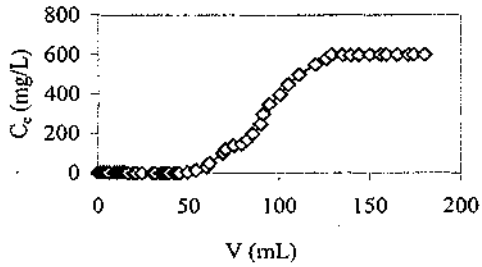
3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Salıverme eğrisi çözeltiden uzaklaştırılan maddenin davranışını gösterir ve çoğunlukla adsorplanan maddenin derişimi (C_{ad}=başlangıç derişimi (C_o)–çıkış derişimi (C_e)); veya çıkış akımındaki derişiminin başlangıç derişimine oranı (C_e/C_o) zamanın veya kolondan çıkan çözelti hacminin fonksiyonu olarak ifade edilir. Salıverme eğrisinin altında kalan alan integrasyon yöntemi ile belirlenebilir. Adsorplanan madde derişimine karşı kolondan çıkan çözelti hacmi grafiğe geçirilerek maksimum kolon kapasitesi belirlenebilir. Belirli besleme derişiminde ve akış hızındaki toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_n;mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$q_n = \int_0^{V_T} \frac{(C_O - C_e)dV}{m} \qquad (3.1)$$

Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon sürecinin gerçek hızı ve işlergesi, akışkan hızına ve beslemedeki çözünen derişimi yüksek olduğunda yatağın yüksekliğine bağlıdır. Çalışma sırasında salıverme noktasına ulaşma zamanı önemlidir ve bu zaman yatak yüksekliğinin azalması, adsorbanın tanecik

boyutunun artması ve beslemedeki başlangıç derişiminin artmasıyla azalır (Treybal 1968).



Şekil 3-1. Uçucu kül için salıverme eğrisi (pH=2, 25°C).

Çalışmada uçucu külle bor giderimi sonucunda elde edilen salıverme eğrisi Şekil 3-1'de verilmiştir. Salıverme kapasitesi 31 mg/g ve kolon kapasitesi 46,2 mg/g olarak hesaplanmıştır.

3.1 Thomas Modeli

Thomas modeli, kolon verim kuramında en genel ve en çok kullanılan modellerden birisidir. Bu modelde adsorpsiyon ve desorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu, eksenel dispersiyonun olmadığı ve sabit bir ayırma faktörünün olduğu varsayılır ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + exp\left[\frac{k_{Th}(q_o m - C_o V)}{\theta}\right]} \qquad (3.2)$$

Burada; k_{Th}: Thomas hız sabiti (L/mg dk), θ: Hacimsel akış hızı (L/dk), V: Kolondan geçen çözelti hacmidir (L).

Thomas modelinin doğrusallaştırılmış şekli ise şöyledir:

$$ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o m}{\theta} - \frac{k_{Th} C_o}{\theta} V \qquad (3.3)$$

Kinetik katsayı k_{Th} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_o, t'ye ($t=V/\theta$) karşı $ln\left[\left(C_o/C_e\right) - 1\right]$ grafiğe geçirilerek elde edilebilir (Aksu and Gönen, 2004).

3.2 Yoon-Nelson Modeli

Yoon ve Nelson (1984), sorpsiyon ve salıverme eğrisine ilişkin daha basit bir model geliştirmişlerdir. Bu model, her bir sorplanan molekülün sorpsiyonundaki azalma hızının, sorbent üzerine molekülün sorpsiyonu ve salıverme noktası ile orantılı olduğu varsayımına dayanır ve şöyle ifade edilir:

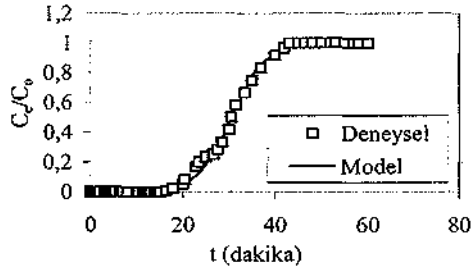
$$t = \tau + \frac{1}{k_{YN}} ln\left(\frac{C_e}{C_o - C_e}\right) \qquad (3.4)$$

Burada k_Y; hız sabiti (1/dk), τ; salıverme eğrisine göre adsorplanan maddenin %50 adsorplanması için gerekli zaman, t; zamandır.

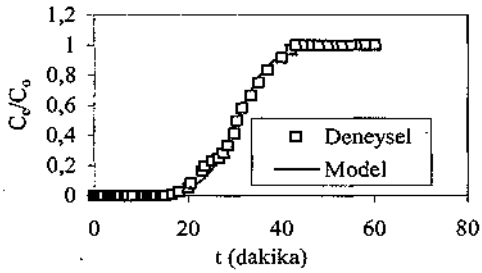
Teorik salıverme eğrisinin çizilebilmesi için k_{YN} ve τ parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Bu parametreler deneysel veriler kullanılarak belirlenebilir. Bu yaklaşım $ln[C_e/(C_o - C_e)]$'e karşı t'nin grafiğini içerir. Bu grafikten model parametreleri k ve τ bulunur ve bu değerler salıverme eğrisini çizmek için kullanılır (Santhos et al., 2003). Eşitlik 3.4 $t=\tau$'da %50 salıvermenin meydana gelmesine bağlı olarak türetilmiştir. Buna göre adsorpsiyon yatağı $t=2\tau$'da doyar. Salıverme eğrisinin simetrik doğası nedeniyle, adsorban tarafından adsorplanan miktar, adsorpsiyon kolonuna 2τ süresi içinde giren toplam maddenin yarısıdır, böylece aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Aksu and Gönen, 2004).

$$q_o = \frac{1}{2} C_o \theta(2\tau) = C_o \theta \tau \qquad (3.5)$$

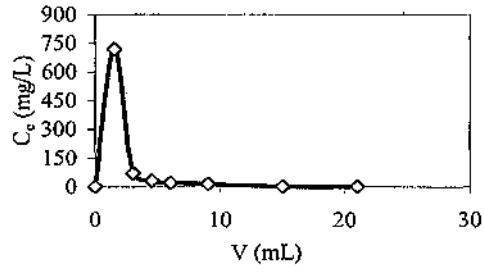
Hesaplanan Thomas ve Yoon-Nelson model katsayıları ve Şekil 3-1 kullanılarak edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 3-1 ve 3-2'de verilmiştir. Çizilen adsorpsiyon modelleri ise Şekil 3-2 ve 3-3'te verilmiştir.



Şekil 3-2. Uçucu kül için Thomas Modeli (pH=2).



Şekil 3-3. Uçucu kül için Yoon-Nelson Modeli (pH=2).



Şekil 3-4. Uçucu kül için desorpsiyon grafiği.

Çizelge 3-1. Uçucu kül için Thomas katsayıları, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri

k_{Th} x 10^4 (mL/mg dk)	q_o (Hesaplanan) (mg/g)	q_o (Deneysel) (mg/g)
4,62	45,8	46,2

Çizelge 3-2. Uçucu kül için Yoon-Nelson katsayıları, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri

k_{YN} (1/dk)	τ (dk)	q_o (Hesaplanan) (mg/g)	q_o (Deneysel) (mg/g)
0,284	30,5	45,7	46,2

Çizelge 3-1 ve 3-2 incelendiğinde uçucu kül tarafından adsorplanan miktar (q_o) deneysel olarak 46,2 mg/g olarak elde edilmiştir. Thomas modeli kullanılarak elde edilen q_o miktarı 45,8 mg/g; Yoon-Nelson modeli kullanılarak elde edilen q_o miktarı ise 45,7 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin çok yakın olması istenen bir durumdur. Şekil 3-2 ve 3-3 incelendiğinde deneysel olarak elde edilen verilerle Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılarak elde edilen e verilerin birbiriyle uyduğu görülmüştür. Böylece kolon adsorpsiyonu her iki modele de uyar.

3.3 Kolonda Desorpsiyon Çalışması

Uçucu kül için 25°C'de ve optimum pH değerlerinde adsorplanan bor 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 25°C'de desorplandı. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın, 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak elde edilen kolon desorpsiyon grafiği Şekil 3-4'te verilmiştir. Uçucu kül için kolon desorpsiyon verimi %4 olarak elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje no:200315038).

KAYNAKLAR

Aksu, Z. & Gönen, F. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry 39: 599-613.

Gupta, G. & Torres, N. 1998. Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent. Journal of Hazardous materials 57: 243-248.

Kalafatoğlu, E. & Örs, M. & Özdemir, S.S. & Koral, M. & İşbilir, F. 1998. Bor bileşikleri üretim tesislerinin atıksularının arıtımı. UKMK 3, (Editörler:H. Saraç, M. Çopur, A. Kurtbaş, M.L.O. Laçin, H. Temur, F. Demir, V. Beşe) Erzurum: 1317-1321.

Kavak, D. 2004. Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Eskişehir: 117 s.

Mccabe L.W. & Smith C.J. & Harriott P. 1986. Unit Operations of Chemical Engineering. International Edition 5th edition: 810-811.

Öztürk, N. & Kavak, D. 2005. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. Journal of Hazardous Material B 127: 81-88.

Santhosh, G. & Venkatachalam, S. & Ninan, K.N. & Sadhana, R. & Alwan, S. & Abarna, V. & Joseph, M.A. 2003. Adsorption of ammonium dinitramide (ADN) from aqueous solutions 1. Adsorption on powdered activated charcoal. Journal of Hazardous Materials B98: 117-126.

Slejko, F.L. 1985. Adsorption Technology. Newyork: 214 p.

Treybal, R.E. 1968. Mass-Transfer Operations. McGraw-Hill International Book Company. Newyork 3: 767p.

Kesikli Adsorpsiyon Yöntemi ile Cüruf Kullanılarak Sulu Çözeltiden Bor Giderimi

Boron Removal From Aqueous Solution by Batch Adsorption Method with Slag

D. Kavak & N. Öztürk
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Meşelik, Eskişehir 26480

ÖZET: Bor, temizlik maddeleri üretiminden uzay teknolojisine kadar çok geniş bir alanda kullanılan bir madde olmasının yanısıra, dünyanın en büyük bor rezervlerinin Türkiye'de bulunması açısından da büyük önem taşımaktadır. Borun ileri teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda kullanımının gittikçe artması, hammadde olarak kullanımını ve değerini daha da artırmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanımı yaygınlaştıkça beraberinde çevre problemleri de oluşmaktadır. Adsorpsiyon, son zamanlarda çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi incelenmiş; adsorban madde olarak ise cüruf kullanılmıştır. pH, temas süresi, sıcaklık, başlangıç derişimi, adsorban dozu gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyonun olduğu pH değeri 9, denge süresi ise 25°C'de 8 saat olarak belirlenmiştir. Başlangıç bor derişimi ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi(%) azalmıştır. Adsorban dozunun arttırılmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı ve sonra sabit kaldığı görülmüştür. İzoterm çalışması sonucunda ise adsorpsiyonla bor giderim verilerinin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Cürufun adsorpsiyon kapasitesi 10,78 mg/g olarak elde edilmiştir.

ABSTRACT: Boron is important element, due to boron is used widely in various areas from production of detergents to aerospace technology and the most important boron reserves are in Turkey. The value and use of boron increases due to the increase of its use in the high technological industries. However, environmental problems arise as the use of boron compounds increases. Adsorption is one of the widely used methods for removal of pollutants. In this study, boron removal by batch adsorption method was investigated and slag was used as adsorbent. The effects of the parameters such as pH, contact time, temperature, initial concentration, adsorbent dosage on boron adsorption were investigated and isotherm studies were performed. The pH value at which the maximum adsorption was reached was found as 9, and equilibrium was reached in 8 hours at 25°C. The adsorption yield (%) decreased as the initial boron concentration and temperature increased. It was determined that the adsorption yield increased as the adsorbent dosage was increased to a definite value and then it remained constant. The boron removal values by adsorption fitted the Langmuir isotherm. The adsorption capacity of slag was determined as 10.78 mg/g.

1 GİRİŞ

Bor, bitkilerin gelişmesi için gerekli bir elementtir. Fakat suda fazla bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlı olur, hatta bitkiyi öldürür. Bütün sulama sularında bor bulunmaktadır. Sulama suyunda borun 2 mg/lt'den fazlası belirli bitkileri yok eder ve bazı bitkiler 1 mg/L gibi düşük dozlarda bile olumsuz etkilenebilir. İçme suları nadir olarak 1 mg/L'den daha çok bor içerir ve genellikle 0,1 mg/L'den daha küçük derişimler insan tüketimi için zararsız kabul edilebilir. Bor bazı sularda doğal olarak bulunabilir ya da alıcı ortamlara endüstriyel atıksu ve temizleyici bileşenlerin karışmasıyla gelebilir. Deniz suyunda yaklaşık olarak 5 mg/L bor bulunur ve bu element diğer deniz suyu tuzları ile birlikte tuzlu körfezlerde bulunur (Standart methods 1985).

Sulardan ve atıksulardan bor giderimi için basit bir yöntem yoktur, ortamdaki bor derişimine bağlı olarak bir ya da daha fazla yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler; kimyasal reaktiflerle çöktürme,

anorganik sorbentlerle tutma, anyon değiştirici reçinelerle borat iyonunun sorpsiyonu, organik çözücülerle özütleme, elektrokimyasal yöntemler ve ters osmoz yöntemidir. Geleneksel biyolojik artımın bor gideriminde etkisiz olacağı belirlenmiştir. Atıksuyun yapısına son kullanım veya deşarj yerine bağlı olarak adsorpsiyon, çöktürme ve iyon değişimi en çok uygulanan yöntemlerdir (Kalafatoğlu 1998).

Adsorpsiyon son zamanlarda çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir. (Öztürk & Kavak 2003, Öztürk & Kavak 2004). Adsorpsiyonla arıtımın yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi için adsorpsiyon kapasitesi yüksek, elde edilmesi kolay ucuz adsorban maddelerin bulunması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan maddelerden biri de fırın cüruflarıdır.

Fırın cürufları genelde kömürün yanması ile veya metal filizlerinin fırınlarda arıtılması işleminin bir yan ürünü olarak oluşurlar. Bileşiminde genel olarak büyük oranda silisyum oksit, kalsiyum oksit, alümina ve magnezyum oksit gibi cam yapıcı oksitler bulunur. (Yazıcı 1968). Endüstriyel atıklar içerisinde büyük gruplar oluşturan yüksek fırın cüruflarının ekonomik değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş Batı ülkelerinde uzun yıllardan beri sürmektedir (Kaya 2003).

Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi incelenmiş; adsorban madde olarak ise cüruf kullanılmıştır. pH, temas süresi, sıcaklık, başlangıç derişimi, adsorban dozu gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Adsorpsiyonla bor giderimi amacıyla yapılan bu çalışmada adsorban olarak cüruf kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan cüruf bir tekstil fabrikası kazanında Soma kömürünün yakılması sonucunda oluşan katı atıktır. Cürufun Anadolu Üniversitesi Seramik Uygulama Araştırma Merkezine yaptırılan kimyasal analizi Çizelge 2-1'de verilmiştir. Adsorbanın yüzey alanı ise Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümüne yaptırılmış olup 18,13 m^2/g olarak belirlenmiştir. Yüzey alanı 77 K'de Nova 2200 cihazıyla N_2'nin adsorpsiyonu ile Langmuir eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2-1. Deneyde kullanılan cürufun kimyasal bileşimi

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
SiO_2	36,86
MgO	1,57
Al_2O_3	26,08
Fe_2O_3	5,09
CaO	9,83
TiO_2	0,70
Na_2O	0,40
K_2O	0,97
P_2O_5	0,22
Cr_2O_3	0,031
MnO	0,021
BaO	0,06
SO_4	1,19
Kızdırma kaybı	17,77

Deneylere başlamadan önce 250-400µm tanecik boyut aralığındaki cüruf 105°C'deki etüvde 2 saat kurutuldu ve porselen kapsüllerde desikatör içinde saklandı. Borik asit'ten 600 mg/L bor içeren çözelti hazırlandı ve belirli miktarda adsorban içeren balon jojelere 50'şer mL ilave edildi. Deneylerde sıcaklığı sabit tutmak için MEMMERT marka çalkalayıcılı su banyosu (140 rpm) kullanıldı. 48 saat sonra çözeltiler santrifüjlendi. Berrak kısımda bor derişimi Hach DR-2000 spektrofotometresi kullanılarak belirlendi ve adsorpsiyon verimleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

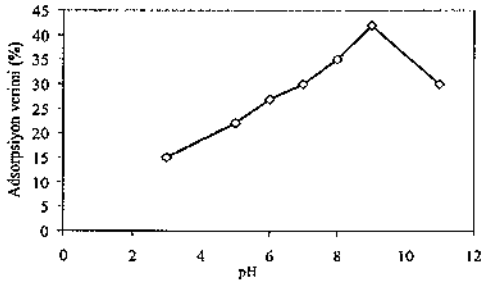
$$\%\text{Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \qquad (2.1)$$

Burada *Co:* Başlangıçta çözeltideki bor derişimi (mg/L); *Ce:* Denge anında çözeltide ki bor derişimi (mg/L).

3 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 pH'ın Etkisi

Bor adsorpsiyonuna pH etkisinin belirlenmesi için 25°C'de pH (3-11) aralığında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 3-1) ve maksimum adsorpsiyon verimi pH 9'da elde edilmiştir.

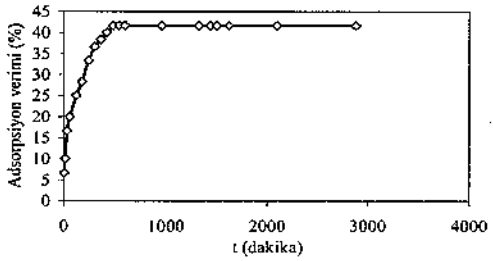


Şekil 3-1. Cüruf için pH'ın etkisi.

Yüksek pH'ta gözlenen maksimum adsorpsiyon ortamda borat anyonlarının bol bulunması ile açıklanabilir.

3.2 Temas Süresinin Etkisi

Bor adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (25°C'de) Şekil 3-2'de verilmiştir.

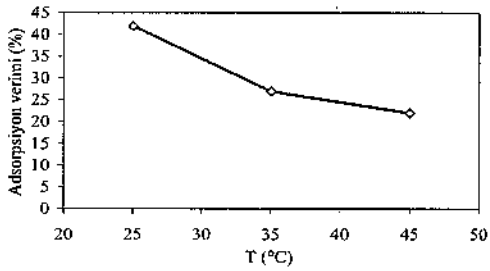


Şekil 3-2. Cüruf için temas süresinin etkisi (pH=9).

Şekil 3-2 incelendiğinde temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı, daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşma cüruf için 25°C'de 8 saat olarak belirlenmiştir.

3.3 Sıcaklığın Etkisi

Bor adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için 25°C, 35°C ve 45°C'de adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 3-3).

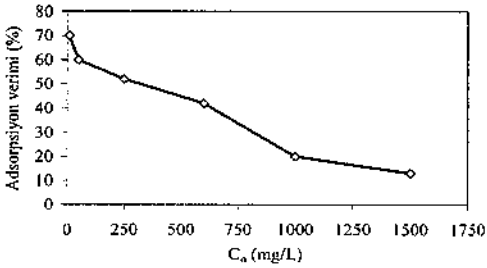


Şekil 3-3. Cüruf için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=9).

Şekil 3-3 incelendiğinde artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin azalmasıdır.

3.4 Başlangıç Derişiminin Etkisi

10, 50, 250, 600, 1000 ve 1500 mg/L bor içeren borik asit çözeltileri ile 25°C'de adsorpsiyon deneyleri yapılarak başlangıç derişiminin bor adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir (Şekil 3-4).

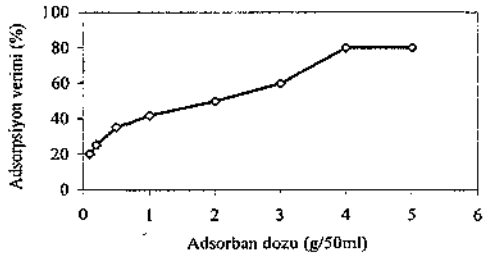


Şekil 3-4. Cüruf için başlangıç derişiminin etkisi (pH=9).

Şekil 3-4 incelendiğinde başlangıç bor derişimi 10 mg/L'den 1500 mg/L'ye artırılınca, adsorpsiyon veriminin 25°C'de cüruf için %70'den %13'e kadar azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon verimindeki bu azalma, çözeltideki başlangıç bor derişiminin adsorban miktarına oranının artmasına bağlanabilir (Arora and Chadal, 2002).

3.5 Adsorban Dozunun Etkisi

Çeşitli miktarlarda (0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5) gram adsorban kullanılarak 25°C'de yapılan deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimleri Şekil 3-5'de verilmiştir.



Şekil 3-5. Cüruf için adsorban dozunun etkisi (pH=9).

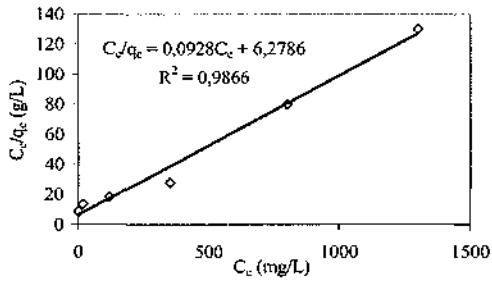
Şekil 3-5 incelendiğinde adsorban dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı ve sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bu artışın nedeni adsorban dozunun artmasıyla adsorbanın yüzey alanının artmasıdır.

3.6 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir denklemi çözeltiden adsorpsiyon için uygulandığında, aşağıdaki denklem geçerlidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o} \qquad (3.1)$$

Burada C_e, çözünen maddenin denge derişimi (mg/L); q_e, dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q_o, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. C_e'ye karşı C_e/q_e lineer grafiği Langmuir izotermini tanımlar. Cüruf için 25°C ve pH=9'daki veriler kullanılarak çizilen izoterm Şekil 3-6'da verilmiştir.



Şekil 3-6. Cüruf için Langmuir izotermi (pH=9).

Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir (Weber, 1972).

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje no:200315038).

KAYNAKLAR

Arora, S., & Chadal, D.S. 2002. Modelling boron adsorption kinetics in benchmark soils of Punjab, India, 17th WCSS, Thailand: 1-10.

Kalafatoğlu, E. & Örs, M. & Özdemir, S.S. & Koral, M.& İşbilir, F. 1998, Bor bileşikleri üretim tesislerinin atıksularının arıtımı, UKMK 3, (Editörler:H. Saraç, M. Çopur, A. Kurtbaş, M.L.O. Laçin, H. Temur, F. Demir, V. Beşe) Erzurum: 1317-1321.

Kaya, G. 2003. Yüksek Fırın Cürufu ve Bor Atıklarının Firit Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., Eskişehir: 58 s.

Öztürk, N. & Kavak, D. 2003. Boron removal from aqueous solutions by adsorption using full factorial design. Fresenius Environmental Bulletin 12(12): 1450-1456.

Öztürk, N. & Kavak, D. 2004. Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design. Adsorption 10: 245-257.

Standart Methods For The Examination Water and Wastewater, 1985, 16th edition, APHA INC. 1740 Broadway, Newyork N.Y. 10019: 1268 p.

Weber, W.J. 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control.Wiley- Intercience: 640 p.

Yazıcı, M. 1968. Metalurjiye Giriş, Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları, T.A.Ş.

Su Örneklerindeki Borun Uzaklaştırılması İçin Demirce Zengin Killerin Kullanımı

Iron-Rich Clay for Removal of Boron in Water Samples

S. Seyhan, Y. Seki, M. Yurdakoç & M. Merdivan
Dokuz Eylül University, Faculty of Science and Arts, Chemistry Department, 35160, Izmir-Turkey

ÖZET: Sulardaki borun tutulmasında demirce zengin doğal Çamlıca bentoniti kullanılmıştır. Borun tayini yeni geliştirilen florimetrik-azometin-H yöntemi ile yapılmıştır. Optimum tutunma için sıcaklık, pH, çözelti hacmi ve kil miktarları kontrol edilmiştir. Çalışılan kil ile %80 tutunma sağlanmıştır ve ülkemizdeki çeşitli jeotermal sulardaki borun tutunması incelenmiştir.

ABSTRACT: In this study, iron-rich natural Çamlıca Bentonite was used for the sorption of boron in water samples. Boron was determined by newly progressed fluorimetric azomethine-H method. Temperature, pH, volume of aqueous solution and quantity of clay were studied as optimum parameters. Maximum sorption as 80% was accomplished and various geothermal waters in our country were also studied for boron sorption.

1 INTRODUCTION

The largest boron sources in the world exist in Turkey for which boron contamination of water is a common environmental problem. Boron pollution is an important problem for living things. Boron normally occurs in natural waters at concentrations lower than 1.0 mg L^{-1} and is often an indicator of sanitary pollution from domestic wastewater (Harp, 1997). Ground waters in Mediterranean countries, especially in Turkey, have high amounts of boron. Wastes from boron mines and boric acid plants, and geothermal waters contain high level of boron.

Clays are the main components of the mineral fraction of soils. They are effective natural adsorbents due to their particle size and large surface area. Clay minerals are an important source of boron adsorbing surfaces in soils. The rate of boron adsorption on clay minerals consists of a fast reaction and a slow fixation reaction. The temperature, pH and the ionic strength are important factors which influence the sorption of boron.

The adsorbent used to remove boron from water was activated carbon (Rajakovic et. al., 1996), modified chitosan (Matsumoto et.al., 1999), aluminum and iron oxides, clays such as bentonite, sepiolite (Karahan et. al. 2006) and soils.

A statistical experimental design technique has been used for process characterization, modeling and optimization. Procedures for optimization of factors by multivariate techniques have been encouraged because they are more economical and effective and allow more than one variable to be optimized simultaneously (Annadurai et.al., 2002).

In this work, iron rich clay was used as adsorbent for the removal of boron from water samples. Two level factorial design was applied to investigate the effects of the parameters and their interactions on boron removal by batch adsorption. Boron was determined by newly progressed fluorimetric–azomethine-H method.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Chemicals and clay sample

A boron stock solution as 10 mg L^{-1} was prepared from boric acid. Iron rich clay used as adsorbent is from Çamlıca, Mustafakemalpaşa in Bursa. The mineral composition of this clay is given in Table 1. After drying at 110^0 C for 2 h, it was ground, passed through a 2-mm sieve and kept in dessicator until analysis.

Table 1. Chemical composition of iron riched clay

Component	Percentage by weight
SiO_2	48.21
Al_2O_3	13.10
Fe_2O_3	9.97
MgO	3.17
CaO	2.59
Na_2O	0.06
K_2O	0.47
TiO_2	0.46
P_2O_5	0.01
MnO	0.02
Cr_2O_3	0.04
Ignition loss	21.92

2.2 Adsorption of boron and factorial design test

Batch sorption experiments were carried out by shaking known amounts of clay sample with certain volume of boron containing solution in the range of 1 to 10 mg B L^{-1} in a series of 50 mL reagent polyethylene flasks. The suspensions were kept under a constant speed of 200 rpm in a mechanical shaker for 3h at sorption temperature. Then the suspensions were centrifuged at 5000 rpm for 15 min and supernatant solution was taken for analysis. A suitable aliquot containing boron was transferred into a 10 mL calibrated flask. Subsequently, reagent solution having azomethin-H and buffer solution and sodium dodecyl sulphate solution as micelle were added, diluting to the mark with distilled water. The fluorescence intensity was measured at 486 nm with excitation at 416 nm.

For sorption of boron the parameters were optimized using factorial design. The optimization process was carried out using two-level factorial design. The variables chosen were temperature, pH, volume of sample solution and mass of sorbent. Their defined high and low levels were given in Table 2. For four variables with two levels for each variable experimental design matrix, 16 possible combinations, with the recovery of boron were tabulated in Table 3.

Table 2. Factors and levels used in Factorial Design

Factor	Level	
	(-)	(+)
Temperature (^{0} C)	25	45
pH	5.7	10.0
Volume of sample solution (mL)	20	50
Mass of adsorbent (g)	0.100	0.250

Table 3. Design of trial runs for boron removal from aqueous solution in two replicate experiments

Trial	T	pH	Volume of sample solution	Mass of clay	Sorbed B (mg L^{-1})	
					(1)	(2)
1	-	-	-	-	6.35	6.33
2	-	+	-	-	7.14	7.11
3	-	-	+	-	5.79	5.75
4	-	+	+	-	6.28	6.28
5	-	-	-	+	6.95	7.00
6	-	+	-	+	7.45	7.43
7	-	-	+	+	6.18	6.18
8	-	+	+	+	6.64	6.66
9	+	-	-	-	7.14	7.05
10	+	+	-	-	7.33	7.38
11	+	-	+	-	6.44	6.49
12	+	+	+	-	6.83	6.90
13	+	-	-	+	7.76	7.70
14	+	+	-	+	7.98	8.02
15	+	-	+	+	6.68	6.75
16	+	+	+	+	7.02	7.00

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Factorial design

The procedure proposed is based on the adsorption of boron on iron-rich clay. The following factors were evaluated: temperature, pH, volume of boron sample solution, mass of sorbent. A two-level full factorial of 24 with 16 runs was carried out in order to determine the main factors of the adsorption process. Table 2 list the maximum and minimum values given to each factor and Table 3 show the experimental design matrix and their results. The significance of the effects was checked by analysis of variance (ANOVA) and using p-value significance levels.

The ANOVA results for boron produced the Pareto chart of main effects shown in Figure. 1. Bar lengths are proportional to the absolute value of the estimated effects, which help in comparing the relative importance of effects. The interpretation of this chart shows that all four factors are highly significant. The volume of boron sample solution has negative main effect; the others have positive main effect. The interactions among factors are not so significant. As a result, the best adsorption conditions were obtained; 45^0 C, pH 10.0, 20 mL of sample volume and 0.25 g of sorbent.

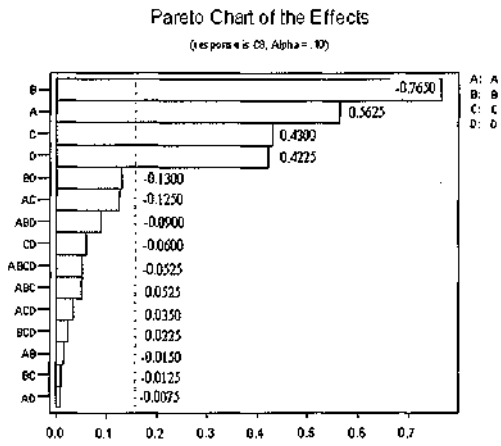


Figure1. Pareto Chart of standardized effect for variable in boron adsorption
A: temperature, B: volume of boron sample solution, C: pH, D;mass of clay

3.2 Adsorption kinetics

The kinetic curve for B/clay system at 45^0 C in 10 mg B L^{-1} solution at pH 10.0 is given in Figure. 2. From the curve, the distribution coefficient k_d was estimated

$$k_d = \frac{rV}{(100-r)m}$$

where r is the percentage removal of boron, V is the volume of sample solution and m is the mass of adsorbent.

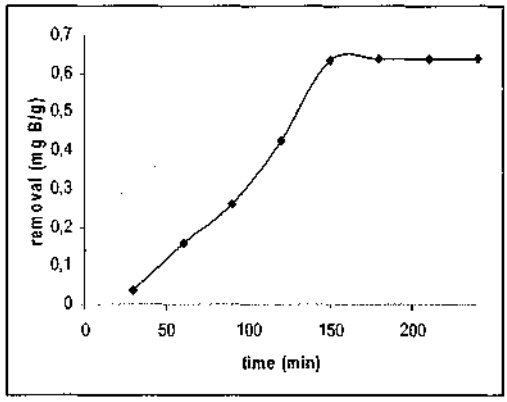


Figure 2. Kinetics of B 10 mg L^{-1} adsorption for clay at 45^0 C

The distribution coefficient k_d expresses the ratio of boron in the solid phase over that in the liquid phase. It defines the selectivity of the adsorbents towards the boron and is depended on the ratio V/m. Changes in the ratio V/m affect the removal of boron from solution and subsequently k_d values. The higher the maximum adsorption, expressed as percentage removal r, the greater the adsorption coefficient value. Boron removal (k_d, 318 mL g^{-1}) was achieved to a higher extent by the iron rich clay.

3.3 Adsorption isotherm

The adsorption isotherm of boron at 45^0 C was obtained for the sorption mechanism of boron onto the iron-rich clay. The isotherm for B/clay was given in Figure. 3.

Isotherm profiles can give information about the nature of the adsorbed species. The data obtained from the adsorption process was fitted into Freundlich adsorption isotherm. Our data fit the Freundlich model with r^2=0.996. According to Freundlich model, adsorption is S-type isotherm and the relative adsorption capacity (K_f) is 2.534 mg g^{-1}. S type is more indicative of physical adsorption.

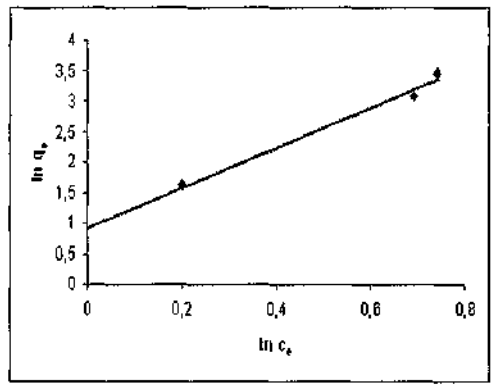


Figure 3. Freundlich plot for the adsorption of boron onto clay

To show the applicability of this clay for removal of boron, several geothermal water samples having boron concentration in the range of 18-38 mg L^{-1} (Dikili, Balçova, Bigadiç) in Turkey were used. The boron removal from these geothermal water samples were achieved as 80% using iron-rich clay. This suggests that iron-rich clay can be used as adsorbent for boron removal in natural water.

The salt effect using 1 and 5 M of Na_2SO_4 and $CaCl_2$ was controlled and sorption percentage decreased slightly.

REFERENCES

Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J. 2002. Factorial designanalysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advanced Environmental Research*. 6:191-198.

Harp, D.L. 1997. Modifications to the azomethine-H method for determining boron in water. *Analytica Chimica Acta* 346: 373-379.

Karahan, S., Yurdakoç, M., Seki, Y., Yurdakoç, K. 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science*. 293: 30-42.

Matsumoto, M., Matsui, T., Kondo, K., 1999. Adsorption mechanism of boric acid on chitosan resin modified by saccharides. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 32:190-196.

Rajakovic, L.V., Ristic, M.D., Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compound. *Carbon*. 34: 769-774.

Bor Türevleri Tesisi Atıksuyundan Çöktürme ile Bor Gideriminin 2^2 Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Yöntemi Kullanılarak İncelenmesi

Investigation of Boron Removal from Boron Products Plant Wastewater by Sedimentation with the Use of 2^2 Full Factorial Experimental Design Method

T.E. Köse & N.Öztürk
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 26480-Eskişehir, Türkiye

ÖZET: Kırka bor türevleri tesisinden çıkan atıksular bir kanal aracılığı ile göletlere verilip kendi halinde çökelmeye bırakılmakta ve sonra bir kısmı geri alınarak işletmede kullanılmaktadır. Çalışmada Kırka bor türevleri tesisi atıksuyundan çöktürme ile bor giderimi incelenmiştir. Sulardan ve atıksulardan bor giderimi için uygulanacak yöntem bor derişimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bor giderimi için kimyasal reaktiflerle çöktürme, pıhtılaştırma-yumaklaştırma, adsorpsiyon, iyon değişimi, özütleme, ters osmoz gibi yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler kullanılabilir. Derişime bağlı olarak bir ya da daha fazla yöntemin kullanılması gerekebilir. Kırka bor türevleri tesisi atıksuyu bor derişimi yüksek olduğu için çalışmada çöktürme yöntemi uygulanmıştır. Çöktürme ile bor gideriminin incelenmesi için iki parametrenin iki düzeyinin ele alındığı 2^2 tam faktöriyel deney tasarımı uygulanmıştır. Parametre olarak kimyasal madde türü ve kimyasal madde dozu incelendi. Kimyasal madde olarak $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ve $Ca(OH)_2$ kullanıldı. Bulguların değerlendirilmesi için Fischer'in F testi uygulanarak bor gideriminde kimyasal madde türü ve dozunun etkisinin olduğu belirlendi. En etkin bor gideriminin $Ca(OH)_2$ ile sağlandığı gözlendi. $Ca(OH)_2$ ile giderimin iyi olması $Ca(OH)_2$ 'in atıksudaki borla kalsiyumborat bileşiklerini oluşturabileceği ile açıklandı.

ABSTRACT: The wastewater, which discharged from Eskişehir Kırka Boron Plants, is collected in ponds by means of a duct for sedimentation and then a part of the wastewater is recycled for reuse in plants. In this study boron removal from wastewater of Kırka Boron Plants by coagulation-flocculation was investigated. The method applied for boron removal from water and wastewater is shown to change depending on boron concentration. The methods like precipitation, coagulation-flocculation, adsorption, ion exchange, extraction, reverse osmosis and electrochemical methods can be applied for boron removal. One or more methods may be applied according to boron concentration in medium. In this study, coagulation-flocculation method was applied because of high boron concentration of wastewater of Kırka Boron Plants. In order to investigate boron removal by coagulation-flocculation, a factorial of the type 2^2 was used. The experimental design involved 2 variables at 2 levels. The type of chemical substances and dosages of chemical substances were investigated as parameters. $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ and $Ca(OH)_2$ were used as chemical substance. It was determined using Fisher's test on data that both the kinds and dosages of chemical substances have effects on removing boron from wastewater. The most effective boron removal was obtained by using $Ca(OH)_2$. Good removal of boron with $Ca(OH)_2$ was explained that $Ca(OH)_2$ may be formed calciumborate compounds with boron in wastewater.

1 GİRİŞ

Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda kimyasal bileşiği olan bir elementtir. Bor dünyada yalnızca birkaç coğrafi bölgede bulunmaktadır. Türkiye, dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahiptir. Bor mineralleri ülkemizde Emet, Bigadiç, Kırka ve Mustafakemalpaşa olmak üzere dört ana bölgede bulunmaktadır.

Ülkemizde bor bileşikleri üretimi yapan kurulu tesislerde boratların büyük bir bölümü yıkama ve sınıflandırma gibi basit işlemler sonucu belirli bir B_2O_3 tenörüne getirilip konsantre olarak, diğer bir bölümü ise, çeşitli kimyasal işlemler sonucu rafine bor ürünleri haline getirilip satışa sunulmaktadır. Bu tesislerde oluşan atıksular bir kanalda birleşerek tesis yakınındaki suni olarak inşa edilmiş göletlere verilmektedir. Gölete toplanan endüstriyel borlu su, yeraltı ve yerüstü sularını kirletme riski taşımaktadır (Kırışoğlu 1999).

Günümüzde atıksulardan borun uzaklaştırılması için basit bir yöntem yoktur. Ortamdaki bor derişimine göre bir ya da daha fazla yöntem birlikte kullanılabilir. Bor giderimi için çalışılmış ana süreçler şöyledir: (1) Kimyasal reaktiflerle çöktürme ve pıhtılaştırma ve yumaklaştırma ile giderim (Badruk 1998, Kalafatoğlu vd. 1998) (2) Adsorpsiyon (Okay vd. 1985, Balkı 1982, Bayar 2001, Polat vd. 2004) (3) Organik çözücülerle özütleme (Matsumoto et al. 1997, Karakaplan 1998, Yurdakoç vd. 2002) (4) İyon değişimi (Simonnot et al. 2000, Şahin 2002, Bocukçuoğlu et al. 2004, Kabay et al. 2004, Bektaş 2005) (5) Elektrokimyasal yöntemler ve ters osmoz gibi diğer yöntemler (Prats et al. 2000, Melnik et al. 1999, Pastor et al. 2001).

Kimyasal reaktiflerle çöktürme ancak yüksek derişimli sulara uygulanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, Eskişehir Kırka Bor Türevleri Tesisi'nden çıkan yüksek derişimde bor içeren atıksudan, kimyasal reaktiflerle çöktürme yöntemi ile bor gideriminin incelenmesidir. Çalışmada deney sonuçlarını istatistiksel olarak değerlendirmek ve yapılacak olan deney sayısını azaltarak daha güvenilir kararlar verebilmek amacı ile deney tasarımı yöntemi uygulanmıştır. Deney tasarımının uygulanmasında 2^2 tam faktöriyel tasarım seçildi (Hicks 1985). Düşük düzey ve yüksek düzey olmak üzere iki düzeyli tasarıma karar verildi. Deneylerde çöktürücü olarak $Ca(OH)_2$ ve $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ kullanılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Eskişehir Kırka Bor Türevleri Tesisi'nden deşarj edilen atıklar 12,9 milyon m^3 toplam hacimli 5 adet gölette toplanmaktadır. Göletlerde su kendi halinde çöktürülmektedir. İşletmeden 17.04.2002 tarihinde alınan atıksu örneği analiz edilerek analiz sonuçları 04.09.1988 tarih ve 19919 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan SKKY, Tablo 7.3'te Bor cevherleri (metalik olmayan maden sanayi) için verilen sınır değerlerle karşılaştırılmıştır (Anonim 1988). Atıksu analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Atıksu analiz sonuçları

	Miktar	Sınır Değerler
AKM	88750	-
KOİ	2642	100
SO_4^{2-}(mg/L)	34000	-
B (mg/L)	6200	500
ÇKMH* (mL/L)	950	-
pH	9,67	6-9

* ÇKMH analiz edildiğinde çökebilen katı kısım gözlenmemiştir. 50 mL berrak sıvı ve altında 950 mL bulamaç şeklinde katı-sıvı karışımı gözlenmiştir.

Bu çalışmada çöktürücü olarak $Ca(OH)_2$ ve $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ kullanılmıştır. Deneylerde temiz litrelik behere 500 mL ham atıksu alındı ve bu suya belirli dozda çöktürücü madde hızlı karıştırma esnasında eklendi ve 5 dakika hızlı karıştırmadan sonra 30 dakika yavaş karıştırma uygulandı. Hızlı karıştırma EMSA MK1 mekanik karıştırıcı ile yavaş karıştırma ise bir bagetle yapıldı. Çökelmenin oluşması için örnekler 1 gün bekletildi. Çökelmeden sonra örnekler 15 dakika santrifüjlendi ve berrak kısım polietilen kaplara alınarak Karmin yöntemi ile spektrofotometrik (HACH DR-2000) olarak bor tayini yapıldı.

Deneylerde $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ katı, $Ca(OH)_2$ ise %10'luk çözelti halinde kullanıldı.

Tam faktöriyel deney tasarımında faktörlerin tek başına ve birlikte ürün performansına olan etkilerini belirlemek için gerekli deney sayısı n^k'dır. n, faktörün düzey sayısını, k ise ilgilenilen faktör sayısını göstermektedir. Deney tasarımı uygulamasında performansı etkileyen 2 parametrenin 2 düzeyinin ele alındığı 2^2 tam faktöriyel bir deney tasarımı seçilmiştir. Parametre olarak kimyasal madde türü ve dozu, düzey olarak ise düşük düzey (-1) ve yüksek düzey (+1) olmak üzere iki düzeyli tasarım uygulanmıştır. Her bir deneyin tekrar edilmesinden dolayı toplam deney sayısı 8'dir. Tasarım için seçilen faktörler Tablo 2'de, uygulanan deney tasarım matrisi ise Tablo 3'de verilmiştir. a, b, ab ile gösterilen satırlar ana faktörleri ve etkileşimleri göstermektedir.

Tablo 2. Deney tasarımı için seçilen faktörler

	Düşük Düzey (-1)	Yüksek Düzey (+1)
Kimyasal Madde Türü	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	$Ca(OH)_2$
Kimyasal Mad. Dozu (g/L)	8	16

Tablo 3: Uygulanan deney tasarım matrisi

Deney No	İşleyim	Kimyasal Mad.Türü (a)	Kimyasal Mad. Dozu (b)	Etki
1	a_0b_0	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	8	ortalama
2 (a)	a_1b_0	$Ca(OH)_2$	8	tür
3 (b)	a_0b_1	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	16	doz
4 (ab)	a_1b_1	$Ca(OH)_2$	16	Tür-doz

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

Atıksulardan kimyasal reaktiflerle çöktürme ile bor giderimi, 2^2 tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak incelendi. Bu çalışmadaki değişkenler kimyasal madde türü ve kimyasal madde dozudur. Tablo 2 ve 3'teki koşullarda yapılan kimyasal reaktiflerle çöktürme deney sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Bor giderim sonuçları

Kimyasal Madde Türü	% Bor Giderimi (Kimyasal Madde Dozu 8 g/L)	% Bor Giderimi (Kimyasal Madde Dozu 16 g/L)
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	35,48	25,81
	32,26	25,81
$Ca(OH)_2$	46	36,39
	44,26	36,39

Sonuçlar Tablo 3 ve 4'e göre düzenlenerek Tablo 5'de verilmiştir. Bu tabloda a,b ve ab ana faktörleri ve etkileşimleri; 1 ve 2 ile gösterilen satırlar ise faktörlerin düzeylerine bağlı olarak yapılan deney sonuçlarını göstermektedir. 2^2 tam faktöriyel deney tasarımına göre bor giderimi için ana etkiler ve bunların kareleri toplamının hesabı Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6'da, (1) sütunundaki rakamlar Y sütunundaki, (2) sütunundaki rakamlar ise (1) sütunundaki rakamların ikili olarak toplamları ve farkları alınarak oluşturulmuştur. Z^2 sütunu ise (2) sütunundaki rakamların kareleridir. Verilerin değişke çözümlenmesi ise Tablo 7'de gösterilmiştir.

Tablo 5. Düzenlenmiş deney sonuçları

	I	a	b	ab
1	35,48	46	25,81	36,39
2	32,26	44,26	25,81	36,39
Toplam	67,74	90,26	51,62	72,78

Tablo 6. 2^2 deney tasarımı için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareleri toplamının hesabı

	Deney sonuçlarının toplam değerleri (Y)	İkili değerler için toplamlar ve farklar (1)	(2)	Z^2	$Z^2/8^*$
1	67,74	158	282,4	79750	9969 (C)
a	90,26	124,4	43,68	1908	238,5
b	51,62	22,52	-33,6	1129	141,13
ab	72,78	21,16	-1,36	1,85	0,23

* 4 deney yapıldı ve her biri 2 kez tekrarlandı.

Tablo 5 ve 6'daki veriler kullanılarak verilerin kareleri toplamları (Eşitlik 1 ve 2) hesaplandı.

$$A=\sum_{i}\sum_{\alpha} y_{i\alpha}^2 = (35,48^2+46^2+...+36,39^2)=10355 \quad (1)$$

$$T=1/n\sum_{i}^{\alpha} y_i^2 = 1/2(67,74^2+....+72,78^2)=10349 \quad (2)$$

Bu veriler kullanılarak;
C=9969
T-C=380
A-T=6 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 7. Verilerin değişke çözümlenmesi

Serbestlik derecesi	Kareler toplamı		Serbestlik derecesi	$Z^2/8$	$F=[(Z^2/8)/(SE^2)^{***}]$
t-1=3	T-C=380	a	1	238,5	159
$N^*-t^{**}=4$	A-T=6	b	1	141,13	94
N-1=7		ab	1	0,23	0,15
			$SE^2=1,5$		

* N:Toplam deney sayısı (paralel deneyleri içerir)
** t: Deney sayısı
*** $SE^2=(A-T)/8$

Genel F değeri serbestlik dereceleri 3 ve 4 alınarak eşitlik 3'den hesaplanabilir.

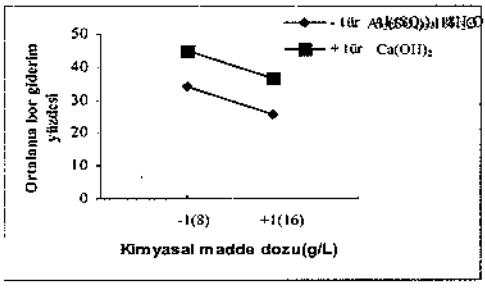
$$F=[(T-C)/(t-1)]/SE^2=84,44 \quad (3)$$

%5 düzeyinde aynı serbestlik dereceleri için (Fisher tablosu kullanılarak) F değeri 6,59 olduğundan genel F (84,44) bu değerden daha büyüktür ve işleyimlerin etki farkları %5 düzeyinde anlamlıdır. %95 güven aralığında (γ=0,05), her bir faktör için serbestlik derecesi 1 ve toplam serbestlik derecesi 4 alınarak F dağılım tablosundan F_{kritik}=7,71 olarak okunur.

Her bir parametre için Tablo 7'de hesaplanan F değerleri ile F_{kritik} değeri karşılaştırılırsa;

- Kimyasal reaktiflerle çöktürme ile bor gideriminde en etkin parametre kimyasal madde türüdür (a). Çünkü F_a=159 ve $F_a > F_{kritik}$
- İkinci etkin parametre ise kimyasal madde dozudur (b). F_b=94 ve $F_b > F_{kritik}$
- Çöktürme ile bor giderimine parametrelerin birlikte bir etkisi yoktur.

Seçilen parametrelerin düşük ve yüksek düzeyde gösterdikleri etkiler Şekil 1'de gösterilmiştir. Buna göre, en fazla bor giderim yüzdesi; 8 g/L $Ca(OH)_2$ maddesi kimyasal reaktif olarak kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Doğruların birbirine paralel çıkması ikili bir etkinin olmadığını göstermiştir.



Şekil 1. Kimyasal madde türü ve dozunun bor giderimine ikili etkisi.

4 GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada kimyasal çöktürme yöntemini kullanarak bor türevleri tesisi atıksuyundan bor giderim verimini etkileyen iki faktörün iki düzeyinin ele alındığı 2^2 tam faktöriyel deney tasarımı incelenmiştir. Seçilen tasarıma dayalı olarak yapılan deneylerde toplanan verilerin analizinde değişke çözümlemesi kullanılmıştır. Değişke çözümlemesinde genellikle F testi uygulanmaktadır. F testinde, belirli güven aralığında her bir faktör için serbestlik derecesi ve toplam serbestlik derecesi kullanılarak F dağılım tablosu yardımıyla kritik F değeri bulunur. Deneyler sonucunda elde edilen verilerin değişke çözümlemesi ile hesaplanan F değerleri, F kritik değeri ile karşılaştırılır. Hesaplanan F değeri tablo değerinden küçük olduğunda parametrelerin anlamlı bir etkisi olmadığına karar verilir. Başka bir deyişle değişke çözümlemesindeki F değeri F kritikten büyük olan faktörlerin yanıt üzerindeki etkisi büyüktür.

Bu çalışmada parametre olarak seçilen kimyasal madde türü ve dozunun bor giderimi üzerine ayrı ayrı etkileri olmasına rağmen ikili bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Buna göre, bor giderimi için parametrelerin etkisi kimyasal madde türü>kimyasal madde dozu şeklindedir.

KAYNAKLAR

Anonim 1988. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği. Resmi Gazete, 4 Eylül 1988 sayı:19919.

Badruk, M. 1998. Removal of boron from geothermal brines of Kızıldere by means of co-precipitation and ion-exchange methods. Ph.D. Thesis, Dokuz Eylül University, 107p.

Balkı, N. 1982. Simav Çayının bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorpsiyon ile arıtma yöntemlerinin araştırılması. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, 65 s.

Bayar, D. 2001. Sulu çözeltiden adsorpsiyonla bor giderimi ve deney tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s.

Bektaş, T.E. 2005. İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden bor giderimi üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi. Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 121s.

Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, A. E., Kocakerim, M. M. and Çopur, M. 2004. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor. Desalination, 160, 159-166.

Hicks, C.R. (ed. Z. Mulluk, Ö. Toktamış, S. Kurt, E. Karaağaoğlu) 1985. Deney düzenlemede istatistiksel yöntemler. Ankara:Akademi Matbaası. 285 s.

Kabay, N., Yılmaz, I., Yamaç, S., Samatya, S., Yüksel, M., Yüksel, U., Arda, M., Sağlam, M., Iwanaga, T. and Hirowatari, K. 2004. Removal and recovery of boron from geotermal wastewater by selective ion exchange resin. I. Laboratory tests. Reactive&Functional Polimers, 60, 163-170

Kalafatoğlu, E., Örs, N., Özdemir, S.S., Koral, M. ve İşbilir, F. 1-4 Eylül 1998. Bor bileşikleri üretim tesislerinin atıksularının arıtımı. UKMK-3 Bildiri Kitabı, 2. Cilt, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Karakaplan, M. 1998. Bor'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanmak üzere değişik yöntemlerle 1,3-diol sentezi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70s.

Kırışoğlu, S. 199., Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 54 s.

Matsumoto, M., Kondo, K., Hirata, M., Kokubu, S., Hano, T. and Takada, T. 1997. Recovery of boric acid from waste-

water by solvent extraction. Seperation Science and Technology, 32 (5), 983-991.

Melnik, L., Vysotskaja, O. and Kornilovich, B. 1999. Boron behaviour during desalination of sea and underground water by electrodialysis. Desalination, 124 (1-3), 125-130.

Okay, O., Güçlü, H., Soner, E. and Balkaş, T. 1985. Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal. Water Res., 19 (7), 857-862.

Pastor, M. R., Ruiz, A. F., Chillon, M. F. and Rico, D. P. 2001. Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis. Desalination, 140, 145-152.

Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I. and Polat, M. 2004. A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. Desalination, 164, 173-188.

Prats, D., Chillon-Arias, M. F. and Pastor, M. R. 2000. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. Desalination, 128, 269-273.

Simonnot, M., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C.,Sardin, M. and Jauffret, H. 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective?. Water Res., 34 (1), 109-116.

Şahin, S. 2002. A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Desalination, 143, 35-43.

Yurdakoç, M., Karakaplan, M. ve Hoşgören, H. 2002. Uzun zincirli aminlerle bor ekstraksiyonu. Bor Sempozyumu Bildiri Özetleri Kitabı, Balıkesir Üniversitesi.

Kolonda Adsorpsiyon Yöntemi ile Cüruf Kullanılarak Sulu Çözeltiden Bor Giderimi

Boron Removal from Aqueous Solution by Column Adsorption Method Using Slag

D. Kavak & N. Öztürk
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Meşelik, Eskişehir 26480

ÖZET: Bor bileşikleri cam ve seramik sanayilerinde, gübre sanayisinde, temizleme ve beyazlatma sanayilerinde, metalurjide, yanmayı önleyici maddelerde, tekstil boyalarında, yapıştırıcılarda, herbisit ve insektisitlerde, kozmetiklerde ve bazı nükleer uygulamalarda değişik oranlarda kullanılmaktadır. Türkiye bor mineralleri rezervlerinin büyüklüğü, niteliği ve çeşitliliği açısından dünyada ilk sırada yer almaktadır. ABD'den sonra en büyük bor üreticisi durumundaki ülkemizde bu büyük miktarda üretimin getirdiği çevre problemleri de yaşanmaktadır. Bu çalışmada, sulu çözeltiden bor giderimi için kolonda adsorpsiyon yöntemi incelenmiştir. Adsorban madde olarak ise cüruf kullanılmıştır. Kolon çalışmasında kolonun karakteristik parametrelerini elde etmek için Yoon-Nelson ve Thomas modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen kapasite değeri 39,9 mg/g olarak bulunmuştur. Thomas modeli ve Yoon-Nelson modeli kullanılarak elde edilen kapasite değerleri 39,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorplanan bor 2 M H_2SO_4 kullanılarak desorplanmıştır.

ABSTRACT: Boron compound is used in a wide variety of industrial application areas such as glass, ceramics, fertilizers, detergents, bleaching materials, metallurgy, flame retardants, textile dyes, adhesives, herbicides and insecticides, cosmetics, and nuclear energy plants, etc. Turkey is in the first order among the countries of the world in the magnitude, quality and variety of the boron minerals. The second greatest boron producer of the world following USA is Turkey. This results in significant environmental problems due to the huge production amounts. In this study, adsorption in column method for boron removal from aqueous solution was investigated. Slag was used as adsorbent. The characteristic parameters of the column were found by using Yoon-Nelson and Thomas models and the adsorption capacities were determined. The experimentally determined capacity value was 39.9 mg/g. The capacity value calculated by using Yoon-Nelson and Thomas models was 39.9 mg/g. The adsorbed boron was desorbed by using 2 M H_2SO_4 solution.

1 GİRİŞ

Bor, temizlik maddeleri üretiminden uzay teknolojisine kadar çok geniş bir alanda kullanılan bir madde olmasının yanısıra, dünyanın en büyük bor rezervlerinin Türkiye'de bulunması açısından da büyük önem taşımaktadır. Sulardan ve atıksulardan bor giderimi için basit bir yöntem yoktur, ortamdaki bor derişimine bağlı olarak bir veya daha fazla yöntem kullanılabilir (Öztürk & Kavak 2004a). Adsorpsiyon son zamanlarda çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir (Öztürk & Kavak 2004b, Kavak & Öztürk 2004). Adsorpsiyon yönteminin en önemli dezavantajı aktif karbon gibi pahalı adsorbanların kullanılmasıyla atıksu arıtım maliyetinin artmasıdır. Bu nedenle pek çok araştırmacı çalışmalarını ucuz adsorbanlara yöneltmiştir. Bu adsorbanlardan biride cüruftur. Fırın cürufları genelde kömürün yanması veya metal filizlerinin fırınlarda arıtılması işleminin bir artığıdır. Endüstriyel atıklar içerisinde büyük gruplar oluşturan yüksek fırın cüruflarının ekonomik olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş batı ülkelerinde uzun yıllardan beri sürmektedir (Kavak 2004). Bol bulunması ve maliyetinin olmaması nedeniyle cüruf ta uçucu kül gibi son yıllarda pek çok araştırmacı tarafından (Gupta et al. 2003, Curkovic et al. 2001, Agyei et al. 2000a, Agyei et al. 2000b, Dimitrova 2002, Ortiz et al. 2001) atıksu arıtımında kullanılmıştır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

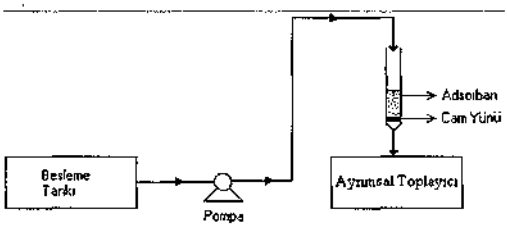
Deneysel çalışmada kullanılan cüruf bir tekstil fabrikası kazanında Soma kömürünün yakılması sonucunda meydana gelen katı artıktır. Deneylerde kullanılan cüruf 250-400μm tanecik boyut aralığındadır.

Cüruf'un yüzey alanının tayini Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü'ne yaptırılmış olup 18,13 m^2/g olarak belirlenmiştir. Adsorbanın yüzey alanı 77 K'de Nova 2200 cihazıyla N_2'nin adsorpsiyonu ile Langmuir eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Deneylerde 600 mgB/L derişiminde borik asit çözeltisi pH değeri 9'a ayarlanarak kullanılmıştır. Bor derişimi HACH DR-2000 spektrofotometresi kullanılarak Carmine yöntemiyle belirlenmiştir.

2.1 Kolonda Adsorpsiyon Çalışması

0,7 cm iç çapında ve 15 cm uzunluğunda cam kolon 4,1 cm yatak yüksekliğinde (0,6 g) adsorbanla doldurulmuş ve deneyler 25°C'da gerçekleştirilmiştir.

Kolonda adsorpsiyon çalışmasında kullanılan sürekli deney sistemi Şekil 2-1'de verilmiştir.



Şekil 2-1 Sürekli deney sistemi.

Borik asit çözeltisi sisteme peristaltik pompa ile (ATTO SJ 1211 model) 1,75 mL/dk hızında beslendi. Salıverme eğrisini elde etmek için çıkış akımları 1,5 mL'lik kesimler halinde (spectra/chrom CF-1) ayrımsal toplayıcı ile toplandı ve analiz edildi. Kolon çalışmalarına adsorban doygunluğa erişince son verildi. Adsorpsiyon sonrası, 25°C'de 2M H_2SO_4 kullanılarak 1,75 mL/dk akış hızında kolonda desorpsiyon çalışması gerçekleştirildi.

Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon verimi salıverme eğrisi (dönüşül eğrisi, breakthrough eğrisi) ile belirlenir. Salıverme eğrisi çözeltiden uzaklaştırılan maddenin davranışını gösterir ve çoğunlukla adsorplanan maddenin derişimi (C_{ad}=başlangıç derişimi (C_o)–çıkış derişimi (C_e)); veya çıkış akımındaki derişiminin giriş derişimine oranı (C_e/C_o) zamanın veya kolondan çıkan çözelti hacminin fonksiyonu olarak ifade edilir. Salıverme eğrisinin altında kalan alan integrasyon yöntemi ile belirlenebilir. Adsorplanan madde derişimine karşı kolondan çıkan çözelti hacmi grafiğe geçirilerek maksimum kolon kapasitesi belirlenir. Belirli besleme derişiminde ve akış hızındaki toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_o;mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$q_o = \frac{\int_o^{V_T} (C_o - C_e) dV}{m} \qquad (2.1)$$

Burada; V_T: yatak doyduğu zaman toplanan çözelti hacmi (L), m: adsorban kütlesidir (g).

Kolonda adsorpsiyon sürecinin tasarımı salıverme eğrisinin veya derişim-zaman profilinin belirlenmesini gerektirir. Bu amaçla Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılabilir.

2.1.1 Thomas modeli

Thomas veya tepkime modeli kolon verimi için kullanılan modeller içinde en çok kullanılanlardan birisidir. Bu model, adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının Langmuir modeline uyduğunu ve adsorpsiyon hızının ikinci mertebe tepkime kinetiği ile kontrol edildiği varsayımına dayanır ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + exp\left[\frac{k_{Th}(q_o m - C_o V)}{\theta}\right]} \qquad (2.1)$$

Burada; k_{Th}: Thomas hız sabiti (L/mg dk), θ: Hacimsel akış hızı (L/dk), V: Kolondan geçen çözelti hacmi (L).

Thomas modelinin doğrusallaştırılmış şekli ise şöyledir:

$$ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o m}{\theta} - \frac{k_{Th} C_o}{\theta} V \qquad (2.2)$$

Kinetik katsayı k_{Th} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_o, t'ye ($t=V/\theta$) karşı $ln\left[\left(C_o/C_e\right) - 1\right]$ grafiğe geçirilerek elde edilebilir (Aksu and Gönen, 2004).

2.1.2 Yoon-Nelson modeli

Yoon-Nelson modeli hem diğer modellerden daha az karışıktır hem de adsorbanın karakteristiğiyle, adsorbanın türüyle ve adsorpsiyon yatağının özellikleriyle ilgili çok fazla detay gerektirmez. Yoon-Nelson modeli şöyle ifade edilebilir:

$$t = \tau + \frac{1}{k_{YN}} ln\left(\frac{C_e}{C_o - C_e}\right) \quad (2.3)$$

Burada k_{YN}; hız sabiti (1/dk), τ; salıverme eğrisine göre adsorplanan maddenin %50 adsorplanması için gerekli zaman, t; zamandır.

Teorik salıverme eğrisinin çizilebilmesi için k_{YN} ve τ parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Bu parametreler deneysel veriler kullanılarak belirlenebilir. Bu yaklaşım $ln[C_e/(C_o - C_e)]$'e karşı t'nin grafiğini içerir. Bu grafikten model parametreleri k ve τ bulunur ve bu değerler salıverme eğrisini çizmek için kullanılır (Santhos et al., 2003). Eşitlik 2.3 $t=\tau$'da %50 salıvermenin meydana gelmesine bağlı olarak türetilmiştir. Buna göre adsorpsiyon yatağı $t=2\tau$'da doyar. Salıverme eğrisinin simetrik doğası nedeniyle, adsorban tarafından adsorplanan miktar, adsorpsiyon kolonuna 2τ süresi içinde giren toplam maddenin yarısıdır, böylece aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Aksu and Gönen, 2004).

$$q_o = \frac{1}{2} C_o \theta(2\tau) = C_o \theta \tau \quad (2.4)$$

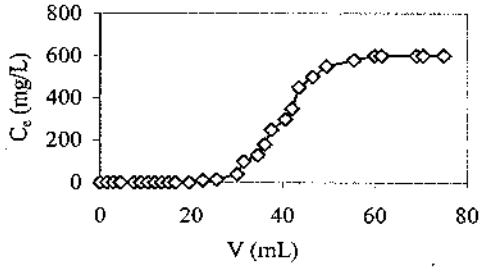
2.2 Kolonda Desorpsiyon Çalışması

Kolon adsorpsiyonundan sonra desorpsiyon çalışmaları 25°C'de gerçekleştirildi. 25°C'de ve pH 9 değerinde adsorplanan bor 1,75 mL/dk akış hızında 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak desorplandı.

3 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Kolonda adsorpsiyon deney sonuçları

Şekil 3-1'de bor adsorpsiyonu için salıverme eğrisi verilmiştir.



Şekil 3-1 Cüruf için salıverme eğrisi (pH=9 ve 25°C'de).

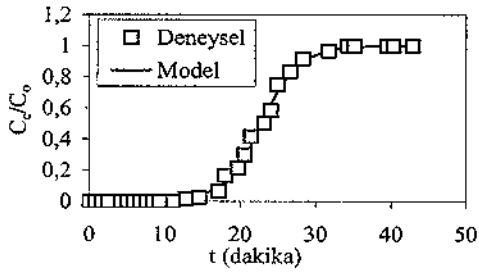
Çizelge 3-1 Cüruf için Thomas katsayıları, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri

$k_{Th} \times 10^4$ (mL/mg dk)	q_o (Hesaplanan) (mg/g)	q_o (Deneysel) (mg/g)
6,90	39,9	39,9

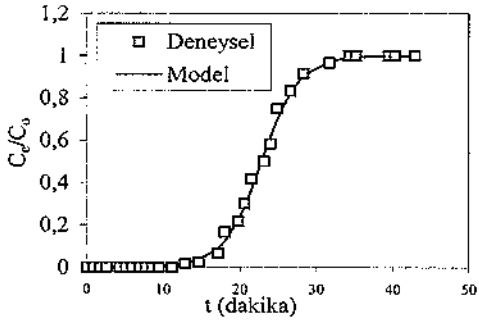
Çizelge 3-2 Cüruf için Yoon-Nelson katsayıları, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri

k_{YN} (1/dk)	τ (dk)	q_o (Hesaplanan) (mg/g)	q_o (Deneysel) (mg/g)
0,416	22,8	39,9	39,9

Şekil 3-2 ve Şekil 3-3'te Thomas ve Yoon-Nelson adsorpsiyon modelleri verilmiştir.



Şekil 3-2 Cüruf için Thomas Modeli (pH=9).



Şekil 3-3 Cüruf için Yoon-Nelson modeli (pH=9).

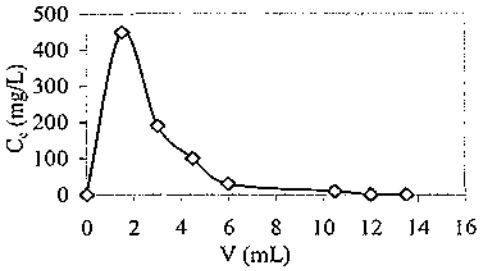
Hesaplanan Thomas, Yoon-Nelson model katsayıları, model adsorpsiyon kapasiteleri ve Şekil 3-1 kullanılarak elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 3-1 ve 3-2'de verilmiştir.

Çizelge 3-1 ve 3-2 incelendiğinde cüruf tarafından adsorplanan miktar (q_o) 39.9 mg/g olarak elde edilmiştir.

Hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin eşit çıkması istenen bir durumdur. Şekil 3-2 ve 3-3 incelendiğinde deneysel olarak elde edilen verilerle Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılarak elde edilen verilerin birbiriyle uyduğu görülmüştür. Böylece kolon adsorpsiyonu her iki modele de uyar.

3.2 Kolonda desorpsiyon deney sonuçları

Adsorpsiyon sonrası 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak elde edilen kolon desorpsiyon grafiği Şekil 3-4'de verilmiştir. Cüruf için kolon desorpsiyon verimi %5,4 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3-4 Cüruf için desorpsiyon grafiği.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje no:200315038).

KAYNAKLAR

Agyei, N.M.& Strydom, C.A. & Potgieter, J.H. 2000a. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary portland cement and related blends. Cement and Concrete Research 32: 1889-1897.

Agyei, N.M. & Strydom, C.A.& Potgieter, J.H. 2000b. An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. Cement and Concrete Research 30: 823-826.

Aksu, Z. & Gönen, F 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry 39: 599-613.

Curkovic, L. & Cerjan-Stefanovic, S. & Rastovean-Mioe, A. 2001. Batch Pb2+ and Cu2+ removal by electric furnace slag. Water Research 4: 3436-3440.

Dimitrova, S,V. 2002. Use of granular slag columns for lead removal. Water Research 36: 4001-4008.

Gupta, V.K. & Suhas, I.A.& Mohan, D. 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science 265: 257-264.

Kavak, D. 2004. Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Eskişehir: 117 s.

Kavak, D. & Öztürk, N. 2004. Adsorption of boron from aqueous solutions by fly ash. Proceedings of the 2nd International Boron Symposium, (Eds: Özdağ, H., Akdaş, A., Bozkurt, V., İphar, M., Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, Eskişehir: 507-513.

Ortiz, N. & Pires, M.A.F. & Bressiani, J.C. 2001. Use of stell converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. Waste Management 21: 631-635.

Öztürk, N. & Kavak, D. 2004a. Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design. Adsorption 10: 245-257.

Öztürk, N. & Kavak, D. 2004b. Adsorption of boron from aqueous solutions by sepiolite using full factorial design: I. Batch studies. Proceedings of the 2nd International Boron Symposium, (Eds: H. Özdağ, H. Akdaş, V. Bozkurt, M. İphar) Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü. Eskişehir; 477-485.

Deniz Suyu Ters Ozmoz (TO) Süzüntüsünden İyon Değiştirme Yöntemiyle Bor Ayrılması

Ion Exchange Separation of Boron from Seawater Reverse Osmosis (RO) Permeate

N. Kabay, S. Sarp, M. Yüksel
Ege University, Department of Chemical Engineering, 35100 Izmir

M. Kitiş & H. Köseoğlu
Süleyman Demirel University, Department of Environmental Engineering, 32260 Isparta

Ö. Arar
Ege University, Department of Chemistry, 35100 Izmir

ÖZET: Denemelerde kullanılan deniz suyu örnekleri, bor derişimi 5.1 mg/L olan Akdeniz kıyılarından temin edilmiştir. Kesikli ters ozmoz deneyleri, laboratuvar ölçekte çapraz akışlı düz tabakalı bir membrane ünitesi (SEPA CF II, Osmonics) ve FilmTec membranları kullanılarak, 700 psi (48 bar) membrane basıncında ve 3.8 L/dakika akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deniz suyu ters ozmoz süzüntüsünden bor giderimi için gerçekleştirilen sürekli denemelerde, bora seçimli N-metilglukamin fonksiyonel gruplarını içeren şelatlayıcı reçineler (Dowex XUS 43594.00) kullanılmıştır. Dowex reçinesiyle 0.2 mg/L'den daha düşük bor derişimine karşılık gelen salıverme noktasında yüksek salıverme kapasitesi elde edilmiştir. Reçine üzerinde tutulan bor %5'lik H_2SO_4 çözeltisiyle tamamen sıyrılmıştır.

ABSTRACT: Seawater samples containing 5.1 mg B/L were collected from the Mediterranean Sea. Batch-mode RO tests were conducted using lab-scale cross-flow flat-sheet configuration test unit (SEPA CF II, Osmonics) and FilmTec RO membranes with a 700 psi (48 bar) membrane pressure and a feed flow rate of 3.8 L/min. Column-mode tests were carried out with boron selective chelating ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups (Dowex XUS 43594.00 resin) for boron removal from seawater RO permeate. The Dowex resins exhibited a large breakthrough capacity with boron leakage of less than 0.2 mg B/L. Boron loaded onto the resins was quantitatively eluted with 5% H_2SO_4 solution.

1 INTRODUCTION

The boron concentration in the sea water is 5.3 up to 6.0 mg B/L, depending upon the actual seawater and seasonal variations (Nadav, 2005). The World Health Organization has given a recommendation of below 0.3 mg/L of boron for the quality of drinking water in its guidelines (WHO, 1993). Boron has not only harmful effect on humans and plants but also boron removal is a critical issue in the production of ultra-pure water in the electronics industry (Linder, 1990; Dey, 2001).

Conventional methods for boron removal are adsorption, membrane processes and flocculation/precipitation, which are expensive (Okay, 1985; Meltzer, 1992). Adsorption is a cost-effective process (Yurdakoç, 2005). The adsorbents used for boron removal are pyrohyllite (Keren, 1994), some acid soils (Data, 1999), amorphous aluminum and iron oxides, allophane, kaolinite (Su, 1995), hydrous ferric oxide (Peak, 2003), chitosan resin modified by saccharides (Matsumoto, 1999), activated carbon (Rajakovic, 1996), clays and soils (Goldberg, 1996) and boron selective ion exchange resins.

Reverse osmosis (RO) membrane desalination process is an efficient and reliable technology for the production of drinking water from seawater. However, some serious limitations have recently been discovered during field practice, such as the boron problem. Boron rejection with RO membranes approached 100% when the pH was over 10.5 due to the negative charge of $H_2BO_3^-$, while the boron rejection was 40-60% in the pH range of 5.5-9.5. It was also found that the boron rejection increased with increasing operating pressure (Prats, 2000). It has been further focused on boron removal using a RO plant with a second stage where pH of the RO permeate from the first stage was increased to 9.5 (Pastor, 2001).

It is also mentioned that this problem has been overcome by diluting permeate with water from other sources, which contain very low boron concentrations, such as those from a distillation plant. However, it is still difficult to reduce boron level to 0.5 mg/L or lower. The objective of this study is to explore the performance of boron selective ion ex-

change resins for boron removal from natural seawater RO permeate.

Among several methods of boron removal from aqueous solutions, the use of boron-selective resins seems to have still the highest importance. Some studies on boron removal with different sorbents show that boron selective resins (BSR) based on macroporous polystyrene matrices with N-methyl glucamine (Fig. 1) ligand are the best sorbents for this purpose.

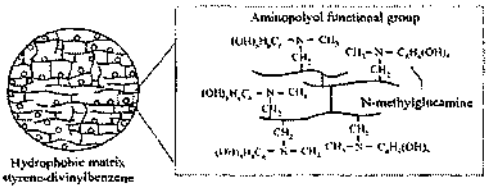


Figure 1. Chemical structure of boron selective resin (N-methyl Glucamine) (Marston, 2005)

Commercially available boron selective resins are based on the macroporous polystyrene matrix that after chloromethylation and amination with N-methyl glucamine turns to BSR. The presence of two vicinal hydroxylic groups allows boric acid and borates to form stable complex. The idea of complexation is shown in Figure 2.

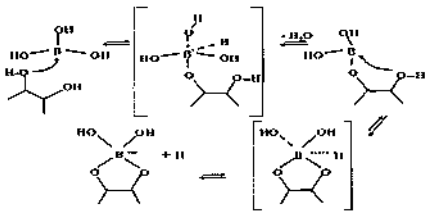


Figure 2. Boric acid complexation with vicinal –OH groups (Marston, 2005)

2 EXPERIMENTAL

2.1 Reverse Osmosis tests

A lab-scale cross-flow flat-sheet configuration test unit (SEPA CF II, Osmonics) was used for all membrane separation experiments (Fig. 3), which simulates the flow dynamics of larger, commercially available spiral-wound membrane elements. The membrane test unit accommodates any 19 cm x 14 cm (7.5 inch x 5.5 inch) flat sheet membrane for a full 140 cm^2 (22 $inch^2$) of effective membrane area. Maximum operating pressure of the unit is 69 bar (1000 psi). Permeate flow-rate is approximately proportional to driving pressure. The membrane cell body is made of 316 stainless steel. Batch-mode RO tests were conducted with a 700 psi (48 bar) membrane pressure and a feed flow rate of 3.8 L/min.

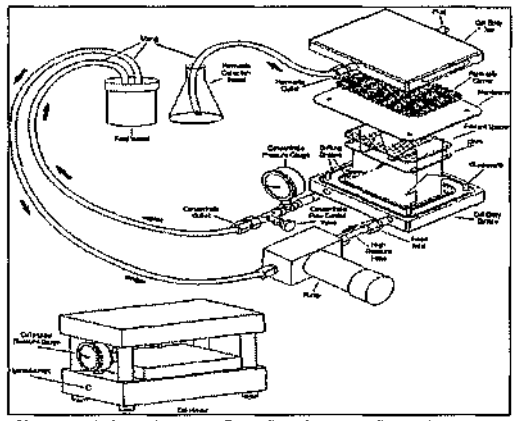


Figure 3. Lab-scale cross-flow flat-sheet configuration test unit (SEPA CF II, Osmonics)

2.2 Ion Exchange tests

The RO permeate was dosed with H_3BO_3 solution until the boron concentration in the permeate reaches to 1.5-1.6 mg B/L, assuming that about 70% of boron in seawater was rejected by RO process although the actual rejection was greater (86-90%) than this when FilmTec membranes were employed at natural seawater pH. RO permeate composition is given in Table 1. Boron removal from natural seawater RO permeate was employed by boron selective Dowex XUS 43594.00 resins. Batch studies have been performed in order to find the optimum amount and kinetic performance of resins for B removal. Column-mode sorption tests have been carried out as a function of feed flow rate (SV). In the column studies (ID=0.7 cm, h=10 cm) a glass column which has been packed with 0.5 mL wet resin was used. The column performance of Dowex XUS 43594.00 resins was investigated with regard to boron removal from natural seawater RO permeate.

Table 1. Composition of RO permeate

pH	6.53
Conductivity	1728 µS/cm
Salinity	0.7
TDS	828 mg/L
Cl^-	511 mg/L
SO_4^{2-}	LDL*
F^-	LDL
Ca^{2+}	11.6 mg/L
Mg^{2+}	25.3 mg/L
Na^+	274.6 mg/L
B	1.5 mg/L
HCO_3^-	13 mg/L

*LDL : Lower than detection limit

2.3 Boron analysis

The analysis of boron in the solution was carried out spectrophotometrically using the Curcumine Method (λ_{max}: 543 nm).

3 RESULTS

3.1 Batch-mode studies

The batch-mode tests were carried out using Dowex XUS 43594.00 resin to find the optimum amount of resin and kinetic performance of resin for boron removal from natural seawater RO permeate. The batch-mode sorption results are given in Figures 4 and 5. A resin concentration of 0.05 g-resin/50 mL RO permeate was needed to remove 95% of boron with Dowex-XUS 435934.00 (0.355-0.500 mm) resin.

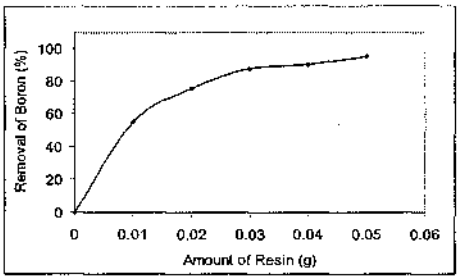


Figure 4. Removal of boron from RO permeate + H_3BO_3 solution (50 mL) by Dowex-XUS 43594.00 (0.355-0.500 mm).

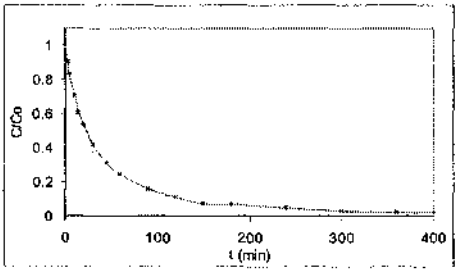


Figure 5. Kinetic behavior of Dowex-XUS 43594.00 on removal of boron from RO permeate + H_3BO_3 solution (0.355-0.500 mm).

3.2 Column-mode studies

Column-mode sorption tests have been carried out with boron selective resin (Dowex XUS 43594.00) at two different flow rates (SV: 15 and 20 h^{-1}). The results are given in Figure 6. As shown in Figure 6 the effect of SV on breakthrough point was especially remarkable when especially SV decreased from 20 from 15 h^{-1}. Boron loaded onto the resin was eluted quantitatively from both resins using 5% H_2SO_4 solution. The respective elution curves are given in Figure 7. The column-data of Dowex resin are summarized in Table 2.

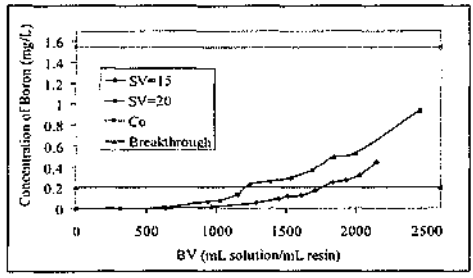


Figure 6. Breakthrough curves of boron selective resin (Dowex-XUS 43594.00) for boron removal from RO permeate + H_3BO_3 solution as a fraction of SV

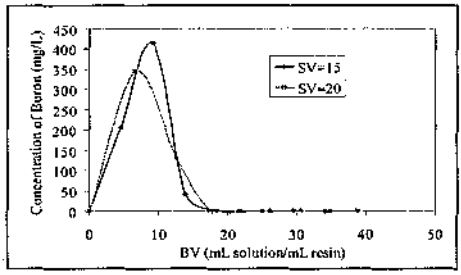


Figure 7. Elution curves of boron (Dowex-XUS 43594.00)

Table 2. Column data for boron removal from RO permeate + H_3BO_3 solution

Resin	SV (h^{-1})	Breakthrough Volume (BV)	Breakthrough capacity (mg/mL)	Elution efficiency (%)
Dowex-XUS 43594.00	15	1756	2.65	97.3
	20	1207	1.90	91.6

4 CONCLUSION

Boron selective resin (Dowex XUS 43594.00) showed great performance for column-mode elimination of boron from natural seawater RO permeate dosed with H_3BO_3. The feed flow rate influenced the breakthrough capacity of boron selective resins. Cycle tests should be conducted in future studies. Also, the large scale design and the economical feasibility of the system should be considered.

ACKNOWLEDGEMENT

This study has been supported by MEDRC as an international joint research project (MEDRC Project No. 04-AS-004) and Ege University Scientific Research Projects (2005 BIL 014 and 2005 MUH 033).

REFERENCES

Data S.P., Bahadoria P.B.S. 1999 J. Plant Nutr. Soil Sci. 162: 183–191

Dey A., Thomas G., Kekre K.A. and Tao G.H. 2001 Membranes Part 2: impact of caustic dosing on contaminant removal using double-pass RO, Ultrapure Water, September: 43.

Goldberg S., Forster H.S., Lesch S.M., Heick E.L. 1996 Soil Sci. 161 (2): 99–103.

Keren R., Grossl P.R., Sparks D.L. 1994 Soil Sci. Soc. Am. J. 58: 1116–1122.

Linder R.E., Strader L.F. and Rehnberg G.L., Tox J. 1990 Environmental Health, 31: 136.

Marston C., Busch M., Prabhakaran S. 2005 A boron-selective resin for seawater desalination, Paper presented at EDS Conference on Desalination and the Environment, Santa Margharita Ligure, Italy,22-26 May.

Matsumoto M., Matsui T., Kondo K. 1999 J. Chem. Eng. Jpn. 32 (2): 190–196.

Meltzer T.H. 1992 High-Purity Water Preparation for the Semiconductor, Pharmaceutical and Power Industries, Tall Oaks Publishing, Littleton, CO.

Nadav, Nissim 2005 Boron removal from the permeate of a large SWRO plant in Eilat. Desalination 185: 121–129.

Okay O., Guclu H., Soner E. and Balkas T. 1985 Water Res., 19: 857.

Peak D., Luther G.W., Sparks L., 2003 Geochim. Cosmochim. Acta 67, 14: 2551–2560.

Prats D., Chillon-Arias M.F. and Rodriguez-Pastor M. 2000 Analysis of the influence ofpH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. Desalination 128: 269.

Rajakovic L.J.V., Ristic M.Dj. 1996 Carbon 34 (6): 769–774.

Rodriguez-Pastor M., Ferrandiz A., Chillon M.F. and Prats Rico D. 2001 Influence ofpH in the elimination of boron by means of reverse osmosis. Desalination 140: 145.

Su C., Suarez D. 1995 Environ. Sci. Technol. 29: 302–311.

WHO 1993 Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd ed.

Sulu Çözeltilerden Elektrodiyaliz (ED) Yöntemiyle Bor Giderilmesi

Separation of Boron from Aqueous Solution by Electrodialysis (ED)

N.Kabay , F.Acar , A.Ghazal & M.Yüksel
Ege University, Department of Chemical Engineering, 35100 Izmir, Turkey
Ö.Arar & Ü.Yüksel
Ege University, Department of Chemistry, 35100 Izmir, Turkey

ÖZET: Sulardan elektrodiyaliz yöntemiyle bor giderilmesi, pH ve çözelti derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, TS-1-10 elektrodiyaliz cihazı (Tokuyama) kullanılmıştır. Çalışmalar esnasında, hem giriş hem de çıkış akımlarının bor derişimi ve iletkenlik değerleri, akım 0.01 A'e düşene dek belirli zaman aralıklarında ölçülmüştür. Bor giderim oranının çözelti pH'ı ve besleme çözeltisindeki bor derişimi arttırıldıkça yükseldiği öte yandan ayırma süresinin dahada uzadığı elde edilmiştir.

ABSTRACT: The electrodialytic separation of boron from water was investigated as a function of pH and concentration in the solution. TS-1-10 electrodialysis equipment (Tokuyama) was used in experimental studies. During unsteady state run of ED system, both inlet and outlet concentrations of boron and conductivities of streams were measured at certain time intervals until the current drops to 0.01 A. It was obtained that percent removal of boron from the solution increased when the pH and concentration of boron in the feed solution increased. It was also observed that operation time became longer when the pH of solution and initial feed concentration of boron was increased.

1 INTRODUCTION

Boron is widely distributed in the environment, occurring naturally or from anthropogenic contamination, mainly under the form of boric acid or borate salts [Simannot 1999]. Although little amount of boron is a nutrient for some plants, its excessive amount affects badly the growth of many agricultural products. Also, the maximum boron level in drinking water for human health is given as 0.3 mg/L in WHO standards [Yilmaz 2004].

There are several physicochemical treatment processes typically used to remove boron from water and wastewater. These can be grouped into five categories. Adsorption, co-precipitation, solvent extraction with complexing agents (diols), membrane processes (ED and RO) and ion-exchange [Badruk 1999]. Among the membrane processes, conventional electrodialysis (ED) is only capable of removing about 42–75% of boron. In the case of reverse osmosis treatment with traditional RO membranes, boron rejection is 30–40% [Yazicigil 2005].

The objective of this study is to investigate the boron removal from aqueous solution by ED method using batch-mode operation. Electrodialytic separation of boron was studied as a function of pH and concentration of boron in the solution.

2 EXPERIMENTAL

TS-1-10 electrodialysis equipment (Tokuyama) modified with rotameters was employed for experimental studies. A schematic view of the experimental set-up is shown in Figure 1.This equipment contains a stack with ten pairs of Neosepta® CMX (cation exchange) and AMX (anion exchange) membranes with the area of1 dm^2. In addition, it has three pumps having capacities of max.1.8 L/min. A rectifier is provided to supply a DC power at constant voltage (max. 18 V) or constant current (max. 3 A). Three solution tanks (each 1 L) are used for holding the dilute, the concentrated, and the electrode rinse solutions. The electrodes are platinum plated titanium (anode) and stainless steel (cathode).

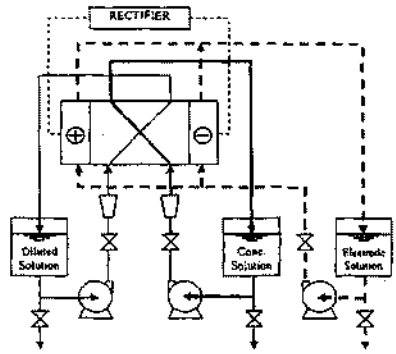


Figure 1. Batch mode operation of electrodialysis system.

Model boron solutions were prepared by dissolving H_3BO_3 in deionized water. The appropriate pH of the solutions was attained by dosing NaOH or HCl into the solution. The experiments were carried out with H_3BO_3 solution with concentration of 100 mgB/L at room temperature using various pH (8.5, 9.0, 9.5, 10.0, and 10.5) and concentrations (25, 50, 75 and 100 mg B / L) at pH 10.5.

The analysis of boron was performed spectrophtometrically using Azomethine-H method. Jasco V-530 model spectrophotometer was used for the measurements.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of pH

The experiments were studied with H_3BO_3 solution having 100 mg B/L. pH values of solutions were changed between 8.5–10.5. Removal of boron depends greatly on pH. At pH 8.50 ED operation couldn't carry out. The change in boron concentration with time for different pH values is illustrated in Figure 2.

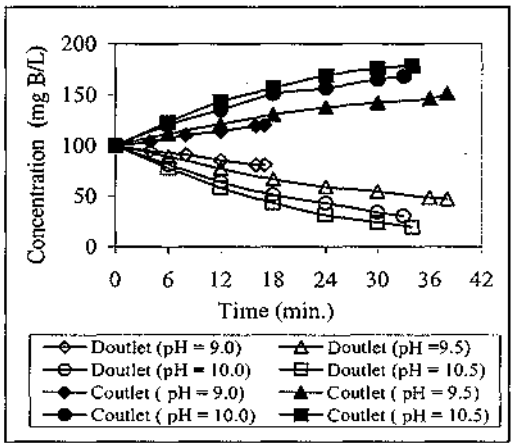


Figure 2. Change in concentration of boron vs. time as a function of pH (D: Dilute compartment; C: Concentrated compartment).

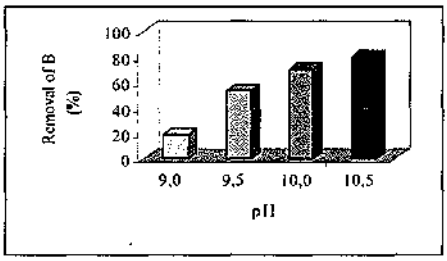


Figure 3. Effect of pH on the percent removal of boron

As shown in Figure 3, removal percentage of boron is approximately 20% at pH 9.0. From then on, boron removal increases and reaches a value close to 80% at pH 10.5.

It was considered that this result is due to nature of boron in aqueous solutions. Dissociation of boric acid becomes much easier at high pH. The pH value increase in the solution led to an increase in the amount of $B(OH)_4^-$ ion which also led to an increase transport of boron in the solution. The respective equilibrium of this is given below [Ayyildiz 2005]:

$$H_3BO_3 + OH^- \Leftrightarrow B(OH)_4^-$$

3.2 Effect of concentration

In order to investigate the effect of initial feed concentration on separation performance of boron from water, the experiments were performed using various concentrations of boric acid. The experiments were performed at pH 10.5 with the solution concentrations of 25, 50, 75 and 100 mg B/L.
The results obtained from these experiments are shown in Figures 4 – 5.

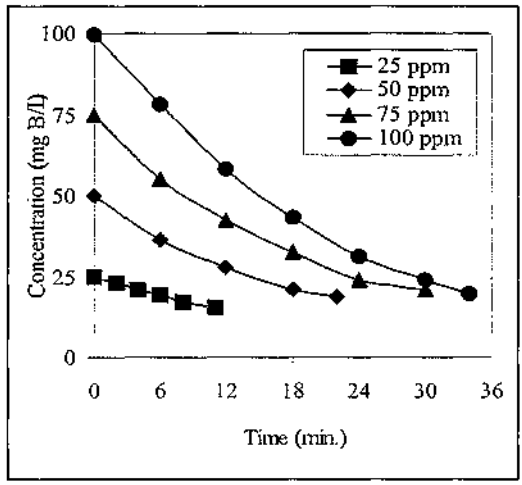


Figure 4. Effect of concentration of boron on duration of the operation.

From Figures 4 – 5, it could be seen that when the initial concentration of boron increased operation period and percent removal of boron increased.

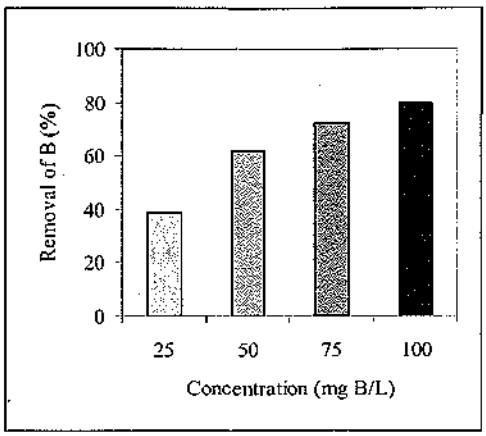


Figure 5. Effect of concentration on removal of boron

4 CONCLUSION

The operation of batch–mode ED unit for removal of boron from aqueous solutions was studied. The results showed that boron removal depends on pH and initial boron concentration.

It was obtained that the highest boron transport was achieved at pH 10.5 due to the increase in the dissociation of boric acid in the solution. When initial boron concentration in the solution is high percent removal of boron by ED increased.

\CKNOWLEDGEMENT

This study has been supported by the following projects: NATO-CLG (NATO-CLG 981422) and Ege University Scientific Research Project (2005 FEN 016).

REFERENCES

Ayyildiz, H.F., Kara, H., 2005. Boron removal by ion exchange membranes. Desalination 180: 99 – 108.

Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H., Ipekoglu, Ü., 1999a. Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch-sorption-elution studies. Separation Science and Technology 34:13: 2553-2569.

Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H., İpekoglu, Ü., 1999b. Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. II. column-sorption-elution studies. Separation Science and Technology 34:15: 2981-2995.

Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Yildirim, N., Aydogdu, O., Iwanaga, T., Hirowatari, K., 2004. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins II. Field tests Desalination 167: 427-438.

Kabay, N., Demircioglu, M., Ersöz, E., Kurucaovali, I., 2002. Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis. Desalination 149: 343-349.

Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Saglam, M., Iwanaga, T., Hirowatari, K., 2004. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests. Reactive & Functional Polymers 60: 163–170.

Simonnot, M., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardinim, M., Jauffret, H., 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective? Wat. Res. Vol. 34: No. 1 109 – 116.

Turek, M., Dydo, P., Ciba, J., Trojanowska, J., Kluczka, J., Palka-Kupczak, B., 2005. Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater with univalent permselective membranes Desalination 185: 139–145.

Yazicigil, Z., Oztekin, Y., 2006. Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes. Desalination 190: 71–78.

Yilmaz, A.E., Boncukcuoglu, R. Yılmaz, M.T. Kocakerim, M.M. 2005. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor Journal of Hazardous Materials B117: 221–226.

Bor Endüstrisi Atık Sularından Bulanıklığın Koagülasyonla Giderilmesi

Removal of Suspended Solids from Boron Industry Wastewater by Coagulation

M.T. Yılmaz, R. Boncukcuoğlu & A.E. Yılmaz
Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü,25240 Erzurum
M.M. Kocakerim
Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü,25240 Erzurum

ÖZET:Türkiye dünyanın en zengin bor rezervine sahip ülkesidir. Kolemenit ve Tinkal en önemli bor minerallerimiz olup bunlardan Borik Asit, Sodyum Perborat ve çeşitli borakslar üretilmektedir. Bu üretimler esnasında çok fazla miktarda katı atık ve atık su çevreye deşarj edilmekte ve bunlarda bir çok çevresel probleme yol açmaktadır. Bu çevresel problemlerin önlenebilmesi amacıyla bu atıklar içerindeki borun uzaklaştırılması yada geri kazanılıp yeniden kullanılması gerekmektedir. Bu çalışma bor endüstrisi atık suları içerisindeki borun geri kazanılmasını amaçlamakta. Bunun için öncelikli olarak bor haricindeki kirleticilerin ortamdan giderilmesini amaçlamaktadır. Çalışmada kullanılan atık su Eti Maden A.Ş. Genel Müdürlüğü Bandırma Boraks ve Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Bu atık su içerisinde yaklaşık 2750 ppm bor ve 900 NTU bulanıklılık olduğu ölçülmüştür.

Bulanıklılığın azaltılması için koagülasyon ve flokülasyon prosesi uygulanmış ve bu prosesin oprtimizasyonu jar testi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ koagülant olarak kullanılmış ve flokülant olarak da non-iyonik flokülant, polietilen oksit ve anyonik flokülant kullanılmıştır. Sonuç olarak bulanıklılık 900 NTU' dan 2 NTU' ya düşürülmüştür. Koagülasyon ve flokülasyon verimi aynı zamanda atık suyun kendi pH' sı olan 7,83' te en iyi sonucu vermiştir.

ABSTRACT:Turkey has the richest boron reserves in the world. Colemanite and Tincal, which are some of the ores produced in Turkey, are used in the production of Boric acid and Sodium Perborates, various borax respectively. As a result of this production process, the amount of solid waste and wastewater is quite high and in order for these wastes to not cause different environmental problems, they must either be disposed in some way or the boron they contain must be removed. This study was aimed to remove boron from boron industry waste waters. In accordance with this purpose, the pollutant other than boron must be aimed to remove. Bandırma Borax and Boric acid Plant of Eti Mine Enterprises General Management wastewater was used. It has been measured that this wastewater contained approximately 2750 ppm boron and 900 NTU turbidity.

To remove turbidity, coagulation and flocculation processes were carried out and optimized of this process was constructed by jar test. $Al_2(SO_4)_3$ and $FeCl_3$ were used as coagulant and nonionic flocculant, polyethylene oxide and anionic flocculant were used as flocculant. As aresult , turbidity was reduced from 900 NTU to 2 NTU. The best efficiency of coagulation and flocculation was reached at pH 7,83, which is the natural pH of wastewater.

1 GİRİŞ

Bor % 0,001 oranında toprakta ve 3-5 ppm miktarında deniz suyunda bulunan bir elementtir. Son yıllarda yapılan çalışmalar dünya bor rezervinin % 73' nün Türkiye' de olduğunu göstermiştir.

Türkiye' de bulunan en önemli bor cevherleri kolemanit, tinkal ve uleksittir. Borik asit, susuz boraks, anhidrit boraks ve sodium perborat üretimleri bu cevherlerle yapılmakta ve bu esnada yılda yaklaşık olarak 1.971.000 m^3 atık su ve 180.379 ton katı atık oluşmaktadır [Yılmaz, 2004].

Bununla birlikte 2500-3500 ppm bor ihtiva eden atık su ve ortalama %5 B_2O_3 ihtiva eden katı atık alıcı ortamlara atılmaktadır. Atıklarda bulunan bor miktarları ise hem ekonomik hem de çevresel açıdan geri kazanılması mantıklı olan oranlardadır. Fakat bor haricindeki safsızlıklar bunun geri kazanımını zorlaştırmaktadır.

Bor içeren gerek kirlenmiş toprak gerekse yüzey suları ve yeraltı suları Pb, Cd, Cu, Ni, v.s gibi ağır metallerle kompleksler meydan getirmeye meyillidir.

Az miktarlardaki bor konsantrasyonları bazı bitkiler için faydalı olmasına rağmen, fazla miktardaki borun birçok zirai ürünlere zarar verdiği bilinmektedir[Bart, 1998]. Bununla birlikte dünya sağlık örgütü standartalarına göre içme suyunda bulunması gereken bor konsantrasyonu ise 0.3 mg/L olarak verilmiştir [Sciler, 1998]. Yüzey sularında bulunan borun ana kaynağı büyük yerleşim birimlerinden gelen deterjan, temizlik ürünleri, endüstriyel aktiviteler sonucu oluşan endüstriyel atık sular ve ziraatte kullanılan birçok kimyasal maddedir. Araştırmacılar son yıllarda endüstriyel kaynaklı borun geri kazanılması veya uzaklaştırılması maksadıyla birçok arıtma yöntemi denemişlerdir [Keren, 1985]. Bu amaçla, koagülasyon ve çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksasyon, membrane filtrasyon gibi, bor giderimi ve geri kazanımı yöntemleri kullanılmıştır [Choi, 1979, Okay, 1985, Popat, 1988, Matsumoto, 1997, Yılmaz, 2005].

Literaturlerde birçok araştırmacı boru geri kazanmak yada uzaklaştırmak maksadıyla çoğunlukla sentetik atık su kullanmışlar ve bu yüzden borun geri kazanımından önce herhangi bir ön arıtmaya ihtiyaç duymamışlardır.

Bu çalışmanın amacı askıdaki katı maddelerden kaynaklanan bulanıklılığın giderilmesini sağlamak ve fabrikadan alınan atık suyun içindeki boru geri kazanmak yada uzaklaştırmak için atık suyu hazır hale getirmektir.

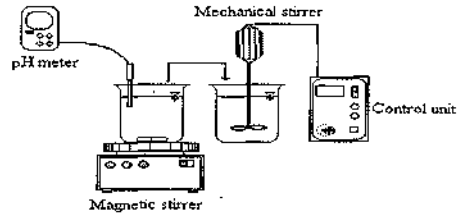
Bu amaçla koagülasyon ve flokülasyon prosesi kullanılmıştır. Koagülasyon ve flokülasyon prosesinin optimizasyonu ise jar test ile gerçekleştirilmiştir.

2 MATERYAL VE METOTLAR

2.1 Materyaller

Deneysel sistem şematik olarak Şekil 1' de gösterilmiştir. Şekil 1' de gösterilen sistem de PH optimizsyonu için bir manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 309) ve bir pH metreden (WTW Multi 340i) ve hızlı ve yavaş karıştırmayı kontrol edebilmek içinse bir karışıcıdan oluşmaktadır (Servodyn). Bulanıklılık analizi ise bir türbidimetre (Orbeco-Hellice Digital Direct Reading Turbidity Meter) yardımıyla yapılmaktadır[Franson, 1985].

Eti Maden Genel Müdürlüğü Bandırma Boraks ve Asit Fabrikasından alınan atık suyun içeriği ve atık suyun katı bileşeninin X-Ray difraktogramı sırasıyla Tablo 1 ve Şekil 2' de verilmiştir. Bor fabrikasından deşarj edilen atık su yaklaşık 225 m^3/saat' tir. Diğer taraftan bu atık su içerisinde bulunan bor konsantrasyonu ise ortalama 3000 ppm' dir. Bu ifadelerden de anlaşılacağı gibi yılda yaklaşık 230 ton bor atık olarak deşarj edilmektedir.



Şekil 1. Deney sistemi

Tablo 1. Atık suyun karekterizasyonu.

Parameterler	Aralıkları
Bor (ppm)	2750-3750
Askıda katı madde (ppm)	500-700
Bulanıklılık (NTU)	880-970
SO_4 (ppm)	2750-3250
pH	7.7-7.9
KOİ (ppm)	100-135

Bu çalışmada kullanılan koggülant ve flokülantlar ise sırasıyla Alum ($Al_2(SO_4)_3$), Demir III Klorür ($FeCl_3$) ve noniyonik flokulant, polietilen oksit (FA 10 SH), anyonik flokulant' tır (Ciba Magna Floc). Katıların Zetapotansiyel değerleri ise ZETA-METER 3.0 + 542 zeta meter unit ile ölçülmüştür.

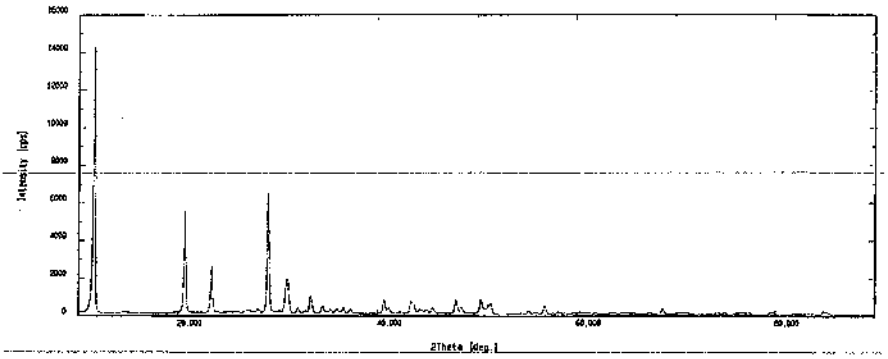
2.2 Metodlar

Atık sudan bor haricindeki kirlilikleri uzaklaştırmak maksadıyla koagülasyon ve flokülasyon prosesi uygulanmıştır. Yukarıda bahsedilen polielektrolitler flokların daha fazla büyüyerek daha hızlı çökmesini sağlamak maksadıyla kullanılmıştır ve koagülantlarla birlikte yavaş karıştırma esnasında katılarak uygulanmıştır.

Polielektrolitler adsorblama kabiliyetinde olan partikül veya floklar arasında köprü teşkil eden yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerlerdir. Büyük floklar, az dozajlarda bile polielektrolit katıldığı zaman, alum ve demir III klorür ile birlikte hareket etmesi ile oluşur. Polielektrolitler genellikle pH' ya bağlı değildirler. Koagülasyon ve flokülasyonun optimizasyonu için kullanılan jar testinin gerçekleştirilmesi aşağıdaki gibidir.

Öncelikli olarak pH optimizasyonu için 200 ml' lik örnek mağnetik karıştırıcı üzerindeki behere konularak, başlangıçta pH 6 olarak ayarlanıp çok küçük miktarlarda koagülant eklenmeye başlanır. Her bir koagülant ilavesinden sonra 1 dakika hızlı ve takiben 3 dakika yavaş karıştırma yapılır. Koagülant ilavesi görünür flok oluşuncaya kadar devam eder.
pH 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 ve 9.0 olarak ayarlanmış 1000 ml' lik atık suya bulunan bu dozaj uygulanır.

Bu farklı pH seviyelerine gelebilmek için standart alkaliler kullanılmıştır. Koagülant ilavesinden sonra 3 dakika yavaş ve 12 dakika hızlı karıştırma yapılmıştır. Her bir kaptaki bulanıklılık ölçülerek optimum pH belirlenmiş olur. Bulunan bu pH' ya bağlı kalınarak aynı işlemler bu koagülant dozu belirlenmesinde de kullanılır. Optimum koagülant dozu koagülant dozuna karşı çizilen bulanıklılık giderme verimi grafiğinden bulunur. Polielektrolitler ise örneklere yavaş karıştırma esnasında ilave edilir. Polielektrolit ilavesinin toplam proses zamanına nasıl etkidiği kontrol edilir. Koagülant dozajının partikül yüküne nasıl etki ettiğinin anlaşılması maksadıyla her bir koagülant ilavesinden sonra zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır [Eckenfelder, 2000].

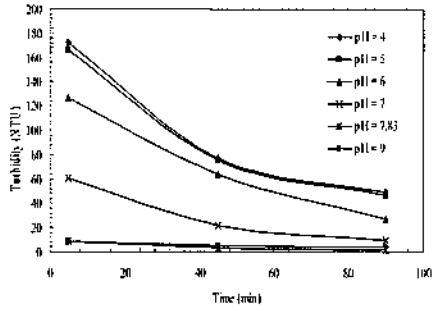


Şekil 2. Atıksu içerisindeki katının X-Ray difraktogramı.

3 SONUÇ VE TARTIŞMA

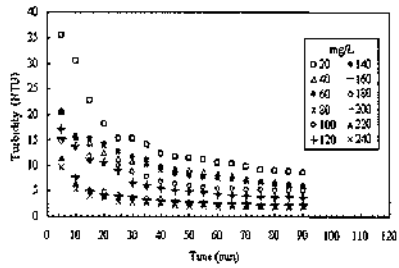
3.1. Alum denemeleri:

Farklı pH' larda alum dozajının bulanıklılık üzerine etkileri Şekil 3' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH arttıkça bulanıklılık azalmıştır ve pH 8 ve atık suyun kendi pH' sı olan 7,83 için bulanıklılık değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Bu yüzden atık suyun kendi pH' sı olan 7,83 bu çalışmada optimum pH olarak kullanılmıştır. Bu durum deneysel sistemi daha ekonomik yapmaktadır.

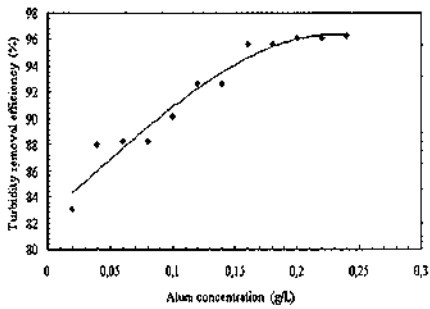


Şekil 3. Alum için farklı pH' larda zamana karşı bulanıklılık değişimi

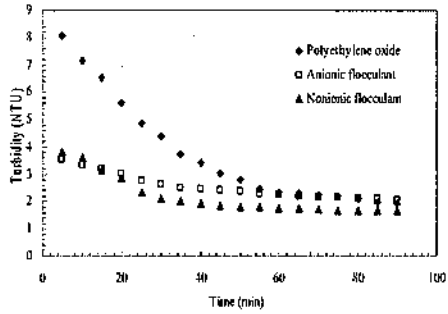
Optimum pH kullanılarak alum dozajının bulanıklılık giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4' te gösterilmiştir. Bu şekilden alum konsantrasyonu arttıkça bulanıklılığın azaldığı görülmektedir. 90 dakikalık denemeler sonucunda alum konsantarasyon aralığı 20-180 mg/L için bu azalma açıkça fark edilmektedir. Bu durum daha açık bir şekilde Şekil 5' da alum dozajına karşı bulanıklılık giderim verimi eğrisinde görülmektedir. Sonuçta optimum alum dozajı 180 mg/L olarak seçilmiştir. 90 dakikalık bu denmeler sonucunda, 2.25, 2.22, 1.98, 1.95 ve 1.88 NTU bulanıklılık değerleri 160, 180, 200, 220 ve 240 mg/L alum dozajları için bulunmuştur. Bu değerler kanunlarla belirlenen deşarj standartlarının altındadır.



Şekil 4. pH=7,83' te farklı alum dozajlarında bulanıklılık değerleri



Şekil 5. pH = 7.83' te alum dozajına karşı bulanıklılık giderim verimi



Şekil 6. pH = 7.83, alum dozajı= 180 mg/L ve 4 mg/L polielektorlit dozajları için bulanıklılık üzerine yardımcı koagülantların etkisi.

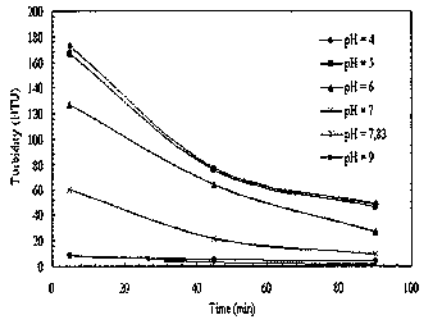
Bu denemeler esnasında 60, 120, 180 ve 240 mg/L alum eklenmiş atık suyun ve ham atık suyun Zeta potansiyelleri ölçülmüş ve değişim gözlenmiştir.

Ham atık suyun Zeta potansiyeli -17 mV olarak ölçülmüş ve 60, 120, 180 ve 240 mg/L alum eklenmiş atık suların Zeta potansiyelleri ise sırasıyla -14.8, -10.1, -4.2 ve -1.8 mV olarak bulunmuştur.

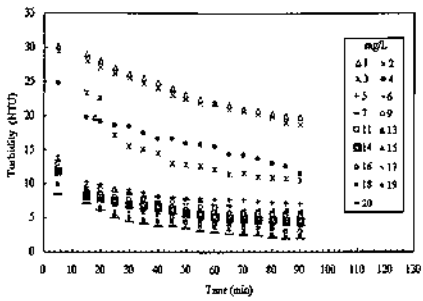
Bulanıklılık üzerine elektrolitlerin etkisini görmek maksadıyla 12 dakikalık yavaş karıştırmanın başlangıcında atık su içerisine polietilen oksit, anyonik ve noniyonik flokülant ilave edilmiştir. Şekil 6' da bulunan sonuçlar çeşitli koagülant yardımcılarına karşı bulanıklılığın değişimi eğrisinde gösterilmiştir. 90 dakika sonunda sadece alum katılarak (Şekil 4) yakalanan bulanıklılık değerine yardımcı koagülantlar sayesinde 50 dakikada gelinebilmektedir. Bununla birlikte, 4 mg/L anyonik flokülantla birlikte 60 mg alum kullanıldığı zaman beşinci dakikada 5,9 NTU bulanıklılık değerine ve 90 dakika sonra ise 2,82 NTU bulanıklılık değerine gelindiği görülmüştür. Aynı şekilde 240 mg/L alum ve 4 mg/L anyonik flokulant ilavesi ile bu değerler 2,4 NTU ve 1,43 NTU değerlerine düşmüştür. Aynı süreler zarfında ve aynı alum dozajlarında noniyonik flokulant için değerler 7.13, 1.82 NTU, ve polietilen oksit için 3.8 and 1.61 NTU olarak bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışma için en iyi yardımcı koagülant anyonik flokülant olarak bulunmuştur.

3.2 Demir III klorür denemeleri:

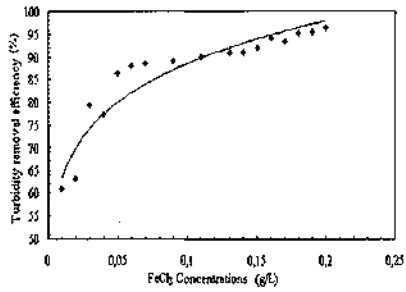
Alum' da yapılan benzer denemeler demir III klorür ($FeCl_3$) içinde gerçekleştirilmiştir. Alum da olduğu gibi demir III klorür içinde optimum pH 7.83 olarak bulunmuş ve sonuçlar Şekil 7' de gösterilmiştir. Bulanıklılığa karşı zaman grafiği ve bulanıklık giderim verimine karşı $FeCl_3$ dozajı grafikleri ise sırasıyla Şekil 8 ve 9' da verilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi 16 mg/L' den sonra bulanıklılık giderim miktarında çok fazla bir değişiklik olmamıştır. Bundan dolayı optimum $FeCl_3$ dozajı olarak 16 mg/L olarak seçilmiştir. $FeCl_3$ denemeleri sonrasında 4.1, 2.9, 2,7, 2.3, 2.2 ve 1.9 NTU' luk bulanıklılık değerleri sırasıyla 15, 16, 17, 18, 19 ve 20 mg/L $FeCl_3$ konsantrasyonlarında jar test yöntemiyle başarılmıştır.



Şekil 7. $FeCl_3$ için farklı pH' larda zamana karşı bulanıklılık değişimi



Şekil 8. pH=7,83' te farklı $FeCl_3$ dozajlarında bulanıklılık değerleri



Şekil 9. pH = 7.83' te $FeCl_3$ dozajına karşı bulanıklılık giderim verimi

Çalışmada polielektrolit ilavesi kullanıldığı halde $FeCl_3$ için toplam proses zamanı ve toplam bulanıklılık açısından çok fazla bir değişim olmamıştır. 4, 8, 12, 16 ve 20 mg/l $FeCl_3$ için Zeta potansiyel ölçüm sonuçları ise sırasıyla 14.3, 11.5, 8.7, 4.6 ve 3.2 mV olarak bulunmuştur.

4 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Eti Maden Genel Müdürlüğü Bandırma Boraks ve Asit Fabrikasından temin edilen atık sudan bulanıklılığın giderip sadece bor içeren atık su hazırlanabilmesi, araştırma veya borun geri kazanılması maksadıyla bu çalışma yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada borun haricindeki safsızlıkların giderilmesi için koagülasyon ve flokülasyon prosesi kullanılmıştır.

- Bu çalışmada kullanılan Alum ve $FeCl_3$ atık su içerisindeki bulanıklığı % 99 nispetinde azaltmıştır. Bu giderim Zeta potansiyelindeki değişmeler gözlenerek de desteklenmiştir.
- Koagülant yardımcıları (anyonik flokülant, noniyonik flokülant ve polietilen oksit) alum da $FeCl_3$' e göre daha etkin sonuçlar vermiştir.
- Bu koagülant yardımcıları ilave edilerek çöktürme zamanı 90 dakikadan 50 dakikaya düşürülmüştür. Böylece atık suyun içindeki bulanıklılığı gidermek maksadıyla kurulacak olan tesisin ilk yatırım ve işletme masrafları düşürülmüştür.
- Koagülasyon ve flokülasyon işleminden sonra suyun tekrar üretim sahasına gönderilebileceği ortaya çıkmıştır.

Çalışma sonunda sadece borun toksik etkilerinden çevre korunmuş olmayıp aynı zamanda yaklaşık 230 ton bor' da ülke ekonomisine geri kazandırılmış olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK-ÇAYDAG 105Y036 nolu proje ile destellenmiş olup yazarlar çalışmaya finansal destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Yılmaz M. T. "Bor Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtılması" Doktora Tezi. 2004, Erzurum.

Department of Human Services, Health Effects Information, Boron, Technical Bulletin, Oregon,1996.

S.Barth, Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater, Water Research, 32 (1998) 685-690.

B.M. Smith, P. Todd and C. Bowman, Boron removal by polymer assisted ultrafiltration, Separ. Sci. Technol., 30 (1995) 3849-3859.

M -O Simonnot, C. Castel, M. Nicolas" . C. Rosin and M. Sardin. Boron removal from drinking water with a boron selective resin is the treatment really selective? Water Research. 34. 1 (2000) 109-116.

H.G. Seiler. Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, Marcel Dekker, New York, 1998.

R. Keren and F.T. Bingham, J. Adv. Soil Sci., 1 (1985) 229-276.

O. Okay, H. (38918, E. Soner and T. Balkas, Water Res., 19(7) (1985) 857-862.

A.I. Rodionov, O.M. Voitova and N.Ya. Romanov, Russ. Chem. Rev., 60(11) (1991) 1271-1279.

S. Sahin, Desalination, 143 (2002) 35-43.

F. Kahraman, Solvent Extraction Ion Exchange, 13(2) (1995) 323-332.

Choi W.-W. and Chen K. Y. (1979) Evaluation of boron removal by adsorption on solids. Environmental Science and Technology 13(2). 189±196.

Okay O., Guclu H., Soner E. and Balkas T. (1985) Boron pollution in the Simav river. Turkey and various method of boron removal. Water Research 19(7). 857± 862.

Popat K. M., Anand P. S. and Dasare B. D. (1988) Synthesis and characterization of boron-selective porous condensate cation exchanger. Reactive Polymers 8, 143±151.

Matsumoto M., Kondo K., Hirata M. S., Kokubu T., Hano and Takada T. (1997) Recovery of boric acid from wastewater by solvent extraction. Separation Science and Technology 32(5), 983±991.

Yilmaz A. E., Boncukcuoğlu R., Kocakerim M. M., Keskinler B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. Journal of Hazardous Materials, 125, 1-3, 17 October 2005. 160-165

Franson, M. N., Greenberg, A. E., Trussell, R. R., Clesceri, L. S., 1985. Standart Methods For The Examination Of Water American Public Health Ass, Washington D.C.; p:133-136

Eckenfelder, W.W., 2000. Industrial Water Pollution Control McGraw Hill International Edition, Environmental Engineering Series. P:124-138.

Sentetik Anyonik Killerle Sulu Çözeltilerden Bor Uzaklaştırılması

Boron Removal From Aqueous Solutions by Synthetic Anionic Clays

A.N. Ay, B. Zümreoğlu-Karan & H. Erdoğan
Hacettepe University, Department of Chemistry, Beytepe, 06800 Ankara, Turkey
A. Temel
Hacettepe University, Department of Geological Engineering, Beytepe, 06800 Ankara, Turkey

ÖZET: Tabakaları arasında değiştirilebilir nitrat iyonları bulunan bir sentetik anyonik kil ve bu kilin karboksilat iyonları içeren türevleri hazırlanmıştır. Nitratlı ve karboksilatlı bu killerin, borat anyonlarını tabakaları arasına tutuklayabilme özellikleri incelenmiştir. X-Işınları Kırınımı, İnfrared Spektroskopisi ve Isısal Analiz teknikleriyle yapılan çalışmalar sonunda, nitratlı ve alifatik dikarboksilatlı (adipatlı) killerin mono- ve tetraborat anyonlarını yapılarına aldıkları; aromatik dikarboksilatlı (tereftalatlı) killerin ise sadece tetraborat anyonlarını tutuklayabildikleri bulunmuştur. Elde edilen sentetik killerin, borlu atık suların temizlenmesi açısından yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip oldukları anlaşılmıştır.

ABSTRACT: A synthetic anionic clay with exchangeable interlayer nitrate ions and its derivatives with interlayer carboxylate ions have been prepared. The properties of these clays for borate intercalation have been examined. X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopic and Thermal Analysis studies indicated that clays with nitrate and/or aliphatic dicarboxylate (adipate) intercalate mono- and tetraborate ions while clays with aromatic dicarboxylate (terephtalate) can only intercalate tetraborate ions. The synthetic clays thus prepared were found to possess high ion exchange capacities for the treatment of boronated waste water.

1 GİRİŞ

Katyonik ve anyonik killer; tabakaları arasında ters yüklü anyonları tutabilme özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar ve çevreyle dost teknolojilerin geliştirilmesi açısından umut verici malzemelerdir. Doğada nadir bulunan anyonik killer (tabakalı çift hidroksitler), positif yüklü metal hidroksit tabakaları arasına dağılmış yük dengeleyici anyonlar ve su moleküllerinden oluşur. Anyonik killer, yapı olarak katyonik killere göre daha basittir ve sentetik olarak hazırlanabilir (Reiche, 1986; Vaccari, 1999). Anyonik killerin gerçek kullanım alanı, anyon değiştirici olarak seyreltik sulardan ekolojik olarak istenmeyen ve radyoaktif iyonların uzaklaştırılmasıdır. Ayrıca, sentetik anyonik killerin kontrollu kalsinasyonu ile oluşan karışık oksitlerin ilginç katalitik özellikleri vardır (Busetto, 1984; Vaccari, 1998).

$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{(x)}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}$ yapısındaki sentetik anyonik killer için değişik metal katyonları (M) ve anyonların (A) yer aldığı birçok izomorfik kombinasyon olabilir. Literatürde, tabakaları arasında anorganik ve organik anyonları, iso- ve hetero-polianyonları, kompleks iyonları ve metalloorganik kompleksleri barındıran anyonik killerle ilgili bilgi mevcuttur (Trifiro, 1996). Bu çalışmada M^{II}=Mg^{2+}, M^{III}=Al^{3+} ve A=NO_3^- iyonlarından hazırlanan bir sentetik anyonik kil ile borat anyonlarını kil tabakaları arasına tutuklayarak, killerin borlu atıkların temizlenmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Borlu atıkların temizlenmesinde doğal ve sentetik killerin kullanılmaları, aynı zamanda bu atıkların değerlendirilmeleri açısından da önemlidir (Bhattacharya, 1992; del Arco, 2000). Borlu hidrotalsit yapıları, başta "kaprolaktam çevrilmesi" olmak üzere birçok endüstriyel prosesin katalizlenmesinde kullanılmaktadır (Bechera, 2002).

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Genel

Bütün deneysel çalışmalarda esas olarak; $[Mg_{(1-x)}Al_{(x)}(OH)_2][NO_3]_x.nH_2O$ yapısındaki nitratlı kil ve bu nitratlı kilden hazırlanan karboksilat (adipat ve tereftalat) iyonları ile sütunlanmış kil örneklerinin, borik asit ve tetraborat çözeltilerindeki borat iyonları ile yer değiştirme özellikleri incelendi. Atmosferik karbon dioksitin kil tabakaları arasında karbonat şeklinde tutuklanmasını engellemek için sentetik kilin hazırlanması deneyleri azot atmosferinde yapıldı ve azot atmosferinde

kaynatılarak dekarbonize edilmiş deiyonize su kullanıldı. $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (Aldrich), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Carlo Erba), H_3BO_3 (Sigma), $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$(Aldrich), $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (Etibor), NaOH (Merck), adipik asit (Aldrich), tereftalik asit (Aldrich) olduğu gibi kullanıldı.

2.2 Nitratlı ve karboksilatlı killerin hazırlanışı

Nitrat formundaki sentetik kil, literatürde verildiği gibi (Reiche, 1986), sentezlendi. Karboksilatlı killer; Mg:Al=2 oranında $Mg(NO_3)_2$ ve $Al(NO_3)_3$ içeren çözeltilere, Mg:karboksilat=1:2 olacak şekilde bazik karboksilik asit çözeltileri eklenerek, birlikte çökme yöntemiyle hazırlandı.

2.3 İyon değişimi ile bor tutuklanması

0.55 g nitratlı veya karboksilatlı kil örneği, 0.55 g borik asit(veya amonyum tetraborat)in 200 mL sudaki çözeltisine eklendi. pH ayarlaması yapılmadan, kapalı sistemde 5 saat karıştırıldı. Borlu kil süzüldü, su ile yıkandı ve vakumda, 40°C de kurutuldu.

Nitratlı kilin sulu çözeltilerden bor uzaklaştırma kapasitesinin bulunması için, kil miktarına ve zamana bağlı olarak bor adsorpsiyonu incelendi. Bilinen derişimlerde hazırlanan borlu çözeltilerle yapılan deneyler sonunda çözeltide kalan bor miktarları Carmine Yöntemiyle (Weicher, 1963) bulundu.

2.4. Karakterizasyon çalışmaları

Mg, Al ve B analizleri nitrik asitte hazırlanan örnek çözeltileri kullanılarak AAS spektrofotometrede yapıldı. X-ışınları kırınımı desenleri Rigaku D/Max 2200 PC difraktometrede, CuK_α ışması (λ=1.542 Å) ile kaydedildi. FTIR spektrumları, MATTSON 1000 spektrofotometre ile KBr matriks içinde alındı. Isısal analizler, dinamik azot atmosferinde, Shimadzu DTG-60 cihazında yapıldı.

3 SONUÇLAR

3.1. Nitratlı ve karboksilatlı killer

Çizelge 1 de nitratlı ve karboksilatlı killerin X-ışınları analiziyle bulunan karakteristik d_{003} değerleri verilmektedir. Nitratlı kil için 2θ=10.25° değerinden hesaplanan d=8.63Å uzaklığı ve gözlenen karakteristik diğer yansımalar, tabakalı bir kristalin yapıya işaret etmektedir (Trifiro, 1996). Tabaka genişliği olan 4.8Å, d uzaklığından çıkarılacak olursa kalan 4Å genişliğindeki boşluk; nitrat iyonlarını, su moleküllerini ve az miktardaki karbonat iyonunu barındırmaktadır. Deneyler azot altında yapılmasına rağmen bir miktar CO_2 absorpsiyonundan dolayı CO_3^{2-} kontaminasyonu kaçınılmazdır. Nitrat iyonlarının 4Å genişliğindeki boşlukta yönlenmeleri, borat anyonları ile yer değiştirmeleri açısından uygundur. Ayrıca nitrat iyonları, daha büyük olan karboksilat iyonlarıyla değiştirilerek tabaka genişliği artırılabilir. Tabakalar arasına alifatik (adipat) ve aromatik (tereftalat) karboksilat anyonlarının girdiği, nitratlı kile göre d aralığındaki artıştan anlaşılmaktadır. d aralığı, adipatlı kilde 12.96Å ve tereftalatlı kilde ise 14.14Å olarak bulunmuştur. Karboksilat iyonlarının yapıya girdiği örneklerin IR spektrumlarından da anlaşılır. 1564 cm^{-1} ve 1558 cm^{-1}de asimetrik $RCOO^-$ gerilmeleri; 1388 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} de ise simetrik $RCOO^-$ gerilmeleri ortaya çıkmıştır.

Çizelge 1. Sentetik killerin ve borlanmış killerin özellikleri

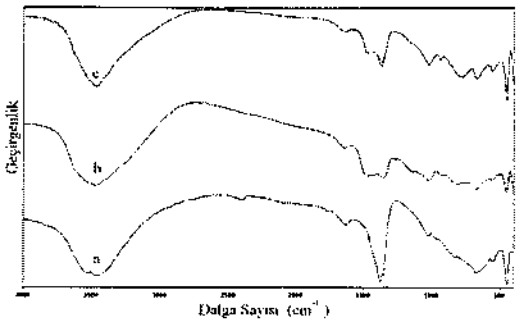
Kil örneği	d_{003}(Å)	%B
Nitratlı kil	8.63	-
Tetraborat ile değiştirilmiş nitratlı kil	10.72	5.3
Borik asit ile değiştirilmiş nitratlı kil	9.58	3.4
Adipatlı kil	12.96	-
Tetraborat ile değiştirilmiş adipatlı kil	10.50	6.3
Borik asit ile değiştirilmiş adipatlı kil	10.27	2.3
Tereftalatlı kil	14.14	-
Tetraborat ile değiştirilmiş tereftalatlı kil	11.05	6.5
Borik asit ile değiştirilmiş tereftalatlı kil	14.25	-

3.2 Nitratlı kil ile borat iyonu değişimi

Nitrat iyonlarının borat iyonlarıyla yer değiştirmesi sonunda tabakalararası uzaklık artmaktadır. Yapıya giren borat anyonunun türü ve miktarı pH ya oldukça bağımlıdır ancak hidrotalsit türü sentetik anyonik killer pH değişimlerine karşı tampon olarak davranmaktadırlar (Ferreira, 2006). Herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan yürütülen iyon değişimi deneylerinde, ortam pH sının borik asit ile 7.0-7.5; tetraborat ile ise 9.0-9.5 olduğu gözlenmiştir. Bu alkali koşullarda, tetraborat iyonları ve hidrotalsit tipindeki tabakalar kararlıdır. Borat iyonlarıyla değişim sonucu yapıya bor girdiği IR spektrumundan da anlaşılmaktadır. Spektrumda; 4000-3000 cm^{-1} bölgesinde tabakalardaki OH gruplarının ve aradaki su moleküllerinin O-H gerilme titreşimleri, 1480-1300 cm^{-1} bölgesinde tetrahedral boratın yayvan ν_3(B-O) gerilmeleri ve değişmeden kalan bir miktar nitrat iyonunun ν_{as}(N-O) 1380 cm^{-1} gerilmeleri borat pikleri ile örtüşmüş halde görüldü (Şekil 1).

Borik asit çözeltisi ile iyon değişimi yapıldığında, çalışılan pH 7.0-7.5 aralığında ortamda bulunabilecek borlu türlerin çeşitliliği (Simon, 2000) nedeniyle çok fazlı bir X-şını difraktogram elde

edildi. Nitratlı kilin ve nitratlı kilden hazırlanan borlu killerin ısısal bozunma davranışlarının benzer olduğu ancak bozunma sıcaklıklarının borlanmış kilde nitratlı kile göre daha yüksek olduğu TGA/DTA analizlerinden anlaşılmıştır. Bozunma, nitratlı kilde ~600°C de borlu killerde ise daha yüksek sıcaklıklarda (~800°C de) tamamlanmaktadır.



Şekil 1. (a) Nitratlı kilin, (b) tetraborat ile değiştirilen nitratlı kilin ve (c) borik asit ile değiştirilen nitratlı kilin infrared spektrumları

3.3. Karboksilatlı kil ile borat iyonu değişimi

Adipat ve tereftalat iyonlarının borlu anyonlarla yer değiştirmesinde, daha büyük olan organik anyonlar tabakalar arasından çıktığı için d aralığı küçülmektedir (Çizelge 1). Değişimin gerçekleştiği aynı zamanda örneklerin IR spektrumlarından da anlaşılmaktadır. Spektrumlarda, karboksilat gruplarının karakteristik pikleri kaybolmakta ve borat anyonlarının pikleri ortaya çıkmaktadır.

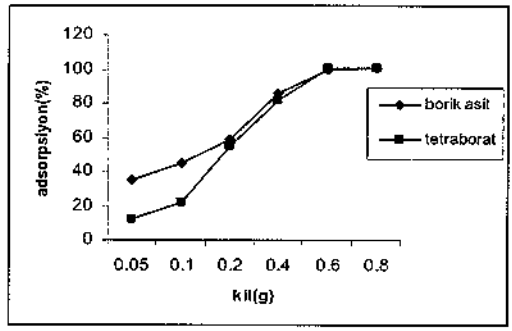
Adipatlı killerde, hem borik asit ve hem de tetraborat ile değişim olmaktadır. Tereftalatlı kilde ise iyon değişimi sadece TB iyonları ile olmaktadır. Bir dikarboksilat olan tereftalat iyonları tabakalar arasını kuvvetle sütunlamakta ve ancak negatif yükü daha büyük olan tetraborat iyonları ile dışarı atılabilmektedir. Borik asit ile iyon değişimi olmamaktadır.

3.4. Nitratlı kilin sulu çözeltilerden bor uzaklaştırma kapasitesinin bulunması

Yeraltı sularında ve özellikle volkanik kaynaklardan beslenen sularda 4-36 ppm civarında bor bulunmaktadır (Okay, 1985; Morales, 2000). Bor, bitkiler için gerekli bir element olmasına rağmen 0.75 ppm den fazla bor içeren sulama suları toksik özelliktedir (WHO, 2003).

Bu bölümde, hazırlanan sentetik nitratlı kilin sulu çözeltilerden bor uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tabakaları arasında nitrat iyonları içeren sentetik anyonik kil ile, etkileşim süresi, bor konsantrasyonu, kil miktarı gibi parametrelerin bor uzaklaştırılmasına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında, sentetik killerin tampon özellikleri dikkate alınarak herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır.

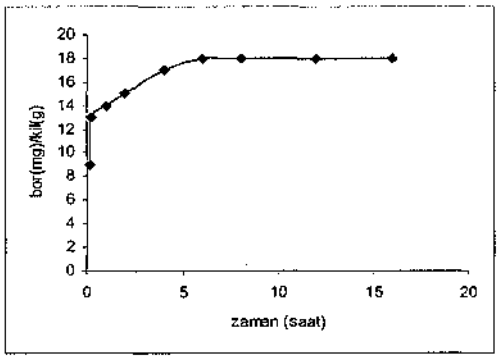
İlk olarak nitratlı kilin, 4 gün süreyle borik asit çözeltilerinden (stok, 250 ppm) bor uzaklaştırması incelendi. Kullanılan kil miktarına bağlı olarak uzaklaşan bor miktarı da artmakta ve çözeltide kalan bor derişimi giderek düşmektedir. İkinci olarak, aynı deneyler tetraborat çözeltileriyle yapıldı. Aynı şekilde, kullanılan kil miktarına bağlı olarak tetraborat iyonlarının uzaklaştığı ve çözeltide kalan borat derişiminin azaldığı Şekil 2. den görülmektedir. Her iki durumda da 0.6 g kil kullanıldığında, 250 ppm bor çözeltisinden bor uzaklaştırılmasının hemen hemen tamamlandığı söylenebilir.



Şekil 2. Kil miktarına bağlı olarak bor adsorpsiyonu

Zamana karşı bor uzaklaştırması incelendiğinde ise (Şekil 3), ilk altı saat içerisinde bor uzaklaştırmasının dengeye ulaştığı ve %95 gibi yüksek bir adsorpsiyon ile bor uzaklaştırıldığı görülmektedir. Bu şekilde elde edilen borlu killer %3-5 oranında bor içermektedirler ve katalitik amaçlarla kullanılabilecek potansiyele sahiptir.

Sonuç olarak; tabakaları arasında nitrat veya alifatik karboksilat iyonları içeren sentetik killer, borlu iyonlarla yer değiştirme işlemlerinde verimli bir şekilde kullanılabilir. Ancak daha ucuz olan nitratlı sentetik killer, hem borlu atıkların temizlenmesi ve hem de borlanmış killerin katalitik uygulamalarda değerlendirilebilmesi açısından oldukça uygun malzemelerdir.



Şekil 3. Etkileşim süresine bağlı olarak bor adsorpsiyonu

Bu çalışma, Hacettepe Üniversitesi tarafından 01 02 601 011 no.lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Bechara, R., D'Huysser, Fournier, A., M., Forni, L., Fornasari, G., Trifiro, F., Vaccari, A. 2002. *Catal. Lett.* 82:59.

Bhattacharya, A., Hall, D.B. 1992. *Inorg. Chem.* 31:3869.

Busetto, C., Del Piero, G., Manara, G., Trifiro, F., Vaccari, A. 1984. *J. Catal.* 85:260.

Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Vögtle, F.(Ed.), Vol.7, Pergamon, Oxford, UK., p.251.

Del Arco, M., Gutierrez, S., Martin, C., Rives, V., Rocha, J. 2000. *J. Solid State Chem* 151:272.

Ferreira, O.P., de Moraes S.G., Duran, N., Carnejo, L., Alves, O.L. 2006. *Chemosphere* 62:80.

Morales, G.V., Capretto, M.E., Mercado Fuentes, L., Quiroga, O.D. 2000. *Hydrometallurgy* 58:127.

Okay, O., Güçlü, H., Soner, E., Balkaş, T. 1985. *Water. Res.* 19:852.

Reiche, W.T. 1986. *ChemTech.* 58.

Simon, J.M., Simon, R.A. 2000. *Glass Tech.* 41:169.

Trifiro, F., Vaccari, A. 1996, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Atwood, J.L.,

Vaccari, A. 1999. *Appl. Clay Sci.* 14: 161.

Vaccari, A. 1998. *Catal. Today*, 41:53.

Weicher, F.H. 1963 *Standart Methods of Chemical Analysis*, 6th Ed. Part B., Van Nostrand, Princeton, New Jersey, pp. 2406-2407.

WHO, 2003. Guidelines for drinking water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/54).

Diğer / *Miscellaneous*

Borik Asidin Bazı Basit Biyomoleküllerle Etkileşimi

Interaction of Boric Acid with Some Simple Biomolecules

D.A. Köse & B.Zümreoğlu-Karan
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, 06800 Ankara

ÖZET: Bor biyokimyası esas olarak borik aside dayanır. Borik asidin, amino- ve hidroksiasitler gibi biyomoleküllerle çok kararlı olmayan kompleksler; cis-diol grupları içeren karbonhidratlar, nükleotidler ve vitaminlerle ise daha kararlı ester yapıları oluşturduğu bilinmektedir. Borlu bileşiklerin metabolik fonksiyonlarının anlaşılabilmesi açısından bu bileşiklerin kimyasal yapılarının aydınlatılması çok önemlidir. Bu çalışma kapsamında, borik asit ile hidroksi grubu içeren bazı düz zincirli (malik asit ve sitrik asit) ve halkalı (salisilik asit) biyomoleküllerden, biyolojik uygulamalar için elverişli, suda çözünür bor bileşikleri hazırlanarak, yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

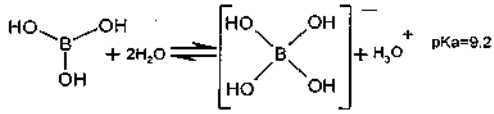
ABSTRACT: Biochemistry of boron is essentially based on boric acid. It has been known for long time that boric acid forms meta-stable complexes with some biomolecules like amino- and hydroxyacids; more stable complexes with cis-diol group containing carbohydrates, nucleotides and vitamins. For a better understanding of the metabolic functions of these boron compounds, elucidation of their chemical structure is very important. In this work, water-soluble, bio-available boron adducts from boric acid and hydroxy-functionalized straight chain (malic acid and citric acid) and cyclic (salicilic acid) biomolecules have been prepared and the structures of these compounds have been investigated by various spectroscopic methods.

1 GİRİŞ

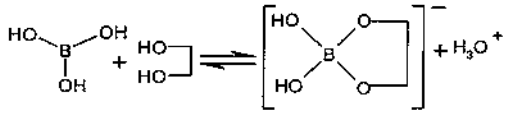
Hafif nadir element olan bor insan sağlığı ve metabolizma için temel elementlerden biridir. Bilimsel olarak beyin fonksiyonlarına, özellikle hafızaya, bilişsel fonksiyonlara ve el-göz koordinasyonu üzerine önemi kanıtlanmıştır. Bor-leucine gibi bor-amino asitlerin geniz peptidazları için çok etkili inhibitör olduğu bilinmektedir (Shils,1981). Borun riboflavin (B2 vitamini) ve polisakkaritlerle yaptığı komplekslerinin sudaki çözünürlüğünün, maddelerin kendi çözünürlüklerinden daha iyi olduğu anlaşılmıştır (Schauss,1996). Hayvanlar üzerinde yapılan mikrobiyolojik denemeler riboflavin-borate bileşiğinin biyolojik önemini göstermiştir (Biquet,1996). Yapılan araştırmalar, borun artritis oluşumu ve semptomlarının gelişmesini engellediğini de ortaya çıkarmıştır. Tetrahedral borate kompleksleri olarak bilinen makrosiklik tetroller bor içeren doğal ürünler olarak bilinirler ki bunlardan boromycin, aplamomycin ve tartrolon antibiotic özelliğe sahiptirler (Devarian,2003).

Bor biyokimyasının temeli borik aside dayanmaktadır. Borik asit vücutta bulunan biyoaktif özellikteki karbonhidrat (şekerler ve polisakkaritler), nükleotidler (adenosin monofosfat ve niacinamide adenin dinükleotid) ve vitaminlerle (askorbik asit, pyridoxine ve riboflavin) gibi birçok kimyasal madde ile kompleks oluşturabilmektedir. Bu tür bileşiklerinde borik asit hidroksi grupları üzerinden esterleşmektedir. En kararlı esterler, borik asidin köprü konumunda olduklarıdır, örneğin fruktoz-bor-fruktoz gibi. Suda çözünebilir bu bor kompleksleri doğal olarak phloeum şaplarında ve bitki nektarlarında bulunurlar. Polisakkarit içeren benzer bor bileşikleri bitkilerdeki pektinlerin hücre duvarlarında daha çok bulunurlar.

Borik asit sulu çözeltilerinde asit formunda, $B(OH)_3$ yada $B(OH)_4^-$ iyonu şeklinde bulunur (Guaschino,2001).



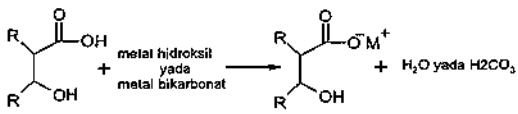
Borik asit, 9.2 olan pKa değerinden dolayı metabolik ortamda genellikle serbest asit formundadır. İnsan kanının pKa değeri 7.4 olduğundan, borik asidin 98%'si serbest asit ($B(OH)_3$) şeklinde bulunurken 2%'si borat iyonu ($B(OH)_4^-$) şeklindedir. Diollerin varlığında boric asit esterleşme sonucu kararlı kovalent kompleksler oluşturur. Bu tip kompleksler borik asidin asitliğini artırmaktadır (Hunt,1997).



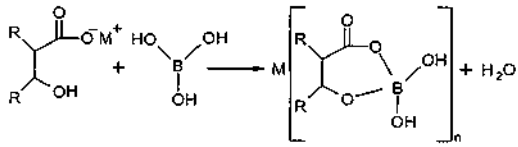
Günümüzde milyonlarca insan borun sodyum borat, bor-sitrat, bor-aspartat ve bor-glisinat formlarını günlük beslenmelerinde destek maddesi olarak kullanmaktadırlar. Ancak bu basit bileşiklerin bile yapısal özellikleri tam olarak aydınlatılamamıştır (Hunt,1996).
Bizim bu çalışmadaki amacımız; hidroksi grubu içeren ve biyolojik aktifliği bulunan organik moleküllerin borik asitle katılma (kompleks veya ester) bileşiklerini hazırlayarak, çeşitli analitik yöntemlerle biyopotent özellikteki bu bileşikleri karakterize etmektir.

2 DENEYSEL

Borik asidin Lewis asidi özelliğinden yararlanılarak, hidroksi grubu içeren düz zincirli ve halkalı organik moleküllerin bora katılma bileşikleri sentezlenmek istendi. Bunun için öncelikle seçilen salisilik asit, malik asit ve sitrik asit gibi organik hidroksi asitler Li^+, Na^+, Mg^{2+} ve Ca^{2+} tuzları haline dönüştürüldü.



Bu şekilde hazırlanan organik asitlerin Li^+, Na^+, Mg^{2+} ve Ca^{2+} tuzları ile borik asidin [O→B] koordine kovalent bağı ile bağlanması düşünüldü. Tuz çözeltilerine, stokiyometrik oranda $B(OH)_3$ katı halde ilave edilerek tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti bir miktar buharlaştırıldı ve ürün soğuk asetonla çöktürüldü.



M=Li, Na, Mg, Ca ; n=1,2

Örnekler elementel analiz (C,H,N içerikleri), erime noktası tayini, çözünürlüklerinin incelenmesi (sudaki çözünürlük biyolojik uygulamalar için önemlidir), termal analiz, ^{13}C ve ^1H-NMR, UV-NIR ve FT-IR gibi analitik yöntemlerle karakterize edilmeye çalışıldı.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ürünlerin sudaki çözünürlüklerinin çok iyi oldukları gözlendi. Erime sıcaklıkları kıyaslandığında salisilat ve malat bileşiklerinin erime noktaları giriş maddelerininkine göre azalırken sitratlı bileşiklerin erime noktalarında artış görüldü. +1 değerlikli metal iyonlarından hazırlanan katılma ürünlerinin erime noktalarının +2 değerliklilere göre daha düşük oldukları görüldü.

Çizelge 1. Elementel analiz sonuçları ve erime noktası dereceleri.

Ürün	%C	%H	E.N. (°C)	EN (°C) Org. asit
$Na[B(OH)_2Sal.].H_2O$	37.50(37.84*)	3.60(4.03*)	70	300
$Mg[B(OH)_2Sal.]_2.H_2O$	39.82(39.32*)	3.79(3.95*)	195	300
$Na[B(OH)_2Mal.]$	32.46(29.14*)	2.67(3.54*)	190	160
$Mg[B(OH)_2Mal.]_2$	27.49(26.72*)	4.42(3.90*)	210	160
$Li[B(OH)_2Cit.]$	23.80(23.88*)	3.30(3.48*)	75	135
$Mg[B(OH)_2Cit.]_2.2H_2O$	26.03(25.26*)	4.62(3.68*)	77	135

Sal:salisilat, Cit:sitrat, Mal:malat; *hesaplanan değerler

Tablodan görüldüğü gibi element analiz sonuçları öngörülen yapıları büyük ölçüde desteklemektedir. Elde edilen bileşiklerin spektrumları ligandlarına göre gruplandırılarak tartışıldı.

3.1 Salisilik asit–bor katılma ürünleri

Başlangıç maddesi olan Na-Sal ile $Na[B(OH)_2Sal.].H_2O$ ve $Mg[B(OH)_2Sal.]_2.H_2O$ ürünlerinin ^{13}C-NMR ve ^1H-NMR spektrumları incelendiğinde, aromatik halka karbonları ve hidrojenlerin kimyasal kayma değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken karbon piklerinde ise

sadece C(7) karbonunda hafif kaymalar not edilmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarında her iki üründe de görülen 3500 cm^{-1} bölgesindeki yayvan pikler kristal suyuna işaret etmektedir. Bu hidrat sularının varlığını TGA eğrilerindeki kütle kayıpları da desteklemektedir. B-OH bağlanmasından kaynaklanan 3300 cm^{-1} civarlarındaki –OH pikleri su pikleri tarafından örtülmektedir. 1380-1350 cm^{-1} bölgesindeki pikler ν(B-O) gerilme ve 600-800 cm^{-1} bölgesindeki pikler ise δ(O-B-O) titreşimlerine atfedilebilir.

Çizelge 2. Na-Salisilat, $Na[B(OH)_2Sal.].H_2O$ ve $Mg[B(OH)_2Sal.]_2.H_2O$ ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR kayma değerleri (ppm).

Moleküller	C(1) H(1)	C(2) H(2)	C(3) H(3)	C(4) H(4)	C(5) H(5)	C(6) H(6)	C(7) H(7)
Na-Salisilat	116,3 (-)	159,5 (-)	118,4 6,91 (m)	134,0 7,40 (t,t)	119,4 7,40 (t,t)	130,5 7,77 (d,d)	176,3 (-)
$Na[B(OH)_2Sal.]$ $.H_2O$	116,4 (-)	159,7 (-)	118,2 6,90 (m)	134,0 7,49 (t,d)	119,5 7,40 (t,d)	130,6 7,77 (d,d)	177,0 (-)
$Mg[B(OH)_2Sal$ $]_2.H_2O$	116,2 (-)	159,9 (-)	118,4 6,88 (m)	134,0 7,47 (t,d)	119,3 7,38 (t,d)	130,5 7,73 (d,d)	175,6 (-)

3.2 Malik asit–bor katılma ürünleri

Ürünlerin NMR spektrumlarına bakıldığında diol konumunda –OH grubu bulunduran karbon atomlarında 1.5'şer ppm'lik yukarı bölgeye doğru kaymalar gözlenmektedir. Bu karbonlardaki kaymalar düşündüğümüz kondensasyonla su uzaklaşmasına dayalı şelat türü bağlanmayı desteklemektedir. Başlangıç maddesine göre ^{1}H-NMR'daki farklanma yeni ürünlerin oluştuğu fikrini kuvvetlendirmektedir. FT-IR spektrumlarına bakıldığında hidrat suyuna ait olabilecek nitelikte bir pik görülememiştir. B-OH pikleri yaklaşık 3300 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkmaktadır. Salisilatlı katılma ürünlerinde olduğu gibi burada da 1380-1350 cm^{-1} bölgesindeki piklerin ν(B-O) gerilme ve 600-800 cm^{-1} bölgesindeki piklerin ise δ(O-B-O) titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Çizelge3. Malik asit, $Na[B(OH)_2Mal.]$ ve $Mg[B(OH)_2Mal.]_2$'ın ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR kayma değerleri (ppm).

Moleküller	C(1) H(1)	C(2) H(2)		C(3) H(3)		C(4) H(4)
Malik asit	178,9 (-)	69,2		40,9		176,9 (-)
		H(2)	H(2')	H(3)	H(3')	
		4,42(s)	(-)	2,79(d)	2,51(d)	
$Na[B(OH)_2Mal.]$	180,7 (-)	72,7		40,5		177,0 (-)
		H(2)	H(2')	H(3)	H(3')	
		4,31(s)	(-)	2,71(m)	2,57(m)	
$Mg[B(OH)_2Mal.]_2$	180,7 (-)	72,6		40,6		177,0 (-)
		H(2)	H(2')	H(3)	H(3')	
		4,29(s)	(-)	2,66(m)	2,55(m)	

Çizelge 4. Sitrik asit, $Li[B(OH)_2Cit.]_2$ ve $Mg[B(OH)_2Cit.]_2.2H_2O$ ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR kayma değerleri (ppm).

Moleküller	C(1) H(1)	C(2) H(2)		C(3) H(3)	C(4) H(4)		C(5) H(5)	C(6) H(6)
Sitrik asit	173,2 (-)	43,1		73,2 (-)	43,1		173,2 (-)	176,5 (-)
		H(2)	H(2')		H(4)	H(4')		
		2,84 (m)	2,67 (m)		2,84 (m)	2,67 (m)		
$Li[B(OH)_2Cit.]_2$	175,5 (-)	43,9		67,8 (-)	43,9		175,5 (-)	179,6 (-)
		H(2)	H(2')		H(2)	H(2')		
		2,75 (d)	2,68 (d)		2,75 (d)	2,68 (d)		
$Mg[B(OH)_2Cit.]_2.2H_2O$	174,8 (-)	43,7		67,8 (-)	43,7		174,8 (-)	181,3 (-)
		H(2)	H(2')		H(2)	H(2')		
		2,71 (m)	2,71 (m)		2,71 (m)	2,71 (m)		

3.3 Sitrik asit–bor katılma ürünleri

$Li[B(OH)_2Cit.]$ ve $Mg[B(OH)_2Cit.]_2.2H_2O$ bileşiklerinin ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumları sitrik asidin spektrumları ile kıyaslandığında yine diol konumundaki iyonlaşmış –OH ve komşu konumundaki –OH grubundan şelat olarak bağlandığı anlaşılmaktadır. Kondensasyon sonucu gerçekleşen bu bağlanma ile borik asidin –OH gruplarından birisi H_2O olarak ayrılmıştır. Komşu hidroksitlerin bağlandığı karbonlarda yaklaşık 3'er ppm'lik yukarı bölgeye doğru kaymalar gözlenmektedir. Ürünün elementel analizindeki sapmalar, aseton ile ani çöktürme nedeniyle yapıda kalmış olan bir miktar çözücü kirliliğine bağlanabilir ki NMR spektrumlarında aseton pikleri görülmüştür. Örneklerin FT-IR spektrumlarına göre $Li[B(OH)_2Cit.]$'ın yapısında herhangi su piki gözlenmezken, $Mg[B(OH)_2Cit.]_2.2H_2O$ yapısında var olan hidrat suyunu ispatlayan karakteristik su piki 3450 cm^{-1} bölgesinde belirmiştir. Bu pik, diğer

sulu örneklerde olduğu gibi B-OH gerilmelerini perdelemektedir. Diğer ürünlerde olduğu gibi, 1380-1350cm^{-1} bölgesindeki piklerin ν(B-O) gerilme ve 600-800 cm^{-1} bölgesindeki piklerin ise δ(O-B-O) titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Sonuç olarak, di-hidroksi grupları içeren salisilik asit, malik asit ve sitrik asit gibi organik asitler ile borik asidin etkileşmesi sonucunda halkalı borat esterleri elde edilmiştir. Bu etkileşimler salisilik asit ve malik asitle zayıf koordine kovalent bağlar üzerinden gerçekleşmektedir ve bu nedenle bu maddelerin erime noktaları düşüktür. Sitrik asitle elde edilen katılma bileşiğinde ise erime noktasının yüksek olması, molekül için hidrojen bağları ile kararlı bir yapı oluştuğuna işaret etmektedir.

Bütün bu katılma ürünleri suda çözünür özellikte olup biyolojik uygulamalar için elverişlidir. Kristallendirme çalışmaları ve diğer asitler ile deneyler devam etmektedir.

Bu çalışma, Hacettepe Üniversitesi tarafından 06D021002 no'lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Biquet, I., Collette, J., Dauphin, JF., et al., 1996, *Prevention of postmenopausal bone loss by administration of boron.* Osteoporos Int;6(suppl):249.

Devarian, TA., Volpe, SL,. 2003, The physiological effects of dietary boron. *Crit Rev Food Sci Nutr.*,43(2):219-231.

Guaschino, S., De Seta, F., Sartore, A., et al. 2001, Efficacy of maintenance therapy with topical boric acid in comparison with oral itraconazole in the treatment of recurrent vulvovaginal candidiasis. *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 184 (4), 598-602.

Hunt, CD., Herbel, JL., Nielsen, FH., 1997, Metabolic responses of postmenopausal women to supplemental dietary boron and aluminum during usual and low magnesium intake: boron, calcium, and magnesium absorption and retention and blood mineral concentrations. *Am. J. Clin. Nutr.*,65(3):803-813.

Hunt, CD., 1996, Biochemical effects of physiological amounts of dietary boron. *J. Trace Elem. Exp. Med.*,; 9: 185.

Schauss, A.G. 1996, *Minerals, Trace Elements and Human Health.*, Tacoma, (WA), Life Sciences Press.

Shils, M.E. and Young, V.R., 1988, *Modern Nutrition in Health and Disease*, 7th Edition, : Philadelphia, Lea&Febiger.

Türkiye'nin Bor Madenlerinden Beklenilen Derecede Yararlanamamasının Nedenleri Üzerine Sebep- Sonuç Analizi

Cause and Effect Analysis on Why the Global Boron Market is not Controlled by Turkey in Proportion with the Boron Reserve Share

Ü.R Üncü. & C. Yerlikayalar
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü

ÖZET: Bor madenleri ile ilgili büyüklükleri gözlemleyen tüm ilgililerin cevap aradıkları tek soru Türkiye'nin bor rezerv payı ile orantılı olarak dünya bor pazar payına neden sahip olamayışıdır? Bu çalışmanın amacı bu sorunun cevaplarının çeşitliliğini ve her cevabın sorun çözümündeki etkileşimli ağırlığının tespit edilerek, ilişkilerin konu araştırıcılarına yön verecek şekilde ortaya konulmasına hizmet etmek oluşturmaktadır. Çalışma; öncelikle Türkiye'nin dünya bor pazar payını neden artıramadığı sorunu üzerine odaklandırılmıştır. Üretim ve pazarlama ağırlıklı analiz edilen sorunlar ve oluşturulan cevaplar, çözüme yönelik olarak sınıflandırılmış daha sonra her bir sorunun ve çözüm önerisinin diğer sorunlara ve çözüm önerilerine katkısı değerlendirilmeye alınarak ağırlık ve öncelik tespitleri yapılmıştır. Türkiye'nin bor varlığını, bor bağımlılığına dönüştürmek için; öncelikli olarak yapılması gereken; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün ülkedeki tekelci yapısının, özerk idare ile güçlendirerek, pazarlamada tam hâkimiyet kurduğu güçlü dağıtım ağlarını elinde tutan, fiyatları kendi koşullarında belirleyen üretici ve satıcı konumuna getirilmesinin sağlanmasıdır.

ABSTRACT: The only question asked by those concerned who observe the capacities related to the boron mines is: Why the global market is not controlled by Turkey in proportion with the boron reserve share. The aim of this study is to assess the interactive weight of each and every answer to the question, the answers being manifold; and to serve to the researchers in streamlining the questions and showing viable paths. The study primarily is focused on the problem why Turkey has not been able to increase its global market share. The findings that concern the production and the marketing aspects, by analyzing the problems and the would-be actions are classified according to the proposed solutions; and the problems and these solutions are weighted to serve as contributions to the solutions of other defined problems, and these have been accordingly assessed. To convert the boron presence in Turkey to a boron dependency; primarily the monopolistic structure of Eti Mining Works General Directorate should be strengthened by means of autonomous administration and hence should be positioned as a fully dominating producer and seller in the market, who also holds the distributions channels under its own administration.

1 GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %75'ine sahip olan Türkiye, dünyada bor ülkesi olarak adlandırılabilecek tek ülkedir. Sahibi bulunduğu bor madenleri, tenör-rezerv büyüklüğü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik gerekse üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından rakipleri karşısında benzersiz avantajlara sahiptir. Bu yaklaşımdan hareket edildiğinde, Türkiye'nin dünya bor pazarında kaçınılmaz lider olarak yer alması beklenilmektedir. Gerçek ne yazık ki bu beklentilerin çok uzağındadır. Türkiye'nin bor üretim ve pazarlamasının tamamı devlet kuruluşu olan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından kamu adına yürütülmektedir. Günümüzde, Eti Maden İşletmeleri, Amerikan Boraks Firması'nın (US Borax) ardından %30'luk dünya Pazar payı ile ikinci sıradadır. US Borax ise %60'a yakın pazar payı ile lider konumundadır. (Üncü & Yerlikayalar. 2004)

Bor madenleri ile ilgili büyüklükleri gözlemleyen tüm ilgililerin cevap aradıkları tek soru "Türkiye'nin bor rezerv payı ile orantılı olarak dünya bor pazar payına neden sahip olamadığıdır". Bu çalışma, sorunun cevaplarının çeşitliliğini ve her cevabın sorun çözümündeki etkileşimli ağırlığının tespitlere etkilerini konu araştırıcılarına yön verecek şekilde ortaya konulmasına hizmet etmek üzere kurgulanmıştır.

Öncelikle Türkiye'nin dünya bor pazar payını neden artıramadığı sorusu üzerine odaklanılmıştır. Üretim ve pazarlama ağırlıklı analiz edilen sorulara oluşturulan cevaplar; çözüme yönelik olarak sınıflandırılmış, her bir sorunun ve çözüm önerisinin diğer sorunlara ve çözüm önerilerine katkısı değerlendirilmeye alınmış, ağırlık ve öncelik tespitleri yapılarak sonuçlara ulaşılmıştır.

Çalışma sonuçlarında; Türkiye'nin mevcut bor ürün yelpazesinde üretim kalitesi, çeşitliliği, devamlılığı ve fiyat üstünlükleri ile karşı konulması imkânsız bir rekabet üstünlüğüne sahip olduğu tartışmasız gerçek olarak bir kez daha görülmüştür. Buna karşılık; kontrol edilebilir bir pazarlama ağını kuramayışı, pazarda US Borax'ın liderliğini kabul etmiş gözükmesi ve pazarlama politikalarını lider güdümlü sürdürmesi, tüm rekabet üstünlüklerini kaybettirmektedir.

Diğer taraftan Türkiye'de uygulanmakta olan özelleştirme politikalarında; bor madenleri de zaman zaman özelleştirme gündemine girmiştir. (20.12.2000 tarih ve 2000/92 sayılı ÖYK Kararı) Faaliyetlerini devlet adına yürüten Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün yatırım-üretim ve pazarlama politikalarında özerk yapıda olmayışı, Eti Maden İşletmelerinin istikrarlı bir bor politikası oluşturamayışı ve uygulayamayışının temel nedeni olarak görülmektedir. Bu yapıdaki bir satıcı, alıcılar tarafından fiyat ve tedarik imkânları açısından güvenilir bir tedarikçi sıfatını taşımaktan uzak olarak değerlendirilmektedir. Dünya bor pazarında gerek alıcı gerekse satıcı ya da aracı pozisyonunda yer alan tüm oyuncular; Türkiye'de bor madenleri mülkiyetinde, maden ve proses işletmeciliği ile bor pazarlama faaliyetlerinde yapısal değişim beklentisi içerisinde tutulmaktadır. Belirsizlik işareti olarak değerlendirilen bu beklentilerin, bor üretim ve satış tekelini elinde bulunduran devlet kuruluşu Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün tüm politikalarını, dolayısı ile de ülkenin bor madeni işletme ve satış stratejilerini oluşturmak, uygulamak, konjonktüre bağlı revize etmek şeklindeki yaklaşımlarını ya ötelemek ya da yok saymak anlamında değerlendirilmelidir.

Türkiye'nin bor varlığını, bor bağımlılığına dönüştürmek için; öncelikli olarak yapılması gereken Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün ülkedeki tekelci yapısını, özerk idare ile güçlendirerek, pazarlamada tam hâkimiyet kurduğu güçlü dağıtım ağlarını elinde tutan, fiyatları kendi koşullarında belirleyen güçlü üretici ve satıcı konumuna getirilmesidir. Bu çalışmada belirlenen tüm uçlardaki sorunların önerilen sistematik yaklaşım ile tavizsiz şekilde uygulanması, ülkenin dünya bor pazarında bulunması istenilen konuma gelmesi için izlenilmesi gerekli bir prosedür olarak düşünülmektedir.

2 SORUNLAR ve SEBEBLERİNİN BELİRLENMESİ

Öncelikli olarak bugüne kadar yaşanılan sorunlar dikkate alınarak, değerlendirilmiştir. Doğal olarak her bir sorunun dayandığı bir sebep vardır. Sebebi doğuran mutlaka da bir sorun varmış gibi değerlendirilebilir.

Sorgulama bu mantık silsilesi içerisinde yapıldığında bir döngü ile karşılaşmak söz konusu olacaktır. Döngüden kurtulmanın yolu ise sorunlar içerisinde yaşayanların kendilerince açık ve anlaşılır sebebe ulaştıkları noktadır. Bahis konusu bu nokta uç olarak adlandırılmaktadır. Uçlar sorgulayıcının değerlendirilmesine göre dilediğince dallandırılabilmektedir. Her değerlendirmeci için ayrı uçlar olabilmektedir. (Titiz, 1990)

Sorunlar içerisinden gelen sektör çalışanları tarafından yapılan bu çalışmada uçlar; basit ve kolay anlaşılır olmasına dikkat edilerek belirlenmiştir. Uçlar Çizelge–1 deki sorgulama hiyerarşisi ile tespit edilmektedir.

3 UÇLARIN ÖNCELİK DERECELERİNİN BELİRLENMESİ

Sebep-Sonuç analizinde tespit edilen uçların önem veya öncelik sıralamasını tespit etmek üzere aşağıdaki kıstaslar ve puanlar kullanılmıştır (Yerlikayalar, 1993).

A. Uç'un diğer bütün faktörleri etkileme derecesi
B. Uç'un direkt ekonomik önemi
C. Uç'un kısa sürede etkisini göstererek bu tedbir paketinin uygulanmasına olan kararlılığı etkileme derecesi.

Bu üç faktörün derecelendirilmesinde uygulanan puanlar ise şöyledir:

Derece 1: Çok : 10 puan
Derece 2: Orta : 5 puan
Derece 3: Az : 0 puan

Çizelge–2 de uçlar ve bunlara ait derecelendirme görülmektedir.

Çizelge 1- Uçların Tespiti

A-YÖNETİMDEN KAYNAKLANAN SORUNLAR
A.1. Hükümet Politikalarından Olumsuz Etkileşimler
A.1.1.Yatırımlar Rekabete Uygun Yönlendirilemiyor
A.1.1.1.Yatırımlar Politik İsteklere Göre Belirleniyor
A.1.1.1.1. Yatırım Yeri Politik Çıkarlara Göre Tespit Ediliyor
A.1.1.1.2. Yatırım Çeşitlemesinde Bölgesel Baskılar Etken
A.1.1.2. Yatırımlar Geciktiriliyor
A.1.1.2.1. İhale Prosedüründe Bürokratik Engellemeler Mevcut
A.1.1.2.1.1. İhale Kanunundan Kaynaklanan Sorunlar Var
A.1.1.2.1.2. Yatırım İzni Alımında Bürokratik Prosedür Zaman Alıcı
A.1.1.2.1.3. Tesis-Mühendislik Hizmetleri Yetersiz.
A.1.1.2.1.3.1. Yatırım Fikri Geliştirecek Ekip Yetersizliği
A.1.1.2.1.3.2. Yatırım Planlama, Yönetim Ve İzleme Ekip Yetersizliği
A.1.1.2.1.3.3. Yatırım Maliyeti ve Kontrolü Konusunda Yetersizlikler.
A.1.1.2.1.3.4. İhale Şartnameleri Hazırlanması Hususunda Yetersizlikler.
A.1.1.2.1.4. Karar Vericilerdeki Bürokratik Çekincelerin Varlığı
A.1.1.2.1.4.1. Denetim Baskısı
A.1.1.2.1.4.2. Yasaların Aleyhte Kullanım Riski
A.1.1.2.1.4.3. Bilgi ve Tecrübe Eksikliği
A.1.2. Bor Sahaları Ve Tesislerinin Özelleştirme Kapsamına Alınmasının Aralıklı Olarak Gündemde Tutulması Nedeni İle Oluşan Belirsizlikten Kaynaklanan Sorunlar
A.1.2.1. Dünya Bor Pazarındaki Üretici-Satıcı Oyuncuların Türk Borlarında Oluşabilecek Sahip Değişikliğini Tehdit Unsuru Olarak Kullanmaları
A.1.2.2.Bor'a Dayalı Üretim Yapan Alıcılar Türk Bor'unun Geleceğinden Endişe Duymaktadırlar.
A.1.2.2.1.Eti Grubu Alıcılar İçin İstikrarsız Satıcı Hüviyetindedir.
A.1.2.2.2.Eti Grubu Fiyat ve Miktar Olarak Ürünlerini Değiştirebilir

B- PAZARLAMA YÖNÜNDEN YETMEZLİKLER
B.1. Fiyat Politikaları Oluşturulamıyor.
B.1.1. Fiyatlar Yıllık Bazda Pazar Koşullarından Ziyade Kamu Savunma Mekanizmasına Göre Belirleniyor.
B.1.1.1. Değişen Pazar Şartlarına Fiyatların Uyumu Karar Mekanizmalarının Çokluğu ve Hiyerarşik Seyirde Yavaşlığı Nedeni İle Yaşanan Uyumsuzluklar.
B.1.1.1.1. Rekabet Koşullarına Uygun Fiyat Esnekliği Sağlayamama.
B.1.1.1.2. Son Karar Verici Konumundaki Yönetici veya Yönetime Fiyat İnisiyatifi Bırakılamayışı.
B.1.1.1.2.1. Yönetim veya Yöneticiye Duyulan Güvensizlikler
B.1.1.1.2.2. Denetim Mekanizmalarının, Üst Bürokrasinin veya Siyasilerin Baskıları
B.1.1.1.2.3. Aracı Firmaların, Rakiplerin ya da Alıcıların Değişik Komplolarına Karşı Yetersiz Yapılan Analizler.
B.1.2. Fiyat Belirleme Kriterleri Pazar Koşullarına Uygun Gelişemiyor.
B.1.2.1. Fiyatlar Bölgesel Bazlı belirleniyor.
B.1.2.2. Fiyatlar Müşteri Odaklı Tespit Edilemiyor.
B.2. Dağıtım Ağı Yetersiz.
B.2.1.Yurt Dışı Pazarlama Şirketleri Yetersiz
B.2.1.1. Perakende Olarak Müşteri Odaklı Çalışmakta İsteksiz Davranıyorlar
B.2.1.2. Bölgesel Olarak Yeterli Nitelikte Acente Bağlantısı Kurmakta İsteksiz
B.2.1.3. Yeni Müşteri Kazanma Konusunda Yetersiz Girişim Sergileniyor.
B.2.1.4. Mevcut Müşteri Tatminine Yönelik Çabalar Yetersiz

B.2.2. Yurt Dışı Satış Acenteleri ve Satış Temsilcileri Yetersiz
B.2.2.1. Satış Temsilcisi Veya Satış Ajanı Şirketlerin Bölgesel Sorumluluk Alanı Geniş, Sayıları Az
B.2.2.1.1. Mevcut Temsilciler Yetki Alanlarının Daralmasını İstemiyorlar
B.2.2.1.2. Bürokratik Mekanizma Temsilci Etkisinde Kalıyor.
B.2.2.2. Satış Temsilcileri Üzerinde Teşvik-Ceza Sistemi Çalıştırılmıyor.
B.2.2.2.1.Yıllık Performans Ölçümü Yapılmıyor.
B.2.2.2.2.Temsilcilik Sözleşmelerinde Yaptırım Maddeleri Yetersiz
B.3. Lojistik Hizmetleri Yetersiz
B.3.1. Yurt Dışı Depolama Merkezleri Sayı ve Bölge Olarak Yetersiz
B.3.1.1. Ulaşımın Zaman aldığı bölgelerde Kritik stok Merkezleri Yok
B.3.1.2. Asya, Afrika Ve Uzak Doğu Merkezli Lojistik Faaliyetini Kontrol Mekanizmaları Bulunmuyor
B.3.2. Perakende Satışa Uygun Nakliye ve Paketleme Sistemleri Uygulanamıyor
B.4. Kullanıcının Yönlendirilmesindeki Yetersizlikler
B.4.1.Kullanıcıların Ürün Kimyasında Bulunan Elementer Değişimler Karşısındaki Şikâyetleri ya da Temennileri Değerlendirmede Yetersizlikler.
B.4.1.1. Kullanıcı İşlem Yöntemleri (Proses) Yeteterince Bilinmiyor
B.4.1.2. Ürünlerimizin Kimyasal Davranışları Araştırılmıyor ve Bilinmiyor.

C- ÜRETİM YÖNÜNDEN YETMEZLİKLER
C.1. Ürün Çeşitlendirme Stratejilerinde Yetersizlikler
C.1.1.Ar-Ge Çalışmaları Yetersiz.
C.1.1.1. Yeni Ürün Araştırmaları Yapılamıyor.
C.1.1.1.1.Yerli Araştırmacıların Ürün Geliştirebileceklerine İnanç Yok
C.1.1.1.1.1. Uzman Araştırmacı Yetişmiyor
C.1.1.1.1.1.1. Üniversiteler Yetersiz
C.1.1.1.1.1.2. Laboratuarlar Yetersiz
C.1.1.1.1.1.3. Araştırmacıları Teşvik Yetersiz
C.1.1.1.1.2. Yapılan Araştırmaların Sonuçlarında Görülen Eksiklikler
C.1.1.1.1.2.1. Destek Alınan Araştırmaya Ticari Kaynak Olarak Yaklaşılması
C.1.1.1.1.2.2. Araştırma Raporlarının Araştırma Ruhundan Uzak Hazırlanması
C.1.1.1.1.2.3. Araştırmacıların Araştırmayı Kendilerine ve Kuruluşlarına Finansal Kaynak Olarak Görmeleri
C.1.1.2.Araştırma Kuruluşları Gerekli Yönlendirmelerde Yetersiz.
C.1.1.2.1. Teknolojik Eğilimler Takip Edilemiyor
C.1.1.2.1.1. Araştırma Kaynakları Yetersiz
C.1.1.2.1.2. Araştırmacılar Yetersiz
C.1.1.2.2. Üretici ya da Pazarlamacı Kuruluşlardan Destek Yetersiz
C.1.2. Pazar Liderinin Psikolojik Baskısı
C.1.2.1.Pazar Lideri Akla Gelebilecek Her Hususta Araştırma Yapmaktadır Olgusunun Hâkimiyeti.
C.1.2.1.1. Liderin Ar-Ge Fonu Kıyas Getirmeyecek Derecede Yüksektir.
C.1.2.1.2. Kullandığı Araştırmacı ve Ar-Ge Bölümleri Çok Sayıdadır.
C.1.2.2. Desteklediği Yayın Kuruluşları İle Yaptığı Psikolojik Savaşın Etkisi.
C.1.2.2.1. Gönüllü Araştırmacıların Yaptığı Araştırmalardan Öncelikle Güçlü Gördüğü Üreticiyi Haberdar Etmeleri
C.1.2.2.2.Araştırma İsteklilerinin Liderin Yönlendirmesine Öncelik Tanımaları
C.2. Kalite Garantisinde Yetersizlikler
C.2.1.Ürün'den Kaynaklanan Sorunlar
C.2.1.1.Cevher Üretiminden Kaynaklanan Sorunlar
C.2.1.1.1. Tenör Dağılımına Uygun Üretim Planlamasının Yapılamayışı
C.2.1.1.1.1. Düşük Maliyetli Üretim Yapma İsteği
C.2.1.1.1.2. Yetersiz Ekipman İle Yıllık Üretim Hedefine Uyum İsteği

C.2.1.2. Torbalı Ürün Ambalajından Kaynaklanan Sorunlar
C.2.1.2.1.Ürün Torbalarında Yabancı Madde Bulunması
C.2.1.2.1.1. Denetim Eksikliği
C.2.1.2.1.2. Sabotaj
C.2.1.2.2. Torbalı Ürünlerin Varış Yerinde Deforme Olması
C.2.1.2.2.1.Ürün Paletlerinin Kötü Seçimi
C.2.1.2.2.2. Yükleme Operatörlerinin Hatalı Yüklemeleri
C.2.1.2.2.3. Torbalama Ve Shrinkleme Ekipmanlarındaki Hatalar
C.2.1.3.Dökme Ürün Yükleme- Taşıma- Boşaltma İşlemlerinden Kaynaklanan Sorunlar
C.2.1.3.1. Taşıma Yapılan Vagon, Gemi Ambarı v.b. Aparatların Yeterince Temiz Tutulamaması
C.2.1.3.2. Ürünlerin Yükleme Ve Boşaltma Esnasında Uygun Ekipmanla İşlem Yapılamaması

Çizelge 2- Seçilmiş Uçların Puanlandırılması

UÇLAR	PUANLAR			
	A	B	C	TOPLAM
Yatırım Yeri Politik Çıkarlara Göre Tespit Ediliyor	10	10	0	20
Yatırım Çeşitlemesinde Bölgesel Baskılar Etken	10	5	0	15
İhale Kanunundan Kaynaklanan Sorunlar	10	10	10	30
Yatırım İzni Alımında Bürokratik Prosedür Zaman Alıcı	10	10	10	30
Yatırım Fikri Geliştirecek Ekip Yetersizliği	5	10	5	20
Yatırım Planlama, Yönetim ve İzleme Ekip Yetersizliği	10	10	10	30
Yatırım Maliyeti ve Kontrolü Konusunda Yetersizlikler.	10	10	10	30
İhale Şartnameleri Hazırlanması Hususunda Yetersizlikler	5	5	10	20
Karar Vericiler Üzerindeki Denetim Baskısı	5	5	5	15
Karar Vericilerin Yasaları Aleyhte Kullanım Riski	5	5	0	10
Karar Vericilerin Bilgi ve Tecrübe Eksikliği	10	10	10	30
Dünya Bor Pazarındaki Üretici-Satıcı Oyuncuların Türk Borlarında Oluşabilecek Sahip Değişikliğini Tehdit Unsuru Olarak Kullanmaları	5	10	10	25
Eti Grubu Alıcılar İçin İstikrarsız Satıcı Hüviyetindedir.	10	5	5	20
Eti Grubu Fiyat Ve Miktar Olarak Ürünlerini Değiştirebilir Endişesi	10	10	5	25
Yönetim veya Yöneticiye Duyulan Güvensizlikler	5	5	10	20
Denetim Mekanizmalarının, Üst Bürokrasinin veya Siyasilerin Baskıları	5	5	10	20
Aracı Firmaların, Rakiplerin ya da Alıcıların Değişik Komplolarına Karşı Yetersiz Yapılan Analizler	10	10	5	25
Fiyatlar Bölgesel Bazlı Belirleniyor.	10	5	5	20
Fiyatlar Müşteri Odaklı Tespit Edilemiyor	5	10	10	25
Perakende Olarak Müşteri Odaklı Çalışmakta İsteksiz Davranıyorlar	10	10	10	30
Bölgesel Olarak Yeterli Nitelikte Acente Bağlantısı Kurmakta İsteksiz	10	10	10	30
Yeni Müşteri Kazanma Konusunda Yetersiz Girişim Sergileniyor.	10	10	10	30
Mevcut Müşteri Tatminine Yönelik Çabalar Yetersiz	5	10	5	20
Mevcut Temsilciler Yetki Alanlarının Daralmasını İstemiyorlar	10	10	10	30
Bürokratik Mekanizma Temsilci Etkisinde Kalıyor	10	10	10	30
Yıllık Performans Ölçümü Yapılmıyor.	5	10	10	25

Temsilcilik Sözleşmelerinde Yaptırım Maddeleri Yetersiz	10	10	10	30
Ulaşımın Zaman Aldığı Bölgelerde Kritik Stok Merkezleri Yok	5	5	5	15
Asya, Afrika Ve Uzak Doğu Merkezli Lojistik Faaliyetini Kontrol Mekanizmaları Bulunmuyor	5	5	10	20
Perakende Satışa Uygun Nakliye Ve Paketleme Sistemleri Uygulanamıyor	10	5	5	20
Kullanıcı İşlem Yöntemleri(Proses) Yeterince Bilinmiyor	10	5	5	20
Ürünlerimizin Kimyasal Davranışları Araştırılmıyor ve Bilinmiyor	10	10	5	25
Ar-Ge Konusunda Üniversiteler Yetersiz	10	5	10	25
Ar- Ge Laboratuarları Yetersiz	5	10	5	20
Araştırmacıları Teşvik Yetersiz	10	5	5	20
Destek Alınan Araştırmaya Ticari Kaynak Olarak Yaklaşılması	10	5	0	15
Araştırma Raporlarının Araştırma Ruhundan Uzak Hazırlanması	10	10	0	20
Araştırmacıların Araştırmayı Kendilerine ve Kuruluşlarına Finansal Kaynak Olarak Görmeleri	10	5	0	15
Araştırma Kaynakları Yetersiz	10	10	0	20
Araştırmacılar Yetersiz	10	10	0	20
Pazar Liderinin Ar-Ge Fonu Kıyas Getirmeyecek Derecede Yüksektir.	10	5	5	20
Kullandığı Araştırmacı ve Ar-Ge Bölümleri Çok Sayıdadır	5	10	0	15
Üretici Ya Da Pazarlamacı Kuruluşlardan Destek Yetersiz	10	5	0	15
Gönüllü Araştırmacıların Yaptığı Araştırmalardan Öncelikle Güçlü Gördüğü Üreticiyi Haberdar Etmeleri	5	0	5	10
Araştırma İsteklilerinin Liderin Yönlendirmesine Öncelik Tanımaları	5	5	0	10
Düşük Maliyetli Üretim Yapma İsteği	10	5	5	20
Yetersiz Ekipman İle Yıllık Üretim Hedefine Uyum İsteği	10	5	5	20
Ambalajlamada Denetim Eksikliği	10	5	0	15
Sabotaj	5	5	10	20
Ürün Paletlerinin Kötü Seçimi	10	5	5	20
Yükleme Operatörlerinin Hatalı Yüklemeleri	10	5	0	15
Torbalama ve Shrinkleme Ekipmanlarındaki Hatalar	5	10	0	15
Taşıma Yapılan Vagon, Gemi Ambarı v.b. Aparatların Yeterince Temiz Tutulamaması	5	5	5	15
Ürünlerin Yükleme ve Boşaltma Esnasında Uygun Ekipmanla İşlem Yapılamaması	5	5	5	15

Çizelge-2 deki derecelendirme sonucunda toplam puanı 25-30 arası olan uçlar I. Derece öncelikli, 15-20 arası olan uçlar II. Derece öncelikli ve 10'dan küçük olanlar ise III. derece öncelikli uçlar olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada yalnızca I. Derece öncelikli olarak sınıflandırılan sorunlar ve önerilen çözümler öncelikli sorun kapsamına alınmış ve üzerinde kısa değerlendirmede bulunulmuştur.

4 I. DERECE ÖNCELİKLİ SORUNLAR

A.1.1.2.1.1 İhale Kanunundan Kaynaklanan Sorunlar Var

Bor konusunda yapılacak yatırımlar da diğer kamu yatırımlarında olduğu gibi kamu ihale mevzuatına dâhil olarak yürütülmektedir. İhale mevzuatı gereği ihale prosedürünün (hazırlık-ilan ve sonuçlandırma) aşamaları oldukça zaman alıcıdır. Diğer taraftan süreç içerisinde yaşanılan bir itiraz durumu harcama veya yatırım konusunun ötelenmesine neden olmakta bu durumda yatırımın

tamamlanma sürecini etkileyerek pazar etkinliğine zarar vermektedir. Bu sorunu çözmek için izlenebilecek yol kurumun yatırımlarını özerk olarak planlaması, hazırlaması ve ihale edebilmesinden, bir başka ifade ile basiretli tüccar olarak KİT ruhuna uygun şekilde bir ticaret şirketi gibi çalışabilmesinden geçmektedir. Bu çözüm gerçekleşmediği takdirde; kurumun yatırım birimlerinin gerek proje hazırlanması gerek planlanması gerekse de ihale edimi ve kontrolü konusunda hiçbir eksikliğe imkân vermeyecek düzeyde ekip oluşturması gereklidir.

A.1.1.2.1.2 Yatırım İzni Alımında Bürokratik Prosedür Zaman Alıcı

Yatırım kararı alınmasını takiben sırası ile Bakanlık, Başbakanlık (DPT ve Hazine Müsteşarlıkları) izinlerinin alınması, Yatırım ve Bütçe uygulamalarının serbest bırakılması gibi bir dizi prosedür, yatırımların uygulanma sürelerini uzatmakta, planlanan programdan sapmalara neden olmaktadır. Yatırım izin alımı ve uygulama prosedürünün kısaltılması için ilgili kuruluşlar nezdinde çalışma yapılarak birtakım izin müesseselerinin kaldırılması gereklidir. Bu gerçekleşir ise yatırımlar daha kısa sürede tamamlanacak, daha düşük maliyette geçecek ve pazara daha çabuk nüfuz edilecektir.

A.1.1.2.1.3.2 Yatırım Planlama, Yönetim ve İzleme Ekip Yetersizliği

Özellikle son yıllarda yıkıcı etkisi hızlanan kurumsal küçülme politikaları, tecrübeli personelin kurumdan ayrılmaları, ihtiyaç duyulan genç personelin istihdam edilemeyişi, yönetim kademelerinde oluşan boşluklar gibi nedenler ile teknik ekiplerde ciddi eksiklikler bulunmaktadır. Bunun sonucunda yatırımlar istenilen verimde planlanamamakta ve tamamlanamamaktadır. Çözüm için önerilen personel istihdam politikalarının en kısa sürede istenilen sağlıkta planlanarak uygulamaya geçirilmesidir.

A.1.1.2.1.3.3 Yatırım Maliyeti ve Kontrolü Konusunda Yetersizlikler

Yatırımların olması gerekli detayda planlanamaması maliyetleri ve kontrolünü engellemektedir. Maliyetlerde oluşacak sapmaların önüne geçmek için yapılması gereken sürekli geri beslemeli şekilde denetim yapmaktır. Bunun içinde maliyet belirleme ve kontrol ekiplerinin yerinde ve yeterince istihdamının sağlanması gerekmektedir.

A.1.1.2.1.4.3 Karar vericilerin Bilgi ve Tecrübe Eksikliği

Dış pazar şartlarını sürekli işlevleri gereği izlemek zorunda bulunan ve her zaman için dış pozisyon belirlemede merkez yönetimine göre tartışmasız üstünlüğü bulunan yurt dışı şirketleri; merkez yöneticilerinin sık değişimlerini kendileri için fırsat olarak değerlendirerek, onların pazarlamaya yönelik eksikliklerini kendileri için güç unsuru haline getirmektedir. Merkez yönetimin pazar koşullarına hâkim olacak tecrübeye erişmeleri durumunda ise, kendi güçlerine tekrar erişmelerini sağlayacak rakip ve müşteri baskılarını kullanarak pazarlamaya zarar vermeyi dahi göze almaktadırlar. Yönetim, tüm bu olanların tedbirini alabilecek tecrübeye ulaştığında ise görevlerini devredecek değişiklikler olmaktadır. Bu durumdan pazar payını fiyat ve miktar bazında artırarak çıkarmanın tek yolu, her kademedeki karar alıcının; ya geçmişin çok iyi anlatıldığı bir eğitimden geçenler içerisinden seçilmesi veya bu koşullarda tecrübe sahibi personel yapısı oluşturulmasından geçmektedir.

A.1.2.1 Dünya Bor Pazarındaki Üretici-Satıcı Oyuncuların Türk Borlarında Oluşabilecek Sahip Değişikliğini Tehdit Unsuru Olarak Kullanmaları

Türkiye'de yürütülmekte olan özelleştirme uygulamaları kapsamında Bor işletmelerinin de bulunması, hatta 2000 yılında kurumun özelleştirme kararının Resmi Gazete'de yayınlanmış olması, Eti grubu müşterilerinde Türk borlarında her an sahip değiştirme ihtimalinin yüksek olduğu fikrinin yerleşmesine neden olmuştur. Türk kamuoyunun tepkisi neticesi bor özelleştirmesinin ötelendiği, uygun şartların oluşması durumunda özelleştirmenin yapılacağı kanaati pazarda hâkimdir. Bu durum gerek rakipler gerekse alıcılar tarafından satış müzakerelerinde kendi lehlerinde kullanılmaktadır. Bor pazarında Eti grubunun kalıcı olduğu en azından yıllık özelleştirme planlarında yer almadığı bir yıl öncesinden hükümet tarafından açıklanmalıdır. Kurumun istikrarlı pazar politikaları oluşturması açısından bu açıklamalar sık sık yenilenmelidir.

A.1.2.2.2 Eti Grubu Fiyat ve Miktar Olarak Ürünlerini Değiştirebilir Endişesi

Kurum yönetim kademelerinde yaşanan sık değişimler, bir önceki yönetim döneminde oluşturulan fiyat, miktar gibi satış stratejilerinde değişimler yaşanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle alıcılar ve rakipler Eti grubunda yaşanan yönetim değişikliklerini yakından takip etmekte ve buna göre pozisyon belirlemektedirler. Alıcı nezdinde bu tip endişelerin yaşanmaması için uzun

dönemli satış kontratlarının hazırlanarak alıcıya güvence verilmesi gereklidir.

B.1.1.1.2.3 Aracı Firmaların, Rakiplerin ya da Alıcıların Değişik Komplolarına Karşı Yetersiz Yapılan Analizler

Aracı firmalar, genelde yönetim değişikliklerinden bir önceki yönetim ile ilişkilerinde kendilerini olumsuz etkileyen olguları yok etmek için yeni cabalar içine girmekte ve yeni yönetimi çıkarları doğrultusunda etkilemek için çalışmaktadırlar. Bu çalışmalar; kendi etki alanlarını kapsayan pazar analizlerine dayandırılmakta ve bu doğrultuda yeni pazar stratejileri oluşturulması ve uygulanması istenmektedir. Alıcıların da etkisi altında kalınarak hazırlanan bu analizler ve önerilen stratejiler, kurumsal üretici ve satıcı konumundaki Eti grubunu olumsuz etkilemekte, pazarda stratejileri her yönetime göre sık değişen bir konuma sürüklemektedir. Bu sorunun çözümü Eti grubunun yönetimler üstü uzun dönemli ancak değişen koşullara uyumlu bir üretim ve pazarlama strateji geliştirmesine bağlıdır. Nitekim pazar lideri konumundaki rakibimiz US Borax'ın en çok ağırlık verdiği alan bu yapıyı oluşturmaktadır. Belirlediği stratejilerin yanlış bir rota izlemesini önlemek için değişen yöneticilerinin söz sahibi olduğu ve şirket politikalarının üst seviyede belirlendiği 20 kişilik danışman grubunu sürekli istihdam etmekte ve bu kurulu onay-danışma ve yönlendirme grubu olarak kullanmaktadır (20 mule team).

B.1.2.2 Fiyatlar Müşteri Odaklı Tespit Edilemiyor

Her müşterinin durumu farklı olduğu için konumlarına uygun fiyat beklentisinde bulunmaları da doğal olarak pazar şartlarında kabul edilmesi gereken bir olgu olarak bilinmektedir. Kuralların katı olarak uygulandığı devlet idaresinde faaliyet gösteren bir işletmenin müşteri odaklı esnek davranış göstermesi riskli bir davranış olarak görülmektedir. Fiyatların sektörel ve bölgesel olarak belirlenmesinin avantajları olduğu kadar sakıncaları da bulunmaktadır. Kendisine ayrıcalık gösterilmesini isteyen alıcılar rakiplerin davranışına bağlı olarak pozisyon belirlemekte ve sağladıkları çıkarlara bağlı olarak tedarikçi değiştirebilmektedirler. Bu konuda yapılması gereken kurumun daha esnek fiyat ve hatta pazar politikası oluşturabilmesi için Kamu'nun katı mevzuat uygulamalarından uzaklaştırılarak özerk bir yapıya kavuşturulması önerilmektedir.

B.2.1.1 Yurtdışı Pazarlama Şirketleri Perakende Olarak Müşteri Odaklı Çalışmakta İsteksiz Davranıyorlar

Kuruluşlarında yurt dışı perakende alıcılara hizmet etmesi planlanan Eti grubunun yurt dışı pazarlama şirketleri zaman içerisinde perakende satış sorumluluklarından uzaklaşarak kontrat bazlı toptan satışlara ağırlık vermeye başlamışlardır. Bu durum yurt dışı şirketlerinin satış cirolarında ve kârlarında artış sağlamış faaliyet gösterdikleri ülkelere ödedikleri vergileri yükseltmiştir. Şirket yöneticileri açısından başarı gibi gözüken bu durum kurum menfaatleri açısından son derece sakıncalıdır. Yurt dışı pazarlama şirketlerine kesinlikle kontrata dayalı satış yapma yetkisinin verilmemesi, yalnızca kontratlı satışların Türkiye merkezli yapılmasının sağlanması, bu tip satışlarda yurt dışı dağıtım sorumluluğunun bu şirketlere verilmesi gereklidir.

B.2.1.2 Yurtdışı Pazarlama Şirketleri Bölgesel Olarak Yeterli Nitelikte Acente Bağlantısı Kurmakta İsteksiz

Perakende satışa ağırlık vermedikleri için kentsel veya bölgesel satış temsilcileri oluşturma yönünde çabaları bulunmamaktadır. Geleneksel ya da alışılagelen müşteri ile bağlantıları yeterli görmekteler ve kendileri için müşteri sayısından ziyade satış miktarı önem kazanmaktadır. Bu nedenle Acente ya da bayilik gibi bir sistem arayışları bulunmamaktadır. Bu durum da özellikle küçük kullanıcılar nezdinde Eti grubu ürünlerinin tanınmamasına, rakiplere bu pazarın bırakılmasına neden olmaktadır. Farklı bor kimyasalları üreten küçük ve orta boy işletmeler ile tarım işletmelerine bayilik ağırlıklı satış yapılmasına dayalı örgütlenme oluşturulması pazar payının artırılması için mutlak bir açılım olarak görülmelidir.

B.2.1.3 Yeni Müşteri Kazanma Konusunda Yetersiz Girişim Sergileniyor.

Yurt dışı satış şirketlerinde gözlemlenen diğer bir eksiklik ise yeni müşteri kazanma konusunda agresif davranılmayışıdır. Eti grubu dışındaki tedarikçilerden bor hammaddelerini karşılayan alıcılarla yeterli temas kurulmamakta, gizli bir centilmenlik anlaşması hükümleri uygulanırcasına bu tip alıcılara soğuk davranılmaktadır. Bunun sonucunda da paylaşılmış gözüken pazarda belirlenen pazar oranı aşılamamaktadır. Eti grubunun pazarda etkin olabilmesi için sahibi bulunduğu üstün rekabet şansını baskıcı bir şekilde kullanması gereklidir.

B.2.2.1.1 Mevcut Temsilciler Yetki Alanlarının Daralmasını İstemiyorlar

Yetki alanlarının daraldıkça satış gelirlerinin düşeceği endişesini taşıyan satış temsilcileri, bölgelerinin küçültülerek yeni temsilcilerin atanmasına, dağıtım ağının güçlendirilmesine karşı çıkmaktadırlar. Bölgesel güç olarak kendi

varlıklarının devam ettirilmesini gerek temas içerisinde bulundukları alıcılar gerekse genişleme stratejilerinin bir gereği olarak görmektedirler. Bu durum etkili pazarlama ağı kurulmasında önemli bir engel olarak görülmektedir. Her ülkenin koşuluna uygun bir satış temsilcisinin istihdamı uygun bir çözüm olarak değerlendirilmelidir.

B.2.2.1.2 Bürokratik Mekanizma Temsilci Etkisinde Kalıyor

Bürokratik mekanizma üzerinde temsilciler nüfuz etkisini çeşitli güç odakları vasıtası ile değişik şekillerde hissettirmektedirler. Bu etki, karar mekanizmalarının temsilci üzerindeki yaptırımlarını zayıflatmakta, istenilen verimlilikte düşünülen ya da uygulanmak istenilen politikalara engel olmaktadır. Uygun denetim yapısı altında Kurumun Özerkleşmesi bir çözüm olarak önerilmektedir.

B.2.2.2.1 Yıllık Performans Ölçümü Yapılmıyor

Temsilcilerin yıllık performansları ölçülerek, değerlendirme kriterlerine bağlı tedbirler uygulanmamaktadır. Böyle bir baskıyı üzerinde hissetmeyen temsilci konumuna uygun olarak davranmakta, Eti grubunun pazar hedeflerinden uzaklaşmaktadır. Çözüm için önerilen; temsilci davranışları ve hareketlerinin analiz edilerek, denetim mekanizmalarının varlığını hissettirecek bir yapının kurulmasıdır.

B.2.2.2.2 Temsilcilik Sözleşmelerinde Yaptırım Maddeleri Yetersiz

Performans ölçüm değerlerine göre tespit edilen konularda yaptırım maddeleri konularak temsilcilerin müşteri portföyünü ve satış miktarlarını artırıcı yönde zorlanmaları sağlanmalıdır. Mevcut sözleşmelerin bu yönde iyileştirilmesi yapılmalıdır. Bu yaptırım maddeleri; alternatif temsilcilerin her an için bulunabileceği, başarılı faaliyette bulunanların kâr paylarının artırılabileceği güvencesinin verilmesi vs. şeklinde olabilmelidir.

B.4.1.2 Ürünlerimizin Kimyasal Davranışları Araştırılmıyor ve Bilinmiyor

Değişik proseslerde, ürünlerimizin işlenmesi esnasında gösterdikleri davranışlar ve bu davranışların olumlu ya da olumsuz olarak prosesler üzerine etkileri, satıcı veya müşterilerle ilişkileri yürüten yetkililer tarafından bilinmemektedir. Gerektiğinde teknik danışmanlık hizmeti verebilecek pozisyonda olması gereken Eti grubu bu yönde kendini eksik bırakmaktadır. Bu durum kurumun pazardaki zayıf yönlerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Pazarlama biriminin proses uzmanı teknik personel ile güçlendirilmesi ve üretim birimleri ile birlikte satış organizasyonun güçlendirilmesi gerekmektedir.

C.1.1.1.1.1.1 Ar-Ge konusunda Üniversiteler Yetersiz

Üniversitelerimiz Bor konusunda yeterli uzman istihdam etmediği gibi eğitim faaliyetleri konusunda da yetersiz kalmaktadır. Gerçekte yalnızca bor'a özel kimya, metalürji, maden, tekstil, seramik, savunma, gıda, inşaat, ziraat, gıda, çevre ve daha nice değişik alanlarda sektörel bor uzmanlarına ihtiyaç bulunmaktadır. Sektörel bor kullanımın geliştirilmesi, bor pazarının daha hızlı büyümesinin temelini oluşturmaktadır. Üniversitelerimizin öncelikle kendi uzman eksikliğini tamamlamak üzere biran evvel uzman istihdamına başlaması sonrasında da sektörel araştırıcı yetiştiren bölümler kurması zorunludur.

5 SONUÇ

Ülkemizin günümüz bor pazarında bulunduğu konum, sahip olduğu kaliteli bor rezervlerine kıyaslandığında kabul edilemez bir noktadır. Bilinen ölçü, ürettiği satışa hazır tüm ürünlerin satıldığıdır. Türkiye'nin pazar payını artırabilmesi için yönetime, üretime ve pazarlamaya bağlanan sorunlarını çözmesi gereklidir. Devlet tekelinde bulunan bor madeni işletmeciliğinin yönetimsel sorunların merkezinde her yönden güçlü bir yönetim kadrosu ve şekli bulunmaktadır. Özerk bir yapı ile çözümlenileceğine inanılan bu yönetsel sorunlar, bu güne kadar yönetim kademelerinde bulunan tüm geçmiş yönetimler tarafından her türlü platformda dile getirilmesine rağmen henüz bir çözüm bulunamamıştır. Son olarak 2006 yılı bütçe uygulama hedeflerinde hükümet tarafından yapılan açıklamada yer alan "Eti Maden İşletmelerine özerk yapı kazandırılması" bu bildirinin kaleme alındığı günlerde gündemde olan bir konu olarak bilinmektedir. Söz konusu özerk yapılanma ile ilgili kurum çalışanları ve kamuoyu bilgilendirilmediği için bu aşamada herhangi bir değerlendirme yapılamamıştır. Bununla beraber, bugüne kadar çeşitli mevzuatların baskısı neticesi yatırım kararı alınamayan, planlanan sürede ihaleleri tamamlanamayan ya da arzu edilen maliyet ve sürede bitirilemeyen yatırımların kısa sürede ve istenilen maliyette tamamlanması, yurt dışı pazar dağıtım kanallarının daha özgürce ve ihtiyaç duyulan yerlerde kurulması, Ar-Ge faaliyetlerine kaynak ayrılması, çalışanların yönetimde söz sahibi olması, siyasete bulaşmamış ve beceri ve kabiliyetlerine göre değerlendirilen kadroların oluşturulması, siyasilerden ve kirliliklerden uzak kalınması gibi çok sayıda beklentiye, düşünülen

özerk yapının cevap verecek tarzda olmasını ümit etmek isteriz. Bu temenniler gerçekleştiği takdirde; pazar payını artırmanın ön şartı olan üretim kapasitesinin artışı kısa sürede sağlanmış olacaktır. Yine aynı yapı içerisinde çıkar çevrelerinin nüfuzuna yönelik siyasi baskıların kalkışı yönetime olan güvenin tesisine neden olacaktır. Eti grubunun rekabet edilemez avantajlarının kararlı olarak kullanılması, güçlü yönetim ile birleştiğinde pazar üzerinde baskın oyuncu hâkimiyetine dönüşecek ve dünya bor pazarının yeniden yapılanmasını sağlayacaktır.

Diğer taraftan pazarlama faaliyetlerinde Türkiye'nin zayıf tarafını oluşturan en önemli unsur yurt dışı pazarlama kanallarında yaşanan sorunlar olarak kendini hissettirmektedir. Yurt dışı pazarlama şirketleri ve temsilcileri üzerinde yeterince tesis edilemeyen yönlendirme yapısı, pazar payının artırılması çalışmalarının yavaş ilerlemesine neden olmaktadır. Eti grubunun öncelikli olarak yurt dışı pazarlama teşkilatlarının durumlarını çok iyi analiz etmesi, bu tebliğde bir kısmına yüzeysel olarak değinilen sorunları detaylı olarak araştırması ve çözümler üretmesi zorunludur. Ürettiği ürünlerin işlevlerini çok iyi tanıyan ve kullanıcıyı detay bilgileri ile doğru yönlendiren teknik bir satıcı kuşkusuz pazarın en güvenilir satıcısı olarak bilinecektir. Kullanım yerine göre en uygun fiyat ve kalitede ürün satılması müşteri memnuniyetinin ilk basamağıdır. Bu hedefi gerçekleştirebilmek için araştırma ve ürün geliştirme çalışmalarına en az üretim kadar değer verilmesi güçlü satıcıyı düzey atlatarak pazarın güçlü lideri konumuna getirecektir. İncelenen sorunlara getirilecek çözümler sonrası, ülkemizin bor pazarında çok kısa bir zamanda sıçrama yaratacağı beklenilmemelidir. Bununla beraber izlenilecek rotada getirilecek her çözüm, bor yatırımların planlaması ve tamamlanmasının hızı ve zamanı ile birlikte önemli bir güç oluşturacaktır. Bu çalışmada dile getirilen tüm konular basit bir mantık çerçevesinde değerlendirilmiş gözükse de tüm sorunlar yıllara dayalı yapılan gözlemler ile bilimsel sorgulama sonucu belirlenmiştir. Uç olarak gösterilen tüm noktalarda sorgulamaları çok daha değişik kademelere taşımak mümkündür. Unutulmaması gereken en önemli husus her soruna çözüm bulunması gerektiğidir. Karar oluşturuculara ve konu üzerinde ilgisi olabileceklere değişik bir bakış açısı vermek üzere hazırlanan bu tebliğde diğer bir hedef ise bor pazarındaki yetersizliğin tartışmaya açılması olmuştur.

KAYNAKLAR

2005/9486 Sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ile Yüksek Planlama Kurulu'nun 13/10/2005 tarihli ve 2005/75 sayılı Raporu ile Bakanlar Kurulu'na sunulan Karara ekli "2006 Yılı Programı" ile "2006 Yılı Programının Uygulanması, Koordinasyonu ve İzlenmesine Dair Karar", Resmi Gazete 19.10.2005, Sayı: 25971

AKYÜZ. İdris. CHP'nin Bor Raporu. Posta Gazetesi. 16 Mayıs 2002.

Sürme, Turan. 1998. "Ham Borlar S.W.O.T. Analizi". Ankara. Etibank Gn. Md. Paz. Sat. Dai. Bşk.(Yayımlanmamış).

Titiz, M.T. 1990. Sorun Nasıl Çözülmez. Ankara, Say Dağıtım.

TMMOB Maden Mühendisleri Odası. 2006. 20. Yüzyıl Türkiye Madencilik Sektörüne Genel Bakış. Ankara. http://www.maden.org.tr/

TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası. 2001. Özelleştirmenin Odağındaki BOR, JMO yayınları No:59, Teknik Kılavuzlar Serisi 7. Ankara.

Yerlikayalar, Cevdet. 1993. "Etibank'ın Perlit Olanaklarından Tam Yararlanamayışı Nedenleri İçin Sebep Sonuç Analizi. Ankara (Yayımlanmamış). Etibank Genel Müdürlüğü.

Üncü, Ü.R & Yerlikayalar, C. 2004. Küreselleşme Sürecinde, Küresel Baronların Göz Diktiği Ulusal Maden Varlığımız "Bor Pazarının Yapısı". Eskişehir. II. Uluslararası Bor Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası.

Üncü, Ü. R. 2001. Dünya Ham ve Rafine Bor Pazarına Bir Bakış. İZMİR. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası İzmir Şubesi.

04.02.1998 Tarih ve 23248 sayılı Resmi Gazete.

20.12.2000 tarih ve 2000/92 sayılı Özelleştirme Yüksek Kurulu Kararı.

Bor Raporu. Nisan 2002. CHP Enerji Komisyonu.

AKP Seçim Beyannamesi. Eylül 2002.

CHP Seçim Bildirgesi. Eylül 2002.

ENERJİ. Mart 2003. Doğanın Anadolu ya Hediyesi, Sanayi Sofrasının Tuzu "BOR". Sayı:13, sayfa:11-20. Ankara. CHP Enerji Komisyonu Bülteni

59.uncu Hükümet Programı. 18.Mart.2003

Bor Madenciliğinde İşletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları

The Mining, Mineral Processing and Marketing Problems in Boron Mining

C. Helvacı
Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Bornova/İZMİR

ÖZET: Eski çağlardan beri bilinen bor elementi doğada bor oksitler halinde bulunur. Bor, Türkiye'nin sahip olduğu önemli, ancak yeterince değerlendirilmeyen endüstriyel hammaddelerinden biridir. Ülkemiz gerek bor minerallerinin sahip olduğu rezerv potansiyeli, gerekse işletme maliyeti ve tenör avantajları ile dünyada çok önemli bir yere sahiptir. Türkiye, Dünya'nın en büyük boraks, üleksit ve kolemanit yataklarına sahiptir. Dünya ülkeleri, kolemanit üretimi yönünden tamamen, üleksit üretimi yönünden ise kısmen Türkiye'ye bağımlıdır. Bor madenlerinin üretimi ve pazarlanması, ham ve yarı mamul ürünlerin yerine mutlaka uç ürünlere doğru yönlendirilmeli ve bu amaç için gerekli yatırımlar acilen yapılmalıdır. Türkiye bor üretimini elinde bulunduran Eti Maden A.Ş. ekonomik ve siyasal baskılardan korunmalı, bağımsız ve özerk bir yapıya kavuşturulmalıdır. Eti Maden A.Ş., üniversite araştırma kuruluşları ve özel sektör ile bağlantı kurarak daha etkin üretim ve yapılanma içine girmelidir. Eti Maden'in edilgen bir pazarlama ve satış faaliyetleri yerine, etkin ve pazarı belirleyici satış imkanlarının geliştirilmesinin önünü açılmalıdır.

ABSTRACT: The element "boron" occurs as boron oxides in the nature and it is known since ancient times. It is one of the important industrial raw materials that are not sufficiently evaluated in Turkey. Turkey has strategic position in terms of both ore reserve potential, operation costs and grade advantages. Largest borax, ulexite and colemanite deposits in the world are located in Turkey. World countries are dependent upon Turkish deposits in terms of colemanite and ulexite reserves. Production and marketing of borate mines should be focused on end-members instead of raw or refined products. The instruments should be activated urgently for this purpose. Eti Maden A.Ş., which owns Turkish borate production, must be formed as an indipendent organisational structure in order to resist economical and political pressures, and establish connection with university research departments and private companies for effective production. The aim of this purpose should be focused on development of direct sales marketing and production.

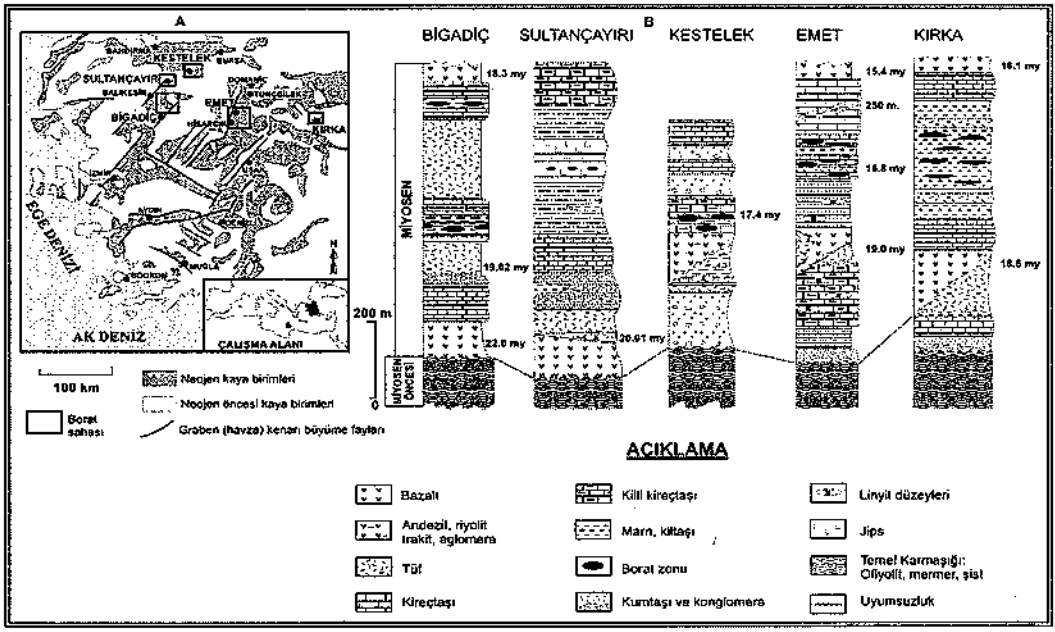
1 GİRİŞ

Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır (Şek. 1). Günümüze dek saptanmış olan borat yatakları, Marmara denizinin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır (Helvacı, 1977, 1994, 1995; Helvacı & Firman, 1976; Helvacı & Alonso, 2000; Helvacı & Orti, 2004; İnan, 1973; Özpeker, 1969).

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, Miyosen döneminde volkanik aktivitelerin yer aldığı gölsel ortamlarda oluşmuştur. Borat mineralleri, kurak veya yarı kurak iklim koşullarında, ayrı ya da birbirleriyle bağlantılı göl havzalarında depolanmışlardır. Borat yataklarının litolojisi birbirlerinden farklılıklar göstermelerine rağmen, genellikle çakıltaşı, kumtaşı, tüf, kil, marn ve kireçtaşı ile ara katmanlıdır. Borat göllerindeki tortullar, genellikle, açık bir devirsellik göstermektedir (Şek. 1).

Neojen volkanosedimanter tortulları içinde yer alan Türkiye borat yataklarının geometrisi, genel olarak tortullar içinde merceksel yapılar sunmasına karşın sıkça tortullar ile ardalanmalar, ince bantlar ve yanal olarak kamalanmalar gösterirler. Borat yataklarında ekonomik değeri yüksek olan kolemanit, üleksit ve boraks gibi bor mineralleri baskın olmasına rağmen, bu minerallere eşlik eden diğer bor ve bor olmayan mineraller de mevcuttur (Helvacı, 1978, Helvacı & diğer., 1993).

Ekonomik olmayan ve daha düşük oranda bulunan bu mineraller, yatakların tenörlerini olumlu veya olumsuz yönde etkileyebildikleri gibi işletme, stoklama ve pazarlama sırasında sorunlar yaratabilirler. Ayrıca bor minerallerinin, ortamın pH, sıcaklık ve kimyasal şartlara bağlı olarak birbirlerine kısa bir zaman içinde dönüşümleri, belirli bir



Şekil 1. A) Batı Anadolu Neojen havzaları ve bor yataklarının bulunduğu yerler, B) Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinin stratigrafik kesitleri ve boratlı zonları.

mineral için yapılan işletmelerde ve daha sonra sırasıyla stoklama ve pazarlamada özgün sorunlar ortaya koyarlar (Helvacı, 1989).

Türkiye'deki yataklarda gözlenen borat mineralleri, başlıca, Ca; Ca-Na; Na ve Mg boratlardır. Kırka'da nadir olarak Sr-borat ve Emet yöresinde ise Ca-As ve Sr boratlarının varlığı bilinmektedir. Çok yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat bölgelerinde egemen mineraldir. Buna karşın Türkiye borat yataklarının ayrıntılı mineralojisi önemli derecede farklılıklar gösterir. Borat mineralleri genel olarak, kalsit, dolomit, jips, sölestin, realgar, orpiment ve kükürt ile birlikte bulunmaktadır. Emet borat yatakları, Ca-As ve Sr boratların seyrek olarak bulunmasının yanı sıra kükürt, realgar, orpiment ve sölestinin yüksek oluşumu nedeniyle, diğer borat yataklarından farklı bir konum gösterir.

Ekonomik olarak üretilen üç önemli bor minerali boraks, üleksit ve kolemanit dünya bor ihtiyacının yaklaşık % 90'ını karşılayan başta Türkiye ve Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere çok sınırlı sayıdaki ülkelerde üretilmektedir (Çiz. 1). Bor yatakları, genellikle açık işletme yöntemi ile işletilmektedir. Kapalı ocakların birçoğu da açık işletmeye dönüştürülmüştür.

Diğer ülkelere kıyasla (özellikle Latin Amerika, ABD ve Çin ile karşılaştırıldığında), bor madenlerimizin işletilmesi coğrafi, ulaşım, enerji v.s. yönünden son derece elverişli ve uygundur. Örneğin bor yataklarının Güney Amerika'da minimum 4000 metre yükseklikte, Kuzey Amerika'da ise, çölün ortasında ya da milli parkların içinde olması çok büyük işletme zorlukları oluşturmaktadır. Türkiye bor üretiminde önder ülke olabilmek amacıyla son yıllarda ABD ile rekabet etmede büyük adımlar atmıştır. Bor mineralleri, bugünün modern endüstrisinde geniş kullanım alanları bulmaktadır. Ekonomik ve ticari boyuttaki üleksit ve kolemanitin büyük bir kesimi Bigadiç ve Emet bölgelerinden ve bunlara ek olarak boraks, Kırka'daki büyük boyuttaki yataktan üretilmektedir. Boratlar, olağan olarak borik asit ve B_2O_3 içeriği ile tanımlanır ve satılırlar ve en önemli istatistiksel veriler B_2O_3

Çizelge 1 Ticari öneme sahip bor mineralleri

Mineral	Formülü	$\%B_2O_3$	Ana Kaynakları
Na boratlar			
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0	ABD
Boraks	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	ABD, Türkiye, Çin, Arjantin
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	47,8	
Ca Boratlar			
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	Türkiye, ABD, Arjantin
Datolit	$CaBSiO_4(OH)$	21,8	Rusya
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	37,6	Arjantin
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Türkiye
Ca-Na boratlar			
Propertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	ABD, Türkiye
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0	Türkiye, Şili, ABD, Peru, Bolivya, Arjantin, Çin
Ca-Mg Boratlar			
Hidroborasit	$CaMgB_6O_8(OH)_6.3H_2O$	50,5	Arjantin, Çin
Mg Boratlar			
Boresit	$Mg_6B_{14}O_{26}C_{12}$	62,2	
Szaybelit	$MgBO_3(OH)$	41,4	Çin

ton olarak listelenirler. Endüstride satılan ürünlerden en önemlisi boraks pentahidrat ve borik asit olup pazarlanan en önemli ürünlerdir. Borik asit fabrikaları, tüm önemli borat üreticileri tarafından işletilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde en çok kullanılan son ürün cam elyafı olup, bunu sırasıyla tekstil cam elyaf, borosilikatlı cam, deterjanlar ve seramikler izler. Deterjan kullanımı, Avrupa'da en son ürün olarak önemini ve yaygınlığını devam ettirmektedir (Çiz. 2).

2 BOR YATAKLARININ JEOLOJİSİ

Bugüne dek yapılan çalışmalarda Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka borat yatakları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

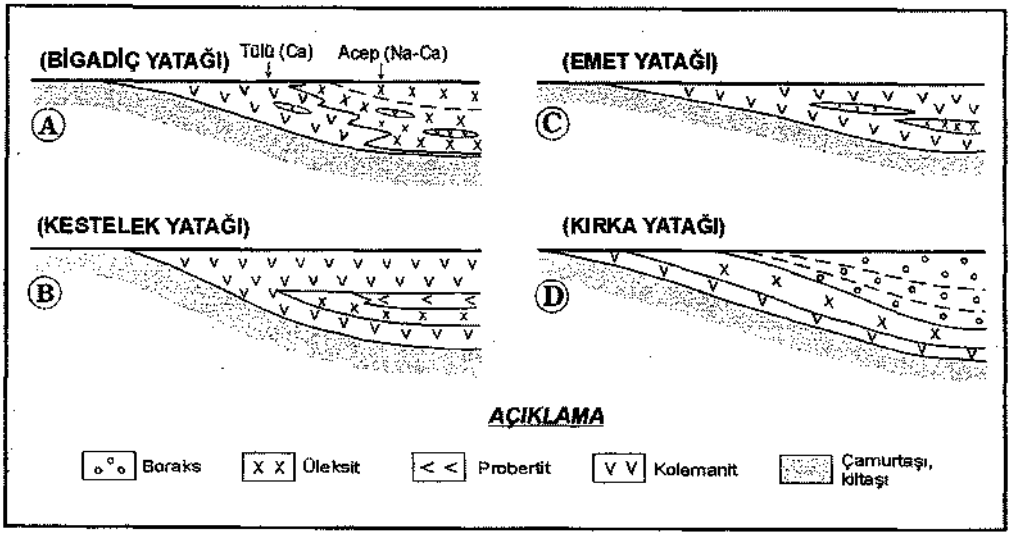
Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıltaşı, kumtaşı, tüf, kiltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur. Borat yataklarının oluştuğu düzeylerin alt ve üst kesimleri kireçtaşı ve kiltaşları ile sınırlanırlar. Borat içeren havzalardaki tortullar, yatay ve düşey fasiyes değişimlerine bağlı olarak açık bir devirsellik içinde iki farklı zonda yer alırlar. Bölgedeki volkano-sedimanter istif, alttan üste doğru taban volkanitleri, taban kireçtaşı, alt tüf, alt borat, üst tüf, üst borat ve olivinli bazalt birimlerinden oluşur. Bölgedeki Neojen istifi, Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı temel karmaşığı üzerine uyumsuzlukla oturur (Helvacı, 1995; Helvacı & Alaca, 1991; Özpeker, 1969; Erkül & diğer., 2006). Bigadiç bölgesindeki üst tüflerin içinde gelişmiş ve yaklaşık 1.2 milyar ton rezerve ulaşan zeolitler başlıca klinoptilolit ve höylandit mineralleri ile temsil edilirler. (Helvacı ve diğer., 1993).

Sultançayırı (Susurluk), Türkiye'nin bilinen en eski borat yatağıdır. Sultançayırı'nda Neojen istifi 250 metreyi bulan tortulları içerir. Bu istifin alt kesimindeki pandermit, kolemanit ve jips oluşukları, linyitli bir seviyenin üstüne gelen kireçtaşı, marn ve volkanik tüflerin içinde bulunurlar. İstifin üst kesimini, tüf, marn ve kireçtaşı ardalanması oluşturur (Helvacı, 1994; Orti & diğer., 1998).

Kestelek bölgesindeki Neojen tortulları Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı bir temel karmaşığı

Çizelge 2 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları.

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri Piroteknik, Nukleer Silahlar ve Nukleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Filamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halojenürleri	İlaç Sanayii, Katalizörler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre ve Zirai Araçlar
Floroborik Asit	Kaplama Çözeltileri, Floroborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama Çözeltileri, Floroborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Sallaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalizör, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Çuruf Yapıcı, Nükleer Atık Muhafazası
Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam
Borik Asit	Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Gübre, Katalizör, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalurjik Curuf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, Deterjan, Zirai İlaçlama, Fotoğrafçılık, Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktırıcı, Gübre



Şekil 2. Bor havzalarındaki ekonomik minerallerin dağılımını gösteren şematik kesitler. A) Üleksit-kolemanit, Bigadiç; B) Kolemanit, üleksit ve probertit, Kestelek; C) Kolemanit (ve üleksit), Emet; D) Kolemanit, üleksit ve boraks, Kırka.

üzerine uyumsuz olarak oturur. Tabanda çakıltaşı ve kumtaşı ile başlayan çökeller, linyit düzeyleri içeren kil, marn, kireçtaşı, tüf ve aglomera ile devam eder. Daha sonra ortamın tektonik duyarlılık kazandığı dönemde çökelen boratlı zonda, kil, marn, kiretaşı, tüf ve borat yatakları oluşmuştur. (Helvacı, 1994; Özpeker, 1969).

Emet bölgesindeki Neojen istifi, alttan üste doğru aşağıdaki birimlerden oluşur: (a) çakıltaşı ve kumtaşı (b) marn ve tüf mercekleri içeren ince katmanlı alt kireçtaşı, (c) ortaç ve asit volkanitler, tüf ve aglomeralar, (d) kömür ve jips bantları içeren çakıltaşı, kumtaşı, kiltaşı, marn ve kireçtaşından oluşan kırmızı birim, (e) borat yataklarını içeren kiltaşı, tüf ve marn, (f) kiltaşı, marn ve çört mercekleri içeren üst kireçtaşı, (g) bazalt. Emet bölgesinde bor yataklarını içeren kiltaşı, tüf ve marnların içinde realgar ve orpiment ile temsil edilen arsenik mineralleri yataklarının bazı düzeylerinde önemli yer tutar ve hatta arsenik sıkça bor minerallerinin kristal yapısına da girmiştir (Şek. 3). Arsenik ve bor jenetik olarak yakından ilişkili olup volkanik kökenden kaynaklanmışlardır. (Helvacı, 1977, 1984, 1986, 2005; Helvacı & Firman, 1976; Çolak & diğer., 2000).

Kırka borat yataklarındaki Neojen istifi, Eosen fosilli kireçtaşları üzerine gelen tüfler ve volkanikler ile başlar. Üste doğru alt kireçtaşı, marn ve tüf, kiltaşı-borat zonu, üst kiltaşı, tüf, marn ve ince kömür bantları ile çört düzeyleri içeren üst kireçtaşı ve bazalt birimlerini kapsar. (Helvacı, 1977; Helvacı & Orti, 2004; Floyd & diğer., 1998; İnan, 1972; Sunder, 1980).

Bor yataklarında katmanların tabaka eğimleri genellikle yataydan 20^0 ye kadar değişir. Yataklar kuzeybatı-güneydoğu ve kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı normal faylar tarafından kesilirler. Egemen olan fay tipi, eğimleri 30^0 den düşeye kadar değişen normal faylardır. Bu faylar, çoğu kez bor düzeylerinin parçalanmasına ve zamanla fay zonlarında borların ayrışmasına neden olurlar. Bazı yataklarda ise tortullar belirgin kıvrımlanma gösterir. Bu kıvrımlanmalar, tortullarla birlikte bor cevherlerini de etkilemiş olup, çoğu yerde borların parçalanmasına, sucuk ve yersel küçük boyutlu yapılar sunmasına neden olurlar.

3 BOR YATAKLARININ MİNERALOJİSİ

Bor yataklarında boratların, karbonatlı tortulların çökelmesinden sonra ve kalsiyumlu evaporitlerin ilk önce oluşmasından dolayı, tüm havzalarda ilk çökelen bor mineralleri Ca-boratlardır. Çökelimin ilerlemesi ve buharlaşmanın hızla devam etmesiyle, Na-Ca boratlar çökelmeye başlar. Ortamın ve Na konsantrasyonunun uygun olduğu yataklarda, çözeltiler Na-Ca borat alanından Na borat alanına, Kırka örneği gibi; diğer yataklarda ise tersine dönerek tekrar Ca-borat çökelimine neden olurlar (Helvacı, 1983; Palmer & Helvacı, 1997). Buna göre Türkiye'deki Kırka yatağı dışındaki tüm yataklar eksikli bir borat istifi sunarlar. Kırka yatağı, ender rastlanan ve borat mineralleri çökelimini tüm olarak yansıtan bir örnek oluşturmaktadır. Kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat yataklarında egemen mineraldir (Helvacı, 1983; Helvacı & Alonso, 2000; Helvacı & Orti, 1998).

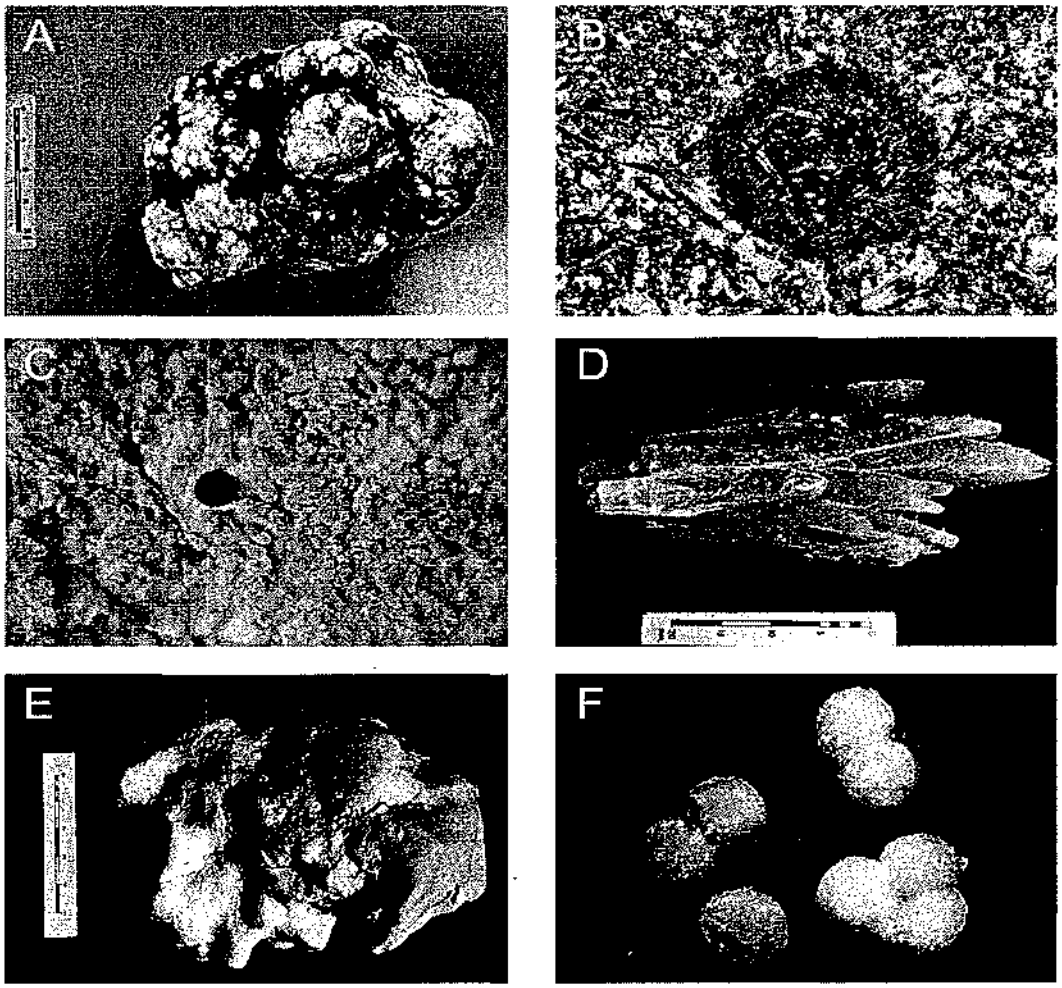
Kırka, Emet ve Bigadiç'te ender olarak Sr-borat (tunellit) bulunmaktadır. (Baysal, 1972, 1973, 1976; Helvacı, 1991; Helvacı & Alaca, 1984). Emet yöresinde Ca-As-boratların varlığı bilinmektedir (Helvacı, 1984).

Yataklarda boratlarla birlikte değişik oranlarda borat olmayan mineraller gözlenmektedir. Borat mineralleri, genellikle kalsit, dolomit, anhidrit, jips, sölestin, realgar ve orpiment ile birlikte bulunmaktadır. Kalsit, kuvars, zeolit, çört ve jips bütün yataklarda yaygındır. Yataklarda montmorillonit, illit, klorit ve hektorit yaygın kil minerallerdir (Helvacı, 1983).

Bigadiç borat yataklarında her iki borat zonunda kolemanit ve üleksit egemendir, fakat diğer bor mineralleri olan havlit, probertit ve hidroborasit alt borat zonunda inyoit, meyerhofferit, pandermit, terçit, hidroborasit, havlit ve tünelin ise, üst borat zonunda bulunmaktadır. Kalsit, anhidrit, jips, höylandit, montmorillonit ve klorit eşlik eden diğer minerallerdir (Helvacı, 1995; Helvacı & Alaca, 1991).

Kestelek yatağında egemen olarak kolemanit, üleksit ve proberlit mineralleri ile ender olarak hidroborasit bulunur. Bor minerallerine kalsit, kuvars, zeolit ve montmorillonit grubu mineralleri eşlik ederler (Helvacı, 1994). Sultançayırı yataklarında egemen mineral pandermittir. Ender olarak kolemanit, havlit ve bakerit bulunur. Bu yatakta bor minerallerine eşlik eden ve bol oranda bulunan jips minerali gözlenir (Helvacı, 1994; Helvacı ve diğer., 1993; Orti & diğer., 1998).

Emet borat yataklarında, kolemanit egemen bileşen olarak yer alır. Diğer bor mineralleri meyerhofferit, üleksit, probertit, tünellit, terüjit, kahnit, hidroborasit ve viçit-A'yı kapsar. Kalsit, jips, sölestin, elementer kükürt, realgar ve orpiment borat olmayan minerallerdir. Montmorillonit ve illit baskın olan kil mineralleridir.



Şekil 3. A) Noduler yapı gösteren çok küçük viçit-A yumruları, Killik madeni, Emet, B) Terüjit minerali içinde oluşan ışınsal dokulu lifsi ve iğne şekilli kristaller içeren kahnit sfelüriti. Polarize ışık düzlemi 10x, Emet, C) Üleksit ve diyajenez sırasında oluşan tünellit, Günevi ocağı, Bigadiç, D) Özşekilli kolemanit kristallerini sararak oluşan kahnit, Killik madeni, Emet, E) Çok az kil katkılı saf pudramsı beyaz renkli ve patates şekilli tertüjit yumrusu, Hisarcık madeni, Emet, F) Çapı 2 mm'yi nadir olarak geçen kahnit sfelüritleri, Hisarcık madeni, Emet.

(Helvacı, 1977, 1984; Helvacı & diğer., 1993; Çolak & diğer., 2000; Negro & diğer., 1973).

Eksiksiz istifin görüldüğü Kırka borat yatağında boraks, kernit, tinkalkonit, üleksit, inyoit, meyerhofferit, kolemanit, inderborit, hidroborasit, kurnakovit, inderit ve tünellitten oluşan bor kalsedondan oluşan gang mineralleri eşlik ederler (Helvacı, 1977, 1983; Helvacı & Alonso, 2000; Helvacı & Orti, 2004; İnan, 1972; Sunder, 1980).

4 BOR MİNERALLERİNİN AYRIŞMALARI

Türkiye bor yataklarının tümünde birçok değişik bor ve diğer minerallerin bulunmasına rağmen baskın olan ve yataktan yatağa değişen bir veya iki bor minerali mevcuttur. Yataklar incelendiğinde Kestelek yatağında kolemanit ve probertit, Sultançayırı yatağında pandermit, Bigadiç yataklarında kolemanit ve üleksit, Emet yataklarında kolemanit ve Kırka yatağında ise boraks mineralinin baskın olduğu görülür (Helvacı & Alonso, 2000).

Yatakların belli düzeylerinde bor minerallerinden herhangi birisi baskın olmasına karşın, hiçbir zaman yüzde yüz ve çoğu kez bu baskın minerale bor ve bor olmayan mineraller eşlik ederler. Az da olsa bu tür mineral karışımları, üretim, stoklama ve pazarlamada kendilerine özgü sorunlara neden olabilir.

Yatakların ilk oluşumlarından sonra, diyajenez safhasında yatakların üstündeki örtü kalınlığına, tektonik olaylara ve yer altı sularına bağlı olarak birtakım mineral dönüşümleri meydana gelebilir. Türkiye'deki yatakların hiçbiri büyük çapla bir değişmeye uğramamasına karşın, belli oranlarda mineral dönüşümleri gözlenmiştir (Helvacı, 1989; Helvacı & diğer., 1993, Helvacı & Orti, 1998).

Bünyelerinde daha fazla su kapsayan mineraller diyajenez sırasında sularının bir kısmını kaybederek aynı seriden az sulu minerallere dönüşürler. Bu durum, birçok yatakta gözlenir, örneğin Kırka yatağında borakstan gelişen tinkalkonit ve kernit gibi; veya Kestelek ile Bigadiç yataklarında gözlenen üleksitten gelişen proberitlerdir. Aynı durum Ca-boratlar için de söz konusu olabilir. (Helvacı, 1978, 1989; Helvacı & Orti, 1998).

Yataklarında bor mineralleri ile yan kayaçlardan olan killer ve tüfler arasındaki iyon değişimleri sonucu ilksel minerallerden diyajenez sırasında ikincil mineraller oluşabilir. Bu tür oluşumlar hemen hemen tüm yataklarda gözlenir. Emet ve Bigadiç yataklarında gözlenen hidroborasit mineralinin büyük bir kısmı kolemanit ile Mg'ca zengin killerin reaksiyonları sonucu oluşmuştur (Helvacı & Firman, 1976; Helvacı, 1984).

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + Mg^{2+} + H_2O$$
(Kolemanit)
$$\downarrow$$
$$CaMgB_6O_{11}.6H_2O + Ca^{2+}$$
(Hidroborasit)

Emet yataklarında ender olarak gözlenen viçit-A minerali, kolemanit ile katmanlar arası borca ve Sr'ca zengin çözeltilerin reaksiyonları sonucu oluşmuştur (Kumbasar, 1979; Helvacı, 1984).

$$Ca_2B_6O_{11}5H_2O + 16(H_3BO_3) + 2Sr^{2+}$$
(Kolemanit) (Borik Asit)
$$\downarrow$$
$$Sr_2B_{11}6(OH)_5H_2O + 22H_2O + 2Ca^{2+}$$
(Viçit-A)

Emet yataklarında ender olarak gözlenen kahnit mineralinin, terujitten veya kolemanitten diyajenez sırasında oluştuğu gözlenir ve bu oluşumlar aşağıdaki formüllerle açıklanabilir (Helvacı, 1984):

$$3(Ca_2B_6O_{11}5H_2O) + As_2O_5 + 2CO_2$$
(Kolemanit)
$$\downarrow$$
$$3\,[Ca\,B(OH)_4AsO_4] + 2CaCO_3 + 2H_2O + 7B_2O_3$$
(Kahnit) (Kalsit)

veya

$$4CaO.MgO.6B_2O_3As_2O_52H_2O$$
(Terujit)
$$\downarrow$$
$$4CaO.B_2O_33As_2O_3As_2O_34H_2O + 5H_3BO_3 + 11H_2O + Mg^{2+}$$
(Kahnit) (Borik Asit)

Emet ve Bigadiç yataklarında gözlenen tunellit minerali için de benzer oluşum sözkonusudur. Özellikle Bigadiç yataklarından Öngünevi ve Arkagünevi ocaklarında yaygın olarak gözlenen tunellit minerali diyajenez sırasında katmanarası bor ve stronsiyumca zengin sularla çözülmüş kolemanit ve üleksitlerden aşağıdaki formüllerde gösterildiği gibi oluşabilir:

$$Ca_2B_6O_{11}5H_2O + SrO + 6H_3BO_3$$
(Kolemanit) (Borik Asit)
$$\downarrow$$
$$SrB_6O_{10}4H_2O + Ca_2B_6O_{11}5H_2O + 5H_2O$$
(Tunellit) (İkincil Kolemanit)

veya

$$NaCaB_5O_98H_2O + SrO + 6H_3BO_3$$
(Üleksit) (Borik Asit)
$$\downarrow$$
$$SrB_6O_{10}4H_2O + NaCaB_5O_98H_2O + 5H_2O$$
(Tunellit) (İkincil üleksit)

Yukarıdaki örneklere benzer olarak Bigadiç ve Sultançayırı yataklarında gözlenen havlit minerali diyajenez sırasında kolemanitin çevresindeki kil ve tüfler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşabilir:

$$5Ca\,[B_3O_4\,(OH)_3]\,.\,H_2O + CaO + SiO_2$$
(Kolemanit)
↓
$$3Ca_2\,B_2O_3(OH)2SiB_2O\,5(OH)_3 + 5H_2O$$
(Havlit)

Tüm evaporitlerde olduğu gibi, boratlar da çabuk ayrışmaya uğradıklarından yüzeyde gözlenmeleri oldukça zordur. Yüzeylenen veya herhangi bir şekilde su ve hava ile temasa geçen bor mineralleri çok kısa zamanda çözünür ve ayrışırlar, özellikle suyun ve atmosferik şartların bulunduğu ortamlarda su ile birleşen CO_2 , karbonik-asit oluşturarak bor minerallerini kolaylıkla çözer. Aynı şekilde CO_2'ce zengin yeraltısuyu da temasa geçtiği boraları rahatlıkla çözerek ayrıştırır.

Atmosferik etkilerin altında bulunan yüzey veya yüzeye yakın yataklar ile fay ve çatlaklarda karbondioksitli sularla temas eden bor mineralleri ayrışır ve borik asit yıkanarak ortamdan uzaklaşırken geride ayrışma ürünlerini bırakırlar. Kolemanit ve üleksitli düzeylerde borik asit yıkanıp ortamdan uzaklaşırken geride ayrışma ürünü olarak ikincil kalsit minerali kalır, bu bor işletmelerinde şekerleme olarak tanımlanır. Bu ayrışmalar aşağıdaki reaksiyonlarla özetlenebilir:

$$2CaO.3B_2O_35H_2O + H_2O + 2CO_2$$
(Kolemanit)
↓
$$2CaCO_3 + 6H_2O + 3B_2O_3$$
(Kalsit)
veya
$$2CaO.\,3B_2O_3.\,5H_2O + 2H_2CO_3 + 2H_2O$$
(Kolemanit) (Karbonik Asit)
↓
$$2CaCO_3 + 6H_3BO_3$$
(Kalsit) (Borik Asit)

Sodyumlu boratların baskın olduğu Kırka yatağında, çözünme, yıkanma ve ayrışma çok hızlı gelişir. Yüzeylenen boraks veya kernit mineralleri birkaç gün içinde minerallerin yüzeylerinden başlayarak kimyasal bileşimlerindeki molekül suyunu kaybederek (boraksta olduğu gibi) veya bünyesine su alarak (kernitte olduğu gibi) tinkalkonite dönüşürler. Bu dönüşümler aşağıdaki formüllerle açıklanır:

$$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$$
(Boraks)
↓
$$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O + 5H_2O$$
(Tinkalkonit)
veya

$$Na_2O.2B_2O_3.\,4H_2O + H_2O$$
(Kernit)
↓
$$Na_2O.\,2B_2O_3.\,5H_2O$$
(Tinkalkonit)

5 BOR MİNERALLERİNİN İŞLETME VE ÜRETİM SORUNLARI

Halen üretim yapılan ve ileride üretim yapılması planlanan yatakların ayrıntılı jeolojisi ve tektoniği bilinmelidir. Her ne kadar boratlar yan kayaçlar içinde merceksel yapılar sunmalarına karşın, bazı yataklarda ince ardalanmalı kiltaşları, çamurtaşları ve ayrışmış tüflerin önceden bilinmesi üretim maliyetlerinin düşük olmasına ve üretim şeklinin önceden sıhhatli şekilde planlanmasına olanak sağlayacaktır.

Faylanma ve kıvrımlanma gösteren yataklarda, fay atımlarının sıhhatli şekilde tayin edilmesi, kıvrım sistemlerinin ayrıntılı ortaya konması üretim çalışmalarına büyük ışık tutacaktır. Bu tür ayrıntılı çalışma, üretim için gerekli sondaj giderlerini azaltacaktır. Fay zonlarında bor mineralleri son derece kolay ayrıştığından fay zonlarının özenle araştırılması üretim için gereklidir.

Kıvrımlanmaya uğrayan yataklarda damarlarda sucuk yapıları, yatay yönde kalınlaşmalar ve incelmeler meydana geldiğinden üretim yapılan damarların devamını bulmakta özellikle kapalı işletmelerde güçlükler çıkarabilir. Bu tür yapılar açık işletmelerde bile sorun yaratabilir. Bu yapılar Bigadiç yataklarındaki ocaklarda sıkça gözlenmektedir.

Üretim yapılan yataklardaki cevherlerin ayrıntılı mineralojisinin bilinmesi yatakların tenörlerini saptamakta yararlı olur. Örneğin Emet Hisarcık yatağında kolemanit cevheri içindeki terujit ve kahnit minerallerinin bulunması B_2O_3 yüzdesinin düşmesi ve As_2O_5 içermelerinden dolayı bazı kullanım alanları için sakıncalar doğurur (Şek. 2 ve 3). Bu minerallerin önceden tespit edilmesinin işletme ve üretimdeki sorunları azaltacağı kesindir (Helvacı, 1984, 2005).

Emet, Hisarcık ve Killik ocaklarından alınan kolemanitlerin içinde az da olsa viçit-A ve tunellit minerallerinin oluşu üretilen cevherlerin B_2O_3 yüzdelerinin belli oranda artmasına neden olur. Bigadiç yataklarından Öngünevi ve Arkagünevi ocaklarından üretilen üleksit cevherlerinin içinde belli oranda tunellit mineralinin varlığı B_2O_3 tenörlerinin veya yüzdelerinin sürekli artmasına sebep olduğundan dolayı çoğu alıcılar tarafından tercih edilmektedir. Özetle, bu tür konulara açıklık getirmek için cevher merceklerinin yanal

değişimleri, mineral dönüşümleri ve ayrışma durumlarının önceden tespit edilmesi ve bilinmesi gerekir. Bu tür çalışmalar, üretilen cevherlerin tenörlerini kontrol etmekle yararlı olduğu gibi istenilen cevher durumuna veya pazar durumuna göre de üretim yapabilme kolaylığını sağlar.

Yataklarda gözlenen özbiçimli mineral kristallerinin mutlaka ayrı üretimi ve pazarlaması yapılmalıdır. Bu cevherler büyük bir titizlikle üretilmeli ve çeşitli yurt içi ve dışındaki müzelere, üniversitelere ve özel koleksiyonculara pazarlanmalıdır. Kristal değeri önemli olan bor mineralleri tüm yataklarda mevcuttur. Kestelek yatağındaki düzgün kolemanit kristallerinin yanı sıra Emet'de rastlanan terujit, kahnit ve havlit gibi mineraller ile Kırka yatağındaki özbiçimli kurnakovit ve inderit kristallerinin değerleri ender oluşlarından dolayı çok yüksektir (Baysal, 1973; Helvacı, 1983, 1989; Helvacı & Orti, 2004).

Bor üretimleri sırasında yan ürün olarak tüm yataklarda gözlenen killer, zeolitler, arsenik ve stronsiyum mineralleri değerlendirilmelidir. Özellikle Eti Maden ile Çimento Sanayinin arasında üretim ve teknolojik bağlantılar kurularak bor üretimi sırasında ortaya çıkan önemli miktardaki kiltaşları ve kireçtaşlarının çimento yapımında değerlendirilmesi her iki kuruluşun da yararına olacaktır. Üretim giderleri ortak yatırımlardan dolayı % 50 oranında düşecektir. Yatakları örten kalın kireçtaşı, marn ve kiltaşlarının kazı masrafları böylece yarı yarıya indirildiği gibi verimli tarım sahalarının da tumba sahası olarak kullanılmasına gerek kalmayacaktır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda Türkiye'nin, toplam dünya rezervlerinin % 70'ine varan yataklara sahip olduğu anlaşılmıştır. Dünya bor rezervi yaklaşık 3.4 milyar tondur ve bunun yaklaşık 2.7 milyar tonu Türkiye'de bulunmaktadır. Kırka bölgesinden yapılan boraks; Emet, Bigadiç ve Kestelek bölgelerinden yapılan kolemanit ve üleksit üretimleri ile Türkiye'nin dünya üretim pazarlarına egemen durumda olduğu kesindir.

Yukarıda açıklandığı gibi bor mineralleri atmosferik koşullara karşı, özellikle su ve havaya karşı, son derece duyarlıdırlar. Sulu ortamda birçok bor minerali kısa bir zaman aralığı içinde çözünerek ayrışmaya başlarlar.

Atmosferik koşullarda, özellikle nemli ortamlarda su ile karbondioksitin birleşerek karbonik asit oluşturduğu bilinen bir reaksiyondur. Suların içinde ayrıca erimiş şekilde karbondioksitin varlığı bilinmektedir. Bu tür yerüstü ve yağmur suları bor cevherleri ile temas edince bor minerallerini çözer ve çözünen bu minerallerden ortaya çıkan borik asit ortamdan yıkanarak uzaklaşır. Bor cevherlerini oluşturan minerallerden bazılarının sudaki erime oranı son derece fazladır, örneğin Na boratlar Ca boratlara oranla suda daha hızlı ve çabuk erirler. Dolayısıyla, özellikle Na içeren boratların su ve hava ile temaslarının asgariye indirilmesi gereklidir (Helvacı, 2005).

Bor cevherlerinin depolanması ile ilgili bir diğer önemli konu ise stoklanan cevherlerin stok yerlerinde bekletilme süresidir. Çünkü su ve havanın yanı sıra uzun süre stoklarda bekletilen cevherler ayrışmaya uğrayacaklarından dolayı B_2O_3 yüzdeleri bekleme süresine paralel olarak düşecektir. Bütün bu sözü edilen konular göz önüne alındığında stok sahalarının mutlaka kapalı ortamlarda yapılması, örneğin silolar şeklinde veya kapalı depolar şeklinde, depo zeminin mutlaka beton kaplanması, su ve hava şartlarından uzak tutulması ve de stoklarda cevherlerin uzun süre bekletilmemesi gereklidir. Üretim ve stoklama, pazarlama koşullarına paralel yürütülmesi halinde bu sorunların üstesinden gelinebilir (Helvacı, 1989, 1992; Alonso & Helvacı, 1988).

Konsantrasyon fabrikalarında da benzer sorunlar gözlenebilir. Konsantre edilen cevherlerin, sulu ortamdan en kısa zamanda uzaklaşması temin edilmelidir. Ayrıca konsantrasyon işleminden geçen cevherlerin yatakları mineralojik yönden önceden ayrıntılı incelenmelidir. Böylece cevherlerden ne tür bileşenlerin veya minerallerin ayırtlanacağı önceden saptanarak ona göre üretim planları yapılmalıdır.

6 BOR CEVHERLERİNİN VE ÜRÜNLERİNİN PAZARLAMA SORUNLARI

Bor ürünleri çağımızın modern teknolojisinde seçkin bir yere sahiptir. Endüstrisi, ziraatı ve ulaştırması ile, kısaca, birey ve toplum çalışmalarının her kesiminde insanlığın en zorunlu gereksinmelerine cevap veren bor ürünleri gün geçtikçe de önem kazanmaktadır. Başta cam, seramik, emaye, metalürji, sabun, deterjan sanayi ve tarım sektörü olmak üzere, bor ürünleri çok değişik tüketim alanlarında kullanılmaktadır (Çiz. 2), (Kistler & Helvacı, 1994; Helvacı, 2005; Ozol, 1983).

Bor cevherleri ve ürünlerinin yurt içi ve yurt dışı pazarlama alanlarının genişletilmesi için Eti Maden'in birçok müessese ile ortak araştırma ve çalışmalar yapması gerekir. Bu konuda Eti Maden'in demir çelik, çimento, cam, deri, kimya, deterjan sanayileri ile ortak yatırımlar yaparak araştırmalar yapması bor ürünlerinin kullanım oranlarını artırabileceği gibi yeni kullanım alanlarının saptanmasında da yararlı olacaktır.

Borların, özellikle yurtdışına, ham veya konsantre cevher yerine sanayi ürünleri olarak pazarlanması Türkiye'nin döviz girdisini büyük oranda artıracaktır. Cevher olarak yapılan dış ve iç satımlarda özel durumlar mutlaka göz önüne

alınmalıdır, enstitüler, koleksiyoncular, müzelere vb. ayrıca pazarlanmalıdır. Özel kullanım alanlarında ise yüksek ve düşük tenörlü cevherler karıştırılarak tüm cevherlerin değerlendirilmesi ve pazarlanması sağlanmalıdır. Pazarlanan ürünlerin, müşterilerin istekleri doğrultusunda değişik boyut ve miktarlarda sunulması mutlaka planlanmalı ve gerçekleştirilmelidir.

7 SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkelerin gelişmelerinde, bilgi ve emek güçleri yanında, başta demir ve kömür olmak üzere madenler de önemli yer tutarlar. Petrol, ABD ve Rusya'ya olağanüstü güç kazandıran etkenler arasında yer alır. Fransa'nın potasları, İtalya'nın kükürt ve mermerleri, Güney Amerika ve Afrika'nın bakırları, Tunus'un fosfatları, Güney Afrika'nın altın ve elmasları da bunun örnekleridir. Türkiye için de bor tuzlarının aynı önemde olduğu, yapılan araştırmalar sonucunda tartışmaya yer vermeyecek şekilde ispatlanmıştır.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye, üretim bakımından ABD'den sonra ikinci sırada yer almaktadır. Bigadiç ve diğer bölgelerdeki yataklarda yapılan çalışmalar sonucunda Türkiye'nin toplam dünya rezervlerinin % 70'ni aşan yataklara sahip olduğu anlaşılmıştır. Salt Bigadiç'te tespit edilen rezerv, dünya bor rezervinin yaklaşık %40'ını oluşturmaktadır. Kırka bölgesinden yapılan boraks, Emet ve Bigadiç bölgelerinden yapılan kolemanit ve üleksit üretimleri ile, Türkiye, dünya pazarlarına egemen duruma gelmiştir. Türkiye, başlıca kolemanit üreticisi olup, üretimin büyük bir kesimi Emet bölgesi ile Bigadiç ve Kestelek yataklarından sağlanmaktadır. Ülkenin sahip olduğu görünür ve olası bor rezervleri üretime oranla çok büyük olup, en karamsar gözlemciler bile bu rezervlerin birkaç yüzyıl süre ile gerekli istekleri karşılayabileceğine inanmaktadırlar (Çiz. 3).

Türkiye'nin elinde bulunan, nitelik yönünden dünyadaki örneklerinden çok üstün olan bu doğal zenginlik ülkeyi dünya bor tuzları sektöründe rakipsiz bir tekel durumuna getirecek düzeydedir. Ulusal çıkarlar doğrultusunda politika izlenebilmesi açısından, bor tuzlarının devlet eliyle işletilmesi yönünde alınan gerçekçi karar ve uygulamalar son derece önemlidir. Güçlü dünya tekeli karşısında tutunabilmek ve onun bölücü etkilerinden korunabilmek için bor mineralleri sanayinin planlı bir şekilde yönetilmesi zorunludur.

Bor ve bor bileşiklerinin önemi herkes tarafından bilinir. Ancak, burada vurgulaması gereken konu, borların bize sağladığı bu büyük olanağın, giderek tersine dönmeye başlamasıdır. Buradaki en belirleyici eksiklik, özellikle yönetimlerin ve ilgili kurumların borlar konusunda yeterli proje ve teknoloji üretmemesinden kaynaklanmaktadır. Dışa bağımlı durumdaki bu kurum ve yönetimler, borlar konusunda ulusal bir tavır ve strateji oluşturmak yerine, sorunu zamana bırakarak bu büyük olanakları ülkenin kaybetmesine, yabancıların kazanmasına neden olmaktadır. Özel sektörün de sorunu araştırma ve geliştirme ile çözmek yerine, yabancı firmaların etkisinde ve bunların ürettikleri teknolojilere bağımlı olmayı tercih etmeleri sorunu daha karmaşık hale getirmektedir.

Bor cevherlerini bizim ulusal çıkarlarımız açısından çözümsüz yapan bir başka etmen de, dünya çapında dayatılan küreselleşmenin etkisiyle ulus devletlerin aşındırılması ve küresel dev şirketlerin bu sayede ulusal ham madde kaynaklarını ele geçirmesidir. Bu özel ekonomik savaş koşulları, bir çok ulus devlet kadar, Türkiye ve borlar için de doğrudan geçerlidir. Bu gidişle, borlar, yakın bir gelecekte ve büyük olasılıkla, Türkiye sınırları içinde, ama yabancı firmaların elinde bir değer haline gelecektir. Öte yandan, biz de yine bor zenginliğimiz ile övünmeye devam edeceğiz.

Keskin bir ekonomik savaşın yoğunlaştığı ve tüm araştırmaların doğal kaynaklar üzerinde toplandığı günümüzde, büyük bir bor rezervi potansiyelinin oluşu, Türkiye için son derece önemli bir fırsattır.

Çizelge 3 Ülkeler bazında bor rezervleri ve ömürleri (Rezerv ömürleri 2000 yılı Dünya üretimi olan (1.444.000 ton B2O3)'ün tamamının tüketildiği kabul edilmiş ve rezerv ömürleri buna göre hesaplanmıştır).

Ülke Adı	Görünür Ekonomik Rezerv (Bin Ton B_2O_3)	Toplam Rezerv (Gör.+Muht.+Mümk.) (Bin Ton B_2O_3)	Görünür Ekonomik Rezerv Ömrü (Yıl)	Toplam Rezerv Ömrü (Yıl)
Türkiye	224.000	563.000	155	389
ABD	40.000	80.000	28	55
Rusya	40.000	60.000	28	69
Çin	27.000	36.000	19	25
Şili	8.000	41.000	6	28
Bolivya	4.000	19.000	3	13
Peru	4.000	22.000	3	15
Arjantin	2.000	9.000	1	6
Kazakistan	14.000	15.000	10	10
TOPLAM	363.000	895.000	253	610

Bu potansiyelin ulusal ekonomimizde ve uluslararası alanda etkin olabilmemiz yönünden kullanılması gereklidir. Bu amaçla, ulusal çıkarlarımız göz önünde bulundurularak arama, üretim, değerlendirme, işletme ve pazarlama birimlerini kapsayan ulusal bor politikasının uygulanması zorunludur. Bor tuzlarının hammadde yerine işlenmiş ürünler olarak dış satımını sağlamak ve iç tüketimin artması için gerekli yatırımların yapılması kaçınılmazdır. Üretim politikası, ayrıntılı ve sağlıklı bir pazar araştırmasına dayandırılmalıdır. Yurt dışı satımların geliştirilmesi için uygun ve gerekli merkezlerde satış büroları ve depoları açılmalı ve bu merkezler sağlıklı şekilde Türkiye'den beslenmelidir.

Bu alanda araştırma ile uygulama birleştirilerek ileriye dönük planlı yatırımlara hız verilmelidir. Araştırma ve uygulamaya yönelik sonuç ve öneriler aşağıda özetlenmiştir:

1. Bor yatakları istiflerinin içinde boratların yanısıra ekonomik değere sahip zeolit, arsenik, kil, kömür ve kireçtaşı gibi endüstriyel hammaddeler mevcut olup, borlarla birlikle kazanılması gereklidir.
2. Borat yataklarından kolemanit, üleksit, pandermit, boraks ve hidroborasit ekonomik mineraller olarak üretilmekledir. Ender bor mineralleri ve özbiçimli, mineraller ayrı olarak değerlendirilerek daha yüksek fiyatla çeşitli müze, kolleksiyoncu ve diğer kuruluşlara pazarlanmalıdır.
3. Önemli ekonomik bor minerallerinden birçok element analizleri yaptırılmalıdır. Bu sayede bu çok değerli minerallerin içinde Sr, Li, Sb, Ag, As gibi değerli kaynakların varlığı ortaya konmalıdır (Helvacı & diğer., 2004; Mordoğan & Helvacı, 1994; Mordoğan & diğer., 1994).
4. Bor mineralleri ve çevresindeki kayaçlar arasında çeşitli iyon değişimleri ile atmosferik koşulların etkisi sonucu, özellikle CO_2 ve H_2O varlığı, bor minerallerinin

çözülmelerine, yeniden kristalleşmelerine ve çeşitli mineral dönüşüm ve oluşumlarına neden olmaktadır. Yataklarda, birincil olarak oluşmuş minerallerden diyajenez sırasında sıkça ikincil veya diyajenetik mineraller gelişmektedir. İşletmelerde bu değişimlerin tespit edilmesi gereklidir.

5. Bor minerallerinin çökeliminde, normal koşullarda mineralleşme Ca boratlar ile başlar Ca-Na boratlar, Na boratlar, Na-Ca boratlar ve tekrar Ca boratlar ile sonuçlanır. İlksel çökelime bağlı olarak mineralleşme sıkça yatay ve düşey yönde fasiyes değişimleri gösterir. Bu fasiyes değişimleri işletmelerin sürekliliği ve gelişmesi için çok önemlidir.
6. Bor minerallerinin atmosferik koşullarda çok çabuk ayrışmalarından dolayı yüzeydeki mostralarda gözlenmesi oldukça zordur. Ayrıştıklarında veya çözündüklerinde geriye kendilerine özgü özel kalıntı kafes yapıları, şekerleme gibi izler bırakırlar. Sulu ve atmosferik ortamda birçok bor mineralinin kısa bir zaman aralığı içinde çözünerek ayrıştıklarından dolayı bu minerallerin üretimi ile son kullanım safhası arasındaki devrelerde zenginleştirme, depolama gibi işlemlerin çok özenle yapılması gereklidir. Üretim ve stoklama çalışmaları pazarlama ve satış kapasitelerine paralel yürütülmelidir.
7. Bor ve bor ile birlikte bulunan birçok elementin çok kolay çözünürlüğünden dolayı işletmeler yeraltı suyu, yüzey suyu ve çevreye etkilerini en aza indirilecek şekilde planlanmalıdır.
8. Cevher zenginleştirme ve ara ürünlerde sulu sistemlerden vazgeçilmelidir. Ulusal ve uluslararası pazarlamalarda en küçük tüketiciye ulaşmak üzere güncel pazarlama ve paketleme sistemine geçilmelidir

KATKI BELİRTME

Eti Maden'in bor işletmeleri yöneticileri ile teknik elemanlarına, çizim ve düzenleme işlerini gerçekleştiren Dr. İbrahim Arpalıyiğit'e ve titizlikle yazım işlerinde yardımcı olan Filiz İncedere'ye içtenlikle teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Alonso, R.N. & Helvacı, C., 1988. Mining and concentration of borates in Argentina. *II. International Mineral Processing* Oct. 4-6, 551-557.

Baysal, O., 1972. Tunellite, a new hydrous stronsium borate from the Sarıkaya borate deposits in Turkey, *Bull. Min. Res. Expl. Inst. Turkey*, Cilt 79, Ankara, S. 22-29.

Baysal, O., 1973. New hydrous magnesium-borate minerals in Turkey; kumokovite, inderite, inderborite, *Bull. Min. Res. Expl. Inst. Turkey*, Cilt 80, Ankara, S. 93-108.

Baysal, O., 1976. Türkiye bor tuzları, *Hacettepe Univ. Fen ve Müh. Bil. Derg.*. Cilt 6, Ankara, S. 207-226.

Çolak, M. Helvacı, C., & Magetti, M., 2000. Saponite from the Emet colemanite mines, Kütahya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, Vol.40, No.4, 409-423.

Erkül, F., Helvacı, C., & Sözbilir, H., 2006. Olivine basalt and trachyandesite peperites formed at the subsurface/surface interface of a semi-arid lake: An example from the Early Miocene Bigadiç basin, western Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. vol 149., p. 240-262.

Floyd, P.A, Helvacı, C., & Mittwede, S.K. 1998. Geochemical discrimination of volcanic rocks associated with borate deposits: an exploration tool? *Journal of Geochemical Exploration*, vol.60, p.185-20.

Helvacı, C., 1977. Geology, mineralogy and geochemistry of the borate deposits and associated rocks of the Emet Valley, Turkey, *Ph. D. Thesis*, University of Nottingham, England, 338 p.

Helvacı, C., 1978. A review of the mineralogy of the Turkish deposits, *Mercian Geol.*, Vol. 6, England, p. 257-270.

Helvacı, C., 1983. Türkiye borat yataklarının mineralojisi, *Jeo. Müh.*, Sayı 17, Ankara, s. 37-54.

Helvacı, C., 1984. Occurrence of rare borate minerals: veatchite-A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposit, Turkey. *Mineral Deposita*, Vol. 19, 217-226.

Helvacı, C., 1986. Geochemistry and origin of the Emet borate deposits, Western Turkey. *Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi*, Cilt 3, Sayı 1, 49-73.

Helvacı, C., 1989. Türkiye Bor Madenciliğinin işletme, stoklama ve pazarlama sorunlarına mineralojik bir yaklaşım. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, Sayı 34-35, 5-17.

Helvacı, C., 1992. Güney Amerika'daki And Dağlarının tektonik ve volkanik gelişimine bağlı borat ve diğer tuz yataklarının oluşumu. *Jeoloji Mühendisliği*, Sayı 41, 5-22.

Helvacı, C., 1994. Mineral assemblages and formation of the Kestelek and Sultançayırı borate deposits, Western Turkey. in: Evaporites and Desert Environments. *Proc. 29 th Int'l. Geol. Congr.*, Part A, 245-164.

Helvacı, C., 1995. Stratigraphy, mineralogy, and genesis of the Bigadiç borate deposits, Western Turkey. *Economic Geology*, Vol. 90, 1237-1260.

Helvacı, C., 2005. Batı Anadolu'da arsenik ile bor mineralleri ilişkisi ve sağlığa etkileri. *I. Tıbbi Jeoloji Sempozyumu.*

Çağrılı Konferans, 1-3 Aralık 2005, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara. s. 26-28.

Helvacı, C., 2005. Borates. In : Selley R.C., Cocks, L.R.M & Plimer, I.R. (editors) *Encyclopedia of Geology*. Elsevier, December 2004, vol.3, p. 510-522.

Helvacı, C., & Alonso, R.N., 2000. Borate deposits of Turkey and Argentina; a summary and geological comparison. *Turkish Journal of Earth Sciences*, vol 24, pp.1-27.

Helvacı, C., & Firman, R.J., 1976. Geological setting and mineralogy of Emet borate deposits, Turkey. *Trans. Inst. Mining Metall.* (Section B), Vol. 85, England, p. B 142-152.

Helvacı, C. & Orti, F., 1998. Sedimentology and diagenesis of Miocene colemanite-ulexite deposits (Western Anatolia, Turkey). *Journal of Sedimentary Research*, vol. 68, no. 5, p. 1021-1033.

Helvacı, C., & Orti, F., 2004. Zoning in the Kırka borate deposit, western Turkey: primary evaporitic fractionation or diagenetic modifications? *The Canadian Mineralogist*, vol. 42, no.4, p.1179-1204.

Helvacı, C. & Alaca, O., 1991. Bigadiç borat yatakları ve çevresinin jeolojisi ve mineralojisi. *MTA Dergisi*, 113, 61-92.

Helvacı, C., Mordoğan, H., Çolak, M. & Gündoğan, İ, 2004. Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey. *International Geology Review*, vol. 46, p.177-190.

Helvacı, C., Stamatakis, M., Zaguroğlou, C. & Kanaris, J., 1993. Borate minerals and related authigenic silicates in northeastern Meditarranean Late Miocene continental basins. Explor. *Mining Geol.*, Vol. 2, No. 2, 171-178.

İnan, K., 1972. New borate district, Eskişehir-Kırka province, Turkey, Trans. *Inst. Mining and Metal.*, Vol. 81, England, p. B 163-165.

İnan, K., 1973. The mineralogy and geochemistry of the Kırka borate deposit, Turkey, *Ph. D. Thesis*, University of Manchester, England, 147 p.

Kistler, R.B. & Helvacı, C., 1994. Boron and Borates. in: Industrial Minerals and Rocks (Donald D. Carr editor) 6 th Edition. *Society of Mining, Metalurgy and Exploration, Inc.*, 171-186.

Kumbasar, I., 1979. Veatchile-A, a new modification of veatchite, *Amer. Mineral*, Vol. 64, U.S.A., p. 362-366.

Mordoğan, H. & Helvacı, C., 1994. Bor yataklarındaki killer ile bazı güncel göl sularındaki lityumun varlığı ve dağılımı. *Geosound Yerbilimleri*, Sayı 25, 185-195.

Mordoğan, H., Akdağ, M. & Helvacı, C., 1994. Düşük tenörlü lityumlu killerden H_2SO_4 liçi ve kavurma-su liçi ile lityum kazanımı. *Geosound Yerbilimleri*, Sayı 24, 141-150.

Negro, A.D., Kumbasar, I., & Ungaretti, L., 1973. The crystal structure of teruggite, *Amer. Mineral.*, Vol. 58, U.S.A., p. 1034-1043.

Orti, F., Helvacı, C., Rosell, L., & Gündoğan, İ., 1998. Sulphate-borate relations in an evaporitic lacustrine environment: the Sultançayırı Gypsum (Miocene, western Anatolia). *Sedimentology*, vol.45, p.697-710.

Ozol, A. A., 1983. Tortul ve volkanik-tortul bor cevherlerinin oluşumu, *S.S.C.B. Bilimler Akademisi Jeoloji ve Jeofizik Enstitüsü*, Moskova, 205 s.

Özpeker, I., 1969. Batı Anadolu borat yataklarının mukayeseli ve jenetik etüdü, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Univ., 116s.

Palmer, M.R. & Helvacı, C., 1997. The boron isotope geochemistry of the Neogene borate deposits of Western Turkey. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, v.61, No.15, 3161-3169.

Sunder, M.S., 1980. Sarıkaya (Kırka-Eskişehir) borat yataklarının jeokimyası, *Jeo. Müh. Kongre Bülteni*, Sayı 2, Ankara, S. 19-34.

Kestelek (Bursa) Bor Örneklerinin Manyetik Özellikleri

Magnetic Properties of Kestelek (Bursa) Boron Samples

Ö. Kavrazlı
Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tandoğan, Ankara, Türkiye

M.Birey
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Tandoğan, Ankara, Türkiye

Ş.Koç
Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Tandoğan, Ankara, Türkiye

L.Özmen
Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, ODTÜ Yerleşkesi, Ankara, Türkiye

ÖZET: Kestelek (Bursa) bölgesinden alınan bor örneklerinin ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) manyetik özellikleri araştırıldı. Örneklerde Ca^{+2} manyetik merkezlerin olduğu gözlendi. Ca^{+2} merkezlerinin spektrumları Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemiyle 120-300 °K sıcaklık aralığında alındı ve EPR parametrelerinin sıcaklıktan bağımsız olduğu bulundu. Ca^{+2} iyonlarına ait izotropik aşırı ince yapı sabiti (a), sıfır alan yarılma parametreleri (D) ve spektroskopik yarılma sabiti (g) değerleri bulundu. Bu değerlerin Δa=3 Gauss, ΔD=5 Gauss ve Δg=2,011202-2,004788 büyüklüğünde bir değişim gösterdiği görüldü. Bu çalışmada elde edilen parametrelerin literatürle uyumlu olduğu belirlendi.

ABSTRACT: Magnetic features of boron samples ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) from Kestelek (Bursa) region were investigated. Ca^{+2} magnetic centers were observed in boron samples. Spectra of Ca^{+2} magnetic centers were measured by Electron Paramagnetic Resonance (EPR), temperatures range between 120 and 300 °K. EPR parameters were determined independently from temperature. Isotropic hyperfine structure factor (a), zero field splitting parameter (D) and spectoscopic splitting factor (g) values of Ca^{+2} ions were established. These parameters indicates exchange values of Δa=3 Gauss, ΔD=5 Gauss and Δg=2,011202-2,004788. It was found that the results of this study are in good agreement with those of literature.

1 GİRİŞ

Bor, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda daima çeşitli bileşikler şeklinde kullanılmaktadır. Oksijenle bağ kurmaya yatkın olan borun pek çok oksijenli bileşiği bulunmaktadır. Bu bileşik ve türevlerinin yüksek teknolojik alanlarda kullanımına yönelik çalışmalardan bir bölümü bunların Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemiyle incelenmesine dayanmaktadır.

Örneğin bor karbit (B_4C) ve TiO_2 arasındaki reaksiyonların (Kakazey, Vlasova, Gonzalez & Rodriguez, Dominguez & Patiño, Leder, 2005), lityum tetra bor-tellürit içerisindeki Gd^{+3} iyonlarının (Muralia, Sreekanth Chakradharb, Lakshmana Rao, 2005), sentetik elmas içerisindeki nikel-bor merkezinin incelenmesi (Nadolinny, Baker, Newton, Kanda, 2002), borat ve alkali borat camlarındaki spin merkezleri (Shkrob, Tadjikov, Trifunac, 2000), bor nitrit nanotüplerinin incelenmesi (Lee, Park, Jung, Ryu, Nahm, Kim, Chen, 2005), bor bakımından zengin doğal olenit örneklerinin (Al-turmalin) Nükleer

Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi (Marler & Ertl, 2002), paramanyetik iyon katkılı lantanyum alüminoboratların EPR incelemesi (Simon, 2006), borat camlarındaki Mn^{+2} iyonlarının EPR spektrası (Wijn & Balderen, 1967) gibi önemli çalışmalar sayılabilir. Sözü edilen çalışmalarda genelde kullanılan bor bileşiklerinin yapısal özellikleri, kristal kafes, ağ yapıları, spin merkezleri , bazı paramanyetik iyonlar ile izinli ve yasak geçişler üzerinde durulmuştur.

Burada sunulan araştırmada ise, doğal bir bor minerali olan kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) örnekleri incelenmiştir.

Türkiye' de ilk defa bir maden yatağının yüzey ve sondaj örneklerinden temin edilen bor mineralleri EPR yöntemiyle incelenerek manyetik özellikleri belirlenmiştir.

2 DENEY

Deneyi yapılmak üzere alınan toz halindeki örneklerin deneyleri 300 K sıcaklığında 24 saat süreyle 2,41 $kGyh^{-1}$ doz şiddetindeki ^{60}Co-γ radyasyon kaynağı kullanılarak ışınlanmıştır. Örneklerin spektrumları 6.331 mW mikrodalga gücünde Bruker model EMX081EPR spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Deneyler esnasında manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 10 G alınmıştır.

3 BOR ÖRNEKLERİNİN EPR SPEKTRUMLARI

Ca^{+2} iyonu beş d elektronuna ve 5/2 (I=5x1/2) çekirdek spinine sahiptir. Zayıf kristal alanda, çiftlenmemiş 5 elektrona sahip olan bu sistem enerji terim sembolü ^6S ile gösterilen taban durum enerjisine sahiptir. Ayrıca bahsettiğimiz bu özellikler ve düşük simetrik alan bileşenlerinden dolayı önce altılı yarılmalar meydana gelir. Daha sonra bu altı yarılmanın her biri ikiye yarılarak üç dublet oluşturur (Şek. 1, 2, 3, 4).

Bu dubletler Kramer dubletleri olarak adlandırılır. S elektronlarının yarıçapa bağlı olarak spin dejenerasyonu dış manyetik alanın etkisiyle beş farklı elektron spin geçişi gözlenir ($\Delta M_s = 1$). Bu beş farklı elektron spin geçişi, elektron-çekirdek aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı altıya yarılır.

Açısal momentum vektörü S ise bu S vektörü aynı zamanda bir manyetik moment vektörünün varlığını doğurur. Bu durumda manyetik alan ile bu manyetik moment vektörü manyetik etkileşme yapar.

Eksensel simetriye sahip bir alandaki Ca^{+2} iyonunun spin hamiltoniyeni,

$$H = g\beta H.S + a.S.I + D[S_z^2 - 1/3\ S(S+1)] \qquad (1)$$

hamiltoniyeni ile verilir (Low, 1960).

Burada H manyetik alan, g spektroskopik yarılma faktörü, a aşırı ince yapı ve D sıfır alan yarılma sabitleri, S elektronun spin açısal momentumu, β elektronun Bohr manyetonu, I elektronun çekirdek açısal momentumu, z ise simetri eksenidir. a ve D' nin birimi Gauss' tur.

Birinci etkileşmede, elektronun spin açısal momentumu varsa elektron Zeeman yarılmaları meydana gelir. İkinci etkileşme, manyetik alansız aşırı ince yapı etkileşmesidir. Üçüncü etkileşme ise, sıfır alan etkileşmesidir. Birinci ve üçüncü etkileşmeler, elektron ve manyetik alandan; ikinci ve üçüncü etkileşmeler ise elektron ve çekirdekten kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada, anlatıldığı gibi 3 etkileşmenin olduğu görülmüştür ve alınan spektrumlar üzerinde EPR parametreleri ölçülmüştür.

(1) Eşitliği, üçüncü derecede pertürbasyon terimi olarak da, Wijn & Balderen tarafından Ca^{+2} nin elektron spin rezonans spektrumlarını ve enerji seviyeleri arasındaki izinli geçişleri açıklamada kullanılmıştır. Wijn & Balderen' in üçüncü derecede pertürbasyon denklemine dayanarak, gözlenen θ açısı, z ve H arasındaki açı olup, M ve m; elektron ve nükleer spin kuantum sayılarıdır. İlgili enerji terimleri aşağıdaki gibidir:

$$E^{(0)}(M,m) = g\beta HM \qquad (2)$$

$$E^{(1)}(M,m) = 1/2D(3\cos^2\theta - 1)[M^2 - 1/3S(S+1)] + AMm \qquad (3)$$

$$E^{(2)}(M,m) = \frac{D^2\sin^2\theta\cos^2\theta}{4g\beta H_0}[16M^3 + 2M - 8MS(S+1)] - \frac{D^2\sin^4 2\theta}{32g\beta H_0}[8M^3 + 4M - 8MS(S+1)] + \frac{A^2}{4g\beta H_0}[-2mS(S+1) + 2MI(I+1) + 2M + 2Mm(M-m) \qquad (4)$$

$$E^{(3)}(M,m) = \frac{D^2\sin^2\theta(3\cos^2\theta - 1)}{32(g\beta H0)^2}[(2M+1)^3 F(M) - (2M-1)^3 F(-M)] + \frac{D^2\sin^4\theta(3\cos^2\theta - 1)}{(32g\beta H0)^2} x[(M+1)F(M+1)F(M) - (M-1)F(-M-1)F(-M)] + \frac{D^2\sin^2 2\theta\sin^2\theta}{64(g\beta H_0)^2}[(2M+1)(2M+3)F(M)F(M+1) + 2(M-1)(2M-3)F(-M)F(-M-1) - 2(2M+1)(2M-1)F(M)F(-M)] - \frac{A^3}{4(g\beta H_0)^2}[(-M+m-1)F(M)f(-m) + (M-m-1)F(-M)f(m)] + \frac{AD^2\sin^2 2\theta}{8(g\beta H_0)^2}\frac{m}{M}[(M^2 - S(S+1))^2 - M^2] + \frac{AD^2\sin^4 2\theta}{32(g\beta H0)^2}m[F(M+1)F(M) - (-M-1)F(-M)] + \frac{A^2D(3\cos^2\theta - 1)}{8(g\beta H_0)^2}[(2M+1)F(M)f(-m) - (2M-1)F(-M)f(m)] \qquad (5)$$

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada Ca^{+2} iyonunun sahip olduğu I= 5/2 ve S= 1/2 etkileşmesinden dolayı altı izinli geçiş ($\Delta M_s = \pm 1$; $\Delta M_I = 0$) ve her bir çift çizgi arasında ise yasak ($\Delta M_s = \pm 1$; $\Delta M_I = \pm 1$) dublet geçişleri gözlenmiştir. Altı temel geçiş Ca^{+2} iyonunun -1/2→1/2 geçişini sağlayan aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı elde edilmiştir (Şek. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).

Ca^{+2} iyonunun değişik bölgelere göre spektrumlarının deneyleri yapılmıştır. EPR parametrelerinin sıcaklıktan bağımsız olduğu bulunmuştur. Spektrumların şekil yönünde bir farklarının olmadığı yani aynı yapı ve aynı etkileşmeleri sergilediği görülmüştür. Fakat bölgelere göre Δa=3G, ΔD(G)=5G ve Δg=2.011202-2.004788 büyüklüğünde bir farklılık gösterdiği gözlenmiştir.

Farklı örneklerde gözlenen bu parametrelere ait değerler Çizelge 1' de verilmiştir. Bu değerlerin doğruluğu literatürle karşılaştırılmış kabul edilebilir sınırlar içinde kaldığı anlaşılmıştır.

Çizelge 1. Ca^{+2} katyon iyonlarının a, D ve g değerleri

Örnek	a (G)	D (G)	g değeri
Ö-1	94,2	110	2,005673
Ö-2	96,0	100	2,005804
Ö-4	93,3	110	2,004788
Ö-5	93,0	105	2,011202

Çizelgede gözüken D değerleri;

$$I_f/I_a = 3D^2/10(g\beta H_0)^2 [\, 1 + S(S+1)/3M(M-1)]^2 [\, I(I+1) - m^2 + m] \quad (6)$$

eşitliği kullanılarak ölçülmüştür. Bu eşitlik kullanıldığında anlaşılmıştır ki, izinli ve yasak geçişlere ait D değerleri farklıdır.

Örneklerin sıfır alan parametrelerinin sıfırdan büyük olmaları doğal olarak manyetizma göstermelerinin bir sonucudur. Şekil 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 de görülen geçişler izinli geçişlerden elde edilmiştir.

Bu geçişler üçüncü derecede $AD^2\sin^2 2\theta / (g\beta H_0)^2$ ifadesi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm esnasında mikroskop kullanılarak seçilen birkaç kristal $\sin^2 2\theta$ değerlerinde yönlendirilerek aşırı ince yapı etkileşme çizgilerinin maksimum olacak şekilde deneyleri yapılmıştır.

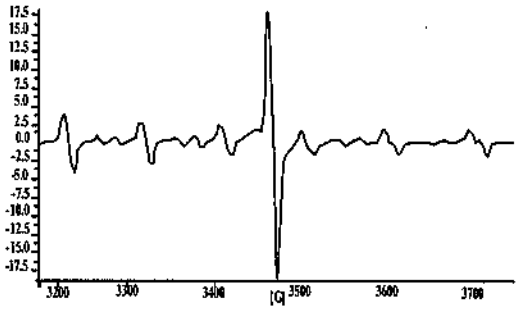
Üçüncü derecede $AD^2\sin^2 2\theta / (g\beta H_0)^2$ eşitliği kullanılarak 45^0' de maksimum şiddet elde edilmiştir. Bu değer literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır (Wijn & Balderen, 1967; Shepherd & Graham, 1984; Bleaney & Rubins, 1961) ve diğer parametreler düşük alandan yüksek alana doğru gidilerek belirlenmiştir. Eşitlik (5) ile verilen hamiltoniyen değerleri Bleaney & Rubins tarafından kullanılan

$$\delta H = (25x/9) [\, 1 - 32\delta - 13\varepsilon /45]$$

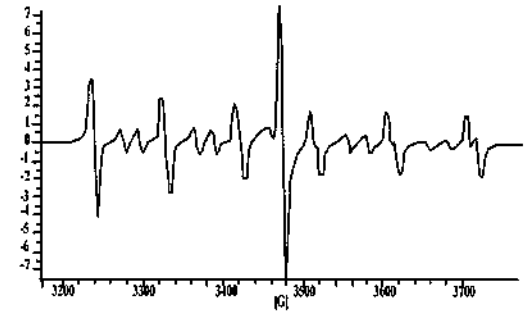
$$X = (D^2/16\, g\beta H) [\, 4S(S+1) - 3]$$

$$\delta = (Am/Ug\beta H)[4S(S+1)+1] \quad (7)$$

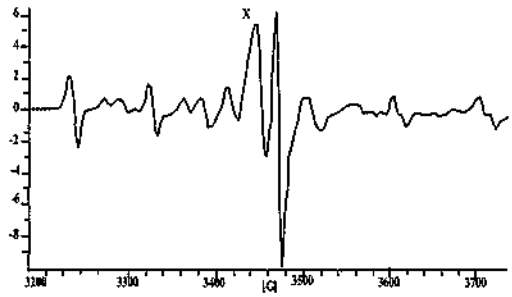
eşitlikleri ile tespit edilmiştir. Düşük alandan yüksek alana giderken δ, m ile orantılı olduğu için yarılma sayıları lineer olarak artmaktadır.



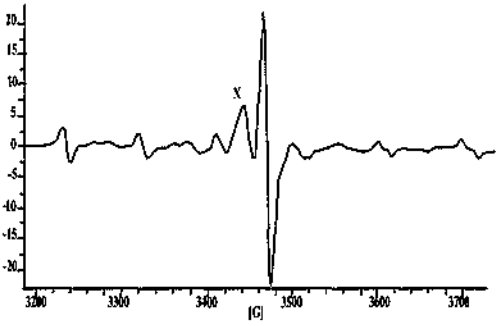
Şekil 1. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö-1 nolu Kalkerli Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



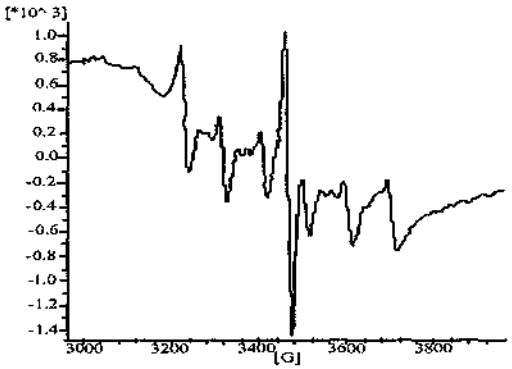
Şekil 2. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö-2 nolu Yumrulu Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



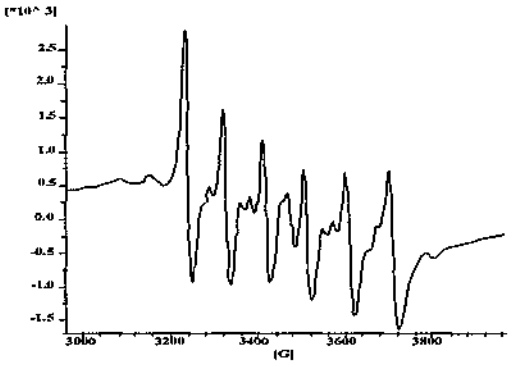
Şekil 3. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö-4 nolu Killi Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



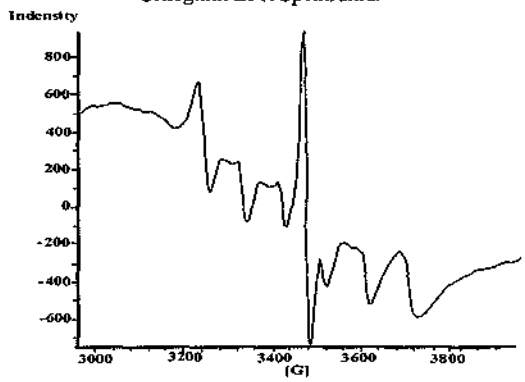
Şekil 4. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö-5 nolu Kristal Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



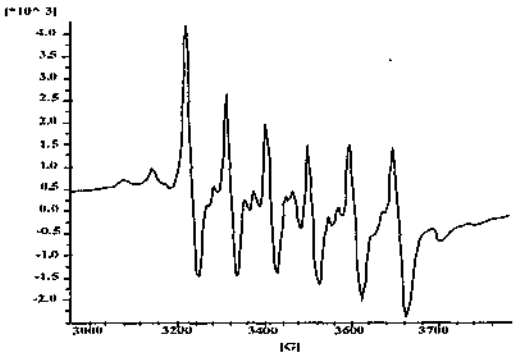
Şekil 5. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö.S.2- 1 nolu Yumrulu Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



Şekil 6. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö.S.1-3 nolu Yumrulu Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



Şekil 7. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö.S. 6-1 nolu Yumrulu Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.



Şekil 8. Kestelek (Bursa) Bölgesinden Alınan Ö.S. 6-2 nolu Killi Kolemanit Örneğinin EPR Spektrumu.

KAYNAKLAR

Bleaney, B., & Rubins, R. S., 1961, Explanation Of Some Forbidden Transitions in Paramagnetic Resonance, Proc. Phys. Soc., 77, 103.

Kakazey, M., Vlasova, M., Gonzalez & Rodriguez, J.G., Dominguez & Pati˜no, M., Leder, R, 2005, X-Ray and EPR Study of Reactions Between B4C and TiO2, Materials Science and Engineering,.

Lee, C., Park, S., Jung, J., Ryu, K., Nahm, S., Kim, J., Chen, Y., 2005, ^{11}B Nuclear Magnetic Resonance Study of Boron Nitride Nanotubes Prepared by Mechano-Thermal Method, Solid State Communications 134 , 419–423.

Low, W., 1960, Paramagnetic Resonance in Solids, New York.

Marler, B., & Ertl, A., 2002, Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopic Study of Excess-Boron Olenite from Koralpe, Styria, Austria, American Mineralogist, 87, 364–367,

Murali, A., Sreekanth Chakradhar, R.P., Lakshmana Rao, J., 2005, EPR Studies of Gd3+ Ions in Lithiumtetra boro-tellurite and Lithiumlead tetra boro-tellurite Glasses, Physica B 364, 142–149.

Nadolinny, V.A., Baker, J.M., Newton, M.E., Kanda, H., 2002, EPR Studies of a Nickel–Boron Centre in Synthetic Diamond, Diamond and Related Materials 11, 627–630.

Shepherd, R. A., & Graham, W. R. M., 1984, EPR Of Mn^{+2} in Polycrystalline Dolomite, Journal Of Chemical Physics, 81, 12.

Shkrob, A., Tadjikov, M., Trifunac, A. D., 2000, Magnetic Resonance Studies on Radiation-Induced Point Defects in Mixed Oxide Glasses, I. Spin Centers in B2O3 and Alkali Borate Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 262,6-34

Simon, S., 2006, EPR Studies on Lanthanum Aluminoborates Doped with Paramagnetic Ions, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8, 1, 99 – 101.

Wijn, H. W., & Balderen, R. F., 1967, Electron Spin Resonance of Manganese in Borate Glasses, The Journal Of Chemical Physics, 46, 4.

YAZAR DİZİNİ / AUTHOR INDEX

Abi, C.B. 105, 353
Acar, F 529
Akan, T 349
Akçin, H 315, 321
Akdemir, B 105
Akın, A.N. 401
Aksu, E 439
Aksu, L 389
Aksu, M.L. 157
Alp, İ 327
Altuntaş-Öztaş, N 227
Arar, Ö 525, 529
Ardıçoğlu, B 223
Aşar, I 245
Ataman, O.Y. 457
Atar, N 113, 123
Avcıata, U 113
Ay, A.N. 539
Ay, N 359
Aydın, H 157
Aydın, T 307, 331

B.Z.Uysal 393
Babaoğlu, M 127, 145
Bakırdere, S 457
Balbağ, Z 349
Başkurt, S 469
Bayram, G 237
Baysal, E 51
Bircan, H. 281
Birey. M 573
Boğa, A.R. 117
Boncukcuoğlu, R 533
Boran, S 45
Bujanovic, B 65
Bulutcu, A.N. 267

Cameron, J 65
Can, M 307
Cennetkuşu, E.S. 209
Ceyhan, A.A. 267
Coşkun, B 463
Cüce, S 487
Çakal, G.Ö. 231, 245
Çakır, A 91
Çalık, A 163, 175
Çalımlı, M.H. 287
Çamurlu, H.E. 427
Çelen, M.E. 259, 263
Çelikkan, H 157, 389, 393
Çelikyürek, İ 169
Çiçek, Ö 439
Çolak, M 51
Çolak, S 199, 217, 287

Dede, B.H. 353
Demir, A 117
Demir, H 191
Demirbağ, C 315
Demirer, A 105
Demirhan, M.H. 203
Dervişoğlu, Ö 245
Deveci, H 327
Deveci, L 105
Devecioğlu, D 419
Doran, İ 133
Dönmez, A 39

Ekem, N 349
Emrullahoğlu, Ö.F. 85, 105, 353
Erdoğan, H 227, 539
Erdoğan, M 187
Erdoğan, M.S. 123
Erdoğan, Y 97, 113, 123
Erdoğmuş, E 113
Erdöl Aydın, N 273
Ergül, T 307, 315, 321, 331
Ergün, L 307, 331
Eroğlu, İ 231, 245
Ersöz, Y 401
Eskibalcı, M.F. 253

Gencer, A 433, 439
Geyikoğlu, F 445, 451, 475, 481
Gezgin, S 127, 139, 145
Ghazal, A 529
Gökmen, F 145
Gülsoy, Ö 307
Gündüz, U 393
Gürel, S.B. 85
Gürhan, D 231
Gürler, R 169
Gürsoy, Ö 331

Hafren, J 25
Hakkı, E.E. 127, 139, 145

Halilova, H 495
Hamurcu, M 127, 139, 145
Helvacı, C 559
Huel, G 11
Humar, M. 29
Hunt, C. 3

Işık, İ 293
İzgi, M.S. 191, 209

Juan, Z 15

Kabay, N 525, 529
Kalaycıoğlu, H 39
Kalfa, O.M. 113
Kalkancı, M 349
Kalyoncu, E.E. 71, 75
Kanık, M 409
Kantürk, A 375, 397
Karadağ, N 469
Karasu, B 91
Kartal, S.N. 35
Kavak, D 503, 507, 521
Kavas, T 91
Kavrazlı, Ö 573
Kaya, G 91
Kaya, M 419
Kayalı, Y 181
Kayandan, İ 315
Kayış, S.A. 139
Keleş, M.S. 445, 451
Kerti, I 367
Keskin, S 457
Kılıç, A 433
Kılınç, M 237
Kırcı, H 71, 75
Kitiş, M 525
Kocabaş, M 487
Kocakerim, M.M. 199, 287, 533
Koç, Ş 573
Korkmaz, M 457, 469
Köse, D.A. 545
Köse, T.E. 515
Köseoğlu, H 525
Kurtoğlu, F 463
Kurtoğlu, V 463
Kuskay Celikoyan, M.B. 267
Küçük, Ö 287

Lu, J 15

Maglia, F 427
Merdivan, M 511
Mergen, A 203, 307, 321, 331, 487
Mermerci, N 199
Metin, Ö 373
Musa, G 349

Nasün Saygılı, G 273

Okur, S 187, 349
Olgun, A 97
Özbayoğlu, G 223
Özbek, Z 127, 145
Özcan, Ş 433, 439
Özdağ, H 293, 327
Özdemir, E 273
Özder, E 97
Özenbaş, M 381
Özer, Ö 393
Özgen, C 245
Özgen, T 187
Özkan, A 445, 451
Özkan, H 433
Özkan, Ş.G. 253
Özkar, S 231, 373
Özmal, F 113, 123
Özmel, B 341
Özmen, L 259, 263, 341, 433, 439, 495, 573
Öztürk, K 85
Öztürk, M.K. 157
Öztürk, N 503, 507, 515, 521
Öztürk, Ö.F. 301
Pat, S 349
Peşman, E 71, 75
Pınarkara, E 139
Pişkin, S 375, 397
Pohleven, F 29
Polat, İ 321

Sağ, A 139
Sanlı, E 389
Sarı, M 375
Sarıalioğlu, Ü.B. 375, 397
Sarp, S 525
Savaş, M 327
Seki, Y 511
Seyhan, S 511

Seyyidoğlu, S	381
Shi, L	15
Soylu, S	127
Şahin, Ö	191, 209
Şaylı, B.S.	457
Şaylı, U	457
Şengil, İ.A.	123
Şenol, D	409
Şentürk, B	203, 315
Şimşek, H	51
Şimşek, M	175
Taktak, Ş	181
Tamkoç, A	145
Tanoğlu, M	349
Taykurt, M	91
Temel, A	539
Temiz, A	25
Terziev, N	25
Titretir, S	457
Toker, H	51
Topal, A	445
Topçu, İ.B.	117
Toptan, F	367
Torun, O	169
Töre, İ	359
Tunç, M	199, 287
Tutuş, A	81
Türkez, H	445, 451, 475, 481
Türköz, S	321, 487
Uludağ, T	315
Usta, İ	55
Usta, M	45
Ustaömer, D	45
Utkanlar, N	341
Uysal, B.Z.	389
Uz, V	293
Üncü, Ü.R.	549
Wang, Y	15
Yalçın, Y	181
Yalçınoğlu, Y	315
Yazbeck, C	11
Yazıcı, E.Y.	327
Yazıcı, Z.Ö.	353
Yerlikayalar, C	549
Yeşilyurt, M	199, 217
Yıldırım, R	401
Yılgör, N	65
Yılmaz, A	223, 381
Yılmaz, A.E.	533
Yılmaz, E	163
Yılmaz, M.T.	533
Yılmaz, O	203, 315, 487
Yiğitbaşı, O.N.	51
Yorgancılar, M	127
Yörükoğulları , E	281
Yurdakoç, M	511
Yüksel, M	525, 529
Yüksel, Ü	529
Zeybek, M.S.	97, 123
Zümreoğlu-Karan, B	227, 301, 539, 545

TMMOB
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI, 1954 yılında Anayasa'nın 135. Maddesinde tanımlanan 66 ve 85 sayılı KHK ve 7303 sayılı Yasa ile değişik 6235 sayılı Yasa'ya göre kurulmuş, kamu kurumu niteliğinde bir meslek kuruluşudur.

Düzenlediği Uluslararası Madencilik ve Kömür Kongreleri, birçok Sempozyum, Seminer, Panel ve Söyleşilerle madencilik sektörü ve Maden Mühendislerinin sorunlarına çağdaş bir yaklaşımla çözüm arayan Maden Mühendisleri Odası;

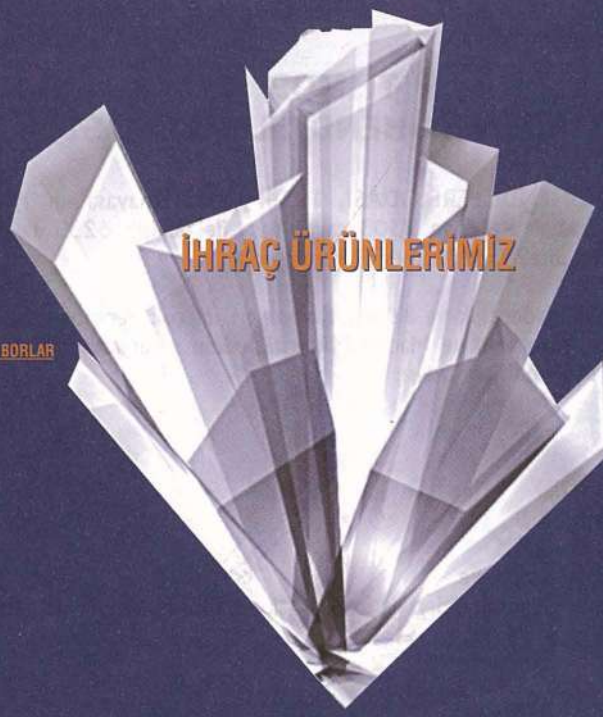
- 9094 Üye
- 4 Şube
- 25 İl Temsilciliği
- 3 İlçe Temsilciliği
- 1 Bölge Temsilciliği
- 15 İşyeri Temsilciliği ve
- Üniversite Öğrenci Temsilcilikleri ile madencilik sektörünün en önemli meslek örgütüdür.

Adres :
Selanik Cad. Yeşim Apt. No:19/4
06650 Kızılay / ANKARA
Tel : 0.312.425 10 80
Faks : 0.312.417 52 90
Web : www.maden.org.tr
E-Posta : maden@maden.org.tr

"BOR SEKTÖRÜNDE DÜNYA LİDERİ"

- ÜLKE MADENCİLİĞİNİN ÖNCÜ KURULUŞU
- İNSANA VE ÇEVREYE SAYGILI
- GELİŞİME AÇIK
- KALİTEDE, ÜRETİMDE VE PAZARLAMADA GÜVENİLİR

ETİ MADEN İŞLETMELERİ



İHRAÇ ÜRÜNLERİMİZ

KONSANTRE BORLAR

Kolemanit

Üleksit

RAFİNE BORLAR

Etibor - 48

Etibor - 68

Boraks Dekahidrat

Boraks Pentahidrat

Borik Asit

Sodyum Perborat

Öğütülmüş Kolemanit

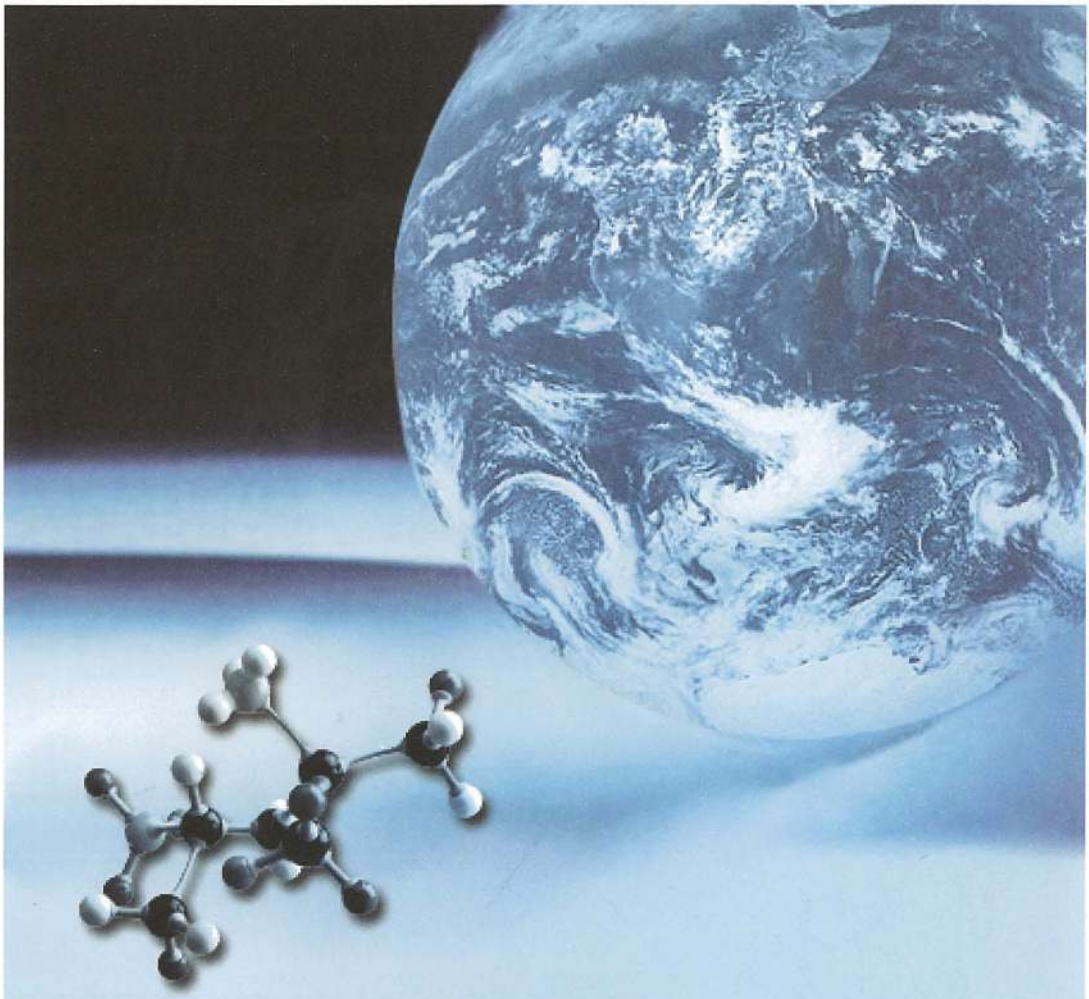
Bor Oksit

Etidot - 67

ETİ MADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ

"Başarının Sembolü"

Cihan Sokak No: 2 06430 Sıhhiye - ANKARA
Tel: (0312) 294 20 00 - 231 36 41 - 231 21 15
Faks: (0312) 230 71 84 • www.etimaden.gov.tr



BOREN

ULUSAL BOR ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ

NATIONAL BORON RESEARCH INSTITUTE

ODTÜ Yerleşkesi 06531 Ankara-TÜRKİYE Tel:+90 312 210 10 56 Faks:+90 312 210 18 72
www.boren.gov.tr

ISBN: 9944-89-182-7
Maden Mühendisleri Odası Yayın No: 117