

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sibel YÜCE**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sibel YÜCE
(506071026)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Eylül 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Eylül 2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU (MÜ)**

EYLÜL 2009

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı yürüten, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan ayrıca her türlü konuda yanımda olup beni destekleyen saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, Sayın Prof. Dr. Selma TÜRKEY'a ve Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU'ya da en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarım esnasında, XRD analizleri ve Zn analizlerinde yararlandığım ICP cihazı kullanımıyla bana yardımcı olan Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN'e ve çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan başta canım arkadaşlarım Janset ERKUL, Setenay ERKUL ve Seda BEYHAN olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince birçok fedakarlıklar göstererek maddi, manevi her konuda beni destekleyen annem Fatma YÜCE'ye, babam Rüstem YÜCE'ye ve kardeşlerim Oğuz ve Sena YÜCE'ye bana olan güvenleri ve hoşgöruları için en derin duygularla teşekkür ederim.

Eylül 2009

Sibel YÜCE

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
1.2 Literatür Özeti.....	2
1.2.1 Çinko boratlar.....	2
1.2.2 Çinko boratların üretim yöntemleri.....	4
1.2.3 Nano çinko boratlar.....	12
2. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	17
2.1 Deneysel Yöntem.....	17
2.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler.....	20
2.1.2 Kullanılan analiz yöntemleri.....	20
3. SONUÇLAR.....	23
3.1 Çakalamalı Su Banyosunda Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar.....	23
3.2 Karıştırmalı Reaktörde Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar.....	39
3.2.1 Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisi.....	48
3.2.2 Başlangıç H_3BO_3 /ZnO mol oranının reaksiyon üzerindeki etkisi.....	51
3.2.3 Ultrases enerjisinin reaksiyon üzerindeki etkisi.....	53
3.2.4 İncelenen parametrelerin reaksiyon üzerindeki etkisinin kıyaslanması.....	56
3.3 Çinko Boratın Koordinasyon Homojen Çöktürme Yöntemi İle Kontrollü Çöktürülmesi.....	61
4. VARGILAR.....	73
KAYNAKLAR.....	77
EKLER.....	81

KISALTMALAR

ATH	: Alüminyum trihidroksit
EDTA	: Etilendiamin tetraasetikasit
EVA	: Etilen vinil asetat
FBB	: Fiziksel buhar biriktirme
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
XRD	: X-ışınları kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 : Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar.....	18
Çizelge 2.2 : Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar.....	20
Çizelge 3.1 : Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimleri.....	23
Çizelge 3.2 : Literatürde yeralan çeşitli çinko boratların bileşimleri.....	27
Çizelge 3.3 : Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların kütle ve bileşen denklıklarinden hesaplanan bileşimleri ve $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ verimi.....	31
Çizelge 3.4 : Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılım özellikleri.....	34
Çizelge 3.5 : Karıştırmalı reaktör deneylerinde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimleri.....	40
Çizelge 3.6 : Katı fazların düzeltilmiş bileşimleri.....	42
Çizelge 3.7 : Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların kütle ve bileşen denklıklarinden hesaplanan bileşimleri ve $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ verimi.....	47
Çizelge 3.8 : Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile çinkoborat sentezi deneylerinde uygulanan koşullar.....	63
Çizelge 3.9 : Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal analiz sonuçları.....	65
Çizelge 3.10 : Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile elde edilen katı fazların kütle-bileşen denkliği ile belirlenen bileşimleri.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Deney sistemi	19
Şekil 3.1 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindeki yerleri. (Deney No: a- T1,T2,T3 ; b-T4,T5,T6)	24
Şekil 3.2 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindeki yerleri. (Deney No: a-T7,T8, T9 ; b-T10,T11,T12).....	24
Şekil 3.3 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen katı fazların bileşimlerinin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde karşılaştırılması (24 saat: T1, T2 ve T3; 48 saat: T13, T14 ve T15).....	25
Şekil 3.4 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindeki yerleri. (a:Deney No: T16,T17, T18; b: T19,T20, T21)	25
Şekil 3.5 : ZB-467 ($2\text{ZnO.3B}_2\text{O}_3.3.5\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni	26
Şekil 3.6 : Şahit denemede elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	28
Şekil 3.7 : T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	28
Şekil 3.8 : Deneylerde kullanılan ZnO 'in, şahit denemede elde edilen katının ve T14 numaralı deneyde elde edilen katının tane boyut dağılımları ve mikroskop resimleri	33
Şekil 3.9 : Katı-sıvı faz heterojen reaksiyonlarında mümkün olan mekanizmalar ...	35
Şekil 3.10 : Katı ZnO ve çözünmüş H_3BO_3 arasındaki katı-sıvı faz heterojen reaksiyonu için öngörülen mekanizma	37
Şekil 3.11 : Teorik süspansiyon yoğunluğu ve $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ Mol oranının istenilen ürüne ($2\text{ZnO.3B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$) dönüşüm verimi üzerindeki etkisi	37
Şekil 3.12 : Aşı kristali kullanılmasının tane boyut dağılımı ve tanecik şekilleri üzerindeki etkisi	38
Şekil 3.13 : Sıcaklığın tane boyut dağılımı ve tanecik şekilleri üzerindeki etkisi	39
Şekil 3.14 : R1 numaralı deneyde elde edilen katı fazların (6. ve 24. saat) a:Tane boyut dağılım grafiği, b: X-ışınları kırınım desenleri	44
Şekil 3.15 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (sıvı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi a:% 0 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.2; b:%30 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.2; c: % 0 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.8; d: :%30 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.8	49
Şekil 3.16 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (% 0 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.2)	49
Şekil 3.17 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (%30 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.2)	50
Şekil 3.18 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (%0 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.8)	50
Şekil 3.19 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (%30 US, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.8)	50
Şekil 3.20 : $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi- sıvı faz bileşiminin zamanla değişimi a:% 0 US, $T=80^\circ\text{C}$, b:%30 US, $T=80^\circ\text{C}$, c: % 0 US, $T=90^\circ\text{C}$, d: :%30 US, $T=90^\circ\text{C}$	51

Şekil 3.21 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%0 US, $T=80\text{ }^{\circ}C$)	52
Şekil 3.22 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%30 US, $T=80\text{ }^{\circ}C$).....	52
Şekil 3.23 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%0 US, $T=90\text{ }^{\circ}C$)	52
Şekil 3.24 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi -katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%30 US, $T=90\text{ }^{\circ}C$))	53
Şekil 3.25 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi (sıvı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi a: $T=80\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO : 3.2, b: $T=80\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO :3.8, c: $T=90\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO :3.2, d: $T=90\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO :3.8....	54
Şekil 3.26 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi -katı faz bileşiminin zamanla değişimi ($T=80\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO : 3.2).....	54
Şekil 3.27 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi ($T=80\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO :3.8).....	55
Şekil 3.28 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi ($T=90\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO :3.2))	55
Şekil 3.29 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi ($T=90\text{ }^{\circ}C$, H_3BO_3/ZnO :3.8).....	55
Şekil 3.30 : Ultrases uygulanmasının katı fazın kristal şekli ve tane boyutu üzerine etkisi	56
Şekil 3.31 : Üç parametrenin alt ve üst değerlerinde dönüşüm verimleri (Reaksiyonun 6. saatinde)	57
Şekil 3.32 : R5 ve R8 numaralı deneylerde 6. saatte elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım desenlerinin referans madde (ZB-467) ile kıyaslanması 58	
Şekil 3.33 : R5 ve R8 numaralı deneylerde 6. saatte elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları ve mikroskop resimleri	59
Şekil 3.34 : R9 numaralı deneyde 24. saatte elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseninin referans madde (ZB-467) ile kıyaslanması a: orijinal desen b: 0.527° kaydırılmış desen	60
Şekil 3.35 : H_3BO_3/ZnO mol oranının arttırılmasının tane şekilleri ve boyutları üzerindeki etkisi (%30 US, 90 , 24. saat)	60
Şekil 3.36 : Koordinasyon Homojen Çöktürme Yöntemi ile Çinkoborat Sentezinde Kompleks Çözeltilerin Hazırlanmasının Çeşitli Aşamalarında Mikroskop Resimleri a: 15.dak, b: 45.dak, c: 90.dak, d: Süzölmüş çözelti	64
Şekil 3.37 : Koordinasyon Homojen Çöktürme Yöntemi ile Çinkoborat Sentezinde Kullanılan Kompleks Çözeltilerin Tane Boyut Analizi Sonucu	64
Şekil 3.38 : N1 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı (Mastersizer 2000) ve mikroskop görüntüsü	66
Şekil 3.39 : N1 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	66
Şekil 3.40 : N2 numaralı deneyde 30. ve 150. dakikalarda elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü	67
Şekil 3.41 : N2 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	67
Şekil 3.42 : N3 numaralı deneyde 1. ve 48. saatlerde elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü	68
Şekil 3.43 : N3 numaralı deneyde 48. saatte elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	68

Şekil 3.44 : N4 numaralı deneyde 30. ve 150. dakikalarda elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü	69
Şekil 3.45 : N4 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	69
Şekil 3.46 : N5 numaralı deneyde 1. ve 48. saatlerde elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü	70
Şekil 3.47 : N5 numaralı deneyde 48. saatte elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	70
Şekil A.1 : T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	82
Şekil A.2 : T2 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	82
Şekil A.3 : T3 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	82
Şekil A.4 : T4 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	83
Şekil A.5 : T5 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	83
Şekil A.6 : T6 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	83
Şekil A.7 : T7 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni	84
Şekil A.8 : T8 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	84
Şekil A.9 : T9 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	84
Şekil A.10 : T10 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	85
Şekil A.11 : T11 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	85
Şekil A.12 : T12 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	85
Şekil A.13 : T13 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	86
Şekil A.14 : T14 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	86
Şekil A.15 : T15 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	86
Şekil A.16 : T16 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	87
Şekil A.17 : T17 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	87
Şekil A.18 : T18 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	87
Şekil A.19 : T19 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	88
Şekil A.20 : T20 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	88
Şekil A.21 : T21 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni.....	88
Şekil B.1 : T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	90
Şekil B.2 : T2 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	90
Şekil B.3 : T3 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	91
Şekil B.4 : T4 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	91
Şekil B.5 : T5 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	92
Şekil B.6 : T6 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	92
Şekil B.7 : T7 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	93

Şekil B.8 : T8 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	93
Şekil B.9 : T9 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	94
Şekil B.10 : T10 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	94
Şekil B.11 : T11 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	95
Şekil B.12 : T12 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	95
Şekil B.13 : T13 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	96
Şekil B.14 : T14 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	96
Şekil B.15 : T15 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	97
Şekil B.16 : T16 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	97
Şekil B.17 : T17 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	98
Şekil B.18 : T18 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	98
Şekil B.19 : T19 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	99
Şekil B.20 : T20 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	99
Şekil B.21 : T21 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi	100
Şekil C.1 : R1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	102
Şekil C.2 : R2 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	102
Şekil C.3 : R3 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	102
Şekil C.4 : R4 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	103
Şekil C.5 : R5 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	103
Şekil C.6 : R6 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	103
Şekil C.7 : R7 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	104
Şekil C.8 : R8 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	104
Şekil C.9 : R9 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni ..	104

Şekil D.1 :	R1 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	106
Şekil D.2 :	R2 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	106
Şekil D.3 :	R3 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	107
Şekil D.4 :	R4 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	107
Şekil D.5 :	R5 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	108
Şekil D.6 :	R6 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	108
Şekil D.7 :	R7 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	109
Şekil D.8 :	R8 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	109
Şekil D.9 :	R9 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri	110

ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ

ÖZET

Plastik malzemelerin günlük hayatta kullanımlarının artması, bu malzemelerin alev almalarının geciktirilmesi işleminin önemini de arttırmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak artan oranlarda kullanılmaktadır ve bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat gelmektedir. Çinko borat alev geciktirici olmasının dışında ahşap kompozit malzemelerde mantar ve böcek öldürücü olarak, borosilikat malzemelerde hammadde olarak, yağlama yağlarında katkı olarak ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü olarak da kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan çinko boratlardan bir tanesi olan $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapıda, uygun tane boyut ve şeklinde üretimi için gerekli koşulların belirlenmesidir. Bu amaçla, çinko oksit (ZnO) ve borik asitin (H_3BO_3) sulu çözeltilerde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen katı-sıvı reaksiyonuna dayanan hidrotermal üretim yöntemi laboratuvar ölçeğinde incelenmiştir. Çalışmada sıcaklık, reaksiyon karışımındaki başlangıç $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ mol oranı ve ultrases etkisi gibi değişik parametrelerin ürün bileşimi ve tane boyutu üzerindeki etkileri: 1. çalkalamalı su banyosunda, 2. karıştırılmalı reaktörde kesikli olarak yürütülen deneylerle iki aşamada araştırılmıştır. Ayrıca, literatürde nanometre boyutunda tane boyut dağılımına sahip çinko boratların üretiminde kullanıldığı belirtilen “koordinasyon homojen çöktürme” yönteminin uygulanabilirliği de araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin kimyasal yapısı ve bileşimi XRD, kompleksometrik EDTA titrasyonu ve asit-baz titrasyonu yöntemleriyle; tane boyut dağılımları ve kristal şekilleri de tane boyutu analizi ve mikroskopik incelemelerle belirlenmiştir.

Çalkalamalı su banyosunda 80°C 'de ve 130 rpm çalkalama hızında, $\text{ZnO}/\text{H}_3\text{BO}_3$ mol oranının 3.0, 3.2 ve 3.4; süspansiyon yoğunluğunun % 7.8, % 9.8, % 11.8 ve % 15.7 olarak değiştirildiği reaksiyon koşullarında elde edilen katılar ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve üretilmek istenen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğini içermektedir. İncelenen koşullarda elde edilen en yüksek dönüşüm verimi; $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ mol oranının 3.4, süspansiyon yoğunluğunun % 15.7 olduğu durumda ve 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda % 62 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin 24 saatten 7 güne kadar artırılmasının dönüşüm verimi üzerindeki etkisi çok fazla değildir. Ancak, teorik süspansiyon yoğunluğunun artırılması, reaksiyon ortamına aşırı kristali ilave edilmesi ya da reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla dönüşüm verimi biraz artmaktadır. Mikroskop incelemeleri, elde edilen katıların küçük küresel tanecikler ve ince uzun iğne yapılı kristallerin karışımı olduğunu göstermiştir. Mikroskopik inceleme sonuçları ile uyumlu olarak, ortalama tane boyutları 15-20 μm civarında olan ürünlerin 1-100 μm aralığında iki ayrı dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Kesikli karıştırılmalı reaktörde 360 rpm sabit karıştırma hızında yürütülen deneylerde, reaksiyon sıcaklıkları 80 ve 90°C ; reaksiyon karışımının başlangıç $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ mol oranı ise 3.2, 3.8, and 4.5 olarak değiştirilmiştir. Reaksiyon üzerinde ultrases

enejisinin etkisi, bazı deneylerde maksimum çıkış gücü 200W olan bir ultrases kaynağının gücünün % 30'unun reaksiyon sırasında uygulanması ile incelenmiştir. Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerle benzer olarak, karıştırmalı reaktörde elde edilen katı ürünler de yine ZnO, Zn(OH)₂ ve üretilmek istenen 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bileşiğini içermektedir. Parametrelerin bu çalışmada incelenen değer aralıkları için, H₃BO₃/ZnO mol oranı ve ultrases uygulamasının dönüşüm üzerinde hemen hemen aynı etkiyi gösterdiği; sıcaklığın etkisinin ise ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmüştür. Ancak parametre değerlerindeki birim değişikliklere karşı dönüşüm verimindeki değişim dikkate alındığında, en etkili parametrenin H₃BO₃/ZnO mol oranı olduğu belirlenmiştir. Ultrases uygulaması ise reaksiyon hızını arttırmasına rağmen, iğne yapılı kristallerde kırılmaya, dolayısıyla da ortalama tane boyutunda küçülmeye neden olmaktadır. H₃BO₃/ZnO mol oranının 3.2 ve 3.8 olduğu tüm deneylerde 24 saat sonunda ulaşılan dönüşüm verimleri %48 ile % 81 arasındadır. Ancak, reaksiyon H₃BO₃/ZnO mol oranı 4.5 olan bir karışımda 90°C'de ve ultrases uygulanarak gerçekleştirildiğinde dönüşüm veriminin yaklaşık olarak %90 düzeyine çıkarılabildiği belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında elde edilen sonuçlar, literatürde nano yapılı çinko boratların üretimi için "koordinasyon homojen çöktürme yöntemi" olarak sunulan bir yöntemin, 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O yapısındaki çinko boratın üretimi için kullanılabileceğini, dönüşüm veriminin kompleksin bozundurulmasında uygulanan seyreltme oranına çok bağlı olduğunu göstermiştir. Elde edilen kristallerin iç yapılarında nanometrik ölçekte boyutlara sahip yapı birimleri, örneğin nano lifler içerip içermediği incelenmemiş; ancak bu çalışmada uygulanan koşullarda ayrı ayrı nanometrik taneciklerden oluşan bir ürünün elde edilmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle bu konuda yapılacak ilerdeki bir çalışmada, yüksek dönüşüm oranlarının elde edilmesine yönelik olarak, seyreltme oranı başta olmak üzere uygun koşulların daha sistematik olarak incelenmesi; elde edilecek katı fazların nanomalzeme özelliğinin olup olmadığının da elektron mikroskobu gibi karakterizasyon yöntemleriyle belirlenmesi gereklidir.

PRODUCTION OF ZINC BORATE

SUMMARY

Because of increasing use of plastic materials in daily life, fire retardancy becomes an important requirement. In recent years increasing amounts of boron compounds are being used as flame retardant additives in plastic materials. For this application, the most widely used ones are zinc borates. Except being flame retardant, zinc borates are also used as anti-fungal and anti-bacterial additive in wood composites, as raw material for borosilicate materials, as lubricating oil additives, and as ceramics flux.

The aim of this study was to investigate the appropriate conditions for producing a crystalline zinc borate hydrate with the formula $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in a desired particle size distribution, which has an increasing application as fire retardant. For this aim, hydrothermal synthesis method based on the solid-liquid reaction of zinc oxide with boric acid in aqueous solutions at an elevated temperature has been investigated experimentally in laboratory scale.

The effects of reaction temperature, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio in the initial reaction mixture, ultrasonic energy, and suspension density on the composition and particle size of the product have been investigated in two steps with experiments performed: 1. in a thermostated shaker, 2. in a stirred batch reactor. Additionally, applicability of the “coordination homogeneous precipitation method”, which is reported for synthesis of various nanosized zinc borates in the literature, has been investigated for the synthesis of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Chemical structures and compositions of the precipitated solids have been determined by using X-Ray Diffraction (XRD), complexometric EDTA titration and acid-base titration methods. The particle size distribution and the morphology of the crystals have been determined by size distribution measurements and microscopic investigations.

Reactions in the thermostated shaker have been performed at 80°C and 130rpm. Initial $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio and suspension density was changed as 3.0, 3.2, 3.4 and 7.8%, 9.8%, 11.8%, 15.7%, in respectively. All of the solid products obtained under the investigated conditions has found to be the mixtures of ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, and the desired product $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The best conversion yield after 24 hours reaction time has been obtained as 62%, when the $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio is 3.4 and the suspension density is 15.7 %. An increase in the reaction time from 24 hours to 7 days does not have an important effect on the reaction yield. on the other hand, adding seed crystals to the reaction medium and/or increasing the temperature and the suspension density provides a small increase in the yield. Microscopic investigations has indicated that the precipitated solids are mixtures of small spherical particles and long needle-like crystals. In accordance with the microscopic investigations, the mean diameter of solids has been determined as about 15-20 μm , usually with a bimodal size distribution between 1 μm and 100 μm .

The experiments in stirred batch reactor have been performed at constant stirring rate of 360 rpm, by varying the reaction temperature as 80°C and 90°C, and the $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio in the initial reaction mixture as 3.2, 3.8, and 4.5. The effect of ultrasonic energy has also been investigated in some experiments by applying 30% of the maximum power of an 200 W ultrasonic probe. Similar to the solids obtained in the thermostated shaker, all of the solid products are the mixtures of ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and the desired product $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. For the investigated ranges of parameters, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio and ultrasonic energy have almost the same effect on the conversion, whereas the effect of temperature is negligible. However, in terms of improvement of conversion yield per unit changes in these parameters, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio has been defined as the most effective one. Although the application of ultrasonic energy has increased the reaction rate, it has caused to breakage of needle-like crystals, thereby decrease in crystal size. For $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratios of 3.2 and 3.8, the conversion yields obtained after 24 hours reaction time are between 48% and 81%. However, the conversion yield has increased to about 90 % when the reaction has been performed at 90°C, with an initial reaction mixture having the $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ molar ratio of 4.5 and by applying ultrasonic energy.

The results of experiments using the “coordination homogeneous precipitation method” has indicated that this method can be used for synthesis of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, but the conversion yield depends most on the dilution ratio used for the decomposition of the zinc complex. In this study it has not been investigated whether the precipitated products have nano sized structural units, but it has not been possible to produce individual nano sized particles of the desired zinc borate. Therefore, for using the so called “coordination homogeneous precipitation method” in the synthesis of any nano zinc borate; the effect of parameters, especially of the dilution ratio used for decomposing the zinc complex should be further investigated by using appropriate characterization methods for solids.

1. GİRİŞ

Günümüzde polimerik malzemeler günlük hayatta giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerin yanmaya karşı dayanıksız olması, yapılarına alevlenme ve yanmayı geciktiren bazı katkı maddelerinin katılmasını gerektirmektedir. Farklı $\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ mol oranlarındaki bileşimlerde sentezlenebilen çinko boratlar, yapılarındaki hidrat suyunu kaybetme sıcaklıklarının yüksek ($290\text{-}300^\circ\text{C}$) olmasından yararlanılarak, başta polimerik malzemeler olmak üzere birçok malzemenin bileşimine alev geciktirici/ duman önleyici olarak katılmaktadır. Ayrıca, bileşimlerindeki bordan kaynaklanan antibakteriyel ve antikorozyon özellikleri nedeniyle de ahşap kompozitler gibi birçok malzemede çok amaçlı olarak kullanılmaktadırlar. Çinko boratların, yine bor içeriğinden kaynaklanan tribolojik özelliklerine dayanan diğer bir kullanım alanı da motor yağlarında sürtünme/aşınma önleyici katkı malzemesi olarak kullanılmalarıdır.

$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko boratın dehidratasyon sıcaklığının yüksek olması ($\geq 290^\circ\text{C}$) nedeniyle, polimer esaslı malzemelerde alev geciktirici katkı malzemesi olarak en çok bu bileşik kullanılmaktadır. Yüksek dehidratasyon sıcaklığı, polimerik malzemelerin işlenmesinde söz konusu olan yüksek sıcaklıklarda çinko boratın bozunmadan malzemeye karıştırılmasına olanak sağlamaktadır.

Çinko boratlar, çözünebilen çinko ve bor tuzlarının sulu çözeltilerde, genellikle çözeltilerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonu ile, ya da katı çinko oksidin borik asitle yine sulu ortamda ve yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu yöntemlerle üretilen çinko boratlar, mikron boyutunda kristal veya amorf yapılı taneciklerden oluşan toz ürünlerdir. Ancak, bu taneciklerin katıldıkları malzemelerde, örneğin polimer matrisi içinde homojen olarak disperse olmasında karşılaşılan sorunlar nedeniyle, son yıllarda nano tanecik yapılı çinko borat üretimi ve bu ürünlerin işlevsel özelliklerinde tanecik boyutundaki küçülmeye bağlı olarak meydana gelen iyileşmeler ile ilgili araştırmalar da artmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin, çinko oksit (ZnO) ve borik asitten (H_3BO_3) sulu ortamda gerçekleştirilen katı-sıvı faz reaksiyonu ile üretiminde reaksiyon parametrelerinin etkisinin deneysel olarak incelenmesi amaçlanmıştır. İncelenen parametreler esas olarak reaktan oranları, reaksiyon karışımının süspansiyon yoğunluğu ve sıcaklık olup; ayrıca ultrases enerjisi uygulanması sonucunda reaksiyon hızı ve veriminde meydana gelen değişimin belirlenmesi de hedeflenmiştir.

Çinko boratların tanecik boyutundaki küçülmeye bağlı olarak işlevsel özelliklerinde meydana gelmesi beklenen iyileşmeler dikkate alınarak, literatürde nano yapılı çinko borat üretim yöntemlerinden biri olarak sunulan “koordinasyon homojen çöktürme” yönteminin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin sentezlenmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması da çalışmanın amaçlarından biri olarak belirlenmiştir.

Bu amaçlar doğrultusunda çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar:

- Reaksiyon parametrelerinin ürünün kimyasal yapısı ve dönüşüm verimi üzerindeki etkilerinin çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerle belirlenmesi
- Reaksiyon parametrelerinin reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisinin karıştırılmalı kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerle belirlenmesi
- $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile sentezinin, karıştırılmalı kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerle incelenmesi

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Çinko boratlar

Yanma proseslerinde meydana gelen alevlenme, yanma ve gaz salınımı gibi değişik basamaklar alev geciktirici olarak etki eden çeşitli katkı maddeleri ile geciktirilebilmekte ya da önlenebilmektedir. Alev geciktiriciler, insanları ve eşyaları koruyabilmek için geliştirilen önemli malzemelerdir. Elektronik ve elektrik elemanlarından fiberlere, tekstile, plastik malzemelerden ağaç ürünlerine kadar geniş

uygulama alanına sahiptirler. Bugün kullanılan birçok üründe alev geciktiriciler bulunmaktadır ve gün geçtikçe bu kullanımın büyüyen artacağı tahmin edilmektedir [1].

Çinko boratlar son yıllarda alev geciktirici pazarında büyük bir pay kazanmışlardır [2]. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişik $ZnO: B_2O_3: H_2O$ mol oranlarında çinko boratlar üretilmektedir. Bilinen bazı çinko boratlar: $ZnO.B_2O_3.H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $ZnO.5B_2O_3.4.5H_2O$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$ ve $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ 'dur [3, 4]. En geniş kullanım alanına sahip çinko borat $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ bileşiği olup, son yıllarda bu bileşiğin molekül formülünün $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ şeklinde olduğu belirlenmiştir [5, 6]. Çinko boratların ısı kararlılıkları bileşimlerine bağlı olarak genellikle $290-300^{\circ}C$ arasında değişmektedir [7]. Ancak hidrasyon suyunu daha yüksek sıcaklıklarda kaybeden, bu nedenle de özellikle polimerik malzemelerde katkı malzemesi olarak kullanıma uygun çinko boratların üretimi de çeşitli çalışmalarda gerçekleştirilmiştir.

Çinko boratlar, plastik ve kauçuk ürünlerinde alev geciktirici olarak sıkça kullanılmakta ve PVC, naylon, poli-olefin ve epoksilerde tamamen veya kısmen antimon oksitini yerini almaktadırlar [2, 3]. Carpentier ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu bir çalışmada çinko boratların yanma sırasında polimerlerin bozunmasını yavaşlattığı, polietilen zinciri için fiziksel bir bariyer gibi hareket eden camsı yapılı koruyucu bir tabaka, bir kafes, oluşturduğu belirtilmiştir [8]. Bourbigot ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada ise, çinko boratların etilen vinil asetat (EVA)– alüminyum trihidroksit (ATH) ve etilen vinil asetat (EVA)– Magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) karışımlarında sinerjetik etkili alev geciktirici ve duman bastırıcı ajan olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, çinko boratın bozunması ile koruyucu tabaka özelliği olan kömürleşmiş kalıntının daha yüksek verimle meydana geldiği belirtilmiştir [9]. Garba ise çinko boratın bazı tropikal odunlar üzerinde alev geciktirici olarak etkisini araştırmıştır. Yapmış olduğu bu çalışmada, bazı tropikal odunlara termal karakterlerine göre çinko borat aşılamıştır. Bu uygulamanın sonucunda odunlardaki alevin yayılma hızı, parlaklık sonrası süre ve alev sıcaklığı önemli miktarda azalmıştır [10]. Halojen içermeyen polimer sistemlerinde çinko boratlar metal hidroksitlerle birleştirilerek kullanıldığında sinterleşmeye yardımcı olarak yüzeyde kömürleşmiş/seramik kalıntı

oluşturmakta ve polimerin alt yüzeyi için yalıtkan olarak etki etmektedirler. Daha az duman oluşturmaları, daha iyi kömürleşme sağlamaları, karbon monoksit oluşumunu azaltmaları, yüksek sıcaklıklara kadar kararlılıklarını koruyabilmelerinin yanında fiyat/verim oranı olarak da en etkin sonuçları göstermelerinden dolayı çinko boratlar diğer alev geciktiricilerden daha avantajlıdır [3].

Yanmaya dayanıklı boyalarda çinko boratların uygulanabilirliğini, Giúdice ve Benítez, klor içeren alev geciktirici kaplamalarda antimon trioksit yerine $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko boratların etkilerini belirleyerek incelemişlerdir. Çalışma sonucunda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden daha iyi performans gösterdiği belirlenmiş; bu durum yüksek sıcaklıklarda serbest kalan daha yüksek miktardaki hidrat suyu moleküllerinin daha fazla miktarda ısı absorplayabilmesiyle açıklanmıştır. Antimon oksidin yerine tamamen çinko borat kullanılması durumunda ise, daha düşük performans elde edilmesine karşın daha iyi fiyat/verim oranı sergilediğinden, alev geciktirici boyaların üretiminde çinko boratın başarılı olacağı belirtilmiştir [11].

Çinko boratlar, yangın geciktirici olarak kullanımları dışında mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, elektronik parçalarda, halı kaplamalarında, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde, seramik sanayinde erime noktası düşürücü ve korozyon dayanımını geliştirici olarak ve borosilikat hammaddesi olarak da kullanılmaktadırlar [2, 3].

1.2.2 Çinko boratların üretim yöntemleri

Çinko boratların üretim yöntemleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu konuda çoğunluğu patent olmak üzere birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazılarına aşağıda kısaca değinilmiştir.

Bir patent çalışmasında $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x:3.3-3.7$) molekül formülüne sahip kristal yapılı çinko borat üretilmiştir. Tercihen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko boratı üretebilmek için borik asit ve çinko oksit, çinko sülfat ve çinko klorür gibi bileşiklerden birinin en az 70°C sıcaklıktaki sulu ortamda reaksiyonu uygulanmıştır. Reaksiyon tercihen 90-100°C sıcaklık aralığında yürütülmektedir. Bu çalışmada elde edilen çinko boratın polimer katkısı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Patent çalışmasında verilen örnek reçetelere aşağıda değinilmiştir.

Birinci örnekte, 252g boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 541g borik asit (H_3BO_3), 3500ml su içeren bir çözelti ile 71,4g çinko oksit (ZnO), 87g %96'lık sülfürik asit (H_2SO_4) ve 520ml su içeren ikinci bir çözelti yavaşça karıştırılmaktadır. Hazırlanmış karışıma özellikleri bilinen 5.5g çinko borat kristali eklenerek karışım çözeltisi 40°C 'de bir gece karıştırılmaktadır. Oluşan kristaller filtrasyonla ayrılıp daha sonra su ve asetonla yıkanmaktadırlar. Üretilen çinko borat, molekül formüllü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ olan ticari çinko boratın X-ışını kırınım desenine tamamen uymaktadır.

Çalışmada verilen diğer iki örnekte gece boyunca bekletilen çözeltilerin sıcaklıkları değiştirilmiştir. Verilen dördüncü örnekte ise 252g boraks, 541g borik asit ve 3500ml su içeren bir çözelti 95°C 'de hazırlanmış, bu çözelti 126g çinko klorür (ZnCl_2) ve 500ml sudan oluşan ikinci bir çözelti ve 0.25g aşı kristali ile birleştirilmiştir. Karışım gece boyunca 100°C 'de karıştırılmış, kristaller 95°C 'ye soğutulduktan sonra filtre edilmiştir. Filtre edilen kristaller su ve asetonla yıkanıp kurutulmuştur. Analiz sonucunda $2.07\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.71\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü bir çinko borat üretilmiştir. Bu deney reçetesi temel alınarak yapılan diğer bir örnekte gece boyunca bekletme sıcaklığı 99°C ve kristallerin filtrasyon öncesi soğutma sıcaklığı 90°C olarak değiştirilmiştir. Analiz sonucunda $2.05\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.58\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat üretilmiştir. Verilmiş olan başka bir deney reçetesinde ise 3400g kaynayan suya 600g borik asit eklenmiştir. Çözelti karıştırılırken 95°C 'ye ısıtılıp, 12g aşı kristali eklenmiştir. Ayrıca bu karışıma 371g borik asit ve 162.8g ZnO 1 saatlik süre içinde eklenmiştir. Karışım yaklaşık 95°C 'de bir gece karıştırılmıştır. Kristaller filtre edilip, methanol ile yıkanıp, kurutulmuştur. Analiz sonucunda kütlece %37.98 ZnO , %47.13 B_2O_3 ve %14.89 H_2O bileşiminde $2.07\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.66\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat elde edilmiştir. X-ışını kırınım deseni $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko boratla aynı çıkmıştır. Bu deney reçetesi temel alınarak hazırlanan diğer bir örnekte ise eklenen su, borik asit ve çinko oksit miktarları değiştirilmiştir ve karışım 20 saat boyunca 75°C 'de karıştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda $2.04\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.51\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat olduğu belirtilmiştir [12].

Nies, Nelson P., Hulbert, Richard W., yapmış oldukları çalışmada kristal yapıdaki çinko boratları ve hazırlama proseslerini açıklamışlardır. Bu çalışmadaki çinko boratlar, alkali metal boratların sulu çözeltilerinin suda çözünen çinko tuzları ile en

az 70°C'deki, tercihen 90-100°C arasındaki reaksiyonuyla oluşturulmuşlardır. Kristaller çözeltiden filtrasyon ve santrifüjle ayrılmaktadırlar. Bu proseste kullanılan suda çözünebilen çinko tuzları tercihen çinko bromür ($ZnBr_2$), çinko klorür ($ZnCl_2$), çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) gibi inorganik çinko tuzlarıdır. Alkali metal borat olarak ise sodyum tetraborat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve potasyum tetraborat ($K_2B_4O_7$) kullanılmaktadır. İstenilen çinko borat bileşiğini üretmek için çinko tuzunun borat bileşiğine oranı kritiktir. $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ molekül formüllü çinko borat üretebilmek için çinko tuzunun sodyum ve potasyum tetraborata molar oranı 1-1.5 olmalıdır. İstenilen çinko boratı üretebilmek için daha önceden özellikleri bilinen çinko borat kristali aşırı kristali olarak reaksiyon karışımına eklenebilmektedir. Aşağıda, kristal çinko borat hazırlamak için bu patentte uygulanan örnek reçeteler bulunmaktadır.

Birinci örnekte; 668g su içeren reaksiyon balonuna 234.6g çinko klorür, 564g sodyum tetraborat dekahidrat ve 32g %50'lik NaOH çözeltisi eklenmiştir. 4g $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ molekül formüllü aşırı kristali de balona eklendikten sonra 24 saat 95°C'de karıştırılmıştır. Son karışım soğutulduktan sonra kristaller çözeltiden filtrasyonla ayrılmıştır. Su ve metanol ile yıkandıktan sonra atmosferik koşullarda kurutulan ürünün analizleri sonucunda %96.5 verimle ağırlıkça %38.01 ZnO, %48.16 B_2O_3 ve %13.83 H_2O içeren $2.02ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.33H_2O$ molekül formüllü çinko borat elde edildiği ayrıca X-ışını kırınımıyla da onaylanmıştır.

İkinci örnekte; 816g su içeren reaksiyon balonuna 311.9g çinko sülfat, 522.4g sodyum tetraborat pentahidrat ve 1g $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ molekül formüllü aşırı kristali eklenmiştir. Karışım 97°C'de karıştırılmıştır. Ekzotermik reaksiyon nedeniyle 40 dakika sonra sıcaklık kaynama noktasına (103°C) yükselmektedir. 6 saat sonra reaksiyon karışımı soğutulmuş, kristaller filtrasyonla ayrıldıktan sonra su ve metanol ile yıkanıp, kurutulmuştur. $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ molekül formüllü çinko borat %77 verimle elde edilmiş, yapı X-ışını kırınım analizi ile de onaylanmıştır.

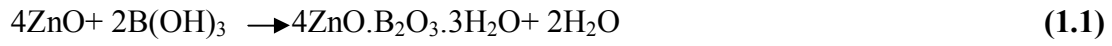
Üçüncü örnekte; 877g su içeren reaksiyon balonuna 311.9g çinko sülfat, 414.3g sodyum tetraborat pentahidrat ve 77.3g %50'lik NaOH çözeltisi eklenmiştir. $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ molekül formüllü 1g aşırı kristali reaksiyon karışımına 97°C'de karıştırılarak eklendikten sonra, 97°C'de 1 gece karıştırılıp ürün ayrılmıştır. X-ışını kırınımıyla $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ molekül formüllü çinko borat olduğu belirlenmiştir.

Dördüncü örnekte; 773.4g su içeren reaksiyon balonuna çinko sülfat çözeltisi oluşturmak için 154.2g %96'lık H_2SO_4 ve 122.8g ZnO eklenmiştir. 100°C'deki karıştırılan bu çözeltiye 432g sodyum tetraborat pentahidrat ve 17.6g ZnO eklenmiştir. Son olarak $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ molekül formüllü çinko borat aşısı kristalinden 1 g eklenip, son karışım 95°C'de 5.5 saat karıştırılmıştır. Karışım soğutulmuş, kristal ürün filtrasyon ile ayrılıp, su ve methanol ile yıkandıktan sonra atmosferik koşullarda kurutulmuştur. Analiz sonucunda katının ağırlıkça %37.85 ZnO, %47.65 B_2O_3 ve %14.5 H_2O içerdiği belirlenmiş ve yapının $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ molekül formüllü çinko borata uyduğu X-ışını kırınım analizi ile onaylanmıştır.

Beşinci örnekte ise 782.7 g su içeren reaksiyon kabına %96'lık H_2SO_4 ve 140.4 g ZnO eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 90°C'ye ısıtılmış, 432 g sodyum tetraborat pentahidrat karıştırılarak eklenmiştir. Çözeltiye 34.5 g %50'lik NaOH çözeltisi ve $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ molekül formüllü 1 g aşısı kristali eklenip, reaksiyon 95°C'de 5.5 saat yürütülmüştür. Son karışım soğutulup, kristal ürün filtrasyon ile ayrıldıktan sonra yıkanıp kurutulmuştur. Yapılan analizler sonucunda ağırlıkça %37.9 ZnO, %47.27 B_2O_3 ve %14.38 H_2O içeren $2.04ZnO.3B_2O_3.3.49H_2O$ molekül formülüne sahip bir ürün elde edildiği belirlenmiş ve yapı X-ışını kırınım analizi ile doğrulanmıştır.

Bu çalışmadaki altıncı örnek Myhnen'nin yapmış olduğu 2,405,366 numaralı patent çalışmasındaki prosedüre uygun olarak yapılmıştır. Çinko sülfat çözeltisi, 659.3 g ZnO'in 828 g %96'lık H_2SO_4 'e eklenip, daha sonra 4613 ml'ye seyreltilmesiyle oluşturulmuştur. Hazırlanan çözeltinin 270 ml'si 948 g suya ilave edildikten sonra, 2476 g boraks 146 g'lık porsiyonlar halinde her 7 dakikada bir karıştırılarak oda sıcaklığında karışıma eklenmiştir. Daha sonra karışıma 225g %50'lik NaOH ve 429g su yarım saatlik sürede ilave edilmiş, karışım bir gece karıştırılarak bekletilmiştir. Katı ürün filtrasyon ile ayrılıp, su ve methanol ile yıkanıp ve kurutulmuş; analiz sonucunda %29.29 ZnO, %37.76 B_2O_3 içeren ve $2.03ZnO.3B_2O_3.9.93H_2O$ molekül formülüne sahip çinko borat elde edildiği belirlenmiştir. X-ışını kırınım deseninin ise $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ molekül formüllü çinko borata uyduğu görülmüştür. Bu çalışmada, elde edilen çinko boratların çeşitli halojenli polimerler için, örneğin poliolefinler, poliestерler, poliepoksiler, polivinil klorürler için alev geciktirici olarak kullanılabilecek katkı malzemeleri olduğu belirtilmektedir [13].

Schubert tarafından patentlenen çalışmalarda ise, $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü hidrat yapılı bir çinko boratın üretimi açıklanmıştır. Suda çok az çözünen kristal yapılı bu çinko boratın, $415\text{-}425^\circ\text{C}$ gibi yüksek dehidratasyon sıcaklığından dolayı, polimer malzemelerin işlenmesindeki yüksek sıcaklıklar için de uygun olan bir katkı olduğu belirtilmiştir. Çalışmalarda, hidrat suyu içeren çinko boratların farklı yöntemlerle üretimi mümkün olmakla birlikte, stokiometrik oranlardaki çinko oksit ve borik asidin sulu çözeltilerde, yüksek sıcaklıkta reaksiyonuna dayanan yöntemin en fazla tercih edilen yöntem olduğu belirtilmektedir. 1.1 numaralı denklikle gösterilen reaksiyon tercihen karışımın kaynama noktası yakınlarında ve aşırı kristali varlığında gerçekleştirilir.

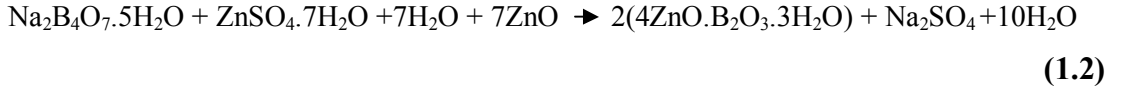


İstenilen çinko boratın bu yöntemle üretiminde yüksek reaksiyon hızının sağlanması için, reaksiyon karışımındaki maddelerin başlangıç konsantrasyonunun ağırlıkça %5'den fazla ve tercihen % 10-20 arasında olması gerekmektedir. Ayrıca çinko oksidin tamamının reaksiyona girmesi için borik asidin molar olarak yaklaşık %5 fazlasının kullanımının tercih edildiği de belirtilmektedir. İstenilen çinko boratın, reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra filtrasyonla kolaylıkla ayrılarak kurutulduğunu belirten araştırmacı, tekrarlanabilen tutarlı sonuçlar elde edilmesi için, gerekli miktardaki borik asidin çinko oksiti içeren kaynayan suya iki parça halinde kademeli olarak ilave edilmesinin ve reaksiyon karışımının reaksiyon süresince hızlı ve etkin şekilde karıştırılmasının gerektiğini belirtmektedir.

Araştırmacı, patentlerde sözü edilen çinko boratın, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ bileşimli çinko boratı içeren bir sulu süspansiyonun geri soğutucu altında kaynatılması ile de elde edilebildiğini belirtmiştir. Bu yöntemde reaksiyonun tamamlanması için başlangıç maddesi olan $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 'nun sulu süspansiyondaki konsantrasyonunun % 5'den daha az olması gerektiği; % 5'lik bir süspansiyonda ise, atmosferik basınçta sürekli rifleks uygulanması sonucu tam hidrolizlenmenin ancak 5 günde tamamlandığı belirtilmiştir. Eğer borik asit fazlalığı içeren süspansiyonda rifleks daha uzun süre, örneğin 1 ay, devam ettirilirse ürünün $6\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine dönüştüğü belirtilmektedir. Araştırmacı, bu son bileşiğin Lehmann ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çinko oksidin borik asitle 165°C 'deki hidrotermal reaksiyonu ile de elde edildiğini belirtmektedir.

Shubert patent çalışmalarında $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko boratın, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ile gereken stokiometrik miktardaki çinko oksitle su içinde, yine riflaks uygulanarak reaksiyonu ile de hazırlanabileceğini belirtmiştir. Araştırmacı reaksiyon ortamına $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aşısı kristali ilavesinin, ya da çinko sülfat/çinko klorür ilavesiyle bir miktar çinko iyonunun karışımda bulunmasının sağlanmasının reaksiyonu katalizleyebileceğini de belirtmiştir.

$4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın üretimi için aynı çalışmada denenen bir diğer yöntemde bor kaynağı olarak boraks pentahidrat, çinko kaynağı olarak çinko sülfat, çinko oksit gibi bir çinko bileşiği kullanılarak; reaksiyon yine sulu ortamda ve karışımın kaynama sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Önceki yöntemlerle benzer şekilde, aşısı kristalinin varlığıyla 1.2 denklighindeki reaksiyonun birkaç saatte tamamlanmasının sağlandığı gösterilmiştir [14, 15].



Aşağıda Shubert'in patentinde önerilen yöntemlerin uygulamaları ile ilgili örnekler verilmektedir.

Birinci örnekte 200g $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko borat 4.5L deiyonize suya eklenmiş, 6gün boyunca geri akım altında kaynatılmıştır. Bu sürede karışımın pH'ı 7.8'den 4.5'e inmiştir. Reaksiyon karışımının filtre edilmesi ve katının deiyonize su ile yıkanıp kurutulmasından sonra $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ molekül formüllü çinko boratın %97 verimle elde edildiği belirtilmiştir.

İkinci örnekte 100g $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 74.9g ZnO, 7.2 g aşısı kristali ve 2L deiyonize sudan oluşan karışıma 0.5g çinko klorür eklenmiş; karışım 5L'lik bir balonda mekanik karıştırma uygulanarak geri akım (riflaks) altında 6 saat kaynatılmıştır. Reaksiyon karışımının soğutulup, filtre edilip, katının kurutulması sonucu, yapısı X-ışını kırınımıyla da belirlenen $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin %98 verimle elde edildiği belirtilmiştir.

Üçüncü örnekte 488.4g ZnO ve 3.5L deiyonize sudan oluşan karışım kaynatılmış; 28g aşısı kristali ve 97.4g borik asit eklendikten sonra karıştırılarak riflaks altında 2.5 saat daha kaynatılmıştır.. Bu aşamada karışıma tekrar 97.4g borik asit ilave edilmiş aynı sürede karıştırma ve kaynatma işlemi devam ettirilmiştir. Soğutma, filtrasyon,

yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği yine % 97 verimle elde edilmiştir.

Dördüncü örnekte ise, 45.9g boraks pentahidrat 1L sıcak deiyonize suda çözülmüş, bu çözeltiye 250 mL su içerisinde çözülmüş 43.1g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Hemen beyaz bir çökelti oluşan karışım kaynatılmış ve içine 85.5g ZnO ve 6.2g aş kristali ilave edilmiştir. 6 saat süreyle riflaks altında kaynatılan karışımdan soğutma sonrası süzülerek ayrılan katının yıkama, kurutma işleminden sonra az miktarda reaksiyona girmeyen çinko oksitle $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden oluştuğu ve verimin yine % 97 olduğu belirtilmiştir. $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin 415°C 'de yeterli süre ısıtılmasıyla gerçekleştirilen dehidratasyonla $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ molekül formüllü çinko boratın elde edildiği; dehidratasyonun $500\text{-}550^\circ\text{C}$ arasında yapılan ısıtma işlemi ile 3-5saat arasında tamamlandığı gösterilmiştir [14].

Sawada ve arkadaşları tarafından patentlenen bir çalışmada ise, araştırmacılar boraks pentahidrat ve borik asit karışımlarının sülfürik asitli çözeltiler içinde ve aş kristali içeren bir ortamda çinko oksitle reaksiyona sokulmasıyla çinko boratın elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada, borik asidin suda çözündürülmesinden sonra bu çözeltiye katı halde çinko oksit ve ek borik asit ilavesiyle ve reaksiyonun önce 60°C 'de 90 dakika karıştırma; ardından 90°C 'de 4 saat karıştırma uygulanarak yürütülmesi ile de istenilen yapıdaki çinko boratların elde edildiği belirtilmiştir. Bu patent çalışmasında çöken çinko borat bileşiğinin çözeltiden süzülerek ayrılmasından sonra, yıkama ve 105°C 'de kurutma işlemi uygulanmıştır. Bu son üretim yönteminde aş kristali ilavesiyle de üretimin yapılabileceği belirtilmiştir. Üretilen malzemelerin karakterizasyonu XRD analizleriyle belirlenmiştir [16].

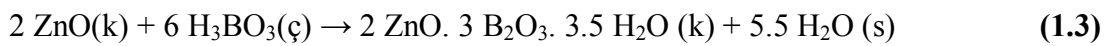
Shete ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ZnO ve H_3BO_3 'ten $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko boratın kesikli çalıştırılan karıştırıcı bir reaktörde üretiminde; karıştırıcı tipi, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan ZnO'nin tanecik boyutu ve reaksiyon ortamındaki H_3BO_3 konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği ve ürünün tanecik boyutu üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmektedir:

- Reaksiyonda uygulanan hidrodinamik şartlar hem reaksiyonda elde edilen dönüşüm verimini, hem de ürünün tanecik boyutunu oldukça etkilemektedir. Araştırmacılar, reaksiyon sırasında homojen süspansiyon oluşumunu

sağlayan minimum karıştırma hızından daha yüksek hızların uygulanması gerektiğini; böylece hem dönüşümün arttığını hem de daha küçük tanecikli ürünün elde edildiğini belirlemişlerdir.

- Çinko oksitin tanecik boyutu ile oluşan çinko boratın partikül boyutu arasında doğru orantılı bir ilişki olup; reaksiyon dönüşümü de başlangıç tanecik boyutunun küçülmesiyle artmaktadır. Bu sonuca göre, araştırmacılar reaksiyonun yüzey kontrollü olduğunu belirtmektedir.
- Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla reaksiyonun hızlandığı ve dönüşümün arttığı; ayrıca ürünün ortalama tanecik boyutunun da azaldığı belirlenmiştir.
- Borik asit fazlasının kullanılması reaksiyon dönüşümünü belirgin şekilde artırmakta, ancak ürünün tane boyutunu da artırmaktadır [17].

Çinko boratların üretimi ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar özetlenecek olursa, çinko boratlar genellikle borik asidin sulu çözeltilerine üretilen çinko boratın yapısal formülünün gerektirdiği stokiyometrik oranlarda çinko oksit ve üretilmek istenen çinko boratın kristallerinin aşırı kristali olarak eklenmesinden sonra; süspansiyonun sabit sıcaklıkta (70-90°C) bir süre karıştırılması sonucunda, 1.3 numaralı reaksiyon denkleminde göre gerçekleştirilen katı-sıvı reaksiyonu ile üretilir [7]. Üretimde, çinko oksitin tam dönüşümünün sağlanması için borik asidin fazlası kullanılır. Bu nedenle, reaktörde üretilen çinko borat içindeki serbest borik asidin uzaklaştırılması için yıkama ve kurutma işlemleri uygulanır.



Günümüzde ürün özelliklerini geliştirmek, reaksiyonları hızlandırmak gibi çeşitli avantajları sağlamak için birçok reaksiyon, kristalizasyon ve çöktürme proseslerinde ultrases enerjisi kullanılmaktadır. Ultrases dalgaları, insanların duyma sınırının üzerinde, 20kHz ile 100MHz frekans aralığındaki boyuna dalgalardır. Ultrases gücü, sıvı ortamda kavitasyon oluşumuna neden olmaktadır. Kavitasyon sonucunda sıvı içinde çeşitli boyutlarda hava ve buhar kabarcıkları oluşmaktadır ve bunlar basınç dalgaları boyunca titreşim göstermektedirler. Bölgesel olan yüksek basınçtan dolayı oluşan kavitasyon çökelmelerinin oluşturduğu şok dalgaları ve mikrojetler, sıvı molekülerinin hareketlerinin ivmelenmesine ve moleküler etkilerin artmasına neden olmaktadır [18].

Ultrases dalgalarının kimyasal ve biyolojik etkileri, ilk olarak Loomis tarafından 1927 yılında belirlenmiştir [19]. Daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda da, ultrases etkisiyle proseslerde ve reaksiyon ürünlerinin özelliklerinde belirgin değişiklikler meydana geldiği bilinmektedir. Günümüzde, ultrases dalgaların kimyasal proseslerde kullanımı sonokimya olarak tanımlanmaktadır.

Örneğin, polimer sentezlerinde ultrases uygulandığında reaksiyon hızının arttığı ve polimer yapılarında, özellikle molekül ağırlığında ve tane boyutu dağılımında iyi bir kontrol sağlandığı açıklanmış; ayrıca ultrases gücünün artmasıyla ortalama tane boyutunun azaldığı belirtilmiştir [20]. Sonokristalizasyon olarak adlandırılan ve ultrases uygulanarak gerçekleştirilen kristalizasyon işlemlerinde de kristallerin saflığı, tane boyutu, ve şekli gibi fiziksel özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilmesi; ayrıca nükleasyon (çekirdeklenme) ve büyüme kademelerinden oluşan kristalizasyon döngüsünün tamamlanma zamanının kısaltılması mümkün olabilmektedir [21].

Ultrases kullanımının çinko borat üretiminde de etkili olduğu daha önce yapılan bazı ön araştırmalardan bilinmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında ultrases enerjisinin çinko borat üretiminde dönüşüm verimi ve ürünün özellikleri üzerindeki etkisi de incelenen parametrelerden biri olarak alınmıştır.

1.2.3 Nano çinko boratlar

Nano malzemeler, çok genel olarak nanokristalin malzemeler ve nano tanecikler olarak sınıflandırılırlar. Nanotanecikler eşdeğer çapları 100nm'nin altında olan disperse tanecikler olarak tanımlanabilir. Nanokristalin malzemeler ise, boyutları 100nm'nin altında olan polikristal birim yapıların birleşmesiyle oluşan kütsel malzemelerdir. Bu tanımlamalara göre nano tanecikler nanokristalin malzemelerin yapı taşlarıdır.

Son yıllarda nanomalzemelerin kullanımları, elektronik, katalizör, seramik, manyetik veri saklama gibi potansiyel uygulamalarından dolayı gittikçe artmıştır. Nanomalzemeler üzerindeki araştırmalar disiplinler arası bir çabadır; fizik, kimya, mekanik, malzeme bilimi, biyoloji ve tıp alanındaki araştırmacıların çalışmalarını kapsamaktadır.

Nano taneciklerin en önemli özelliği, yüzey/hacim oranlarının; buna bağlı olarak yüzey atomlarının sayısının mikro taneciklere kıyasla çok daha fazla olmasıdır.

Nano taneciklerde yüzey atom sayısının toplam atom sayısına oranı % 50'lere kadar çıkabilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle, nano taneciklerin çeşitli yollarla işlenmesiyle imal edilen nanomalzemeler mekanik dayanıklılık, difüzyon, ısı kapasitesi, elektriksel direnç vb. fiziksel ve mekanik özelliklerinde daha büyük taneciklerden üretilen malzemelere göre farklılıklar göstermektedir..

Nanotaneciklerin sentezi ve endüstriyel üretimi için kullanılmakta olan yöntemler, gaz fazında sentez yöntemi, sıvı fazda sentez yöntemi, katı fazda sentez yöntemi ve bunların farklı bileşimleridir [22].

Gaz fazında sentez yöntemleri, buhar fazın oluşturulmasındaki farklılıklara göre fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB), aerosol yöntemi gibi alt gruplara ayrılmaktadır. Tüm bu yöntemlerde, oluşturulan buhar içindeki atomlar yüksek konsantrasyon nedeniyle meydana gelen aşırı doygunluk etkisiyle birleşerek kümeleşmekte ve nano tanecikleri oluşturmaktadır.

KBB yöntemi, ince film oluşumunda yıllardır kullanılan bir tekniktir. Bu proseste, malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılmakta ve bu bileşikler sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılmaktadırlar. FBB yöntemi çok yönlü bir sentezleme yöntemidir. Proses koşullarının dikkatlice izlenmesi ile nanometrik veya atomik ölçülerde ince film malzemeleri hazırlanabilmektedir. FBB prosesinde buharlaşma, spreyleme, lazer ve iyon ışıması yöntemlerinin kullanılmasıyla sağlanır. Aerosol yöntemi, öncü kimyasal malzemelerin aerosol damlaları içine atomizasyonunu içmektedir. Aerosollerin ısıtılmış reaktör içerisine taşınması sonucu çözelti ya buharlaştırılır ya da yakılır, böylece ya çok ince tanecikler ya da ince bir film oluşturulur. En çok kullanılan aerosol prosesi yöntemi sprey piroliz yöntemidir [22].

Sıvı fazda sentez yöntemleri, sol-jel yöntemi veya ıslak kimyasal sentez yöntemi olarak uygulanmaktadır. Sol-jel yönteminde önce uygun başlatıcı maddelerden hidrolizleme ile "sol" olarak adlandırılan kolloidal bir süspansiyon oluşturulmakta ve daha sonra polimerizasyon veya kondensasyon ile viskoz bir jel haline, daha sonra da katı taneciklere dönüştürülmektedir [22].

Islak kimyasal sentez yöntemi, nano taneciklerin uygun bir şekilde aşırı doygunluk yaratılmış çözeltilerden çöktürme veya kristalizasyonla elde edilmesine dayanmaktadır. İnorganik nano taneciklerin bu yöntemle üretimi, sol-jel üretim yöntemine göre daha etkin ve ekonomik olmaktadır. Bu yöntemde, çözeltide aşırı

doğunluğun oluşturulmasından sonra nano taneciklerin oluşumu, homojen veya heterojen (aşı kristali ilavesi ile) çekirdekleşme (nükleasyon) ile sağlanmaktadır. Bu yöntemde, reaksiyon hızının artırılması ve aglomerasyonun önlenmesi için sentez sırasında ultrasonik etki uygulanmasıyla verimin arttığı bilinmektedir [22].

Katı fazda nano tanecik sentezi, katı halde yer değiştirme reaksiyonu ile gerçekleştirilmekte ve bu amaçla hammaddeler bilyalı değirmen gibi uygun bir öğütücü içinde karıştırılarak, öğütülürken; kimyasal reaksiyon için gerekli enerji mekanik enerji olarak sisteme verilmekte ya da ek olarak ısıtma uygulanarak da sağlanmaktadır.

Nanoteknolojilerdeki ilerlemeler sonucunda; boya, tekstil, kompozit yapı malzemeleri gibi birçok alanda alev geciktirici, antikorozyon ve antibakteriyel katkı malzemesi ayrıca lubrikant olarak kullanılan çinko boratların nano tanecik yapısında üretimi için uygun yöntemlerin araştırılması ilgili çalışmalar da artmıştır. Antibakteriyel ve anti-mantar ajanı olarak kullanılan çinko boratların etki mekanizmaları hala tam olarak açıklanmamakla birlikte, Ag ve Cu nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında nano çinko boratların zehirli olmaması ve kolay bulunabilmeleri ve daha ucuz olmaları nedeniyle diğer ajanlara göre avantajlı oldukları bilinmektedir [23].

Nanoçinko boratların üretimine yönelik birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

J. X. Dong ve Z. S. Hu tarafından yapılan bir çalışmada tane boyutu 20-50 nm arasında olan bir çinko borat, etanolün çözücü olarak kullanıldığı süperkritik akışkan kurutma tekniği ile elde edilmiştir. Bu teknik suda ve alkolde çözünmeyen inorganik, nanometrik boyuttaki parçacıkların hazırlanmasında evrensel bir hazırlama tekniği olarak bilinmektedir. Çalışmada, çinko nitrat ve boraks sulu çözeltilerinin uygun miktarların karıştırılmasıyla elde edilen çinko borat süspansiyondan filtre edilerek ayrılmış, ayrılan katı yeterli miktarda su ile yıkandıktan sonra mutlak etil alkol içine alınarak alkollü bir süspansiyon hazırlanmıştır. Bu süspansiyon daha sonra bir otoklav içinde 8.3 MPa basınca karşılık gelen 536 K sıcaklığa 5K/dakika hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta yarım saat bekletilmiştir. Alkol karışıma azot beslenerek yavaş bir şekilde buharlaştırılmıştır. Böylece elde edilen nano çinko borat, dağıtıcı madde olarak sorbitol monosteratla birlikte 500SN yağlama yağına ısıtılarak

karıştırılmıştır. Elde edilen bu nano çinkoborat katkılı yağın tribolojik özelliklerinin çok iyileştiği yapılan testlerle gösterilmiştir [24].

Yumei Tian ve çalışma arkadaşları, tek basamaklı çöktürme yöntemiyle hidrofobik çinko borat nanoplakların sentezlenmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada, 100 ml 0.1 molar $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 20 ml mutlak etanol ve belirli miktarda oleik asitle karıştırılmış; riflaks uygulanarak 70 °C'ye ısıtılan karışıma 10 ml 2 molar sulu $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edilmiştir. . pH<7 olan karışım, 6.5 saat boyunca karıştırılarak ısıtılmış, elde edilen süspansiyondan katı faz filtre edilerek ayrılmıştır. Araştırmacılar yıkama ve 80 °C'de kurutma sonucunda ortalama çapları 100–500 nm ve kalınlıkları 30 ± 5 nm olan $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde nanoplakların elde edildiğini belirtmişlerdir [25].

Xixi Shi ve arkadaşları, kimyasal formülü $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olan çinko boratın nano/mikro yapıdaki çubuk, kablo, küre gibi farklı morfolojilerde üretimini incelemişlerdir. Araştırmacılar sentezi yüzey aktif madde katkılı ortamda gerçekleştirilen hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Karışımın başlangıç pH'ı, sıcaklık, süre, reaktanların konsantrasyonları gibi parametrelerin sentez üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun kullanıldığı çalışmada, Hem yüzey aktif madde olarak kullanılan polietilen glikolün (PEG), hem de incelenen diğer parametrelerin elde edilen ürünün morfolojisi üzerinde önemli etkileri olduğu belirlenmiştir [23].

J.B. Chang ve arkadaşları, sinterleşme ile polikristal ZnB_4O_7 nanotüplerin oluşumunu incelemişlerdir. Çalışmada çinko nano parçacıklarla B_2O_3 (kütlece 1:1) içeren bir toz karışım katalizör olarak kullanılan AgNO_3 varlığında argon gazı ortamında 500°C'de sinterleştirilmiştir..Sinterleşme sonunda, çapları 10 nm seviyelerinde, uzunlukları ise 10 mm seviyelerinde olan nano tüp yapısında ZnB_4O_7 ürün elde edilmiştir. Ürünün kristal yapıları X-ışını kırınımıyla tespit edilmiştir [26].

Nano çinko borat üretimi için kullanılan farklı bir yöntem de, literatürde koordinasyon homojen çöktürme yöntemi olarak adlandırılan yöntemdir. Bu yöntem, çinko iyonunu içeren bir bileşiğin, bor içeren çöktürücü reaktanın da bulunduğu bir çözelti içinde uygun bir koordinasyon bileşiği ile reaksiyona sokularak bir kompleks çözeltisi elde edilmesinden sonra; kompleks çözeltisinin sıcaklığının ve/veya konsantrasyonunun değiştirilmesiyle çinko kompleksinin parçalanarak iyonlarının

Çözeltiye geçmesine dayanmaktadır. Çinko iyonları ve bor içeren çöktürücü bile i in iyon veya moleküllerinin çözeltide homojen bir şekilde dağılmış olması, çöktürme reaksiyonunun moleküler düzeyde gerçekleşmesini, böylece çöken bile i in nano tanecik yapısında elde edilmesini sağlamaktadır.

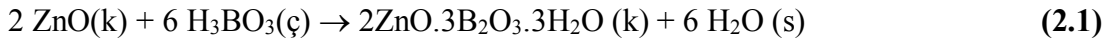
Bu yöntem Chen Ting ve arkadaşları tarafından, ZnO ve H_3BO_3 'den $ZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ ($y=0.3-0.4$, $z=1.0-1.4$) bileşiminde amorf çinko boratın nanometrik boyutlarda a  yapılı olarak sentezlenmesinde kullanılmıştır. Kompleksleme maddesi olarak konsantre amonyak   zeltisi (25% NH_3) kullanılmıştır [5].

Aynı yöntem yine Chen Ting ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, $2ZnO \cdot 2.2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ bileşimindeki bir çinko boratın yine nanometrik boyutta; ancak pulsu yapıda kristalin bir bileşik olarak sentezlenmesi için de kullanılmıştır. Bu çalışmada çinko kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2$, bor kaynağı olarak ise $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ kullanılmıştır [27].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin, çinko oksit (ZnO) ve borik asitten (H_3BO_3) sulu ortamda gerçekleştirilen 2.1 numaralı katı-sıvı faz reaksiyon eşitliğine göre üretiminde reaksiyon parametrelerinin etkisi deneysel olarak incelenmiştir. İncelenen parametreler reaktan oranları, reaksiyon karışımının süspansiyon yoğunluğu ve sıcaklık olup; ayrıca ultrases uygulanması sonucunda reaksiyon hızı ve veriminde meydana gelen değişim de araştırılmıştır.



Deneysel çalışmanın ilk aşamasında reaksiyon karışımındaki başlangıç $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ mol oranı ve süspansiyon yoğunluğunun etkisi, reaksiyonun sabit sıcaklık (80°C) ve çalkalama hızında (130rpm) çalıştırılan bir su banyosunda gerçekleştirildiği deneylerle belirlenmiştir. Bazı deneylerde reaksiyon koşullarında yapılan değişiklikler Çizelge 2.1’de ayrıca gösterilmiştir.

Deney koşulları Çizelge 2.1’de verilen bu deneylerde kapaklı cam erlenler içinde hazırlanan reaksiyon karışımları denge koşullarının sağlanması için 24 saat (ayrıca reaksiyon süresi belirtilmeyen tüm deneylerde) bekletilmiş; karışımlar nominal maksimum porozitesi 10-16 μm aralığında olan sinter diskli cam filterlerde vakumda süzülerek katı ve sıvı fazlar ayrılmıştır. Katı fazlar tutulan çözeltinin giderilmesi için her deneyde 30°C ’deki 500ml deiyonize su ile yıkanmış ve ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Katı ve sıvı fazların ZnO ve B_2O_3 içerikleri kimyasal analiz ile belirlenmiştir. Katı fazların bileşimleri X-Işınlari kırınım analizleri yapılarak da kontrol edilmiş, ayrıca tane boyut dağılımları belirlenmiş ve mikroskopik inceleme ile kristal morfolojileri incelenmiştir.

Çizelge 2.1 : Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar

Deney No	Karışımda H_3BO_3/ZnO mol oranı	H_2O Miktarı g	H_3BO_3 Miktarı g	ZnO Miktarı g	Toplam Miktar g	¹ Teorik Süspansiyon Yoğunluğu g Znborat/100 g karışım
Şahit	0.0	235.01	0.00	14.98	250	--
T1	3.0	225.43	17.05	7.49	250	7.8
T2	3.2	224.44	18.03	7.49	250	7.8
T3	3.4	223.46	19.35	7.49	250	7.8
T4	3.0	219.31	21.33	9.36	250	9.8
T5	3.2	217.88	22.76	9.36	250	9.8
T6	3.4	216.46	24.18	9.36	250	9.8
T7	3.0	213.19	25.60	11.24	250	11.8
T8	3.2	211.49	27.31	11.24	250	11.8
T9	3.4	209.75	29.01	11.24	250	11.8
T10	3.0	200.86	34.13	14.98	250	15.7
T11	3.2	198.37	36.42	14.98	250	15.7
T12	3.4	196.40	38.69	14.98	250	15.7
T13 ²	3.0	225.45	17.07	7.49	250	7.8
T14 ²	3.2	224.34	18.21	7.49	250	7.8
T15 ²	3.4	223.18	19.34	7.49	250	7.8
T16 ³	3.0	225.34	17.07	7.49	250	7.8
T17 ^{2,4}	3.0	225.48	17.07	7.49	250	7.8
T18 ^{3,4}	3.0	225.48	17.07	7.49	250	7.8
T19 ^{3,5}	3.0	225.59	17.07	7.49	250	7.8
T20 ^{2,4,5}	3.0	225.27	17.07	7.49	250	7.8
T21 ^{3,4,5}	3.0	225.13	17.07	7.49	250	7.8

1:Teorik süspansiyon yoğunluğu tüm ZnO 'ın $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ 'ya dönüşmesi durumunda ulaşılacak süspansiyon yoğunluğudur; **2:**Bu deneylerde bekletme süresi 48saattir.; **3:**Bu deneylerde bekletme süresi 7 gündür; **4:**süspansiyonda ağırlıkça % 0.1 olacak şekilde 0.26 g aşırı kristali (ZB-467) ilave edilmiştir; **5:** reaksiyon 90 °C'de gerçekleştirilmiştir

Çalışmanın ikinci aşamasında, reaksiyon karışımındaki başlangıç H_3BO_3/ZnO mol oranının, sıcaklığın ve ultrases enerji uygulanmasının reaksiyon hızı ve ürün çinkoboratin bileşimi üzerindeki etkisi, sabit sıcaklıkta kesikli olarak çalıştırılan karıştırılmalı bir reaktörde incelenmiştir. Şekil 2.1'de gösterilen deney sistemi 1 litre kapasiteli ceketli cam reaktör, mekanik bir karıştırıcı ve bir termostattan oluşmaktadır. Buharlaşmanın önlenmesi için bir geri soğutucu kullanılmış, tüm deneylerde karıştırıcı elemanın reaktör tabanından yüksekliği, karıştırma hızı (360rpm) ve toplam karışım miktarı sabit tutulmuştur. Ultrases enerjisinin reaksiyon hız ve verimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, ultrases dalgaları reaktör

içine daldırılan ultrases probu ile (Bandelin –Sonopuls HD 3200: 200 W maksimum çıkış güç, 20 kHz frekans) uygulanmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı, termostatin dış kontrol sistemi ile reaksiyon karışımına daldırılan termoeleman üzerinden ayarlanarak sabit tutulmuştur. Deneylerde, belirli miktardaki su reaktör içinde reaksiyon sıcaklığına ısıtıldıktan sonra ZnO ilave edilmiş; borik asit ise kalan su içinde reaksiyon sıcaklığında çözündürüldükten sonra, reaktöre çözelti halinde ilave edilmiştir. $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ZB-467 Great Lakes Chemical Corporation) aşırı kristalleri de reaktöre borik asit çözeltisi ile birlikte ilave edilmiştir.



Şekil 2.1 : Deney sistemi

Reaksiyonun başlangıç anı (t_0) olarak kabul edilen bu andan itibaren, 1'er saat aralıklarla ve 6 saat süresince, karıştırma durdurulmadan homojen süspansiyon numuneleri alınmıştır. Tüm deneyler 24 saat sürdürülüp, 6. saate kadar her saatte numune alınmış; 6. saaten sonra sadece 24. saatte tek numune alınmıştır. Ultrases uygulanan deneylerde uygulama yine sadece 6. saate kadar yapılmıştır. Numuneler yine maksimum porozitesi 10-16 μm aralığında olan sinter diskli cam filtelerde vakumda süzülerek katı ve sıvı fazlar ayrılmıştır. Katı fazlar herhangi bir yıkama işlemi uygulanmadan 70°C'deki etüvde kurutulmuştur. Katı ve sıvı fazların kimyasal analizleri ve katı fazın fiziksel karakterizasyonu çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneyler için açıklanan yöntemlerle yapılmıştır. Karıştırmalı reaktörde yürütülen deneylerde uygulanan koşullar Çizelge 2.2'de verilmektedir. Tüm deneylerde toplam reaksiyon karışımı 1000 gram olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 2.2 : Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar

Deney no	US Güç %	Sıcaklık °C	Karışım H ₃ BO ₃ /ZnO mol oranı	Aşı Kristali g	H ₂ O Miktarı g	H ₃ BO ₃ Miktarı g	ZnO Miktarı g	*Teorik Süspansiyon Yoğunluğu gZnborat/100 g karışım
R1	0	80	3.20	0.80	897.21	72.83	29.96	7.8
R2	30	80	3.20	0.80	897.21	72.83	29.96	7.8
R3	0	80	3.80	0.80	883.60	86.44	29.96	7.8
R4	30	80	3.80	0.80	883.60	86.44	29.96	7.8
R5	0	90	3.20	0.80	897.21	72.83	29.96	7.8
R6	30	90	3.20	0.80	897.21	72.83	29.96	7.8
R7	0	90	3.80	0.80	883.60	86.44	29.96	7.8
R8	30	90	3.80	0.80	883.60	86.44	29.96	7.8
R9	30	90	4.50	0.80	867.62	102.42	29.96	7.8

*: Teorik süspansiyon yoğunluğu tüm ZnO'nin 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O'ya dönüşmesi durumunda ulaşılacak süspansiyon yoğunluğudur.

Son olarak da üçüncü bir aşamada, nano boyutlu çinko borat sentezinde kullanılan ve literatürde koordinasyon homojen çöktürme yöntemi olarak bilinen bir yöntemin uygulanabilirliği ve tane boyutu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu deneylerin ayrıntısı sonuçlar kısmında ilgili bölümde verilecektir.

2.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

Tüm deneylerde analitik saflıkta H₃BO₃ (Merck), ZnO (extra pure-Merck), ve 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O (ZB-467 Great Lakes Chemical Corporation).

Kimyasal analizlerde de analitik saflıkta EDTA (Merck), NaOH (Merck), HCl (% 37-fuming- Merck) ve mannitol (Merck) kullanılmıştır.

Tüm reaksiyonlarda ve analizlerde 0.067 mS/cm iletkenlik değerindeki (Purelab-ELGA cihazından sağlanan) deiyonize su kullanılmıştır.

2.1.2 Kullanılan analiz yöntemleri

- Katı faz analizleri:

Kurutulmuş katı faz numunelerinin belirli miktarı bir miktar deiyonize su ile karıştırılıp, üzerine çözünmesine yetecek miktarda %37'lik HCl ilave edildikten sonra, 250 veya 500ml'lik balon jöjelerde deiyonize su ile tamamlanarak analiz çözeltileri hazırlanmıştır.

- ZnO Analizi: Bu amaçla kompleksometrik EDTA titrasyonu yöntemi kullanılmıştır [28]. Hazırlanan katı faz analiz çözeltilerinden alınan belirli miktardaki numunenin pH'ı, 1 M NaOH çözeltisi ile pH-metre ile kontrol edilerek 7 civarına ayarlanmış, daha sonra Erichrom Black T indikatörü ve 10ml tampon çözelti ilave (pH 10) edilip, 0.1 M EDTA çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.
- B₂O₃ Analizi: Bu amaçla, zayıf asit olan borik asitin mannitol ile komplekslenerek kuvvetli asit haline dönüştürülmesinden sonra, standart NaOH çözeltisi ile asit-baz titrasyonu yöntemi kullanılmıştır [29]. Ancak, numunenin içerdiği Zn iyonlarının kullanılan titrasyon çözeltisi olan NaOH çözeltisi ile reaksiyonunun önlenmesi için titrasyondan önce Zn iyonlarının EDTA ile komplekslenmesi gereklidir. Bu nedenle, katı faz analiz çözeltilerinden alınan belirli miktardaki numunenin üzerine Zn analizinde harcanandan 1-2 damla fazla EDTA çözeltisi ilave edilmiş, numune metil kırmızısı indikatörüne karşı 1:1 HCl çözeltisi ile asitlendirilmiş ve kaynamaya başlayana kadar ısıtılarak çözünmüş CO₂'in giderilmesi sağlamıştır. Hızlı bir şekilde soğutulan çözeltideki asit fazlası önce 1N NaOH, daha sonra 0.1N NaOH ilavesiyle nötralize edilerek çözelti pH'ı 7'ye ayarlanmıştır. HCl fazlası nötralize edilen çözeltiye yeterli miktarda mannitol ilave edilerek borik asitin komplekslenmesi sağlandıktan sonra, bu komplekslenme nedeniyle oluşan ve çözeltideki borik aside eşdeğer olan asitlik 0.1N NaOH ile tekrar pH:7 değerine kadar titre edilmiştir.
- X-Işınları Kırınım Analizi: Katı faz numunelerinin kimyasal yapıları, PANalytical, X'Pert PRO XRD cihazı ile Cu K α radyasyonu kullanılarak 40kV, 40mA'de 20-45° 2 θ aralığında ve 0.03°/s tarama hızında çekilen X-ışınları kırınım analizleri ile incelenmiştir.
- Tane Boyutu Analizi: Deneylerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları, foton korelasyon spektroskopisi (dinamik ışık saçılımı) tekniğine dayanan ve He-Ne lazer kaynağı içeren boyut analiz cihazları ile yapılmıştır. Tane boyut aralıklarına bağlı olarak Malvern Mastersizer 2000 (0.02-2000 μ m aralığında) veya Malvern Zetasizer Nano S (0.6nm-6 μ m aralığında) cihazları kullanılmıştır. Mikroskopik İnceleme: Katı fazların tanecik şekilleri ve boyutları, Evolution LC Color- PL-A 662 dijital kameralı Olympus BX51

optik mikroskobunda çekilen resimlerin Image-Pro.Plus (ver. 5.1) imaj analiz programı ile değerlendirilmesi ile incelenmiştir.

- Sıvı faz analizleri:

Deneylerde alınan süspansiyon numunelerindeki katı fazın süzülerek ayrılmasından kalan çözeltiler, tartımı alındıktan sonra 250 veya 500 ml'lik balon jojelerde deiyonize su ile seyreltilerek analiz çözeltileri hazırlanmıştır.

- ZnO Analizi: Hem ZnO'nun hem de ürün $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltilerde çok düşük çözünürlüğü nedeniyle, sıvı fazlarda Zn konsantrasyonunun çok düşük olması beklenen bir sonuç olduğundan, sıvı fazların ZnO içeriği Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP cihazı ile belirlenmiştir. Bu amaçla analiz çözeltilerinden alınan belirli miktardaki numunelerin pH değerleri 2-3 değerine ayarlanıp, analiz yönteminin gerektirdiği kadar seyreltme yapılarak ICP analizi için hazırlanmıştır. şekilde uygulanmıştır.
- B_2O_3 Analizi: Katı faz analizlerinde açıklanan yöntem, çözeltilerde ZnO içeriğinin çok düşük (ppm seviyelerinde) olması nedeniyle, EDTA ilavesi gerekmeden uygulanmıştır.

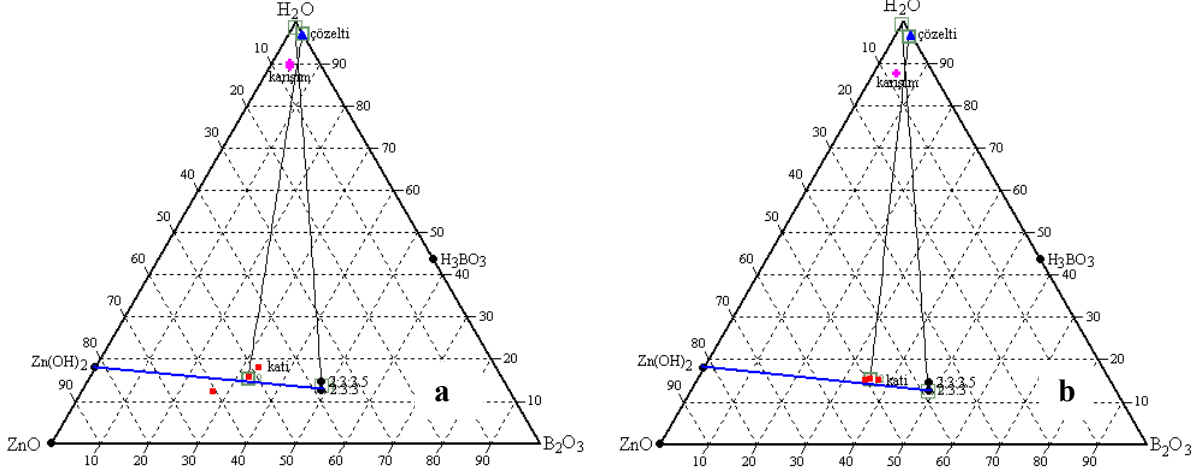
3. SONUÇLAR

3.1 Çakalamalı Su Banyosunda Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar

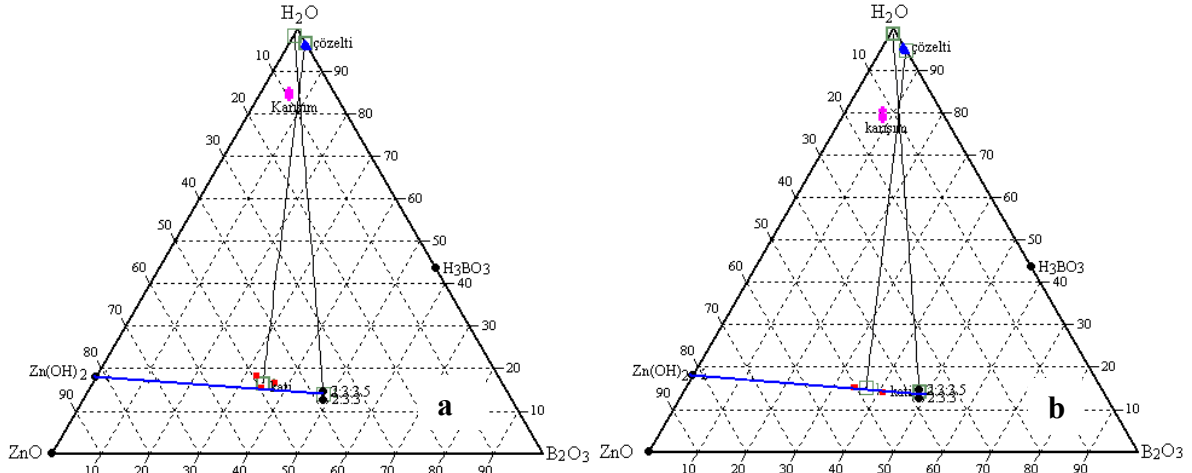
80°C’de ve 130 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, H_3BO_3/ZnO mol oranı ve süspansiyon yoğunluğunun elde edilen katı faz bileşimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, kimyasal analizler sonucu belirlenen katı ve çözelti bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmektedir. Şekil 3.1- 3.4’de ise, Çizelge 3.1’de verilen bileşimler $ZnO-B_2O_3-H_2O$ sisteminde gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimleri.

Deney No	Karışımda H_3BO_3/ZnO mol oranı	Teorik Süspansiyon Yoğunluğu g Znborat/100 g karışım	Çözelti ZnO % ağı	Çözelti B_2O_3 % ağı	Katı ZnO % ağı	Katı B_2O_3 % ağı
Şahit	0.0	--	0.0005	0.00	94.56	0.00
T1	3.0	7.8	0.0242	2.81	48.39	33.52
T2	3.2	7.8	0.0249	3.22	60.74	26.91
T3	3.4	7.8	0.0183	3.15	51.64	32.66
T4	3.0	9.8	0.0249	3.09	47.59	37.39
T5	3.2	9.8	0.0254	3.21	50.20	34.55
T6	3.4	9.8	0.0300	3.47	48.98	35.60
T7	3.0	11.8	0.0270	3.43	49.43	35.09
T8	3.2	11.8	0.0356	4.07	49.24	32.54
T9	3.4	11.8	0.0331	3.92	46.30	37.14
T10	3.0	15.7	0.0418	4.38	50.17	34.69
T11	3.2	15.7	0.0548	5.14	50.54	34.40
T12	3.4	15.7	0.0629	4.93	45.07	40.86
T13	3.0	7.8	0.0171	2.42	46.03	29.94
T14	3.2	7.8	0.0175	2.53	49.72	32.60
T15	3.4	7.8	0.0197	2.67	49.95	32.69
T16	3.0	7.8	--	2.10	46.93	34.63
T17	3.0	7.8	--	2.65	48.53	34.12
T18	3.0	7.8	--	2.15	48.94	33.77
T19	3.0	7.8	--	2.47	45.89	24.78
T20	3.0	7.8	--	2.64	52.97	30.37
T21	3.0	7.8	--	2.29	52.33	25.60

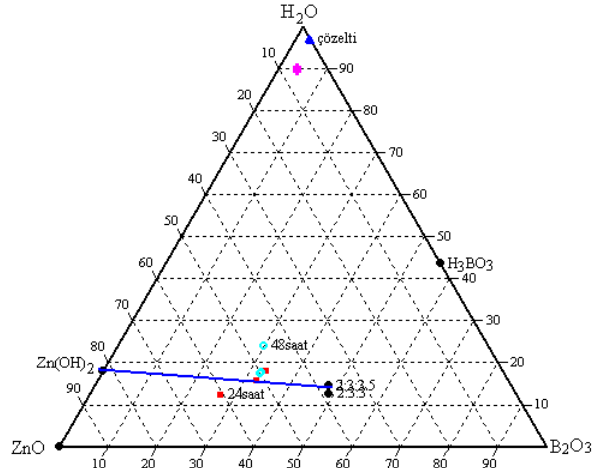


Şekil 3.1 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindeki yerleri. (Deney No: a- T1,T2,T3 ; b-T4,T5,T6)

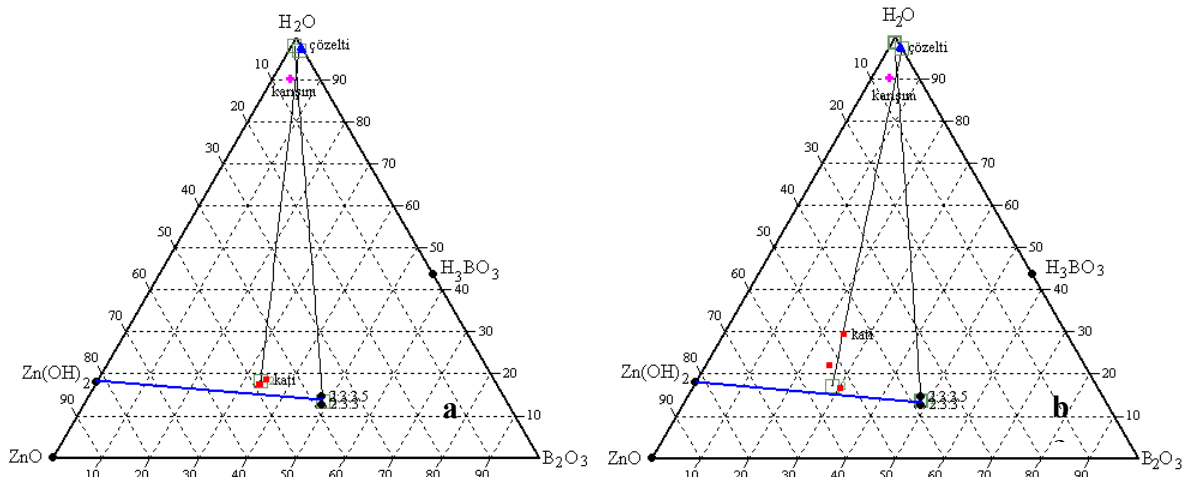


Şekil 3.2 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindeki yerleri. (Deney No: a-T7,T8, T9 ; b-T10,T11,T12)

Reaksiyon süresinin sağlanan dönüşüm ve buna bağlı olarak da katı faz bileşimi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, reaksiyon koşullarının T1, T2 ve T3 numaralı deneylerdeki ile aynı tutulduğu ve reaksiyon süresinin 48 saate çıkarıldığı deneylerde (T13, T14 ve T15) elde edilen katı faz bileşimleri, reaksiyon süresinin 24 saat olduğu T1, T2 ve T3 numaralı deneylerde elde edilen sonuçlarla Şekil 3.3’de karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, verilen koşullarda reaksiyon süresinin iki kat artırılmasının katı faz bileşimini hemen hemen hiç değiştirmedeğini göstermektedir.



Şekil 3.3 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen katı fazların bileşimlerinin ZnO-B₂O₃-H₂O sisteminde karşılaştırılması (24 saat: T1, T2 ve T3; 48 saat: T13, T14 ve T15)

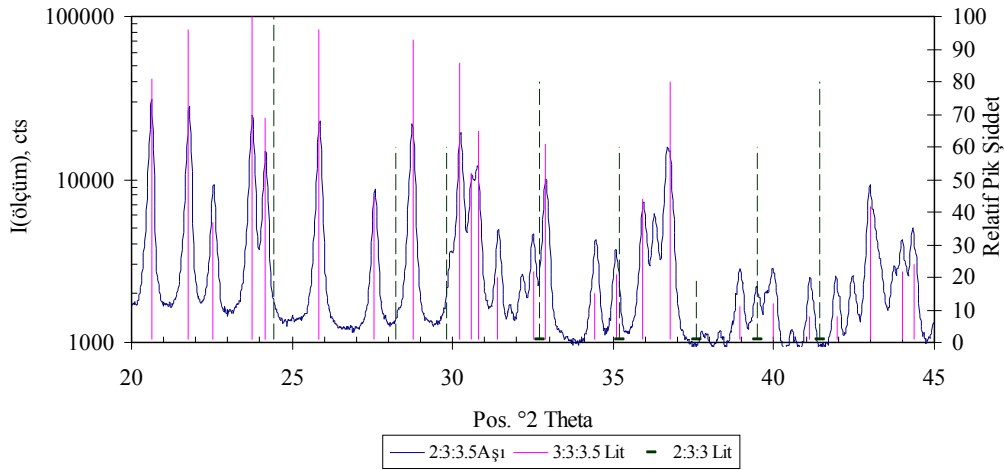


Şekil 3.4 : Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimlerinin ZnO-B₂O₃-H₂O sistemindeki yerleri. (a:Deney No: T16,T17, T18; b: T19,T20, T21)

Şekil 3.4’de verilen sonuçlar da reaksiyon ortamına aşırı kristali ilave edilmesinin, reaksiyon sıcaklığını veya süresini artırmanın katı faz bileşimini çok fazla etkilemediğini göstermektedir. Ancak literatürde belirtilmiş olan çinko boratların bileşimlerinin birbirine yakın olması nedeniyle, reaksiyon koşullarının katı fazın bileşimi ve morfolojisi üzerindeki etkisinin sadece kimyasal bileşimle belirlenmesi mümkün değildir. Bu nedenle X-ışınları kırınım analizi ve mikroskopik analizleri ile de katı faz yapıları incelenmiştir.

Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım analizi desenleri, PANalytical- X’Pert PRO XRD cihazında kullanılan

“X’Pert HighScore” faz analiz programının veri tabanında yer alan ZnO , Zn(OH)_2 , ve çeşitli çinko boratların X-ışınları kırınım analizi desenleri ile kıyaslanmış; yapıda bulunması olası olan bileşikler kalitatif olarak belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle, çalışmada karıştırmalı reaktör deneylerinde aş kristali olarak da kullanılan ve Great Lakes Chemical Corporation’ın bir ürünü olan ZB-467 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni “X’Pert HighScore”ın veri tabanındaki çinko borat desenleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 3.5 : ZB-467 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni

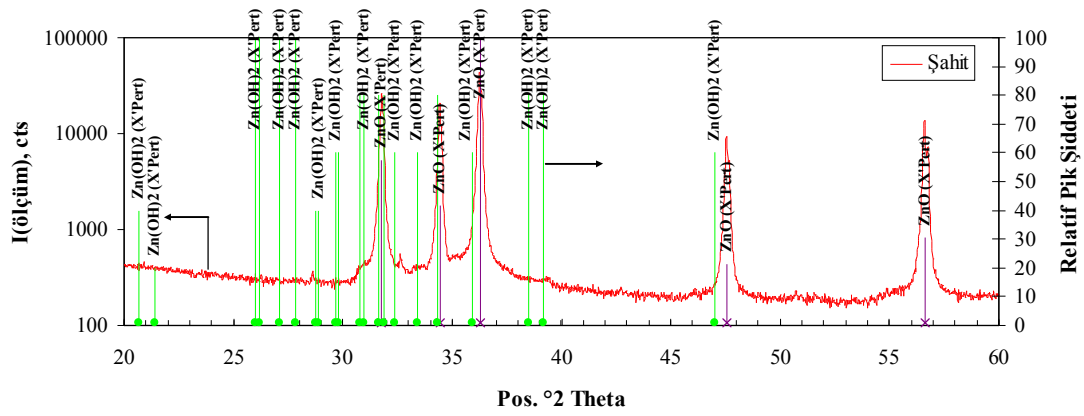
Şekil 3.5’de verilen bu kıyaslama sonucunda, ZB-467 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin X-ışınları deseninin “X’Pert HighScore”ın veri tabanında verilenlerden en çok $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki bir bileşiğe uyduğu, bir pikin ise $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği piki ile örtüştüğü görülmektedir. Teorik bileşimi % 37.5 ± 1 ZnO , % 48 ± 1 B_2O_3 olarak belirtilen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (ZB-467 Great Lakes Chemical Corporation) bileşiğinin kimyasal analizi sonucunda % 38.72 ZnO , % 45.86 B_2O_3 içerdiği belirlenmiştir. Bu kimyasal bileşim, piklerin tam uyum gösterdiği ve teorik olarak % 47.32 ZnO , % 40.46 B_2O_3 içermesi gereken $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine uymamaktadır. Ayrıca, literatürde de $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki bir çinko borat bileşiğine rastlanmamıştır. Literatürde yeralan çeşitli çinko boratların bileşimleri Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2 : Literatürde yeralan çeşitli çinko boratların bileşimleri

Bileşik	ZnO içeriği, % ağı	B ₂ O ₃ içeriği, % ağı
ZnO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	48.16	41.18
ZnO.B ₂ O ₃ .2H ₂ O	43.52	37.22
2ZnO.3B ₂ O ₃ .3H ₂ O	38.25	49.06
2ZnO.3B ₂ O ₃ .3.5H ₂ O	37.45	48.04
2ZnO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	32.71	41.96
3ZnO.5B ₂ O ₃ .14H ₂ O	28.92	41.22
ZnO.5B ₂ O ₃ .4.5H ₂ O	15.94	68.18
4ZnO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	78.79	16.85
6ZnO.5B ₂ O ₃ .3H ₂ O	54.85	39.09

3ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O bileşiği literatürde yer almamasına rağmen, bu bileşik için verilen X-ışınları kırınım piklerinin 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O yapısındaki ZB-467 bileşiğine tam uyması nedeniyle, 3ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O için veri tabanında verilen pikler 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O bileşiğinin tanımlanması için de kullanılabilir. Ancak, 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O olarak tanımlanan bileşiğin yapısal karakterizasyonu ile ilgili olarak 2000’li yıllarda yapılan bazı çalışmalarda bu bileşiğin aslında 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O (Zn[B₃O₄(OH)₃]) yapısında olduğu belirtilmektedir [6]. Bu nedenle, bu çalışmadaki katıların X-ışınları desenlerinin analizinde ve kimyasal bileşimlerinin değerlendirilmesinde 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bileşiği temel alınmıştır.

Deney koşulları ve kimyasal analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 3.1’de verilen şahit denemede ve T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım desenleri örnek olarak Şekil 3.6 ve 3.7’de verilmiştir. Çalkalamalı su banyosunda yürütülen tüm deneyler için benzer sonuçlar Ek A’da verilmiştir. Şahit denemede, reaksiyon karışımı H₃BO₃ içermediğinden, katı faz sadece ZnO ve bunun kısmi hidrolizi sonucu oluşan Zn(OH)₂ içermektedir. Bu durum hem Çizelge 3.1’deki kimyasal analiz sonucundan, hem de X-ışınları kırınım deseninden açıkça görülmektedir.

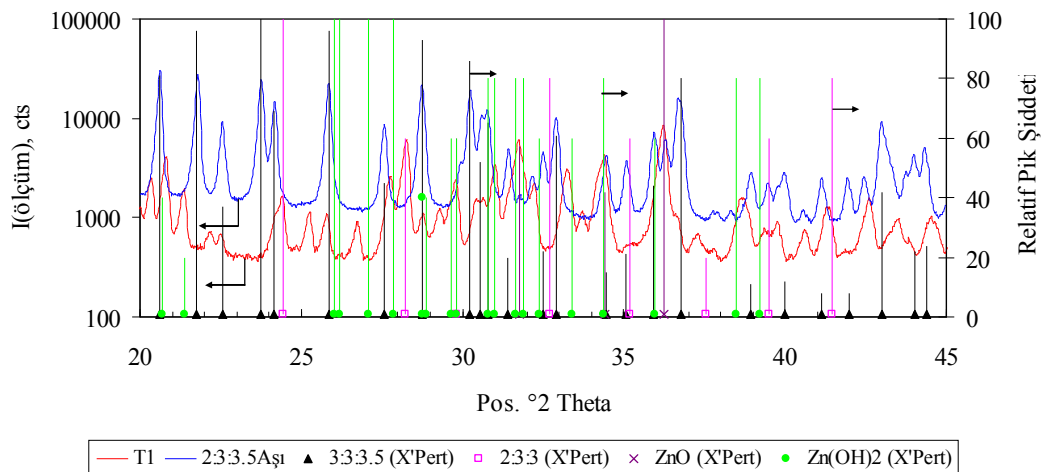
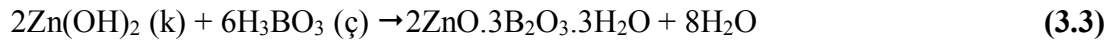


Şekil 3.6 : Şahit denemede elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

ZnO suda çözünmez, ancak borik asit çözeltisinde düşük pH değerlerinde çözünürlüğünün artması nedeniyle katı yüzeyine yakın bölgede aşağıda verilen reaksiyonlar gereğince Zn^{++} iyonlarının oluşması; oluşan Zn^{++} iyonlarının hidrolizi ile de katı yüzeyinde $Zn(OH)_2$ 'in çökmesi mümkündür.



Bu durumda yüzeyde oluşan $Zn(OH)_2$ 'in, çözünmüş haldeki H_3BO_3 ile reaksiyonu sonucunda 3.3 numaralı reaksiyon eşitliğine göre $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ($\equiv Zn[B_3O_4(OH)_3]$) yapısındaki çinko borat bileşiğinin oluştuğu öngörülebilir.



Şekil 3.7 : T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

Şekil 3.7'deki kırınım deseni, T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ($\equiv 3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ X'Pert), $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ZnO ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiklerini içerdiğini göstermektedir. Kırınım deseninin tam olarak olmasa da ZB-467 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin X-ışınları desenine oldukça benzer olduğu, farklılıkların tam dönüşmenin gerçekleşmemesi nedeniyle yapıdaki diğer bileşiklerden kaynaklandığı açıktır.

EkA'da verilen X-ışınları kırınım analiz sonuçları ve Şekil 3.1-3.4'de gösterilen katı faz bileşimleri, tüm deneylerde elde edilen katıların üretilmek istenen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ile ZnO ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'nin karışımı halinde olup, bir miktarda nem içerdiğini göstermektedir. Deneylerde, katı fazlar yeterli miktarda su ile yıkandığından katı fazın analiz sonucunda belirlenen B_2O_3 içeriğinin, tamamen oluşan çinko borat bileşiğinden kaynaklandığı kabul edilebilir. Bu kabul ile, katı fazların $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ve H_2O (nem) içerikleri, bir örneği deney T1 için aşağıda verilen kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanabilir:

- **Çözüme temel:** 100 gram kurutulmuş katı faz
- **Kurutulmuş katı fazın kimyasal analiz sonuçları:** % 48.39 ZnO, % 33.52 B_2O_3 , % 18.09 H_2O
- **Kurutulmuş katı fazın bileşenleri:**

X gram $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% 38.24 ZnO, % 49.07 B_2O_3 , % 12.69 H_2O)

Y gram $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (% 81.89 ZnO, % 18.11 H_2O)

Z gram ZnO (% 100 ZnO)

W gram H_2O (% 100 H_2O)

- **Toplam kütle denkliği:**

$$X+Y+Z+W=100 \quad (3.4)$$

- **ZnO denkliği:**

$$X \times 0.3824 + Y \times 0.8189 + Z \times 1 + W \times 0 = 100 \times 0.4839 \quad (3.5)$$

- **B_2O_3 denkliği:**

$$X \times 0.4907 + Y \times 0 + Z \times 0 + W \times 0 = 100 \times 0.3352 \quad (3.6)$$

• **H₂O denklığı:**

$$X \times 0.1269 + Y \times 0.1811 + Z \times 0 + W \times 1 = 100 \times 0.1809 \quad (3.7)$$

3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7 eşitliklerinin Excel Solver’da çözümünden elde edilen sonuçlar:

$$X = 68.32 \text{ gram } 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$Y = 19.90 \text{ gram } \text{Zn}(\text{OH})_2$$

$$Z = 5.97 \text{ gram } \text{ZnO}$$

$$W = 5.81 \text{ gram } \text{H}_2\text{O (nem)}$$

Bu sonuçlara göre T1 deneyinde elde edilen katı faz ağırlıkça % 68.32 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 19.90 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, % 5.97 ZnO ve %5.81 nem içermektedir. Katı fazın nem içermesi açık havada yapılan ve numunenin sabit tartıma gelmesi kontrol edilmeyen kurutmanın yeterli olmadığını göstermektedir. Bu deneyde elde edilen kurutulmuş katı fazın ağırlığı 14.7577 gramdır. Deneyde kullanılan ZnO miktarı 7.49 gram (Çizelge 2.1) olduğundan, tam dönüşmede elde edilecek $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ miktarı $7.49/0.3824=19.5884$ gram olmalıdır. Buna göre dönüşüm verimi $(14.7577 \times 0.6832) \times 100 / 19.5884 \cong \% 51$ olarak bulunmaktadır.

Tüm deneylerde elde edilen katı fazların yukarıda açıklandığı şekilde kütle ve bileşen denklıklarından hesaplanan bileşimleri Çizelge 3.3’de verilmektedir. Tabloda deneylerde elde edilen kurutulmuş katı faz ağırlıkları ve buna göre hesaplanan dönüşüm verimleri de verilmektedir.

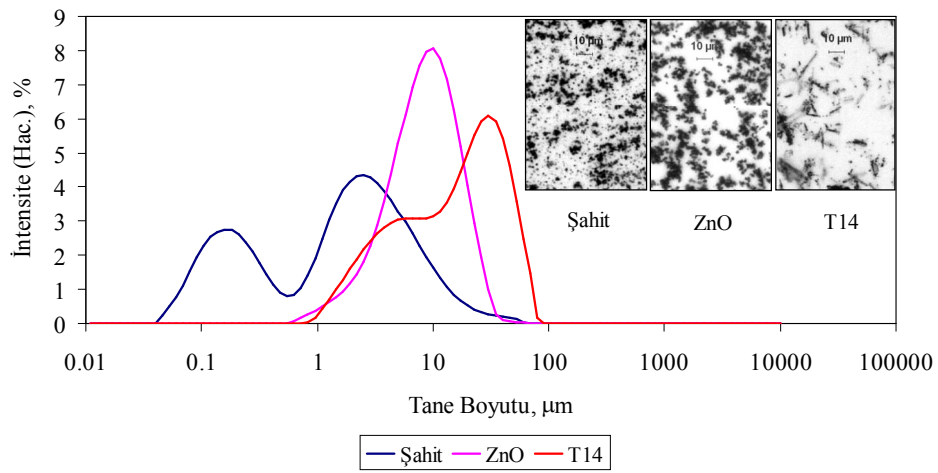
Çizelge 3.3 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların kütle ve bileşen denkliliklerinden hesaplanan bileşimleri ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verimi

Deney No	Kullanılan ZnO g	Teorik $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ g	Kurutulmuş Katı Faz g	Kurutulmuş Katı Fazda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ % ağı.	Kurutulmuş Katı Fazda $\text{Zn}(\text{OH})_2$ % ağı.	Kurutulmuş Katı Fazda ZnO % ağı.	Kurutulmuş Katı Fazda H_2O % ağı.	Dönüşüm Verimi %
Şahit	14.983	0	14.4387	0	30.06	69.94	0	0
T1	7.4906	19.5884	14.7577	68.32	19.90	5.97	5.81	51
T2	7.4906	19.5884	11.7650	54.84	28.55	16.39	0.21	33
T3	7.4906	19.5884	13.3418	66.56	23.85	6.66	2.94	45
T4	9.3636	24.4864	17.2503	76.19	20.12	1.98	1.71	54
T5	9.3634	24.4859	16.2672	70.41	22.48	4.87	2.24	47
T6	9.3633	24.4856	19.0652	72.56	21.47	3.66	2.32	56
T7	11.2359	29.3826	20.9857	71.50	21.87	4.17	2.45	51
T8	11.2357	29.3821	20.1154	66.32	22.42	5.52	5.74	45
T9	11.2356	29.3818	22.4026	75.68	19.46	1.43	3.43	58
T10	14.9817	39.1781	29.1075	70.69	22.32	4.86	2.14	53
T11	14.984	39.1841	26.6325	70.10	22.61	5.22	2.07	48
T12	14.982	39.1789	29.2092	83.28	16.15	0.00	0.57	62
T13	7.4909	19.5892	15.1766	61.02	27.71	0.00	11.27	47
T14	7.4908	19.5889	12.1818	66.43	28.32	1.13	4.12	41
T15	7.4911	19.5897	15.0730	66.61	28.38	1.24	3.77	51

Çizelge 3.3 : (Devam) Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların kütle ve bileşen denklıklarinden hesaplanan bileşimleri ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verimi

Deney No	Kullanılan ZnO g	Teorik $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ g	Kurutulmuş Katı Faz g	Kurutulmuş Katı Fazda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ % ağı.	Kurutulmuş Katı Fazda $\text{Zn}(\text{OH})_2$ % ağı.	Kurutulmuş Katı Fazda ZnO % ağı.	Kurutulmuş Katı Fazda H_2O % ağı.	Dönüşüm Verimi %
T16	7.4927	19.5881	15.7099	70.57	24.36	0.00	5.07	57
T17	7.4920	19.5910	14.7620	69.54	25.34	1.19	3.93	52
T18	7.4930	19.5939	12.9707	68.82	25.68	1.60	3.90	46
T19	7.4932	19.5939	15.5208	50.50	27.41	4.14	17.95	40
T20	7.4927	19.5954	21.0668	61.89	27.40	6.87	3.85	67
T21	7.4933	19.5905	12.6411	52.17	28.40	9.12	10.31	34

Deneyleerde kullanılan ZnO'in ve elde edilen katı fazların Malvern Mastersizer 2000 ile tane boyut dağılımları belirlenmiş ve tanecik şekilleri Olympus BX51 optik mikroskopunda incelenmiştir. Bu incelemelerin sonuçları Ek B'de toplu olarak verilmektedir. Ek B'deki sonuçlar, çalkalamalı termostatta gerçekleştirilen tüm deneyleerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımlarının hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir. Şekil 3.8'de ZnO'in, şahit denemede elde edilen katının ve T14 numaralı deneyde elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop resimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Deneyleerde kullanılan ZnO'in, şahit denemede elde edilen katının ve T14 numaralı deneyde elde edilen katının tane boyut dağılımları ve mikroskop resimleri

Katı fazların ortalama tane boyutları ve boyut dağılımını karakterize eden diğer bazı özellikler ($d(0.1)$: taneciklerin % 10'unun küçük olduğu boyut, $d(0.5)$: taneciklerin % 50'sinin küçük olduğu boyut, $d(0.9)$: taneciklerin % 90'ının küçük olduğu boyut, spesifik yüzey alanı) Çizelge 3.4'de özetlenmiştir.

Başlangıç maddesi olan ZnO tanelerinin Şekil 3.8'de verilen mikroskop resminde daha küçük boyutlu görülmesine rağmen, boyut analizi sonuçlarına göre % 50'si yaklaşık 8µm'den küçük olan ve oldukça uniform bir dağılım gösteren tanelerden oluşmaktadır. Tane boyut dağılım ölçümlerinde daha yüksek ortalama boyut bulunmasının nedeni büyük bir olasılıkla ölçüm sırasında taneciklerin su içinde topaklanması ve tam disperse olamamasıdır. Şahit deneme sonucunda elde edilen ve yapısında sadece ZnO ve $Zn(OH)_2$ olduğu belirlenen katının tane boyutu iki ayrı dağılım göstermektedir. Hem mikroskop resminde hem de boyut dağılım eğrisinde bu katının tane boyutunun başlangıç maddesi olan ZnO'inkinden daha düşük olduğu

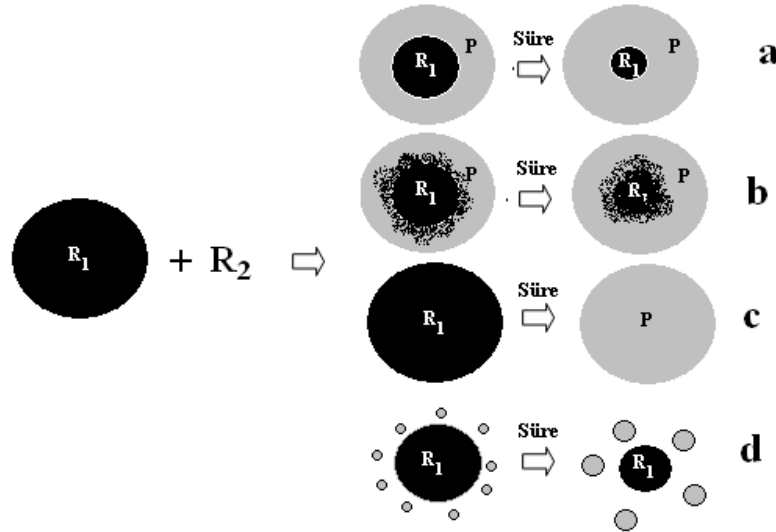
görülmektedir. ZnO'in su içinde 24 saat bekletilmesi sırasında taneciklerde hem çözünme ve reaksiyon, hem de topakların dağılması sonucunda küçülme meydana gelmiştir. T14 numaralı deney için gösterildiği gibi, reaksiyon ortamında H_3BO_3 'ün bulunduğu durumda çinko boratın oluşması nedeniyle boyut dağılımı ZnO'den farklı olarak iki farklı dağılım göstermekte ve ikinci dağılım daha büyük boyut aralığında yer almaktadır. Ayrıca, oluşan katıda ZnO'den farklı olarak iğne şeklinde (yaklaşık 1 mm çapında ve 10-15 mm uzunluğunda) kristallerin oluştuğu da görülmektedir.

Çizelge 3.4 : Çakalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların tane boyut dağılım özellikleri

Deney No	Dönüşüm Verimi, %	Ortalama tane boyutu, μm	d(0.1) μm	d(0.5) μm	d(0.9) μm	Spesifik yüzey alanı, m^2/g
ZnO	--	9.29	2.82	7.97	17.59	1.09
şahit	--	3.15	0.12	1.64	7.50	16.60
T1	51	17.63	2.81	16.44	34.32	0.79
T2	33	22.40	3.29	19.12	47.15	0.69
T3	45	13.51	2.39	8.43	32.73	1.08
T4	54	16.59	3.13	13.70	34.78	0.79
T5	47	17.49	2.94	13.86	37.90	0.82
T6	56	21.89	3.56	19.45	44.54	0.66
T7	51	19.79	3.14	17.95	39.67	0.73
T8	45	55.91	2.00	14.69	56.11	1.19
T9	58	22.17	2.38	16.82	48.63	1.06
T10	53	15.93	2.08	12.32	35.12	1.24
T11	48	16.87	2.02	11.95	35.89	1.29
T12	62	23.94	4.67	22.71	43.85	0.66
T13	47	12.15	2.59	8.93	26.49	1.02
T14	41	19.27	2.63	15.46	42.53	0.86
T15	51	19.69	2.91	15.92	42.84	0.80
T16	57	12.47	2.36	10.25	25.96	1.03
T17	52	17.87	2.33	12.48	41.69	0.98
T18	46	20.39	2.66	10.82	54.02	0.91
T19	40	15.06	2.42	8.35	33.29	1.08
T20	67	16.66	2.18	9.26	43.41	1.10
T21	34	19.23	2.29	9.51	51.67	1.05

Katı-sıvı heterojen reaksiyon sistemlerinde reaksiyon kinetiği; katı taneciklerin çözünmesi, reaksiyon ve çökme (kristallenme) olayları ile belirlenir. Bu sistemlerde, katı reaktanın çözünürlüğüne bağlı olarak, reaksiyonun farklı mekanizmalarla gerçekleşmesi söz konusu olup; reaksiyonun ilerlemesi için en önemli engel katı

reaktan tanecikleri üzerinde çöken katı ürünün oluşturduğu yüzey tabakasıdır. Bu yüzey tabakası, reaksiyon yüzeyini bloke ederek reaksiyon hızını düşürebilir, ya da en kötü durumda reaksiyonu durdurabilir. Reaksiyonun yavaşlaması proses verimini düşürürken, tam dönüşümün sağlanmaması ürünün istenilen saflıkta elde edilmesini engeller. Katı reaktanın reaksiyon ortamında çözünmemesi durumunda, reaksiyon sadece katı partikül yüzeyinde gerçekleşen katı faz reaksiyonu ile yürür. Katı yüzeyinde oluşan ürün tabakasının gözenekliliğine bağlı olarak, reaksiyon devam eder ve ürün tabakası ile reaktan arasındaki yüzey içeriye doğru genişler ve taneciklerin iç kısmında büyüklüğü gittikçe azalan bir reaktan kütlesi (merkez) kalır. Küçülen merkez (shrinking core) modeli olarak isimlendirilen bu mekanizma Şekil 3.9 a-c’de şematik olarak gösterilmiştir. Ürün tabakanın gözenekliliğinin düşük olması durumunda zamanla reaksiyon ilerledikçe, ürün ve merkez arasındaki reaksiyon ara yüzeyi keskin bir sınırı koruyarak daralırken (a), geçirgenlik arttıkça ara yüzeyin keskinliği ortadan kalkar (b). Çok yüksek geçirgenlikte ise dönüşümün tamamlanması mümkün olabilir (c).



Şekil 3.9 : Katı-sıvı faz heterojen reaksiyonlarında mümkün olan mekanizmalar

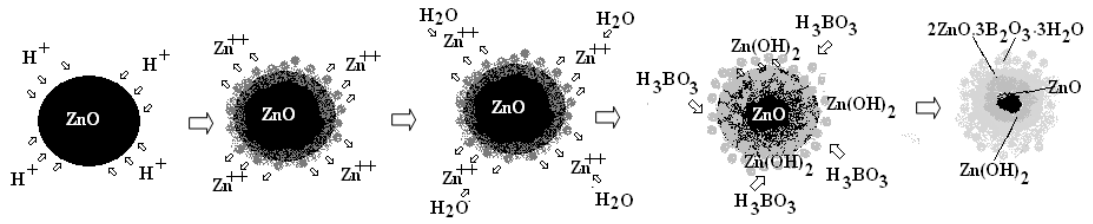
Katı reaktanın çözünürlüğü nispeten yüksek ise, katı tanecik yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşecek sıvı faz reaksiyonu belirleyici rol oynar (Şekil 3.9 -d) [30].

Çizelge 3.3’de verilen hesaplanmış bileşimler katı fazda hem ZnO, hem Zn(OH)₂ ve hem de 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bileşiğinin bulunduğunu ve incelenen reaksiyon sürelerinde tam dönüşümün gerçekleşmediğini göstermektedir. Sadece ZnO’in deiyonize su içerisinde disperse edilerek 80 °C’de 24 saat bekletildiği şahit

denemede elde edilen katı fazın bileşimi, ZnO'nun 3.2 nolu reaksiyon eşitliğine göre kısmen Zn(OH)_2 'e dönüştüğünü göstermektedir.

Ek B'de, ayrıca Şekil 3.8'de karşılaştırmalı olarak verilen tane boyut dağılımları ve mikroskop resimleri ise, reaksiyon ortamında H_3BO_3 moleküllerinin olması durumunda elde edilen katı fazda hem küçük küresele yakın yapıda tanelerin, hem de daha büyük boyutlu ve iğne yapılı ince uzun kristallerin bulunduğunu göstermektedir. Reaksiyon ortamında H_3BO_3 moleküllerinin olması durumunda, çözelti pH'ındaki düşmeye bağlı olarak ZnO'nun çözünürlüğünün artmasıyla oluşan Zn^{++} iyonları nedeniyle, Zn(OH)_2 'e dönüşüm artmaktadır. Zn(OH)_2 'in, çözünme sonucu katı yüzeyine yakın ve Zn^{++} iyonları bakımından aşırı doygunluğun yüksek olduğu bölgelerde hem sıvı içinde küçük tanecikler halinde oluşması; hem de yüzeyden çözünme nedeniyle gözenekliliği artan katı ZnO taneciklerinin yüzeyinden suyun içeriye doğru daha kolay difüzyonu nedeniyle taneciklerin dış yüzeyinde oluşması mümkündür. Çözelti içinde oluşan küçük Zn(OH)_2 taneciklerinin çözeltideki H_3BO_3 molekülleri ile reaksiyonu sonucu tamamen ya da büyük oranda $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşmesi mümkün olabilir. Oluşan bu çinko borat taneciklerinin zamanla belli kristal yüzeylerinde seçimli büyümesi nedeniyle çözelti içinde iğne yapılı çinko borat kristalleri oluşmaktadır. Tane boyut dağılımlarındaki büyük boyutlu dağılım muhtemelen bu kristallere aittir.

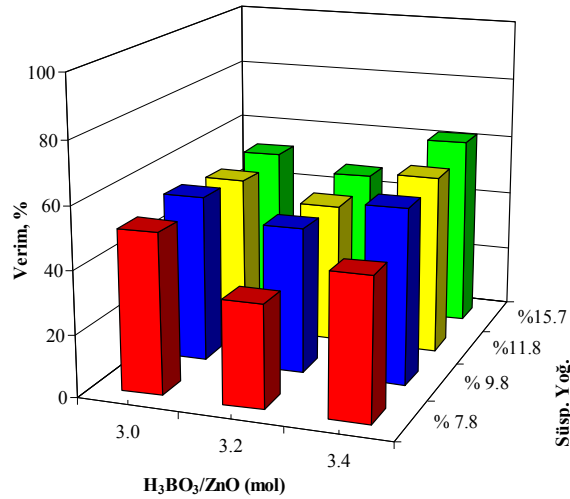
Diğer taraftan, yüzeyi Zn(OH)_2 ile kaplanan ZnO taneciklerinde ise, H_3BO_3 molekülleri ile katı yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonla $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ oluşup dış yüzeyi kaplarken, içeriğe doğru diffüze olan suyun etkisiyle merkezdeki ZnO'nun Zn(OH)_2 'e dönüşümü de devam eder. Dış yüzeydeki $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ tabakasının artması, karıştırmanın yetersiz olması durumunda reaksiyonu yavaşlatıp ve belirli bir süre sonunda da durdurur. Bu durumda, Şekil 3.10'da şematik olarak verilen mekanizmaya göre taneciklerin dış yüzeyi ürün $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ tabakasıyla kaplıyken, iç kısımda henüz reaksiyona girmeyen Zn(OH)_2 ve en iç kısımda da reaksiyona girmeyen ZnO'nun bulunduğu kabul edilebilir.



Şekil 3.10 : Katı ZnO ve çözünmüş H_3BO_3 arasındaki katı-sıvı faz heterojen reaksiyonu için öngörülen mekanizma

Tane boyut dağılımındaki küçük boyutlu dağılım da muhtemelen bu şekilde oluşan ve ZnO, $Zn(OH)_2$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiklerini içeren tanelere aittir.

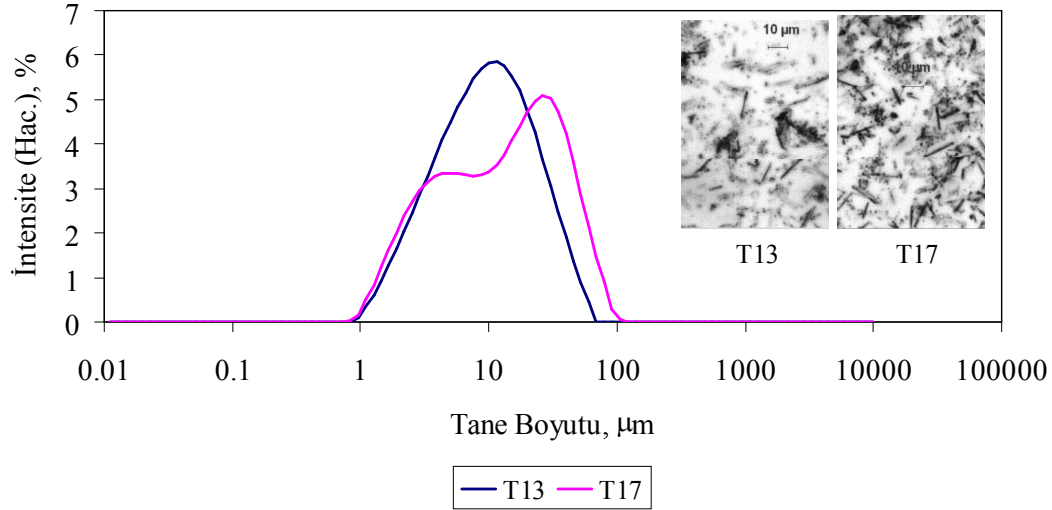
Reaksiyon ortamındaki teorik süspansiyon yoğunluğu ve H_3BO_3/ZnO mol oranının istenilen ürüne ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) dönüşüm verimi üzerindeki etkisi toplu olarak Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, bu parametrelerin verim üzerinde çok belirgin bir etkisi olmamakla birlikte, süspansiyon yoğunluğunun % 7.8’den % 15.7’ye artması verimi % 45’den % 60’a artırmaktadır. H_3BO_3/ZnO mol oranının 3.0’den 3.2’ye artırılması her üç süspansiyon yoğunluğunda verimi düşürmekte; ancak oranın 3.4’e çıkarılması ile dönüşüm verimi tekrar artmaktadır.



Şekil 3.11 : Teorik süspansiyon yoğunluğu ve H_3BO_3/ZnO Mol oranının istenilen ürüne ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) dönüşüm verimi üzerindeki etkisi

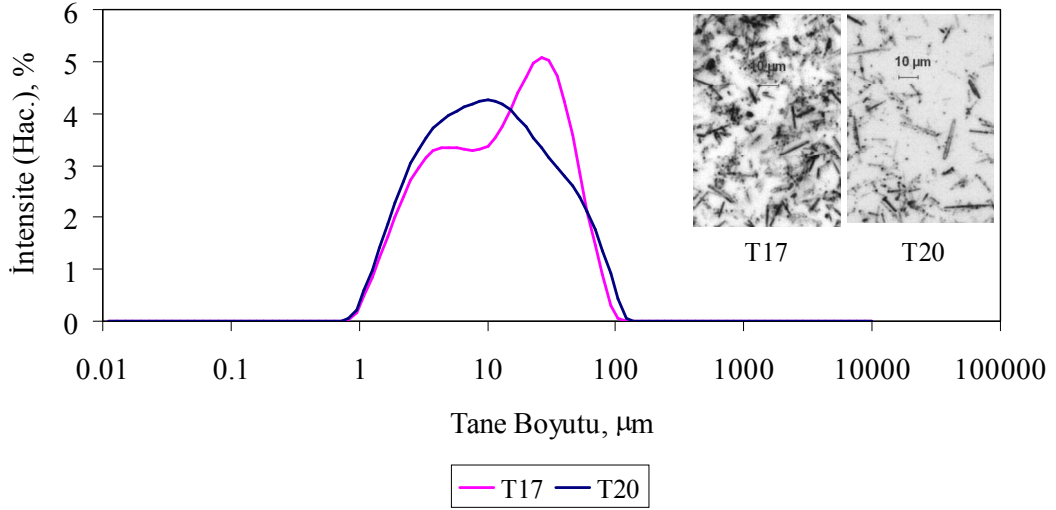
Reaksiyon ortamına aşırı kristali eklenmesinin dönüşüm verimine ve ürünün tane boyut dağılımına etkisi T13 (H_3BO_3/ZnO mol oranı: 3.0; süspansiyon yoğunluğu: 7.8; reaksiyon süresi: 48 saat; sıcaklık: 80°C) ve T17 (H_3BO_3/ZnO mol oranı: 3.0; süspansiyon yoğunluğu: 7.8; reaksiyon süresi: 48 saat; sıcaklık: 80°C;

aşı kristali: % 0.1) numaralı deneylerde elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi aş kristali varlığında katı fazın tane boyut dağılımı daha büyük aralığa doğru ikinci bir dağılım göstererek kaymaktadır. Bu iğne yapılı çinko borat kristallerinin daha büyük olmasından ve Çizelge 3.3 de görüldüğü gibi aş kristali ilave edilmesi sonucunda dönüşüm veriminin %47’den %52’ye çıkmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.12 : Aş kristali kullanılımasının tane boyut dağılımı ve tanecik şekilleri üzerindeki etkisi

Reaksiyon sıcaklığının etkisi ise, sıcaklık haricinde aynı koşullarda gerçekleştirilen T17(H_3BO_3/ZnO mol oranı: 3.0; süspansiyon yoğunluğu: 7.8; reaksiyon süresi: 48 saat; sıcaklık: 80°C; aş kristali: % 0.1) ve T20 (H_3BO_3/ZnO mol oranı: 3.0; süspansiyon yoğunluğu: 7.8; reaksiyon süresi: 48 saat; sıcaklık: 90 °C; aş kristali: % 0.1) deneylerinin karşılaştırıldığı Şekil 3.13’de gösterilmektedir. Sıcaklığın 80°C’den 90°C’ye artması sonucunda verim bir miktar artmış, ortalama tane boyutu ise hemen hemen aynı kalmıştır.



Şekil 3.13 : Sıcaklığın tane boyut dağılımı ve tanecik şekilleri üzerindeki etkisi

3.2 Karıştırılmalı Reaktörde Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen Sonuçlar

Deneylerde elde edilen kurutulmuş katı faz ve çözeltilerin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri Çizelge 3.5’de verilmektedir.

Karıştırılmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyonun başlatıldığı andan (t_0) sonra belirli aralıklarla alınan numuneler süzildükten sonra katı fazlar yıkama yapılmadan etüvde kurutulduğu için, kimyasal analiz sonuçları katı tarafından tutulan çözeltiden kaynaklanan bileşenleri (ZnO ve B_2O_3) içermektedir. Bu nedenle, süzmeden sonra ve kurutmadan sonra belirlenen katı tartımları dikkate alınarak katı fazların tuttuğu çözelti miktarları belirlenip, katı faz bileşimleri düzeltilmiştir. Örnek bir hesaplama R1-1 numaralı numune için aşağıda; tüm deneylerde elde edilen katı fazların benzer hesaplama ile düzeltilmiş bileşimleri ise Çizelge 3.6’da verilmektedir.

Çizelge 3.5 : Karıştırmalı reaktör deneylerinde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimleri

Deney No	Reaksiyon Süresi saat	Islak Katı Faz Ağırlığı g	Kurutulmuş Katı Faz Ağırlığı g	Çözelti ZnO %ağ.	Çözelti B ₂ O ₃ %ağ.	Katı ZnO %ağ.	Katı B ₂ O ₃ %ağ.
ZB-467	-	0.5037	--	--	--	36.81	45.01
ZB-467 (kuru)	-	0.5050	--	--	--	38.72	45.86
R1	0	2.5439	1.3021	--	4.31	90.50	4.01
R1	1	2.9624	1.5015	--	4.12	88.72	4.67
R1	2	3.3256	1.3511	--	4.04	88.22	6.59
R1	3	3.3018	1.5204	--	4.13	88.11	6.49
R1	4	3.7272	1.6175	--	3.98	85.95	7.91
R1	5	4.0479	1.7902	--	3.95	77.76	11.85
R1	6	6.3414	2.1396	--	3.71	67.04	19.56
R1	24	15.4208	3.6968	--	1.73	43.57	37.24
R2	0	3.3911	1.5914	--	4.43	89.42	4.70
R2	1	3.5932	1.6559	--	4.42	88.50	6.21
R2	2	3.5846	1.6978	--	4.38	83.30	7.77
R2	3	5.6986	2.0054	--	4.11	72.89	17.31
R2	4	7.7284	2.4203	--	3.54	58.76	27.69
R2	6	9.6628	2.969	--	2.48	47.29	36.65
R2	8	10.6443	3.2036	--	2.25	45.14	36.86
R3	0	2.4358	1.3088	--	4.93	89.59	4.59
R3	1	3.3205	1.5918	--	4.93	89.58	5.51
R3	2	3.7198	1.652	--	5.06	83.27	8.08
R3	3	3.4129	1.6935	--	4.88	82.94	9.22
R3	4	5.2771	2.1001	--	4.50	65.37	19.70
R3	5	9.4659	2.9376	--	3.60	50.85	31.80
R3	6	11.5346	3.3517	--	3.21	45.31	33.79
R3	24	15.6013	7.3767	--	2.05	37.39	40.62
R4	0	3.3045	1.6118	--	4.85	86.92	6.48
R4	1	3.5672	1.5996	--	4.94	82.97	8.00
R4	2	4.0993	1.8180	--	4.64	78.31	12.68
R4	3	10.4257	2.8220	--	3.42	46.28	34.21
R4	4	10.0621	3.1515	--	2.50	41.39	37.62
R4	5	10.6010	3.2591	--	2.37	40.09	40.02
R4	6	10.9189	3.2996	--	2.22	37.80	41.15
R4	24	10.7570	3.0340	--	2.03	36.77	42.65
R5	0	2.8356	1.2844	--	4.21	87.27	5.28
R5	1	2.9674	1.5204	--	4.19	87.99	4.82
R5	2	2.9067	1.5063	--	4.18	87.87	4.56
R5	3	3.6164	1.5521	--	4.17	86.36	7.11
R5	4	3.4202	1.6353	--	4.17	85.52	6.68
R5	5	3.5560	1.6270	--	4.16	85.05	7.28
R5	6	3.6588	1.7269	--	4.17	82.90	8.33
R5	24	13.2853	3.1933	--	2.47	45.42	33.82

Çizelge 3.5 : (Devamı) Karıştırmalı reaktör deneylerinde elde edilen katı ve sıvı fazların bileşimleri

Deney No	Reaksiyon Süresi saat	Islak Katı Faz Ağırlığı g	Kurutulmuş Katı Faz Ağırlığı g	Çözelti ZnO %ağ	Çözelti B ₂ O ₃ %ağ	Katı ZnO %ağ	
R6	0	2.9677	1.4290	--	4.24	90.71	4.55
R6	1	3.2625	1.5933	--	4.24	89.18	5.12
R6	2	3.3124	1.6725	--	4.22	86.58	6.74
R6	3	5.1182	1.9102	--	3.89	72.63	14.96
R6	4	6.6570	2.3094	--	3.32	58.36	26.33
R6	5	7.8454	2.5842	--	2.89	55.12	30.65
R6	6	8.8140	2.7780	--	2.63	48.32	32.27
R6	24	11.3754	3.3503	--	1.90	43.61	39.15
R7	0	3.0987	1.5049	--	5.31	86.96	6.68
R7	1	3.1067	1.5402	--	5.31	86.56	7.11
R7	2	2.9306	1.3051	--	5.18	84.88	8.27
R7	3	3.9451	1.7452	--	5.06	78.22	14.14
R7	4	7.9224	2.3714	--	4.55	57.59	25.06
R7	5	11.8987	2.8789	--	3.87	50.47	35.80
R7	6	12.9398	3.1795	--	2.98	46.30	38.89
R7	24	16.8279	3.9426	--	2.32	38.81	43.37
R8	0	3.3827	1.5920	--	5.35	89.89	6.01
R8	1	3.8380	1.5813	--	5.27	81.95	11.30
R8	2	11.8848	2.9545	--	4.07	47.84	32.12
R8	3	12.5895	2.9083	--	3.37	41.52	37.24
R8	4	13.0781	3.3903	--	3.09	41.38	38.64
R8	5	11.4156	3.4340	--	2.65	39.30	40.25
R8	6	11.6250	3.4528	--	2.60	38.75	40.59
R8	24	11.8757	3.6511	--	2.22	37.20	41.51
R9	0	2.8444	1.4512	--	5.89	86.86	6.22
R9	1	3.4458	1.7029	--	5.73	86.35	8.25
R9	2	9.0357	2.4257	--	4.50	44.26	35.15
R9	3	11.4424	3.4975	--	3.19	38.99	43.12
R9	4	10.6249	3.4626	--	2.97	39.01	44.59
R9	5	10.1430	3.1296	--	2.92	40.22	47.24
R9	6	10.2758	3.4392	--	2.76	37.78	44.89
R9	24	8.5752	3.9019	--	2.75	37.17	46.51

•Düzeltilmiş katı faz bileşiminin belirlenmesi:

$$\text{Islak katı fazdaki nem: } 2.9624 - 1.5015 = 1.4609 \text{ g} \quad (3.8)$$

$$\text{Islak katı fazda tutulan çözelti: } 1.4609 \text{ g} / 0.9588 = 1.5237 \text{ g} \quad (3.9)$$

$$\text{Çözeltisiz katı faz: } 2.9624 - 1.5237 = 1.4387 \text{ g} \quad (3.10)$$

$$\text{Tutulan çözeltinin içerdiği B}_2\text{O}_3: 1.5237 \text{ g} \times 0.0412 = 0.0628 \text{ g} \quad (3.11)$$

$$\text{Çözeltisiz katı fazdaki B}_2\text{O}_3: 1.5015 \times 0.0467 - 0.0628 = 0.00732 \text{ g} \quad (3.12)$$

$$\text{Çözeltisiz katı fazdaki ZnO: } 1.5015 \times 0.8872 = 1.3321 \text{ g} \quad (3.13)$$

$$\text{Çözülmüş katı fazda \% B}_2\text{O}_3 = 0.00732 \times 100 / 1.4387 = \% 0.51 \quad (3.14)$$

$$\text{Çözülmüş katı fazda \% ZnO} = 1.3321 \times 100 / 1.4387 = \% 92.59 \quad (3.15)$$

Çizelge 3.6 : Katı fazların düzeltilmiş bileşimleri

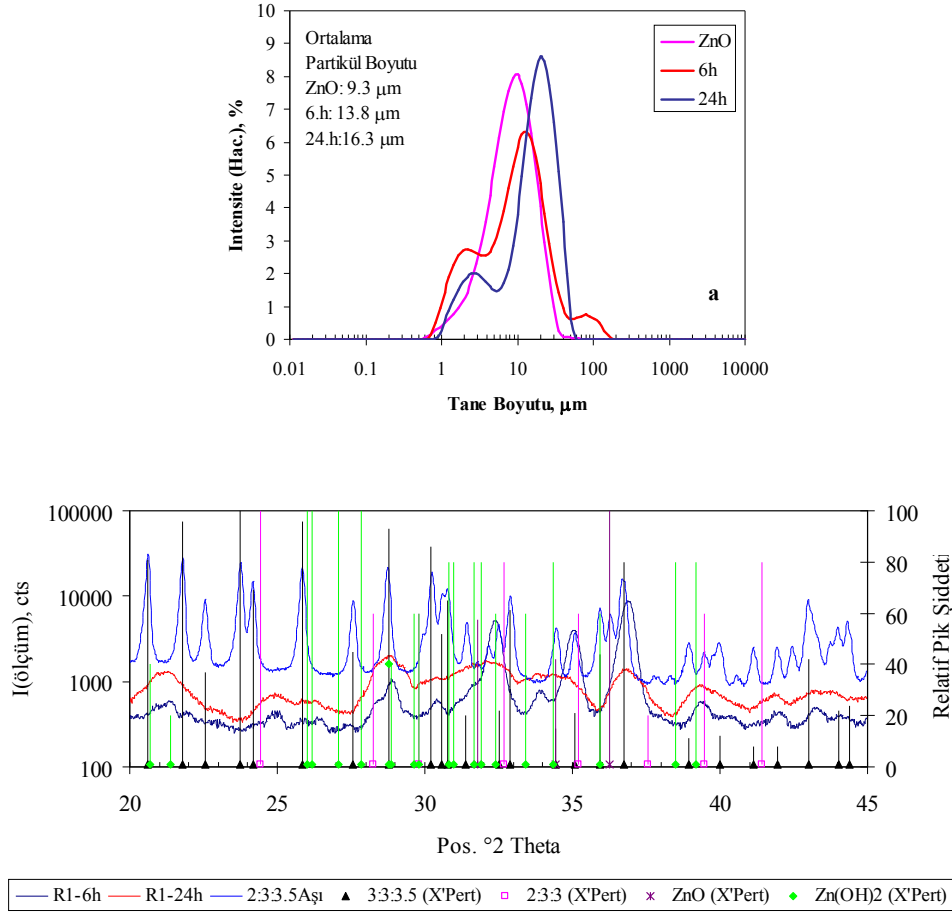
Deney No	Reaksiyon Süresi saat	B ₂ O ₃ % ağı	ZnO % ağı	H ₂ O % ağı
R1	0	0.00	94.56	5.44
R1	1	0.51	92.59	6.90
R1	2	0.47	94.01	5.52
R1	3	1.53	92.78	5.69
R1	4	2.65	90.86	6.49
R1	5	7.03	82.02	10.96
R1	6	12.97	72.53	14.50
R1	24	33.54	46.14	20.33
R2	0	0.00	94.36	5.64
R2	1	0.84	93.56	5.60
R2	2	2.83	87.76	9.41
R2	3	10.23	79.13	10.64
R2	4	21.35	63.90	14.74
R2	6	32.80	50.16	17.04
R2	8	33.29	47.69	19.01
R3	0	0.00	93.78	6.22
R3	1	0.00	94.93	5.07
R3	2	1.50	89.23	9.27
R3	3	4.24	87.49	8.27
R3	4	13.53	70.39	16.08
R3	5	25.63	55.46	18.92
R3	6	27.96	49.30	22.74
R3	24	39.20	38.28	22.52
R4	0	1.19	91.84	6.98
R4	1	1.72	88.64	9.64
R4	2	7.00	83.40	9.60
R4	3	27.27	51.16	21.57
R4	4	33.91	43.85	22.24
R4	5	36.55	42.41	21.04
R4	6	37.89	39.90	22.21
R4	24	39.46	38.82	21.73
R5	0	0.00	92.16	7.84
R5	1	0.69	91.81	7.51
R5	2	0.53	91.58	7.89
R5	3	1.41	91.66	6.93
R5	4	2.03	89.79	8.18
R5	5	2.25	89.66	8.09
R5	6	3.65	87.14	9.22
R5	24	28.06	49.38	22.56

Çizelge 3.6 : (Devamı) Katı fazların düzeltilmiş bileşimleri

Deney No	Reaksiyon Süresi saat	B ₂ O ₃ % ağı	ZnO % ağı	H ₂ O % ağı
R6	0	0.00	95.26	4.74
R6	1	0.51	93.52	5.97
R6	2	2.53	90.49	6.98
R6	3	8.76	77.92	13.32
R6	4	21.23	62.40	16.37
R6	5	26.18	58.68	15.15
R6	6	28.05	51.32	20.62
R6	24	36.19	45.73	18.08
R7	0	0.78	92.46	6.76
R7	1	1.50	91.79	6.71
R7	2	1.58	91.07	7.35
R7	3	7.95	83.86	8.19
R7	4	15.64	64.82	19.54
R7	5	26.55	57.75	15.71
R7	6	32.53	51.12	16.35
R7	24	38.61	42.07	19.32
R8	0	0.00	95.99	4.01
R8	1	3.66	89.02	7.32
R8	2	22.12	54.89	22.99
R8	3	29.00	46.97	24.03
R8	4	32.49	45.53	21.99
R8	5	36.22	41.95	21.83
R8	6	36.59	41.36	22.05
R8	24	38.35	39.20	22.44
R9	0	0.22	92.42	7.36
R9	1	2.16	92.08	5.76
R9	2	25.61	50.78	23.61
R9	3	38.53	42.14	19.33
R9	4	40.84	41.65	17.52
R9	5	43.43	43.13	13.45
R9	6	41.59	40.04	18.36
R9	24	44.64	38.47	16.89

H₃BO₃/ZnO mol oranının 3.2 olduğu, 80 °C’de ve ultrases uygulanmadan gerçekleştirilen R1 numaralı deneyde 6. saatte ve 24.saatte elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım desenleri ve tane boyut dağılım grafikleri Şekil 3.14’de örnek olarak gösterilmiştir. X-ışınları kırınım deseninde piklerin henüz tam belirgin olmaması, kristal yapının tam oluşmadığını göstermekle birlikte yapıda yine reaksiyona girmemiş ZnO yanında, Zn(OH)₂ ve 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bulunduğu görülmektedir. Tane boyut dağılımı grafiğinden görüldüğü gibi, başlangıçta ZnO’in tane boyut dağılımı tek dağılım (unimodal) göstermekte iken, reaksiyon sonucunda katı fazın tane boyut dağılımı iki ya da üç farklı aralıkta meydana gelmektedir. ZnO’e göre daha küçük olan partiküller karıştırma etkisi ile taneciklerin

parçalanmasından meydana gelirken, daha büyük olan dağılım ise 6. saatten 24. saate doğru daha büyük boyut aralığına kaymaktadır. Bu da, çözeltideki reaksiyon sonucu oluşan çinko borat kristallerinin zamanla büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 3.14 : R1 numaralı deneyde elde edilen katı fazların (6. ve 24. saat) a:Tane boyut dağılım grafiği, b: X-ışınları kırınım desenleri

Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen tüm deneylerde elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım desenleri Ek C’de, tane boyut dağılım ve mikroskop resimleri EkD’de verilmektedir. Bu sonuçlar, R1 numaralı deneye benzer olarak katı fazların ZnO, Zn(OH)₂ ve 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O’nin karışımı olduğunu, 24 saate kadar olan reaksiyon sürelerinde katı ZnO’nin istenilen çinko borata (2ZnO.3B₂O₃.3H₂O) kısmen dönüştüğünü göstermektedir.

Katı fazların, yukarıdaki sonuçlara göre 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O, ZnO, Zn(OH)₂, ve H₂O (nem) içerdiği kabulü ile kütle-bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimler Çizelge 3.7’de ve bir hesaplama örneği R1-1 numunesi için aşağıda verilmektedir.

- Çözüm temel:**100 gram katı faz

Tutulan çözeltinin bileşimdeki etkisinin düzeltilmiş olduğu düzeltilmiş katı faz bileşimleri temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

- **Katı faz için düzeltilmiş bileşim sonuçları:** % 92.59 ZnO, % 0.51 B₂O₃, % 6.90 H₂O

- **Katı fazın bileşenleri:**

X gram 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O (% 38.24 ZnO, % 49.07 B₂O₃, % 12.69 H₂O)

Y gram Zn(OH)₂ (% 81.89 ZnO, % 18.11 H₂O)

Z gram ZnO (% 100 ZnO)

W gram H₂O (% 100 H₂O)

- **Toplam kütle denkliği:**

$$X+Y+Z+W=100 \quad (3.16)$$

- **ZnO denkliği:**

$$X \times 0.3824 + Y \times 0.8189 + Z \times 1 + W \times 0 = 100 \times 0.9259 \quad (3.17)$$

- **B₂O₃ denkliği:**

$$X \times 0.4907 + Y \times 0 + Z \times 0 + W \times 0 = 100 \times 0.0051 \quad (3.18)$$

- **H₂O denkliği:**

$$X \times 0.1269 + Y \times 0.1811 + Z \times 0 + W \times 1 = 100 \times 0.069 \quad (3.19)$$

3.16, 3.17, 3.18 ve 3.19 eşitliklerinin Excel Solver'da çözümünden elde edilen sonuçlar:

X= 1.03 gram 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O

Y= 27.63 gram Zn(OH)₂

Z= 69.57 gram ZnO

W= 1.76 gram H₂O (nem)

Çizelge 3.7'de verilen bileşimler ve her deney koşulunda kullanılan ZnO miktarının tam dönüşümü halinde elde edilecek teorik 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O miktarı da göz önüne alınarak, dönüşüm verimleri zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Deneylerde, alınan

her numunein katı faz ve çözelti miktarları belirlendiğinden, ve numuneler karıştırma sürerken homojen süspansiyondan çekildiğinden, her numune alma süresinde oluşan toplam katı miktarları belirlenebilir. Aşağıda dönüşüm veriminin hesaplanması için bir örnek, yine R1-1 numunesi için yapılmıştır.

• **R1-1 numunesi için dönüşüm veriminin hesaplanması:**

Çözüme Temel: Reaksiyon karışımının toplam miktarı $\cong 1000$ g

1.saatte alınan numunenin toplam miktarı: 49.4075 g

1.saatte alınan numunedeki kuru katı miktarı: 1.5015 g

1.saatte reaksiyon karışımındaki toplam katı miktarı: $(1.5015 \times 1000) / 49.4075 \cong 30.4$ g

Katının içerdiği $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ miktarı: $30.4 \times 0.0103 = 0.3141$ g

Deneyde kullanılan ZnO miktarı: 29.9697 g

Elde edilebilecek teorik $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ miktarı: $29.9697 / 0.3824 \cong 78.37$ g

Verim: $(0.3141 \times 100) / 78.37 = \% 0.40$

Çizelge 3.7 : Karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların kütle ve bileşen denkliliklerinden hesaplanan bileşimleri ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verimi

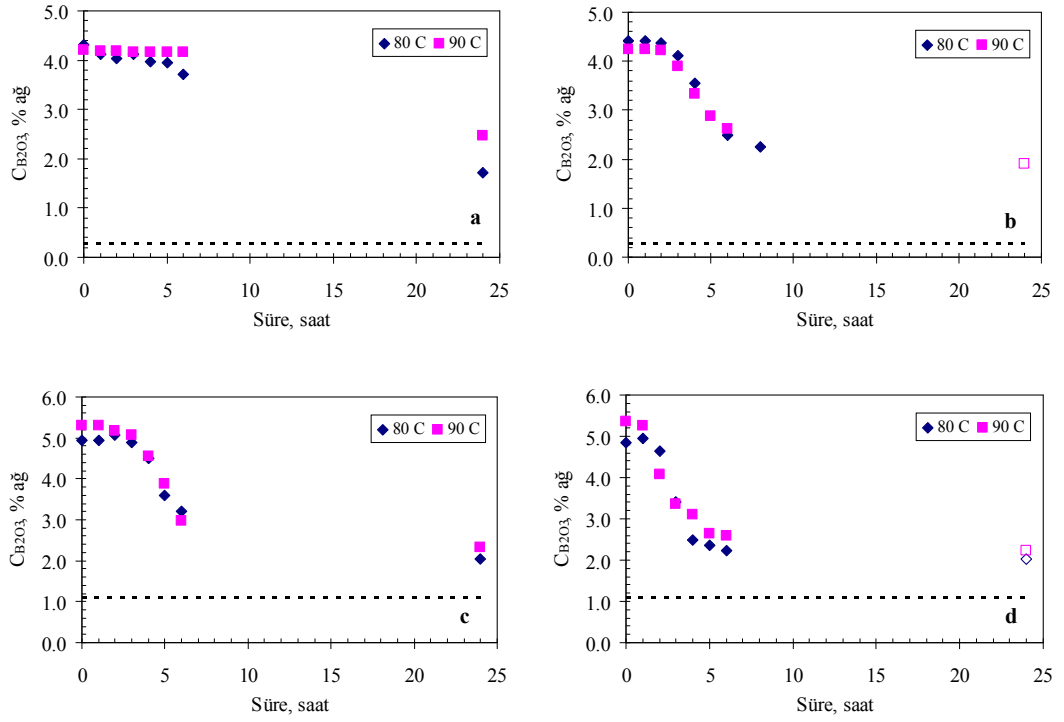
Deney No	Reaksiyon Süresi, saat	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ % ağı.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ % ağı.	ZnO % ağı.	H_2O % ağı.	Verim %
R1	0	0.00	30.04	69.96	0.00	0.00
R1	1	1.03	27.63	69.57	1.76	0.40
R1	2	0.95	28.92	69.97	0.16	0.33
R1	3	3.12	27.83	68.80	0.25	1.22
R1	4	5.39	26.11	67.42	1.08	2.25
R1	5	14.32	18.18	61.65	5.85	6.62
R1	6	26.43	9.71	54.47	9.38	14.65
R1	24	68.34	0.00	20.00	11.65	65.30
R2	0	0.00	31.13	68.87	0.00	0.00
R2	1	1.72	29.71	68.58	0.00	0.72
R2	2	5.77	24.57	65.43	4.23	2.46
R2	3	20.86	16.90	57.31	4.93	10.59
R2	4	43.52	3.34	44.53	8.61	27.43
R2	6	66.84	0.00	24.60	8.55	52.07
R2	8	67.85	0.00	21.75	10.40	57.10
R3	0	0.00	34.35	65.65	0.00	0.00
R3	1	0.00	28.02	71.98	0.00	0.00
R3	2	3.07	20.99	70.86	5.08	1.30
R3	3	8.63	19.24	68.43	3.69	3.74
R3	4	27.58	3.93	56.62	11.87	14.85
R3	5	52.22	0.00	35.49	12.29	39.31
R3	6	56.99	0.00	27.51	15.51	49.26
R3	24	79.89	0.00	7.73	12.38	69.72
R4	0	2.42	36.82	60.75	0.00	1.00
R4	1	3.51	33.96	59.49	3.05	1.45
R4	2	14.27	29.32	53.94	2.48	6.67
R4	3	55.57	11.33	20.63	12.47	43.08
R4	4	69.11	4.85	13.45	12.59	59.00
R4	5	74.49	3.31	11.22	10.99	65.74
R4	6	77.21	1.06	9.50	12.22	69.15
R4	24	80.41	0.00	8.07	11.52	73.15
R5	0	0.00	43.31	56.69	0.00	0.00
R5	1	1.40	36.51	61.37	0.72	0.55
R5	2	1.09	36.46	61.30	1.15	0.43
R5	3	2.87	36.28	60.86	0.00	1.15
R5	4	4.14	36.10	58.64	1.12	1.77
R5	5	4.59	35.96	58.45	1.00	1.93
R5	6	7.43	33.71	56.69	2.17	3.33
R5	24	57.18	0.00	27.51	15.31	48.41
R6	0	0.00	26.19	73.81	0.00	0.00
R6	1	1.04	23.98	73.48	1.50	0.44
R6	2	5.16	21.28	71.09	2.47	2.26
R6	3	17.86	10.02	62.89	9.24	8.92
R6	4	43.27	0.00	45.85	10.88	26.60
R6	5	53.35	0.00	38.28	8.38	37.21
R6	6	57.17	0.00	29.46	13.37	42.39
R6	24	73.76	0.00	17.52	8.72	65.29

Çizelge 3.7 : (Devamı) Karıştırılmalı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katı fazların kütle ve bileşen denkliklerinden hesaplanan bileşimleri ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verimi

Deney No	Reaksiyon Süresi, saat	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ % ağı.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ % ağı.	ZnO % ağı.	H_2O % ağı.	Verim %
R7	0	1.60	36.21	62.19	0.00	0.62
R7	1	3.06	34.92	62.02	0.00	1.22
R7	2	3.21	34.28	61.77	0.73	1.09
R7	3	16.20	27.87	54.83	1.09	7.32
R7	4	31.88	10.78	43.80	13.54	19.60
R7	5	54.10	3.68	34.04	8.17	40.47
R7	6	66.30	0.00	25.77	7.93	55.19
R7	24	78.68	0.00	11.98	9.33	80.71
R8	0	0.00	22.13	77.87	0.00	0.00
R8	1	7.46	12.11	76.25	4.19	3.06
R8	2	45.08	0.00	37.65	17.27	35.39
R8	3	59.09	0.00	24.37	16.54	47.06
R8	4	66.20	0.00	20.21	13.58	61.15
R8	5	73.81	0.00	13.73	12.46	67.93
R8	6	74.56	0.00	12.84	12.59	70.05
R8	24	78.16	0.00	9.32	12.53	74.34
R9	0	0.46	40.32	59.22	0.00	0.17
R9	1	4.40	28.72	66.88	0.00	1.92
R9	2	52.18	0.00	30.83	16.99	44.13
R9	3	78.52	0.00	12.12	9.37	74.75
R9	4	83.22	0.00	9.82	6.96	77.17
R9	5	88.50	0.00	9.29	2.22	82.63
R9	6	84.76	0.00	7.63	7.61	76.66
R9	24	90.97	0.00	3.69	5.35	90.45

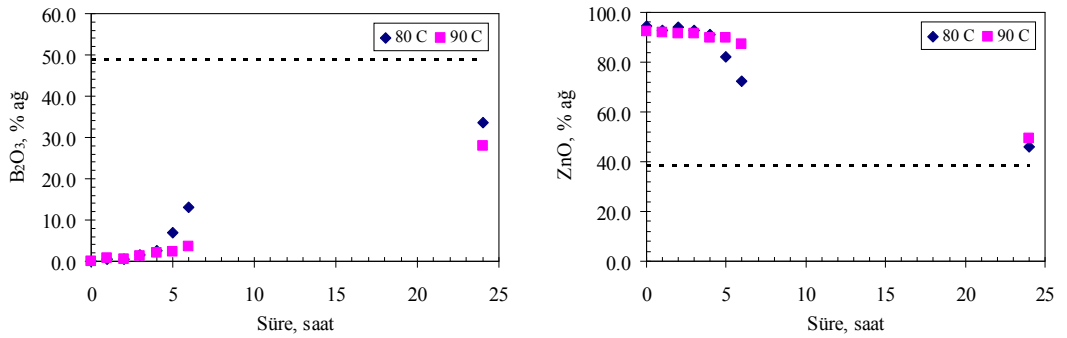
3.2.1 Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisi

Deneyler, Çizelge 2.2’den de görüldüğü gibi, 80°C ve 90°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.15’de sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi, çözelti fazının B_2O_3 içeriğindeki değişimle gösterilmiştir. Grafikler üzerindeki kesikli çizgiler, ilgili deneylerde kullanılan H_3BO_3 fazlalığında ve tüm ZnO ’nun $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine tam dönüşümü halinde çözeltinin sahip olacağı B_2O_3 konsantrasyonunu göstermektedir. Ultrases uygulaması 6. saatten sonra kesilmiştir ve şekillerdeki içi boş semboller ultrases kesildikten sonra elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, genel olarak incelenen sıcaklık değerleri için, sıcaklığın değiştirilmesinin reaksiyonun ilerleyişi üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Uygulanan reaksiyon koşullarının hiçbirinde, 24 saate kadar olan sürelerde tam dönüşüm mümkün olmamaktadır.

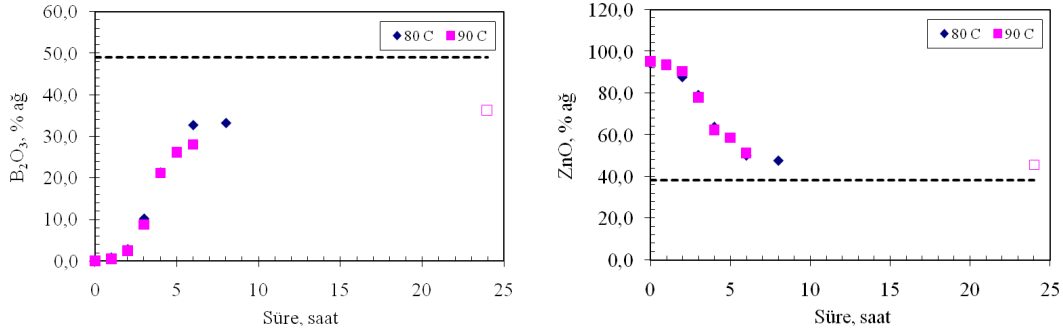


Şekil 3.15 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (sıvı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi **a:**% 0 US, H_3BO_3/ZnO : 3.2; **b:**%30 US, H_3BO_3/ZnO : 3.2; **c:** % 0 US, H_3BO_3/ZnO : 3.8; **d:** :%30 US, H_3BO_3/ZnO : 3.8

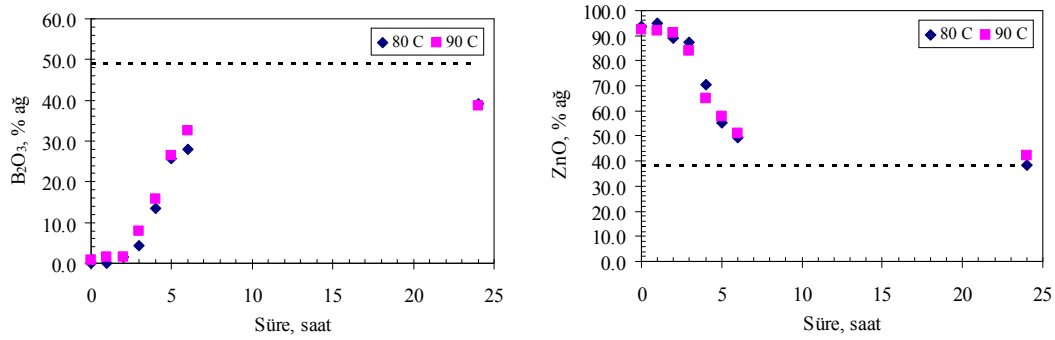
Şekil 3.16- 3.20’de sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi, katı fazın B_2O_3 ve ZnO içeriklerindeki değişimle gösterilmiştir. Kesikli çizgiler $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğinin teorik bileşimine karşılık gelen B_2O_3 ve ZnO değerlerini göstermektedir.



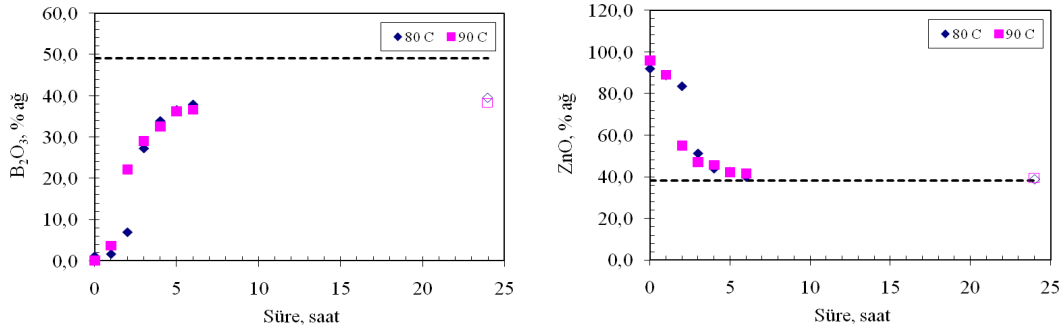
Şekil 3.16 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (% 0 US, H_3BO_3/ZnO : 3.2)



Şekil 3.17 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (%30 US, H_3BO_3/ZnO : 3.2)



Şekil 3.18 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (%0 US, H_3BO_3/ZnO : 3.8)



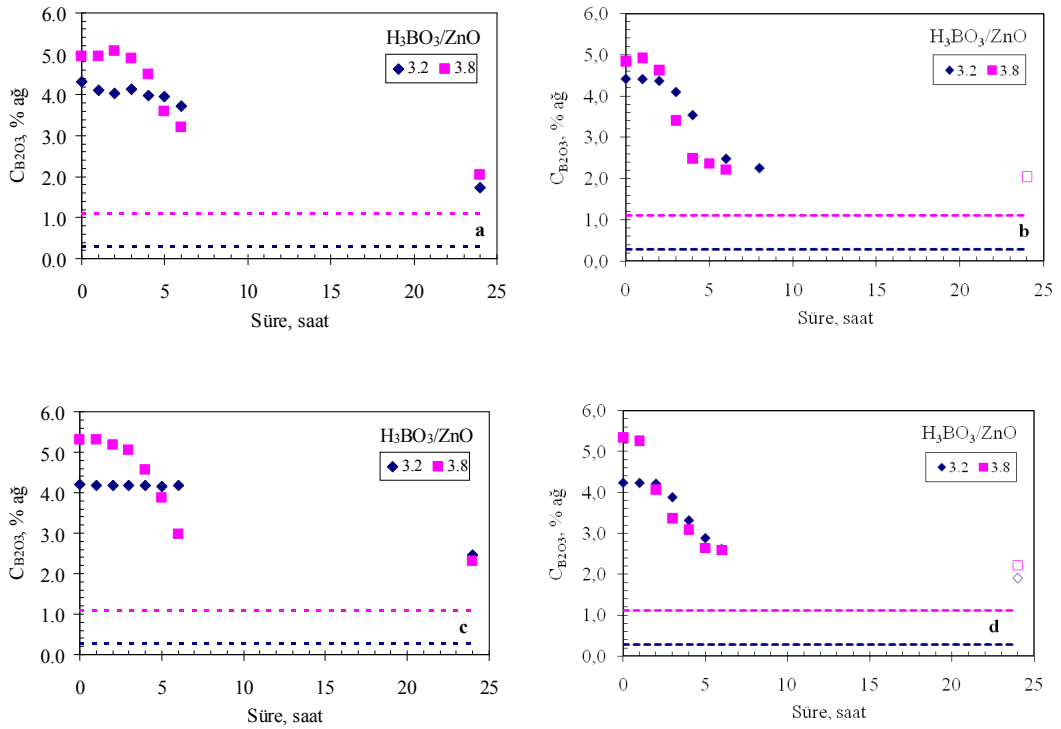
Şekil 3.19 : Sıcaklığın reaksiyonun ilerleyişi (katı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi (%30 US, H_3BO_3/ZnO : 3.8)

Şekillerden katı fazların ZnO ve B_2O_3 içeriklerindeki zamanla değişim de reaksiyon sıcaklığına bağlı olmayıp, reaksiyonun da incelenen sürelerde tamamlanmadığı görülmektedir. Katı fazların bileşiminin, 5.-6. saatlerden sonra hemen hemen sabitleşip, olması gereken teorik bileşime ulaşamaması Şekil 3.10'da öngörülen mekanizmaya uymaktadır. Her koşulda taneciklerin bir kısmının yüzeyi ürünle

kaplanarak, iç kısımlarında reaksiyona girmeyen ZnO ve/veya Zn(OH)₂ kaldığından reaksiyon önce yavaşlamakta ve daha sonra durmaktadır.

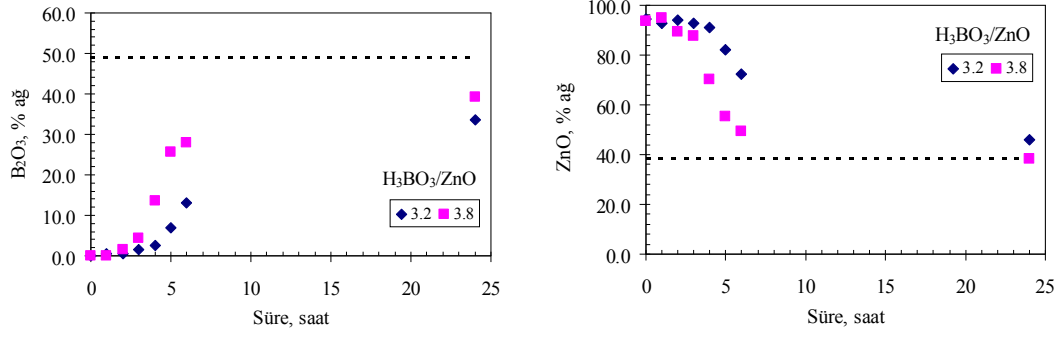
3.2.2 Başlangıç H₃BO₃/ZnO mol oranının reaksiyon üzerindeki etkisi

Şekil 3.20’de sabit sıcaklık ve sabit US etki altında, reaksiyon karışımındaki başlangıç H₃BO₃/ZnO mol oranı değiştirildiğinde çözeltideki B₂O₃ konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmektedir.

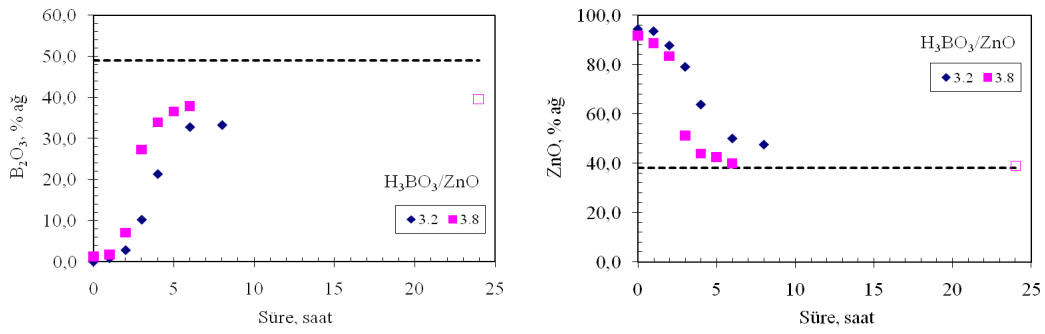


Şekil 3.20 : H₃BO₃/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi- sıvı faz bileşiminin zamanla değişimi **a:**% 0 US,T=80 °C, **b:**%30 US, T=80 °C, **c:** % 0 US, T=90 °C, **d:** %30 US, T=90 °C

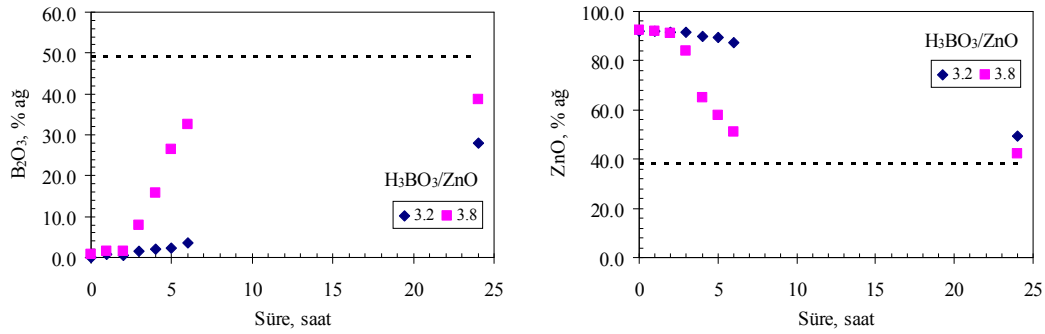
Sonuçlar, yüksek H₃BO₃/ZnO mol oranında çözeltideki B₂O₃ konsantrasyonunun daha hızlı değiştiğini; yani reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.



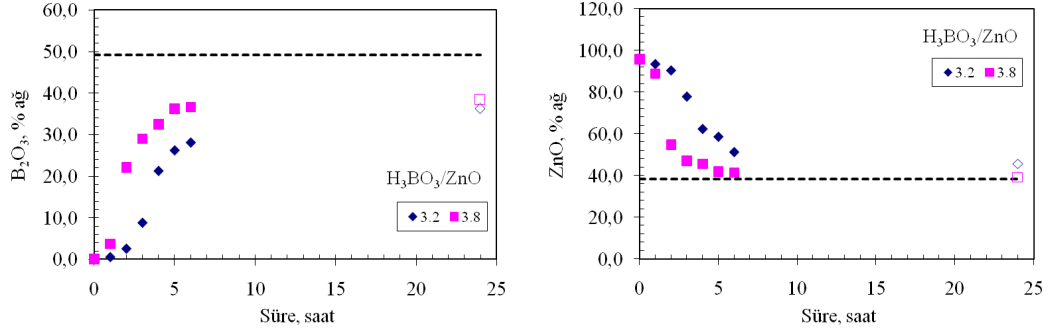
Şekil 3.21 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%0 US, $T=80$ °C)



Şekil 3.22 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%30 US, $T=80$ °C)



Şekil 3.23 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%0 US, $T=90$ °C)

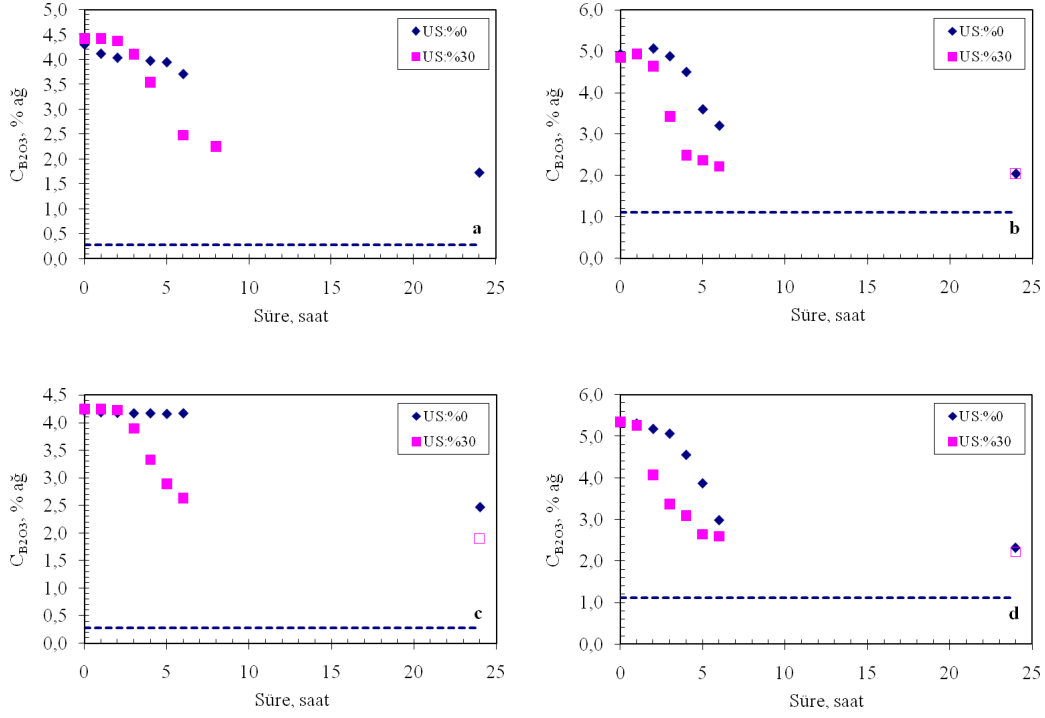


Şekil 3.24 : H_3BO_3/ZnO mol oranının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi -katı faz bileşiminin zamanla değişimi (%30 US, $T=90\text{ }^{\circ}C$)

3.21’den 3.24’e kadar olan şekillerden görüldüğü gibi katı faz bileşimlerinin zamanla değişimi de, reaksiyon karışımında H_3BO_3 miktarının artması ile reaksiyonun hızlandığını ve dönüşümün de artarak katı faz bileşiminin $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğinin teorik bileşimine yaklaştığını göstermektedir. Örneğin Şekil 3.24’de sonuçları kıyaslanan iki deneyden H_3BO_3/ZnO mol oranının 3.8 olduğu durumda, reaksiyonun 6. saatinde elde edilen katının $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ içeriği yaklaşık % 75 (verim % 70) iken, H_3BO_3/ZnO mol oranının 3.2 olduğu durumda aynı reaksiyon süresinde elde edilen katı % 57 $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ içermektedir ve dönüşüm verimi % 42 civarındadır.

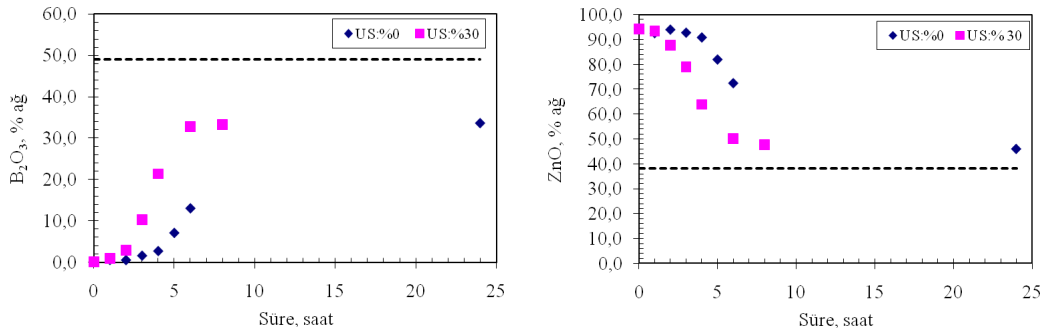
3.2.3 Ultrases enerjisinin reaksiyon üzerindeki etkisi

Şekil 3.25’de ultrases uygulanmasının reaksiyon üzerindeki etkisi, çözelti fazındaki B_2O_3 konsantrasyonunun zamanla değişimi üzerindeki etkisi ile gösterilmektedir. Deneylerde ya hiç ultrases uygulanmamış, ya da mevcut ultrases kaynağının sağlayabileceği maksimum gücün (200 W) % 30’su uygulanmıştır. Sonuçlar, her koşulda ultrases etkisinin reaksiyonu hızlandırdığını göstermektedir.

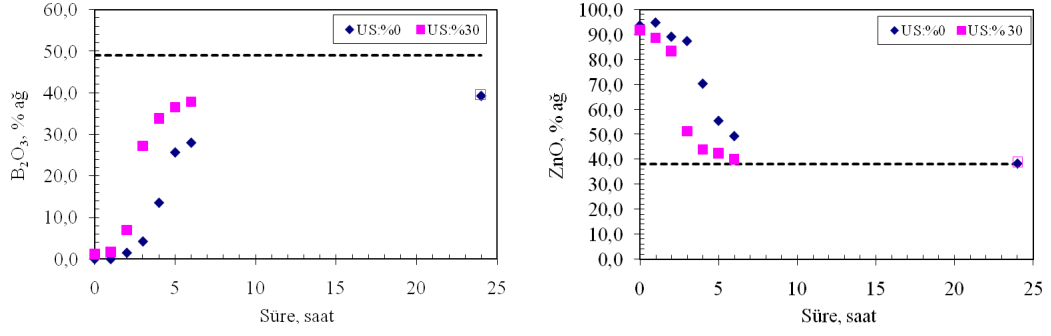


Şekil 3.25 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi (sıvı faz bileşiminin zamanla değişimi) üzerindeki etkisi **a:** $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.2, **b:** $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$:3.8, **c:** $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$:3.2, **d:** $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$:3.8

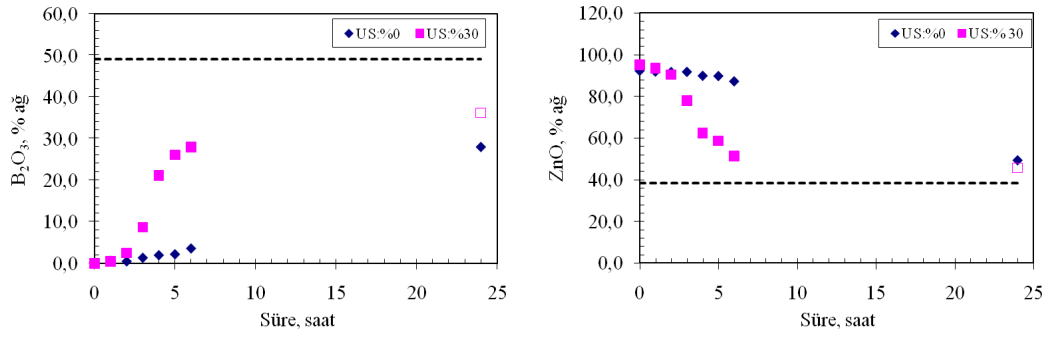
Ultrases uygulanmasının reaksiyon üzerindeki etkisi Şekil 3.26-3.29’da gösterildiği gibi, katı faz bileşimlerinin zamanla değişiminde de açıkça görülmektedir.



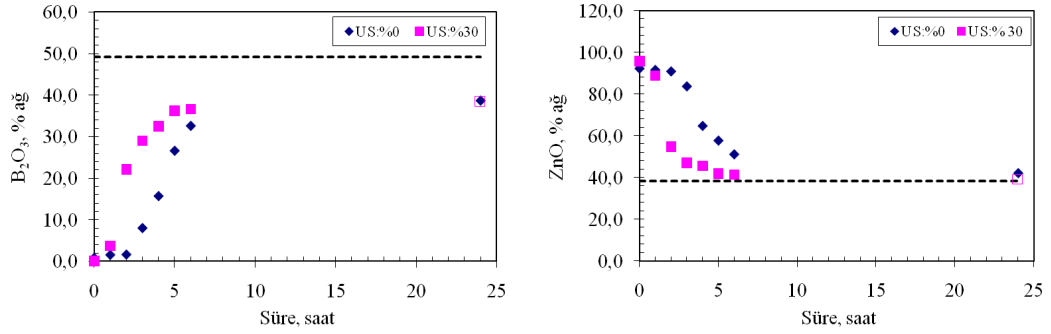
Şekil 3.26 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi -katı faz bileşiminin zamanla değişimi ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$: 3.2)



Şekil 3.27 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (T=80 °C, $H_3BO_3/ZnO:3.8$)

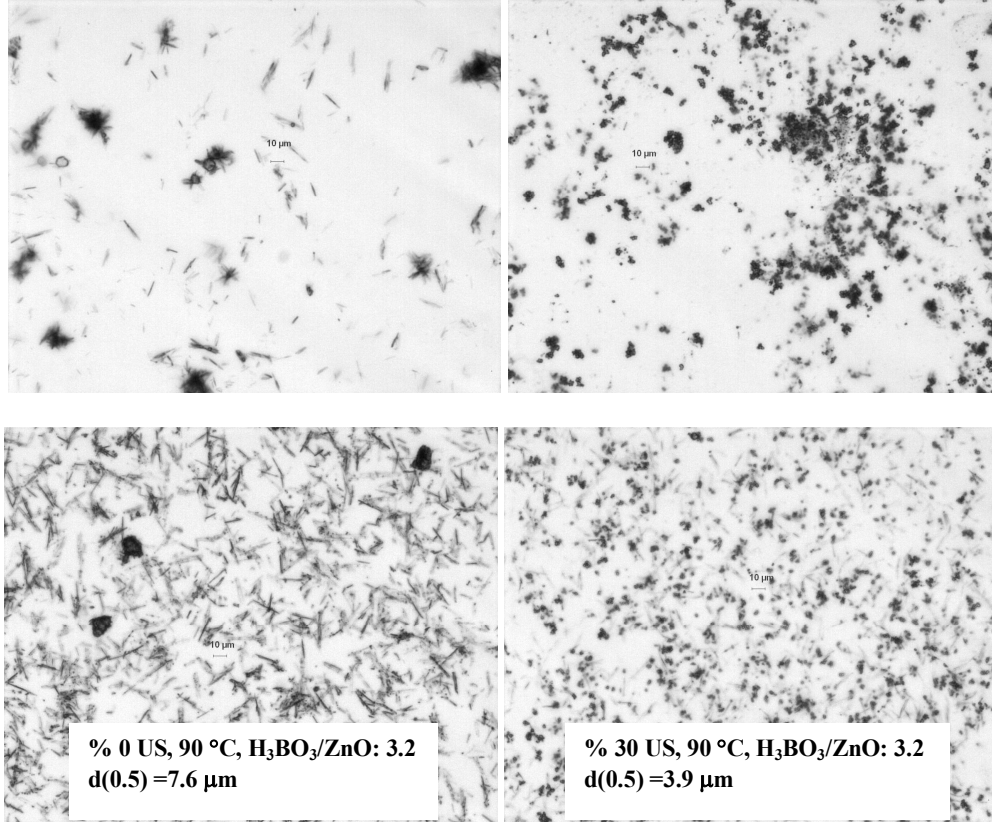


Şekil 3.28 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (T=90 °C, $H_3BO_3/ZnO:3.2$)



Şekil 3.29 : Ultrases uygulanmasının reaksiyonun ilerleyişi üzerindeki etkisi-katı faz bileşiminin zamanla değişimi (T=90 °C, $H_3BO_3/ZnO:3.8$)

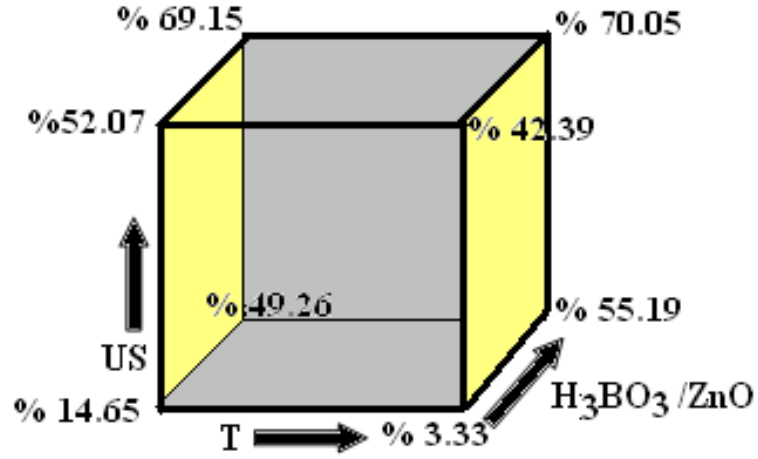
Şekil 3.30'da ultrases uygulanan ve uygulanmayan deneylerde 24 saat sonunda elde edilen katı fazların mikroskop resimleri kıyaslanmaktadır. Görülüşü gibi ultrases uygulamasının etkisi sadece reaksiyonu hızlandırmak olmayıp, tane boyutu ve şekilleri üzerine de belirgin bir etki yapmaktadır.



Şekil 3.30 : Ultrases uygulanmasının katı fazın kristal şekli ve tane boyutu üzerine etkisi

3.2.4 İncelenen parametrelerin reaksiyon üzerindeki etkisinin kıyaslanması

En iyi koşullar yüksek H_3BO_3/ZnO mol oranında ve ultrases uygulandığında elde edilmesine karşın, katı faz bileşimlerinin 24 saat gibi uzun sürelerde dahi $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğinin teorik bileşimine tam ulaşamadığı belirlenmiştir. İncelenen parametrelerin dönüşüm verimleri üzerindeki etkisi, her bir parametrenin sabit olduğu değerlerdeki verim değerlerinin ortalamalarının, parametrenin alt ve üst değerleri için karşılaştırıldığı hassasiyet analizi ile belirlenebilir. Şekil 3.31’de reaksiyonun 6. saatinde elde edilen dönüşüm verimleri, incelenen her koşulu temsil eden küpün köşeleri üzerinde gösterilmektedir. Bu değerlendirmede 6. saatin dikkate alınmasının nedeni, ultrases uygulanan deneylerde 6. saatten sonra ultrasesin kesilmesi nedeniyle 6. saatten sonra yapılacak karşılaştırmanın doğru olmayacağıdır.



Şekil 3.31 : Üç parametrenin alt ve üst değerlerinde dönüşüm verimleri (Reaksiyonun 6. saatinde)

Aşağıda, Şekil 3.31’de verilen değerlere göre her parametrenin alt ve üst değerlerindeki ortalama verim değerleri hesaplanmıştır.

- **H₃BO₃/ZnO mol oranının alt ve üst değerlerinde ortalama verim:**

Alt değerde (3.2) ortalama verim = $(14.65+3.33+52.07+42.39)/4 = \% 28.11$

Üst değerde (3.8) ortalama verim = $(69.15+70.05+49.26+55.19)/4 = \% 60.91$

Verimdeki değişim: % 33

H₃BO₃/ZnO mol oranında birim değişim için verimdeki değişim % 55

- **Reaksiyon sıcaklığının alt ve üst değerlerinde ortalama verim:**

Alt değerde (80 °C) ortalama verim = $(14.65+52.07+49.26+69.15)/4 = \% 46.28$

Üst değerde (90 °C) ortalama verim = $(3.33+42.39+55.19+70.05)/4 = \% 48.15$

Verimdeki değişim: % -3.54

Sıcaklıktaki birim değişim için verimdeki değişim: % -0.4

- **Ultrases enerjisi alt ve üst değerlerinde ortalama verim:**

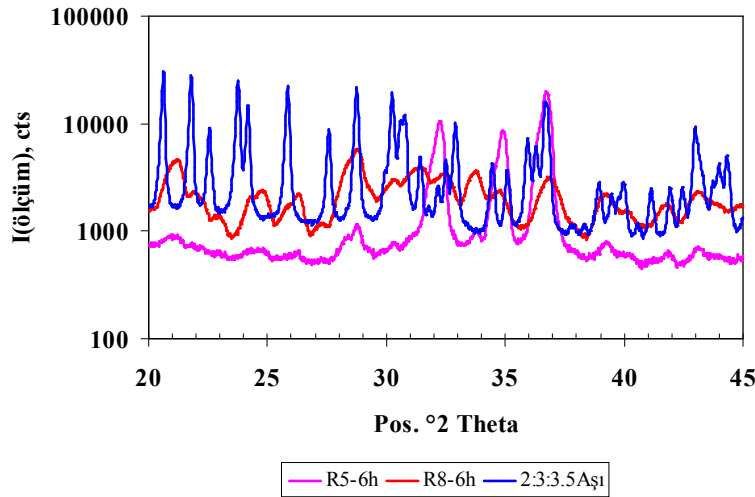
Alt değerde (% 0) ortalama verim = $(14.65+3.33+49.26+55.19)/4 = \% 30.61$

Üst değerde (% 30) ortalama verim = $(52.07+42.39+69.15+70.05)/4 = \% 58.42$

Verimdeki değişim: % 27.81

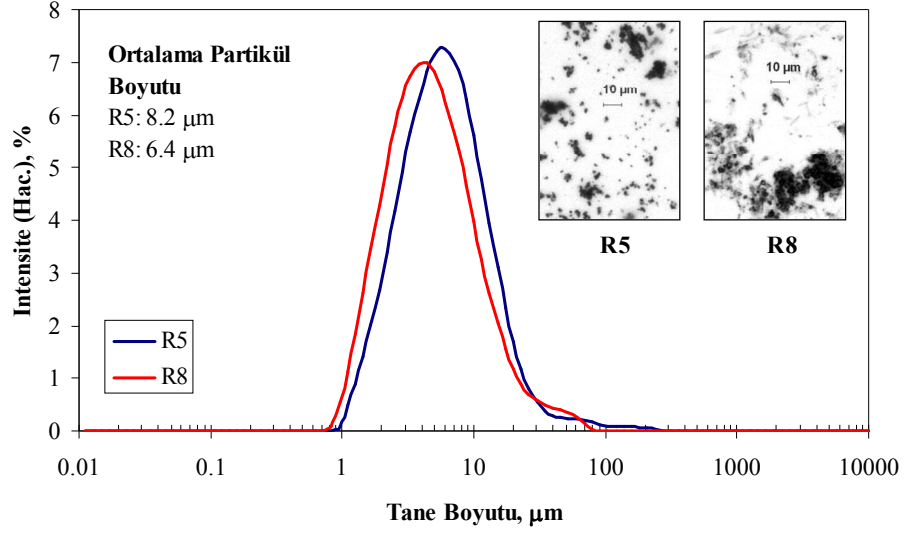
Ultrases enerjisi miktarındaki birim değişim için verimdeki değişim: % 0.93

Bu sonuçlar, incelenen parametre aralıklarında reaksiyonu en fazla etkileyen parametrenin reaksiyon karışımındaki H_3BO_3/ZnO mol oranı, ikinci önemli parametrenin reaksiyon karışımına ultrases enerjisinin uygulanması olduğunu; sıcaklığın ise hemen hemen hiç etkisi olmadığını göstermektedir. Şekil 3.32’de en düşük dönüşüm verimi ve en yüksek dönüşüm verimi elde edilen R5 ve R8 numaralı deneylerde 6. saatlerde elde edilen katı fazların X-ışınları desenleri aşılı kristali olarak kullanılan bileşiğinki ile karşılaştırılmıştır. En yüksek verimde dahi kristalinitenin tam gelişmediği görülmekle birlikte, bu durumdaki kırınım deseninin istenilen bileşiğe daha yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, Ek C’de Şekil C8 incelendiğinde de katı fazın kırınım deseninde ortaya çıkmaya başlayan piklerin birçoğunun $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ (ve $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) bileşiklerinin pikleriyle uyum gösterdiği de açıktır.



Şekil 3.32 : R5 ve R8 numaralı deneylerde 6. saatte elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım desenlerinin referans madde (ZB-467) ile kıyaslanması

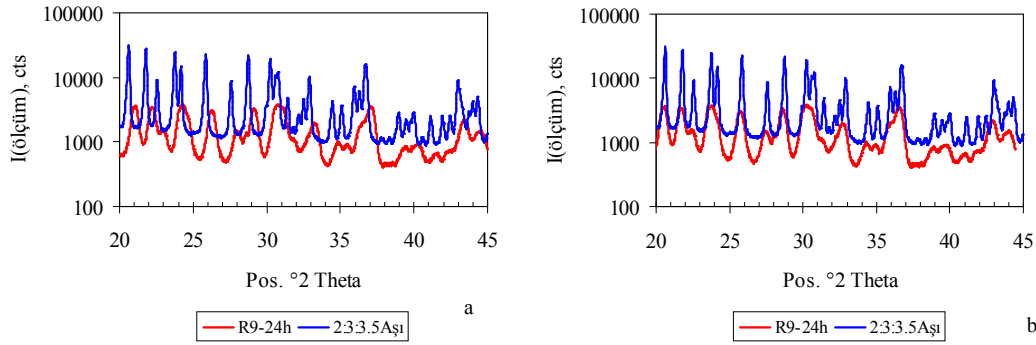
Şekil 3.33’te R5 (dönüşüm verimi % 6. saatte 3.33) ve R8 (dönüşüm verimi % 6. saatte 70.05) numaralı deneylerde elde edilen katıların tane boyut dağılımları ve mikroskop resimleri kıyaslanmaktadır.



Şekil 3.33 : R5 ve R8 numaralı deneylerde 6. saatte elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları ve mikroskop resimleri

Tane boyut dağılımlarının arasında hemen hemen fark yoktur. Mikroskop resimlerinde, R5 numaralı deneyde elde edilen katının Şekil 3.8’de gösterilen ZnO ve Zn(OH)₂’in (şahit denemede) mikroskop resimlerine benzer olduğu görülmektedir. Verimin yüksek olduğu R8 numaralı deneydeki katı fazda ise, iğne yapılı ince kristallerin ve bunların topaklaşması ile oluşan kümelerin olduğu görülmektedir. Bu ince kristallerin çözelti içinde oluşan çinko borat taneciklerinin belli yüzeylerde seçimli büyümesi ile oluşmuş olabileceği çalkalamalı banyoda gerçekleştirilen deneylerde de belirlenmişti.

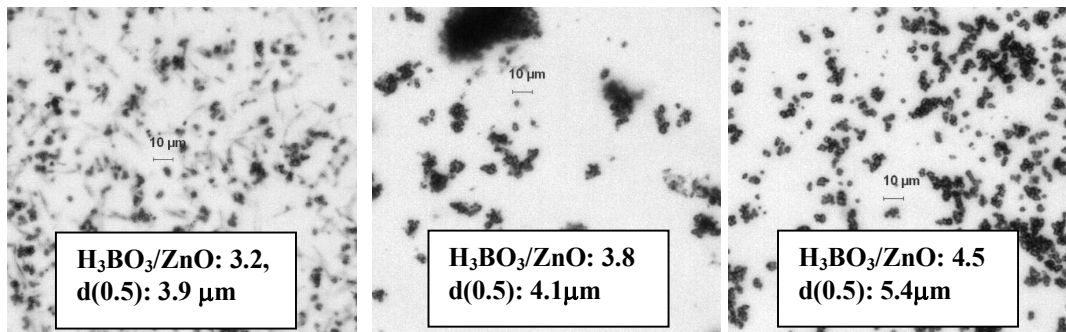
Verim üzerindeki en etkili parametre, reaksiyon karışımındaki H₃BO₃/ZnO mol oranı (H₃BO₃ fazlalığı) olduğundan, ayrı bir deneyde (Tablo 2.2-R9) sıcaklık ve ultrases enerjisi üst değerlerinde (90 °C ve %30) tutulup; reaksiyon H₃BO₃/ZnO mol oranının 4.5 (H₃BO₃ fazlalığı % 50) olduğu durum için incelenmiştir. Çizelge 3.7’de verilen sonuçlar, 6 saatte % 77 dönüşüm sağlandığını ve ultrasesin 6. saatte kesilmesinden sonra da 24. saatte dönüşümün % 90’a kadar çıktığını göstermektedir. Şekil 3.34’de, bu deneyde 24. saatte elde edilen ve 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O içeriği kimyasal analiz sonuçlarına göre yaklaşık % 91 olan katı fazın X-ışınları kırınım deseni referans madde (ZB-467) ile kıyaslanmıştır.



Şekil 3.34 : R9 numaralı deneyde 24. saatte elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseninin referans madde (ZB-467) ile kıyaslanması a: orijinal desen b: 0.527 ° kaydırılmış desen

Görüldüğü gibi, kristalinite tam oluşmamış ve pikler tam ayrışmamış olsa da numunenin kırınım deseni referans maddenin kırınım desenine çok büyük benzerlik göstermektedir. Ancak Şekil 3.34 a'daki orijinal desende numunenin piklerinin referans olarak kullanılan aşı kristallerine kıyasla daha yüksek 2 Theta değerlerinde oluştuğu görülmektedir. Daha iyi bir kıyaslama için desen 0.527° sola kaydırıldığında (Şekil 3.34 b) referans madde pikleri ile daha iyi bir örtüşme olduğu görülmektedir. Benzer durum tüm deneylerde elde edilen katı fazlar için belirlenmiş, ancak burada sadece tek deney için örnek verilmiştir.

Şekil 3.35'de H_3BO_3/ZnO mol oranının artırılmasının tanecik boyut ve şekilleri üzerindeki etkisi mikroskop resimlerinin karşılaştırılmasıyla gösterilmektedir.



Şekil 3.35 : H_3BO_3/ZnO mol oranının artırılmasının tane şekilleri ve boyutları üzerindeki etkisi (%30 US, °90, 24. saat)

H_3BO_3/ZnO mol oranının artması kistal şekillerinin iğne yapıdan, birbirine benzer küresel yapıli tanecikler haline dönüşmesini sağlamakta, tane boyutunu ise çok fazla etkilememektedir.

3.3 Çinko Boratın Koordinasyon Homojen Çöktürme Yöntemi İle Kontrollü Çöktürülmesi

Deneyisel çalışmanın üçüncü aşamasında, literatürde koordinasyon homojen çöktürme yöntemi olarak adlandırılan bir yöntemin istenen çinko boratın sentezi için kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu yöntem Chen Ting ve arkadaşları tarafından $ZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ ($y=0.3-0.4$, $z=1.0-1.4$) bileşiminde amorf çinko boratın nanometrik boyutlarda ağ yapılı olarak sentezlenmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla 0.05 mol ZnO , 100 ml 1.5 M H_3BO_3 çözeltisine ilave edilip, miktarı belirtilmeyen ancak homojen berrak çözelti oluşturmaya yeterli miktarda konsantre amonyak çözeltisi oda sıcaklığındaki karışıma şiddetli karıştırma uygulanarak eklenmiştir. Oluşan kompleks çözeltisi 150 ml distile su içine ilave edilerek seyreltilip, reaksiyon $45^\circ C$ 'de çökelti oluşuncaya kadar sürdürülmüştür. Oluşan önemli miktarda çökeltinin çapları 15 nm civarında ve uzunlukları birkaç yüz nanometre olan iplikçiklerin oluşturduğu bir ağ yapıya sahip olduğu alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Kompleksleme için amonyak çözeltisinin kullanıldığı bu çalışmada, koordinasyon homojen çöktürme yönteminin mekanizmasının:

- Çinko iyonlarının çöktürme için kullanılan borik asitli çözeltisi içinde amonyak ile reaksiyonu sonucu bir kompleks çözeltisi oluşturması
- Kompleks çözeltisinin su ile seyreltilmesi ve amonyağın uzaklaştırılması için ısıtılması sonucunda oluşan kompleksin bozunması sonucunda çözeltide çinko iyonlarının oluşması
- Çinko iyonlarının konsantrasyonunun belli bir değere ulaşmasıyla çökeltinin oluşması aşamalarından meydana geldiği belirtilmektedir.

Çalışmada, çinko iyonları ve çöktürme maddesi borik asitin çözeltide homojen bir şekilde dağılımı nedeniyle çökme reaksiyonunun moleküler düzeyde gerçekleştiği, böylece istenilen nano boyutlu malzemenin sentezlenmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir [27].

Yine Chen Ting ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada [28], koordinasyon homojen çöktürme yöntemi $2ZnO \cdot 2.2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ bileşimindeki bir çinko boratın yine nanometrik boyutta, ancak pulsu yapıda kristalin bir bileşik olarak sentezlenmesi için de kullanılmıştır. Bu çalışmada suda çözünbilen bir çinko bileşiği $Zn(NO_3)_2$ çinko kaynağı olarak, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ise bor kaynağı olarak

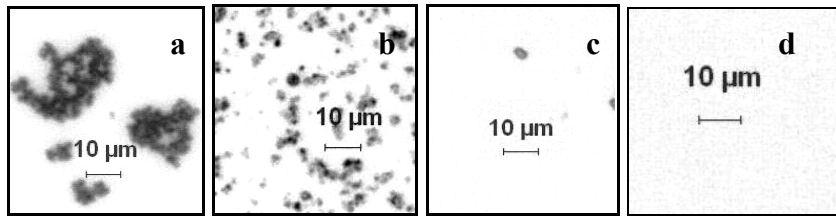
kullanılmıştır. 0.05 mol çinko nitrat 40 ml suda ve 0.05 mol boraks 60 ml suda çözülmüş; boraks çözeltisi 45°C’de çinko nitrat çözeltisine ilave edilip, karışıma 25 ml konsantre amonyak çözeltisi (%25’lik) karıştırılarak ilave edilmiştir. Başlangıçta oluşan çökelti kaybolunca, elde edilen kompleks çözeltisi 150 ml distile suya ilave edilip karıştırılarak reaksiyon 45°C’de yeniden katı faz oluşuncaya kadar devam ettirilmiştir. Elde edilen çökeltinin ayrılıp, kurutulmasından sonra yapılan kimyasal ve yapı analizleri, bileşiminin $2\text{ZnO} \cdot 2.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine uyduğunu; kristal yapının 12 saatten sonra oluştuğunu ve boyutları 100-200 nm seviyelerinde olan pulsu görünümlü bir yapının elde edildiğini göstermiştir.

Bu çalışmalar temel alınarak, istenilen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşimindeki çinko boratın koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmesi için gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar Çizelge 3.8’de verilmektedir. Deneyler yine Şekil 2.1’de gösterilen deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kompleks çözeltisi Çizelge 3.8’de verilen miktarlardaki borik asitin suda çözülmesinden sonra, çinko oksitin bu çözeltiye ilave edilip karıştırılması ve homojen olarak dağıtılması, daha sonra bu çözeltiye amonyak çözeltisinin (% 25’lik konsantre çözelti) kademeli olarak homojen berrak bir çözelti elde edilinceye kadar ilave edilmesi ile hazırlanmıştır. Bu stok çözelti 0.1 μm ’lik membran filtreden süzöldükten sonra kapalı kaplarda ortam sıcaklığında saklanmış ve çöktürme aşamasında kullanılmıştır. Çöktürme aşamasında Çizelge 3.8’de belirtilen miktardaki kompleks çözelti, reaktör içinde istenilen reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış olan distile su içine karıştırılarak ilave edilmiştir. Belli reaksiyon sürelerinde alınan süspansiyon numunelerinin içerdiği taneciklerin tane boyut dağılımları Malvern Zetasizer Nano S cihazında ölçölmüş; ayrıca aynı numuneler Olympus BX51 optik mikroskopunda tane şekil ve boyutlarındaki değişimin gözlenmesi amacıyla incelenmiştir. Çizelge 3.8’de belirtilen reaksiyon süreleri sonunda ise reaksiyon karışımı yine 0.1 μm ’lik membran filtreden süzölerek ayrılmıştır.

Çizelge 3.8 : Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile çinkoborat sentezi deneylerinde uygulanan koşullar

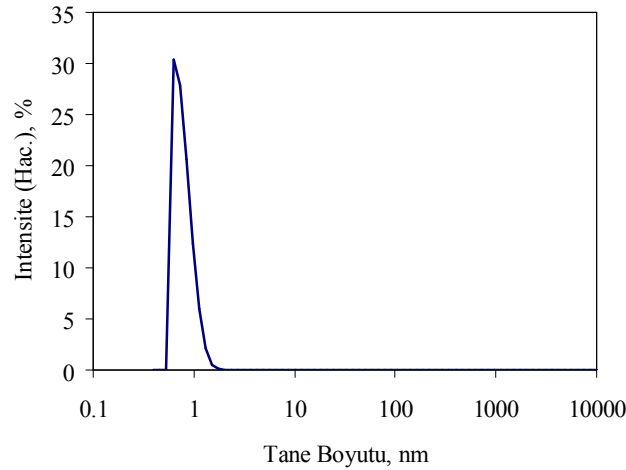
Deney No	Kompleks Çöztisi Hazırlanması							Kompleks Çözelti Bileşimi				
	Sıcaklık	H ₃ BO ₃ Miktarı	ZnO Miktarı	H ₂ O Miktarı	% 25 NH ₃ Miktarı	H ₃ BO ₃ /ZnO mol oranı	NH ₃ /ZnO mol oranı	B ₂ O ₃	ZnO			
	°C	g	g	g	g	--	--	% ağı	% ağı.			
N1	32-36	46.3575	20.3425	716.00	136.50	3.00	8.03	2.94	2.19			
N2	32-36	46.3575	20.3425	716.00	136.50	3.00	8.03	2.94	2.19			
N3	32-36	46.3575	20.3425	716.00	136.50	3.00	8.03	2.94	2.19			
N4	32-36	46.3575	20.3425	716.00	136.50	3.00	8.03	2.94	2.19			
N5	29-35	89.0064	39.0576	870.99	273.00	3.00	8.36	3.66	3.18			
Deney No	Kompleksin Bozundurulması							Seyreltilen Karışımın Teorik Bileşimi				
	Sıcaklık	Karıştırma Hızı	Ultrases	H ₂ O Miktarı	H ₃ BO ₃ Miktarı	Kompleks Çözeltisi Miktarı	H ₃ BO ₃ /ZnO mol oranı	NH ₃ /ZnO mol oranı	Süre	B ₂ O ₃	ZnO	NH ₃
	°C	rpm	%	g	g	g	--	--	saat	% ağı	% ağı.	% ağı
N1	45	360	--	500	1.2362	50	4.47	8.03	2.5	0.38	0.20	0.08
N2	70	360	--	500	1.2362	50	4.47	8.03	2.5	0.38	0.20	0.08
N3	70	360	--	500	1.2362	50	4.47	8.03	48	0.38	0.20	0.08
N4	70	360	30	500	1.2362	50	4.47	8.03	2.5	0.38	0.20	0.08
N5	45	360	--	300	7.0000	200	4.50	8.36	48	2.33	1.21	0.53

Deneylerde kompleks çözeltisinin hazırlanması aşamasında borik asit, su ve çinko oksitin Çizelge 3.8’de belirtilen miktarlarda karıştırılmasıyla elde edilen homojen süspansiyona, yine aynı çizelgede belirtilen miktarlardaki amonyak çözeltisi kademeli olarak ilave edildikten sonra, belli aralıklarla alınan numuneler mikroskopta incelenmiştir. Şekil 3.36’da amonyak ilavesinden sonraki 15.dakika (22.75 g NH_3 çöz.), 45. dakika (68.25 g NH_3 çöz.) ve 90. dakikalarda (136.50 g NH_3 çöz.) ve çözeltinin 0.1 μm membran filtreden süzülmesinden sonra alınan mikroskop resimlerinde ZnO taneciklerinin amonyak ilavesinden sonraki çözünme aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.36 Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile çinkoborat sentezinde kompleks çözeltinin hazırlanmasının çeşitli aşamalarında mikroskop resimleri **a:** 15.dak, **b:** 45.dak, **c:** 90.dak, **d:** Süzölmüş çözelti

0.1 μm ’lik membran filtreden süzölmüş kompleks çözeltinin tane boyut dağılımı Şekil 3.37’de görölmektedir. Süzme sonrası çözeltideki tanecikler 1 nm civarında dar bir tane boyut dağılımı göstermektedir.



Şekil 3. 37 Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile çinkoborat sentezinde kullanılan kompleks çözeltinin tane boyut analizi sonucu

Çizelge 3.9 koordinasyon homojen çöktürme yönteminin denendiği tüm deneylerde, belirlenen reaksiyon süresi sonucu elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal analiz sonuçları; Çizelge 3.10’da katı fazın bu analiz sonuçları kullanılarak kütle ve bileşen denklilikleri ile belirlenen bileşimleri verilmektedir. Sonuçlar 10 kat seyreltme yapılan tüm deneylerde istenen bileşiğin düşük miktarda oluştuğunu ve katıdaki miktarının % 35’in altında olduğunu göstermiştir. Daha az seyreltme yapılan reaksiyonda ise (N5) katı fazda hiç çinko oksit bulunmamakta ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği katının % 75’ini oluşturmaktadır.

Çizelge 3.9 : Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile elde edilen katı ve sıvı fazların kimyasal analiz sonuçları

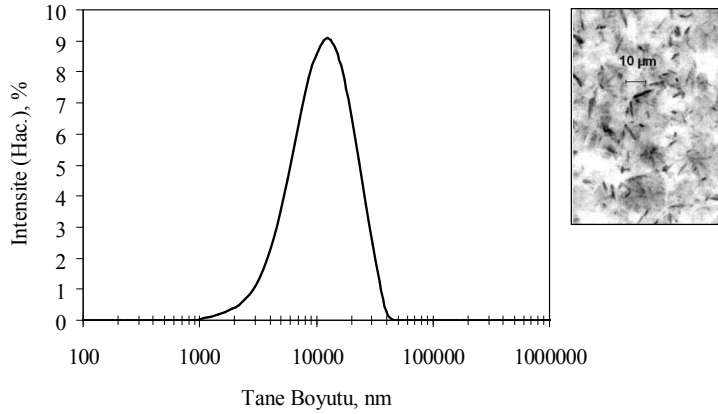
Deney No	Katı Faz			Sıvı Faz		
	B_2O_3 % ağı.	ZnO % ağı.	H_2O % ağı.	B_2O_3 % ağı.	ZnO % ağı.	H_2O % ağı.
N1	10.93	70.59	18.48	0.38	0.08	99.54
N2	17.84	76.59	5.57	0.36	0.02	99.62
N3	15.68	77.27	7.05	0.36	0.01	99.63
N4	16.97	75.87	7.16	0.37	0.02	99.61
N5	36.91	38.85	24.24	2.25	1.19	96.56

Çizelge 3.10 : Koordinasyon homojen çöktürme yöntemi ile elde edilen katı fazların kütle-bileşen denkliği ile belirlenen bileşimleri

Deney No	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ % ağı.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ % ağı.	ZnO % ağı.	H_2O % ağı.
N1	22.27	34.59	33.75	9.39
N2	36.36	5.28	58.36	0.00
N3	31.95	16.54	51.51	0.00
N4	34.58	15.30	50.11	0.00
N5	75.22	12.32	0.00	12.46

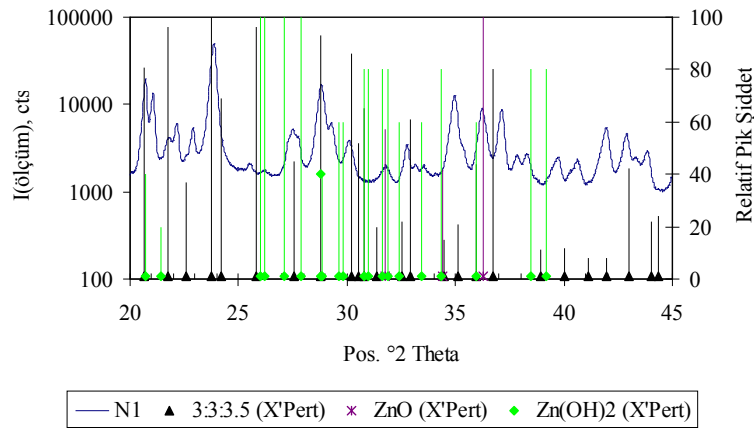
Kompleks çözeltisinin Çizelge 3.8’de belirtilen koşullarda su ile seyreltilmesi ve ısıtılması sonucunda oluşan beyaz çökeltilerin tane boyut dağılımları, süspansiyondan belli sürelerde alınan numunelerde Malvern Zetasizer Nano S cihazı ile yapılan ölçümlerle belirlenmek istenmiştir. Ancak, tane boyutlarının genellikle cihazın ölçüm aralığından daha büyük olması ve ölçüm sırasında da tanelerin çökmesi nedeniyle Malvern Zetasizer Nano S ile elde edilen sonuçların çok sağlıklı olmadığı dikkate alınmalıdır. Bu nedenle deneylerde elde edilen son katı faz numunelerinin tane boyutları Malvern Mastersizer 2000 ile de belirlenmiştir.

Deneyler sırasında alınan süspansiyon numuneleri ayrıca tane şekillerinin izlenmesi amacıyla mikroskopta da incelenmiştir.



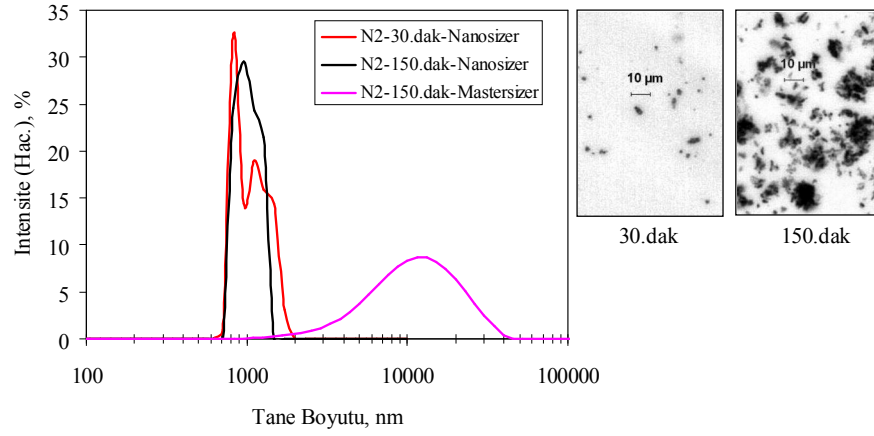
Şekil 3.38 : N1 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı (Mastersizer 2000) ve mikroskop görüntüsü

Şekil 3.38’de görüldüğü gibi kompleks çözeltisinin yaklaşık 10 kat seyreltilmesi sonucu 45 °C’de gerçekleştirilen ve çözeltide başlangıç H_3BO_3/ZnO mol oranı 4.5 olan çöktürme işleminde elde edilen çökeltinin tane boyutu 10 μm civarındadır. Mikroskop görünümünde ise aslında tanelerin daha küçük (1 μm) olup topaklanma ile daha büyük taneciklerin oluştuğu görülmektedir.



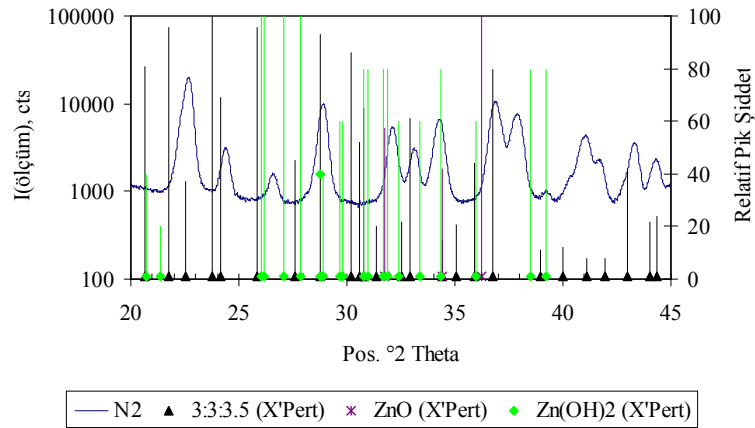
Şekil 3.39 : N1 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

Elde edilen çökeltinin X-ışınları kırınım deseni (Şekil 3.39) kristalin yapının oluştuğunu ve katının yine ZnO , $Zn(OH)_2$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiklerinin karışımı olduğunu göstermektedir. Çizelge 3.10’dan bu karışımın sadece % 22’sinin $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiği olduğu ve dönüşmenin tamamlanmadığı görülmektedir



Şekil 3.40 : N2 numaralı deneyde 30. ve 150. dakikalarda elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü

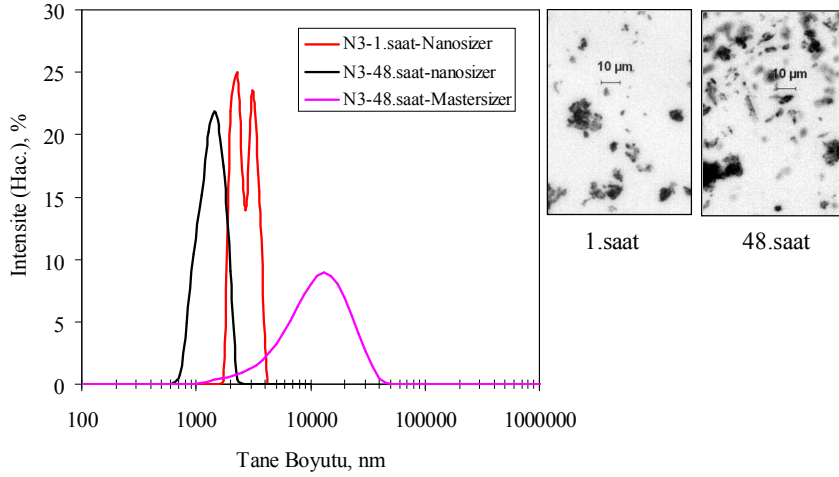
Şekil 3.40'dan, kompleks çözeltisinin yine yaklaşık 10 kat seyreltilmesi sonucu H_3BO_3/ZnO mol oranı 4.5 olan, ancak $70\text{ }^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen çöktürme işleminde elde edilen son çökeltinin tane boyutunun yine $10\text{ }\mu m$ civarında olduğu görülmektedir. Yine daha küçük taneciklerin topaklanması ile meydana gelen bu iri taneler Nanosizer cihazındaki ölçümler sırasında çöktüğünden, bu ölçümlerde dağılımın sadece alt boyut ucundaki ($1\mu m$) tanelerin dağılımı izlenebilmektedir.



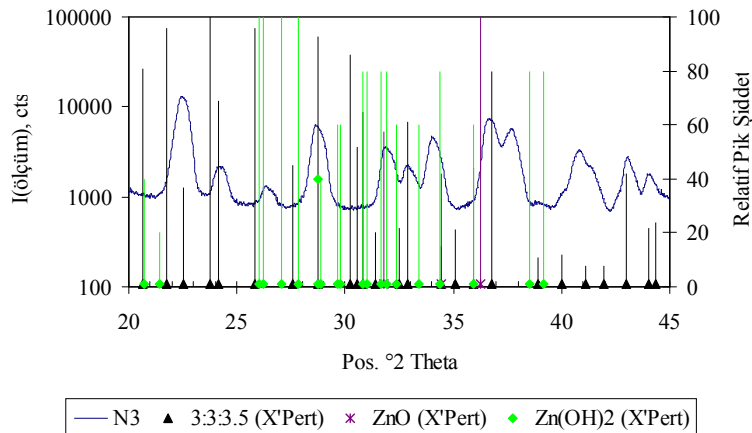
Şekil 3.41 : N2 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

$70\text{ }^{\circ}C$ 'de elde edilen çökelti de X-ışınları desenine ve kimyasal analiz sonuçlarına göre yine ZnO , $Zn(OH)_2$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiklerinden oluşmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıkta yapıda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ miktarının arttığı görülmektedir.

Aynı koşullarda reaksiyon süresinin 48 saate çıkarılması, Şekil 3.42 ve 3.43’de görüldüğü gibi çökeltideki taneciklerin boyut dağılımını da, kimyasal yapısını ve bileşimini de hemen hemen hiç değiştirmemektedir.

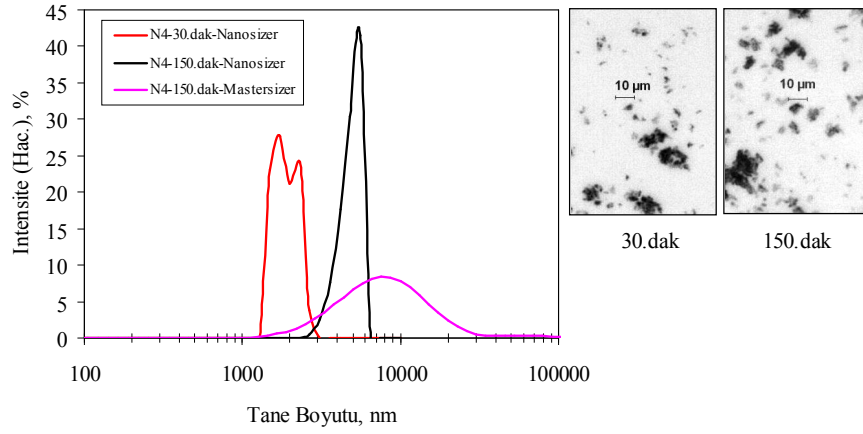


Şekil 3.42 : N3 numaralı deneyde 1. ve 48. saatlerde elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü

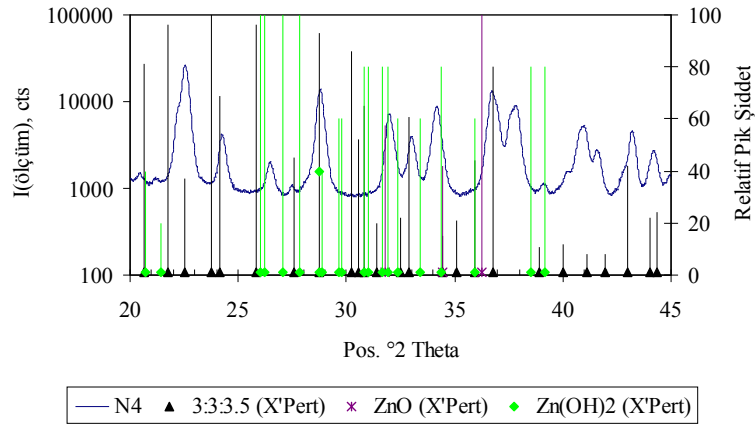


Şekil 3.43 : N3 numaralı deneyde 48. saatte elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

Kompleks çözeltisinin yine 10 kat seyreltilmesi sonucu 70 °C’de, başlangıç H_3BO_3/ZnO mol oranı 4.5 olan çözeltide ultrases uygulaması ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen çökeltinin tane boyutu da boyut analizine göre 10 µm civarındadır (Şekil 3.44). Mikroskop görüntüleri 150. dakikada taneciklerdeki topaklanmanın daha da arttığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonuçları ve X-ışınları kırınım desenleri de önceki koşullarla benzer olarak çöken katının ZnO , $Zn(OH)_2$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiklerinin karışımı olduğunu göstermektedir.

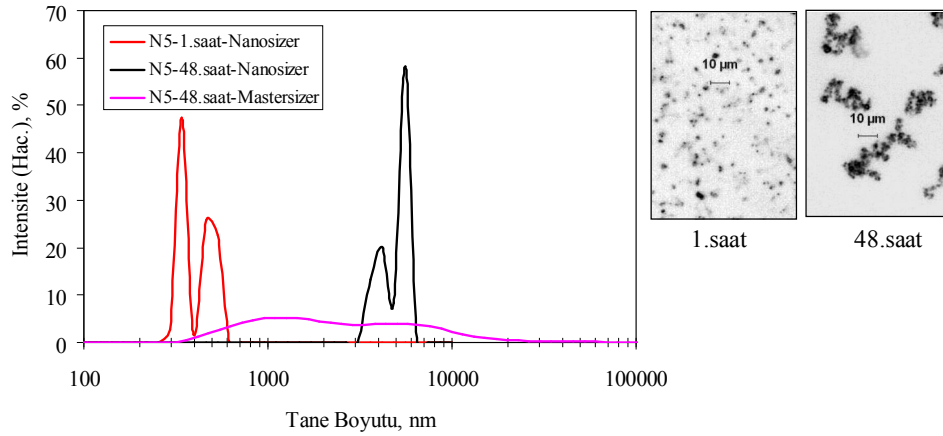


Şekil 3.44 : N4 numaralı deneyde 30. ve 150. dakikalarda elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü



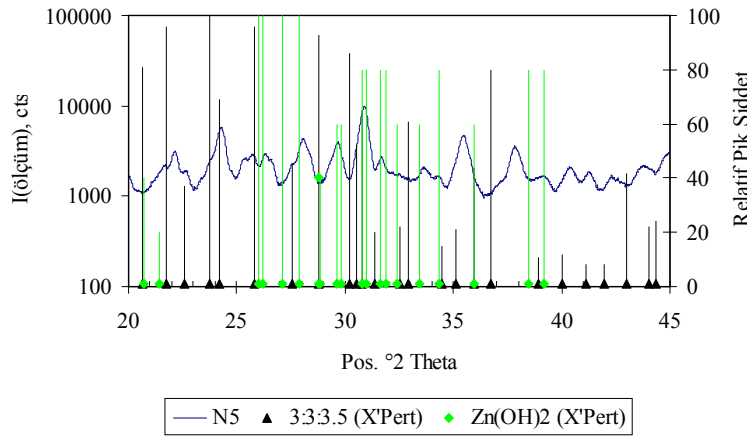
Şekil 3.45 : N4 numaralı deneyde 150. dakikada elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

Şekil 3.46'da ise kompleks çözeltisinin yaklaşık 3 kat seyreltilmesi sonucu 45 °C'de gerçekleştirilen ve çözeltide başlangıç H_3BO_3/ZnO mol oranı yine 4.5 olan çöktürme işleminde elde edilen çökeltilerin tane boyutu ve mikroskop resimleri görülmektedir.



Şekil 3.46 : N5 numaralı deneyde 1. ve 48. saatlerde elde edilen katı fazın tane boyut dağılımı ve mikroskop görüntüsü

Tane boyut dağılımı ve mikroskop resimleri düşük seyreltme oranında ve daha uzun reaksiyon sürelerinde elde edilen kristallerin boyutlarının daha fazla arttığını göstermektedir. Bu hem tek tek kristallerin büyümesi, hem de bunların topaklanmasının sonucudur. Boyut dağılımının genişliği de bunu göstermektedir.



Şekil 3.47 : N5 numaralı deneyde 48. saatte elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

Düşük seyreltme oranında 48. saat sonunda elde edilen katı fazın kimyasal bileşimi yapının % 75'inin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden oluştuğunu göstermektedir.

Sonuç olarak literatürde [27] koordinasyon homojen çöktürme yöntemi olarak sunulan ve aynı başlangıç maddelerinden hareketle $\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($y=0.3-0.4$, $z=1.0-1.4$) bileşiminde, çapları 15 nm civarında ve uzunlukları birkaç yüz nanometre olan iplikçiklerin oluşturduğu ağ yapılı amorf çinko boratın elde edildiği yöntemi,

$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşimindeki çinko boratın elde edilmesinde de kullanılabileceği görülmüştür. Ancak uygun sürelerde tam dönüşüm için, seyreltme oranı başta olmak üzere uygun koşulların belirlenmesine yönelik bir çalışmanın daha sistematik olarak yapılması gereklidir. Ayrıca, belirtilen referans çalışmada elde edilen çinkoboratin nanometrik yapısı mikroskopik ölçekte değildir. Yani belirtilen yöntemle nanometrik tane boyutunda ürün elde edilmemekte, nanometrik boyutlu lifleri içeren bir nanomalzeme üretilmektedir. Bu nedenle bu konuda yapılacak ilerdeki bir çalışmada, bu yöntemle elde edilecek katı fazların nanomalzeme özelliğinin olup olmadığı elektron mikroskobu gibi karakterizasyon yöntemleriyle de incelenerek belirlenmelidir.

4. VARGILAR

$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin ZnO ve H_3BO_3 'in sulu ortamdaki reaksiyonu ile sentezinin incelendiği bu çalışmada:

1. Çalkalamalı su banyosunda 80°C 'de ve 130 rpm çalkalama hızında, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ mol oranının 3.0, 3.2 ve 3.4; süspansiyon yoğunluğunun % 7.8, % 9.8, % 11.8 ve % 15.7 olarak değiştirildiği reaksiyon koşullarında elde edilen sonuçlara göre:

- İncelenen tüm koşullarda elde edilen katı fazlar kristal yapılı olup; ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve üretilmek istenen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğini içermektedir. Elde edilen en yüksek dönüşüm verimi % 62'dir.
- Diğer koşullar aynı olduğunda reaksiyon süresinin 24 saatten 7 güne kadar artırılması dönüşüm verimini çok az artırmakta; ancak muhtemelen sürtünme ve çarpışmalar nedeniyle, elde edilen katının tane boyutunu bir miktar düşürmektedir.
- Küresele yakın küçük tanecikler şeklindeki ZnO ve şahit denemede elde edilen $\text{ZnO} + \text{Zn}(\text{OH})_2$ karışımından farklı olarak, reaksiyonlar sonucu elde edilen katı fazlar küresel tanecikler yanında iğne şeklinde (yaklaşık 1 mm çapında ve 10–15 mm uzunluğunda) kristaller içermektedir. Bu oluşum, reaksiyonun ZnO 'in çözünmesi sonucu çözelti fazında da meydana geldiğini göstermektedir. Ancak, dönüşüm veriminin düşük olması ve reaksiyon süresinin artırılmasıyla da çok fazla değişmemesi, reaksiyonun kısmen katı ZnO yüzeyinde de gerçekleşerek yüzeyi kaplamasına bağlanabilir.
- Reaksiyonda aşırı kristali kullanılması diğer koşullar aynı tutulduğunda dönüşüm verimini artırmaktadır. Tane boyut dağılımında iğne yapılı çinko borat kristallerine ait olduğu varsayılan boyut aralığının artması da verimdeki artışa paralel olarak bu kristallerin büyümesinin bir sonucu olabilir.
- Sıcaklığın 80°C 'den 90°C 'ye artırılması da diğer tüm koşullar aynı tutulduğunda verimi biraz artırmaktadır. Verimdeki bu artış yine iğne

yapılı çinko borat kristallerinin daha fazla büyümesine neden olarak, tane boyut dağılımındaki büyük tanelerin artışına neden olmaktadır.

- Reaksiyon ortamındaki ZnO miktarının artırılarak teorik süspansiyon yoğunluğunun artırılması dönüşüm verimini biraz artırmaktadır. Bu da mevcut katı faz yüzeyinin artması nedeniyle çözünmenin artması ve buna bağlı olarak hem çözelti içinde gerçekleşen reaksiyonun hızlanması; hem de yine katı faz yüzeyinin fazla olması nedeniyle katı yüzeyindeki reaksiyonun da hızlanması ile açıklanabilir.

2. Reaksiyon karışımındaki başlangıç H_3BO_3/ZnO mol oranının, sıcaklığın ve ultrases enerjisinin reaksiyon hızı ve ürün çinko boratın bileşimi üzerindeki etkisinin, sabit sıcaklıkta kesikli olarak çalıştırılan karıştırılmalı reaktörde incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlara göre:

- İncelenen tüm koşullarda elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım desenlerinde pikler tam belirgin olmayıp kristal yapının 24 saatlik reaksiyon sürelerinde bile tam oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca kırınım desenleri referans madde olarak kabul edilen aşu kristallerinin (ZB-467) kırınım desenine göre bir miktar kayma göstermektedir. Bu, üretim koşullarına bağlı olarak kristal yapıdaki (atomlar arası mesafeler) farklılıklardan ve kristallerin boyutlarındaki farklılıklardan kaynaklanabilir.
- Kırınım desenlerinin referans maddeden farklılık göstermesine rağmen, yukarıda açıklanan pik genişlemeleri ve kaymalar dikkate alınarak yapılan karşılaştırmalar katı fazların yine reaksiyona girmemiş ZnO yanında, $Zn(OH)_2$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiklerinden oluştuğunu göstermektedir. Bu kabul ile kimyasal analiz sonuçlarına göre belirlenen bileşimler ve verim değerleri, reaksiyon süresinin ilerlemesi ile dönüşüm veriminin arttığını göstermektedir.
- H_3BO_3/ZnO mol oranının 3.2 ve 3.8 olduğu tüm deneylerde 24 saatlik sürelerde dönüşüm verimleri % 48 ile % 81 arasında kalmıştır.
- Diğer koşullar aynı olmak üzere 80 ve 90°C’lerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı ve katı fazların ZnO ve B_2O_3 içeriklerindeki zamanla değişim, sıcaklığın bu değerlerinde reaksiyonun sıcaklığa hemen hemen hiç bağlı olmayıp incelenen sürelerde tamamlanmadığını göstermektedir.

Bileşimlerin 5.-6. saatlerden sonra hemen hemen sabitleşip, olması gereken teorik bileşime ulaşamaması, küçülen merkez (shrinking core) modelinde öngörülen mekanizmaya uymaktadır. Ancak mikroskop resimlerinde, çalkalamalı banyoda gerçekleştirilen reaksiyonlardakine benzer olarak küresel taneciklerin dışında, iğne yapılı uzun kristallerin de bulunması reaksiyonun aynı zamanda çözelti içinde de gerçekleştiğini göstermektedir. Her koşulda taneciklerin bir kısmının yüzeyi ürünle kaplanarak, iç kısımlarında reaksiyona girmeyen ZnO ve/veya Zn(OH)₂ kaldığından reaksiyon önce yavaşlamakta ve daha sonra durmaktadır.

- Diğer koşullar aynı olmak üzere H₃BO₃/ZnO mol oranının 3.2'den 3.8'e artırılması reaksiyonu hızlandırmakta, dönüşüm verimini artırarak katı faz bileşiminin 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bileşiğinin teorik bileşimine yaklaşmasını sağlamaktadır.
 - Reaksiyon sırasında ultrases uygulanması reaksiyonu belirgin şekilde hızlandırmakta, ancak çözeltide oluşan iğne yapılı kristallerin kırılmasına neden olarak tane boyutunu da küçültmektedir.
 - Dönüşüm verimi üzerindeki en etkin parametre H₃BO₃/ZnO mol oranıdır. H₃BO₃/ZnO mol oranındaki birim değişim dönüşüm verimini % 55 kadar artırırken, ultrases enerjisindeki birim değişim verimde % 1 artışa neden olmuştur. Sıcaklığın ise verim üzerinde hemen hemen hiç etkisi olmadığı görülmüştür.
 - Verim üzerindeki en etkili parametre olan H₃BO₃/ZnO mol oranının 4.5'e çıkarılması ve reaksiyonun 90°C'de ultrases uygulanarak gerçekleştirilmesi sonucunda verim % 90'a çıkmıştır. Elde edilen katının % 91'i üretilmek istenen 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bileşiğinden oluşmaktadır.
 - H₃BO₃/ZnO mol oranının 3.2, 3.8 ve 4.5 olarak artırılması kristal tane şekillerinin de iğnemsî yapıdan küresele doğru değişmesine neden olmaktadır.
3. Literatürde koordinasyon homojen çöktürme yöntemi olarak sunulan yöntemin, 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O bileşimindeki çinko boratın ZnO ve H₃BO₃'in sulu ortamda gerçekleştirilen reaksiyonuyla elde edilmesi için kullanılabilirliğinin incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlara göre:

- İstenilen bileşği içeren kristal yapılı katı faz elde edilmektedir. Ancak yüksek dönüşüm verimi elde edilebilmesi oluşturulan kompleksin bozundurulması için uygulanan seyreltme oranına çok bağlıdır.
- İncelenen koşullarda nanometrik tane boyutunda bir ürün elde edilmesi mümkün olmayıp, iç yapıda nano özellik olup olmadığı incelenmemiştir.

KAYNAKLAR

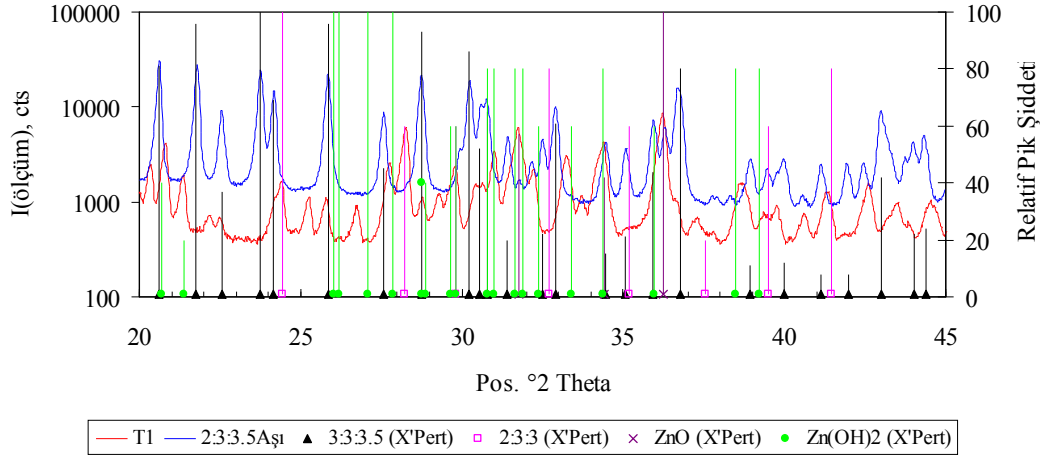
- [1] Cahill R., 2004-2005: Green Chemistry and The Producer: Flame Retardants , *MRes in Clean Chemical Technology*
- [2] Tektaş E. ve Mergen A., 2003: Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, Eti Holding A.Ş. Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Türkiye
- [3] Shen, K. K., Kochesfahani, S. and Jouffret, F., 2008: Zinc borates as multifunctional polymer additives, *Polymers For Advanced Technologies*, **19**, 469–474
- [4] Schubert, D. M., 1993: Zinc Borate , United States Borax & Chemical Corporation, *Patent Cooperation Treaty*, No: WO 93/10045, dated 27.05.1993
- [5] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Fan, Y. and Gang, F., 2007: Synthesis of a new netlike nano zinc borate, *Materials Letters*, **62**, 2057-2059
- [6] Schubert D. M., Alam F., Visi M.Z. and Knobler C. B., 2003: Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$, *Chem. Mater.*, **15**, 866-871
- [7] Eltepe, H. E., Balkse, D. and Ik, S., 2007: Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46** (8), 2367-2371
- [8] Carpentier, F., Bourbigot, S., Bras, M. L., Delobel, R. and Foulon, M., 2000: Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer – magnesium hydroxide / zinc borate formulations, *Polymer Degradation and Stability*, **69**, 83 – 92
- [9] Bourbigot, S., Bras, M. L., Leeuwendal, R., Shen, K. K. and Schubert, D., 1999: Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 419 – 425
- [10] Garba, B., 1999: Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 517 – 522
- [11] Giúdice C. A. and Benítez J. C., 2001: Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, **42**, 82-88
- [12] Zinc Borate of Low Hydration and Method of Preparing It, *The Patent Office London*, No: 1,184,967, dated 26.06.1967
- [13] Nies, N. P. and Hulbert, R. W., 1967: Zinc Borate of Low Hydration and Method of Preparing Same, United States Borax & Chemical Corporation, *United States Patent*, No: 3,549,316, dated 26.06.1967

- [14] Schubert, D. M., 1994: Process of making zinc borate and fire-retarding compositions thereof, U. S. Borax Inc., *United States Patent*, No: 5,342,553, dated 30.08.1994
- [15] Schubert, D. M., 1995: Zinc borate, U. S. Borax Inc., *United States Patent*, No: 5,472,644, dated 05.12.1995
- [16] Sawada, H., Igarashi, H., Tatebe, A. and Sakao K., 2004: Zinc borate, and production method and use thereof, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., *United States Patent*, No: 6,780,913, dated 24.08.2004
- [17] Shete, V. A., Sawant, S.B. and Pangarkar V. G., 2004: Kinetics of fluid–solid reaction with an insoluble product: zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 526–532
- [18] Louhi-Kultanen M., Karjalainen M., Rantanen J., Huhtanen M. and Kallas J., 2006: Crystallization of glycine with ultrasound, *International Journal of Pharmaceutics*, **320**, 23–29
- [19] Vajnhandl S. and Marechal A., 2005: Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/ mineralization of textile dyes. *Dyes and Pigments*, **65**, 89-101
- [20] Andaç Ö., Tather M., Sirkecioğlu A. , Ece I. and Erdem- Şenatalar A., 2005: Effects of ultrasound on zeolite A synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials* , **79** , 225–233
- [21] Patil M. N., Gore G.M. , Pandit A. B., 2008, Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: A safe method, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 177–187
- [22] Tjong, S.C. and Chen, H., 2004: Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R*, **45**, 1-88
- [23] Shi X., Yuan L., Sun X., Chang C. and Sun J., 2008: Controllable Synthesis of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Nano-/Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 3558-3567
- [24] Dong J. X. and Hu Z. S., 1998: A study of the anti-wear and friction-reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate, *Tribology International*, **31**, 219–223
- [25] Tian, Y., He, Y., Yu, L., Deng, Y., Zheng, Y., Sun, F., Liu, Z. and Wang, Z., 2008: In situ and one-step synthesis of hydrophobic zinc borate nanoplatelets, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **312**, 99–103
- [26] Chang J. B., Yan P. X. and Yang Q., 2006: Formation of borate zinc (ZnB_4O_7) nanotubes, *Journal of Crystal Growth*, **286**, 184–187
- [27] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Gang, F., 2008: Preparation and characterization of nano-zinc borate by a new method, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 4076–4079

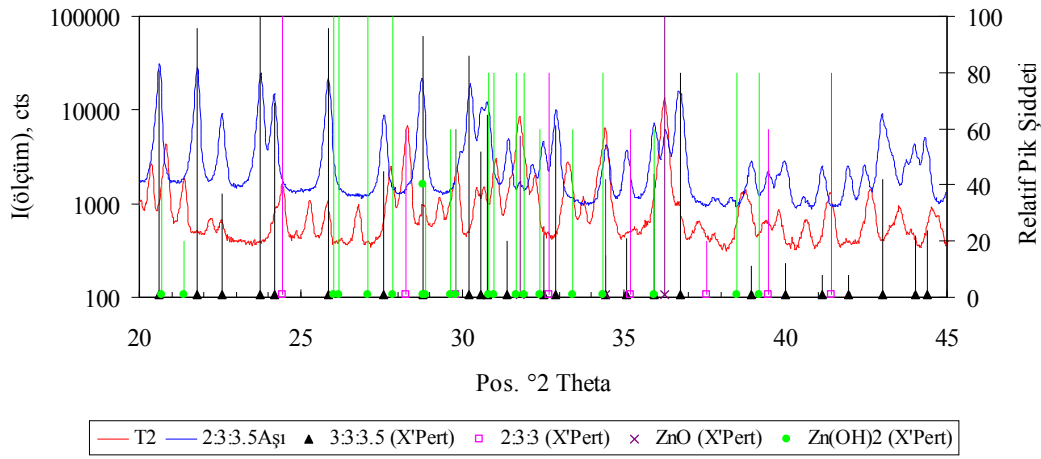
- [28] **Lowenheim, F.A.**, 1974: Zinc, Complexometric Titration with EDTA, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, **19**, 562-563
- [29] **Braman, R.S.**, 1968: Boron, Determination as a Major Constituent, Mannitol Borate Titration, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, **7**, 405
- [30] **Bechtloff B., Justen P., Ulrich J.**, 2001: The Kinetics of Heterogeneous Solid-Liquid Reaction Crystallizations- An Overview and Examples, *Chemie Ingenieur Technik*, **73**, 453- 460

EKLER

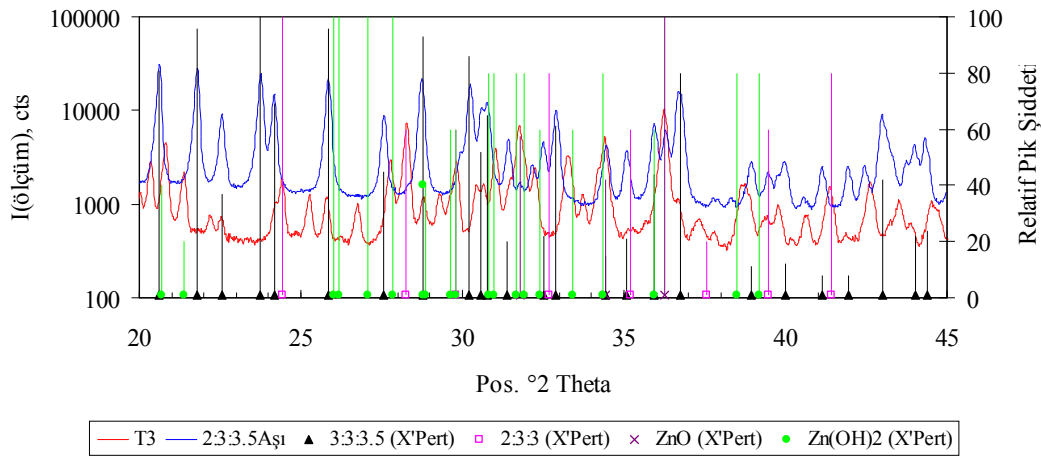
EK A. ÇALKALAMALI SU BANYOSUNDA GERÇEKLEŞTİRİLEN DENEYLERDE ELDE EDİLEN KATI FAZLARIN X-IŞINLARI KIRINIM DESENLERİ



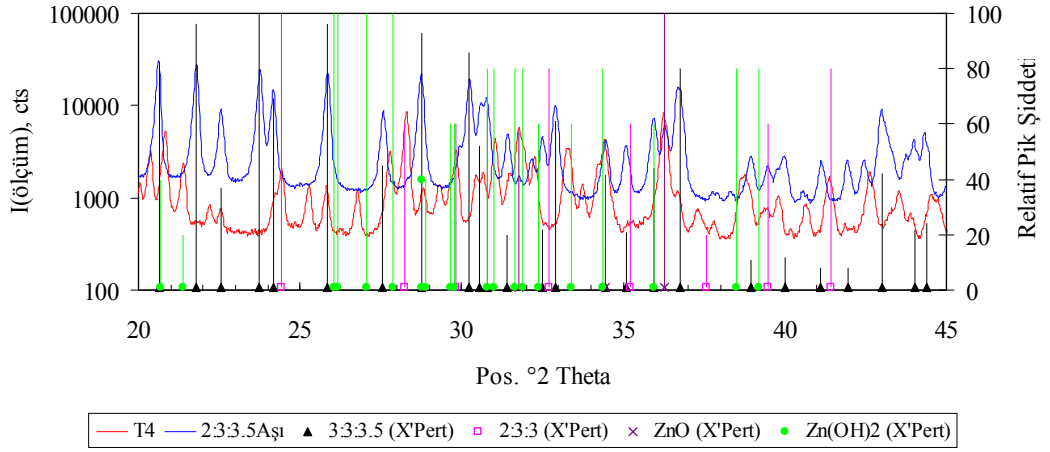
Şekil A.1 : T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



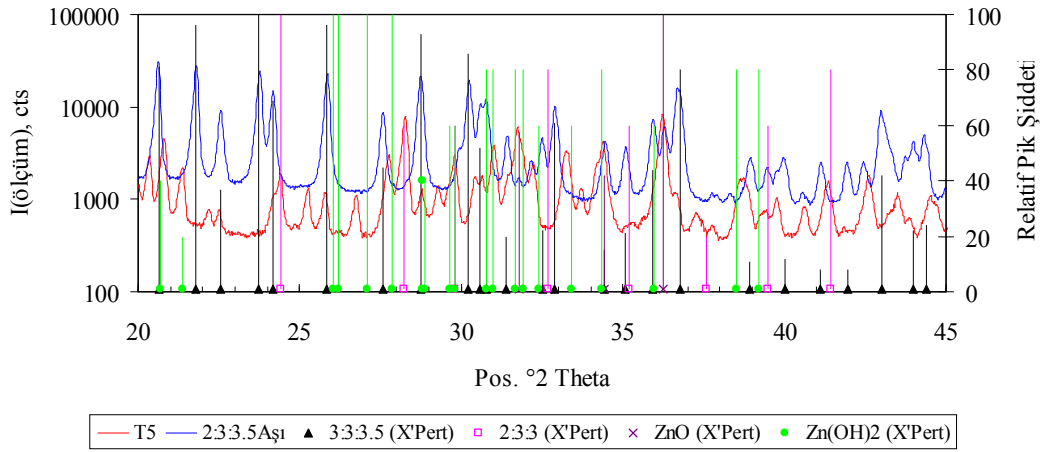
Şekil A.2 : T2 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



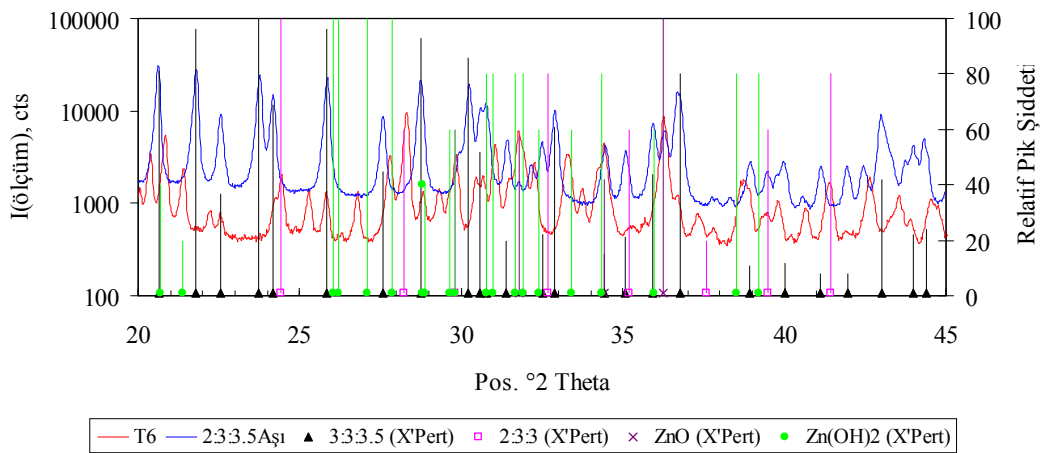
Şekil A.3 : T3 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



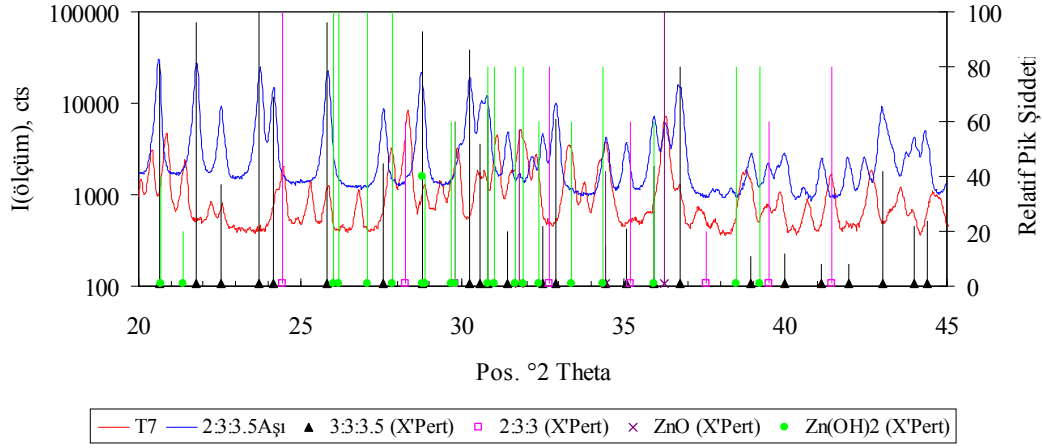
Şekil A.4 : T4 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



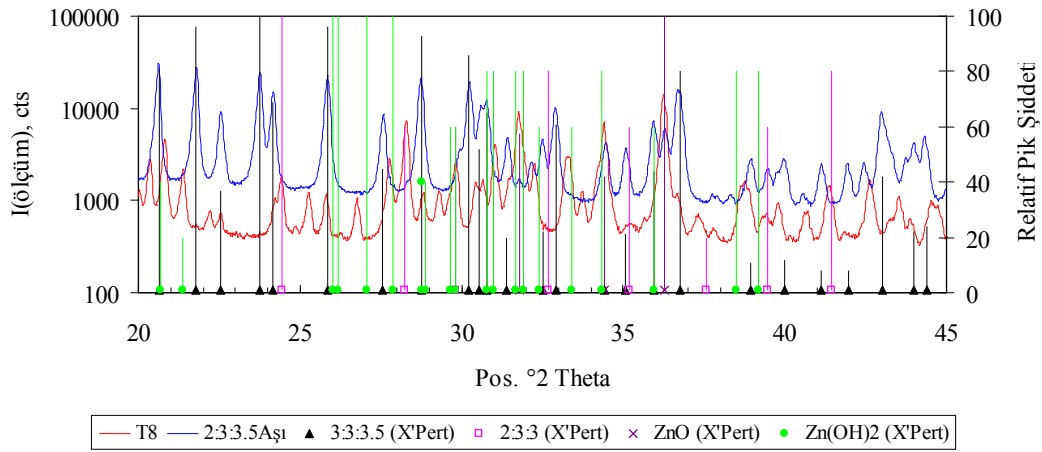
Şekil A.5 : T5 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



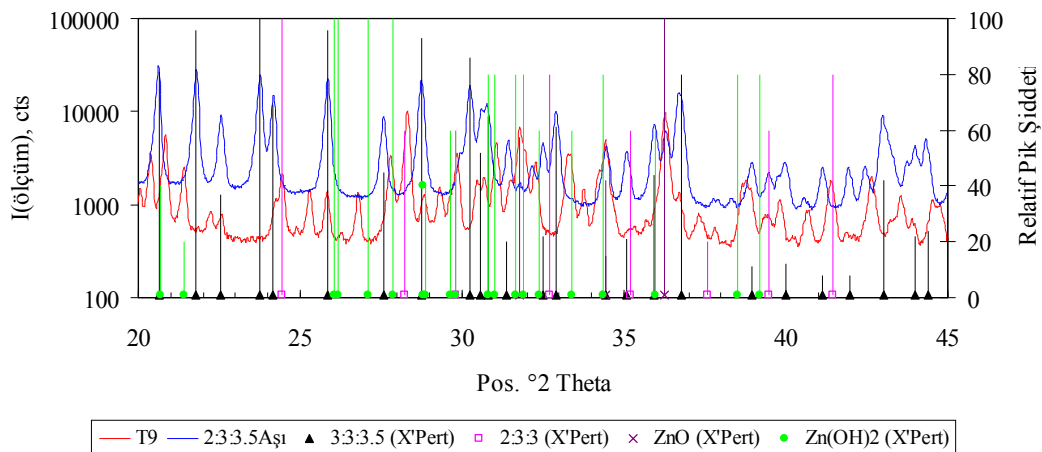
Şekil A.6 : T6 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



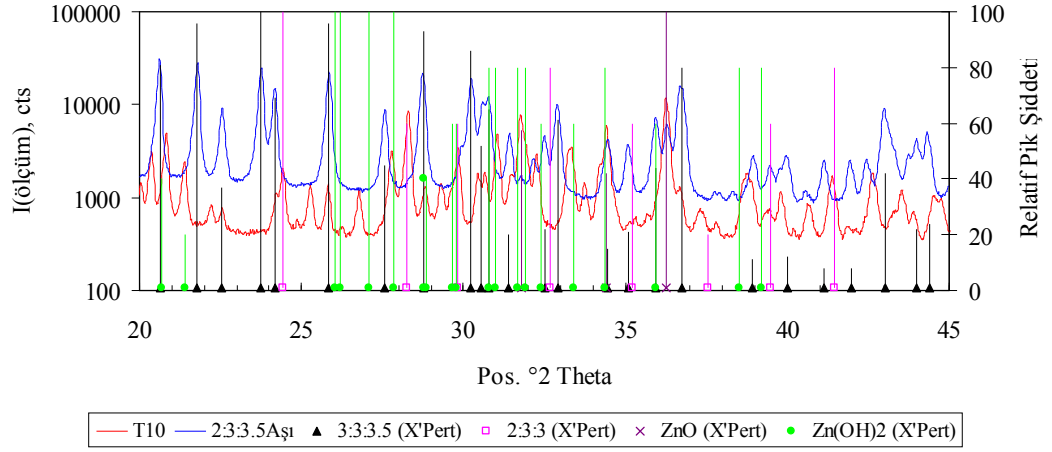
Şekil A.7 : T7 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



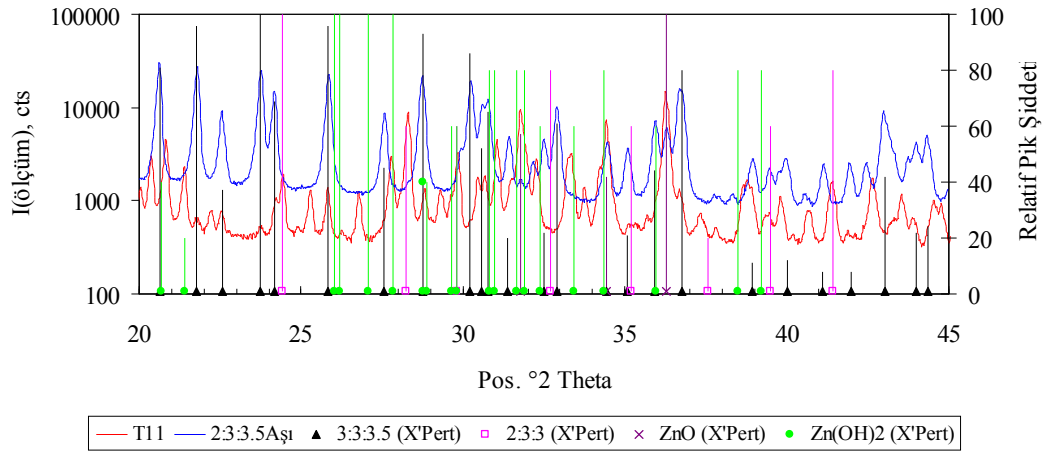
Şekil A.8 : T8 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



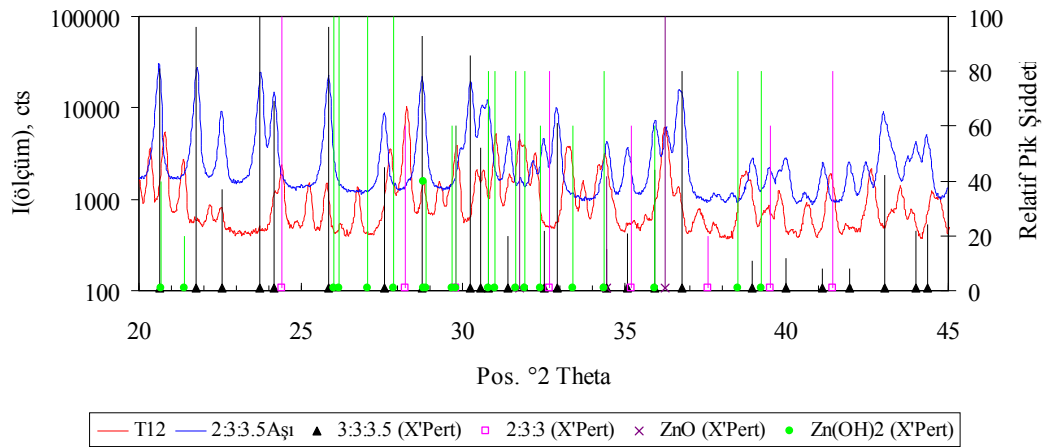
Şekil A.9 : T9 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



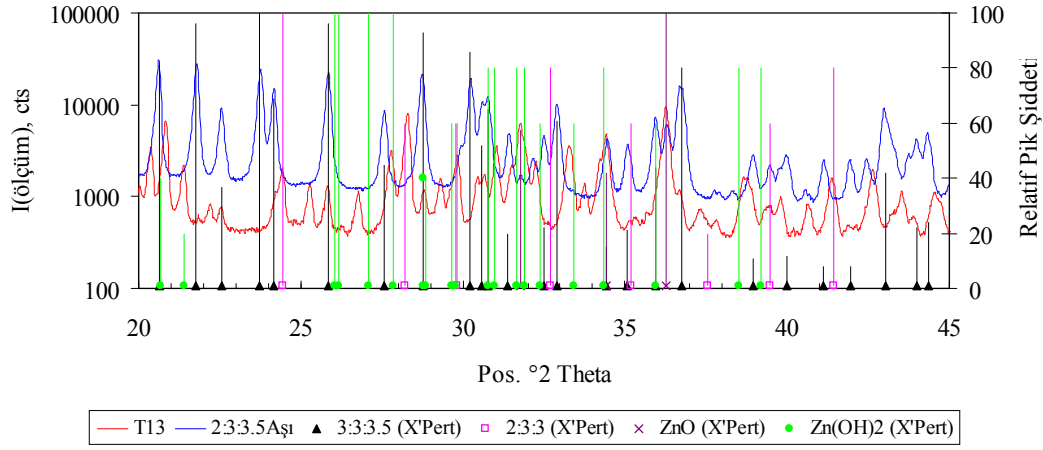
Şekil A.10 : T10 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



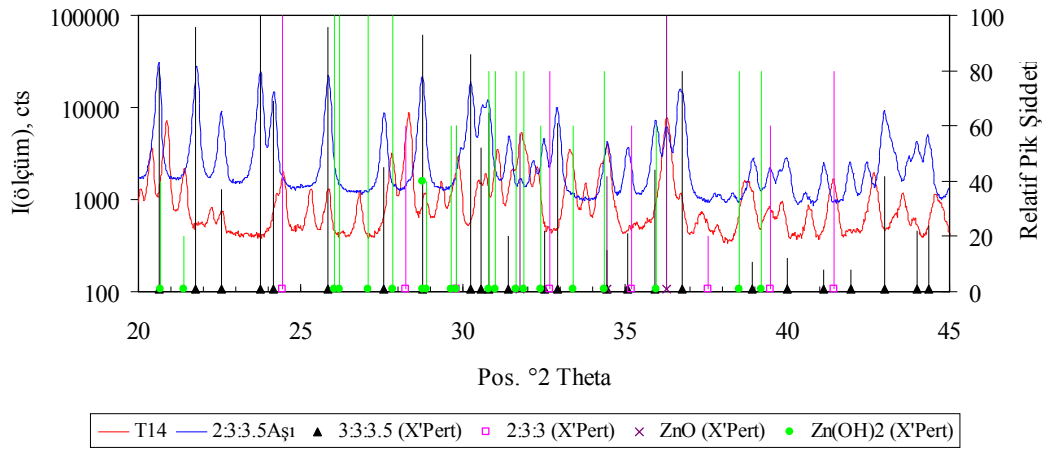
Şekil A.11 : T11 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



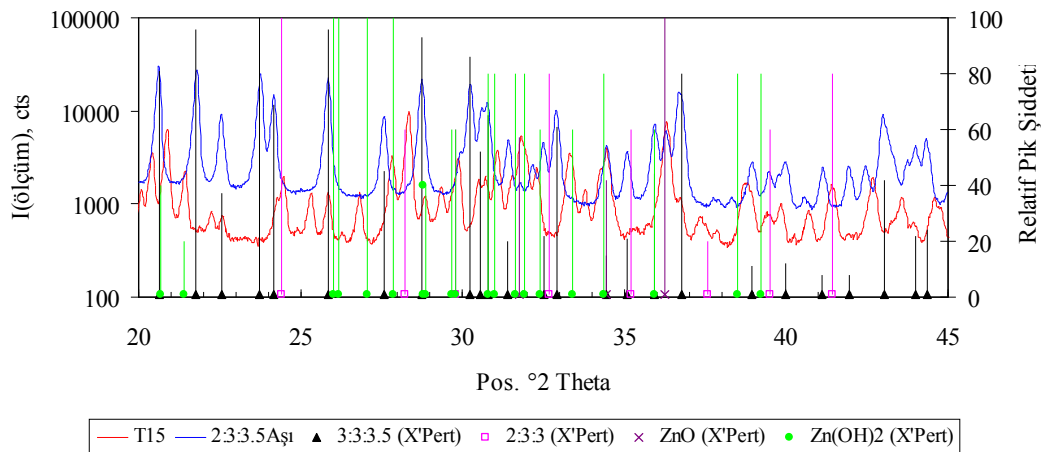
Şekil A.12 : T12 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



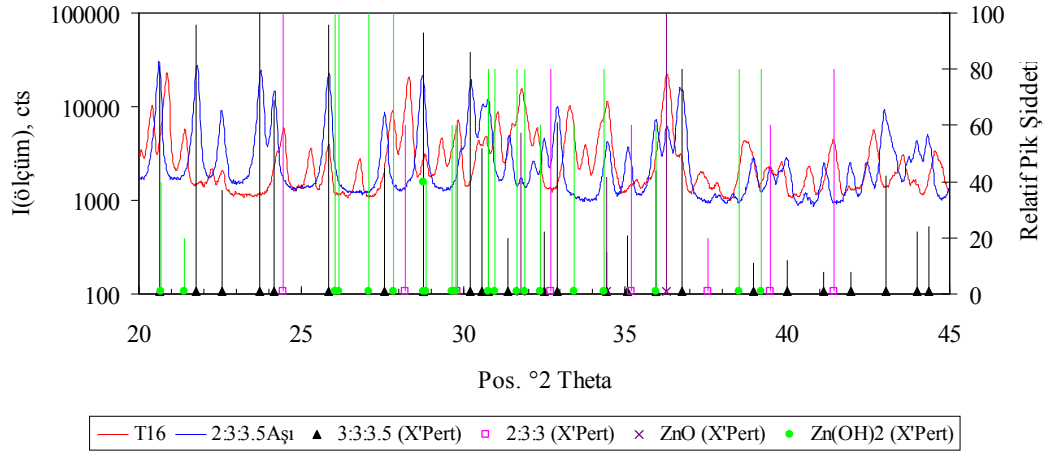
Şekil A.13 : T13 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



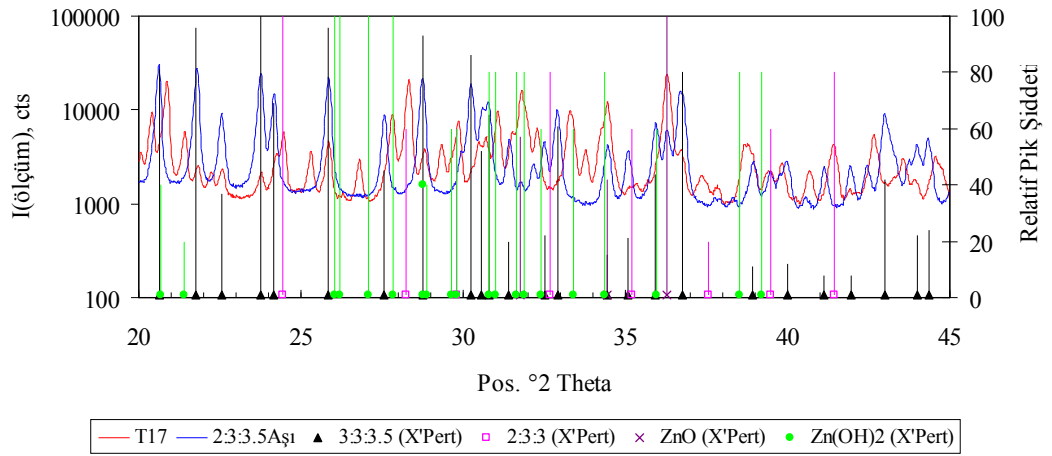
Şekil A.14 : T14 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



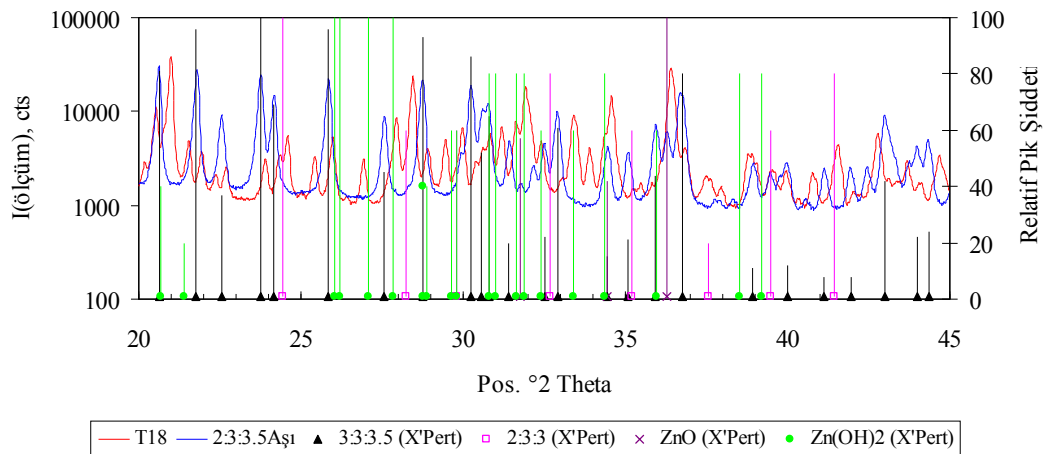
Şekil A.15 : T15 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



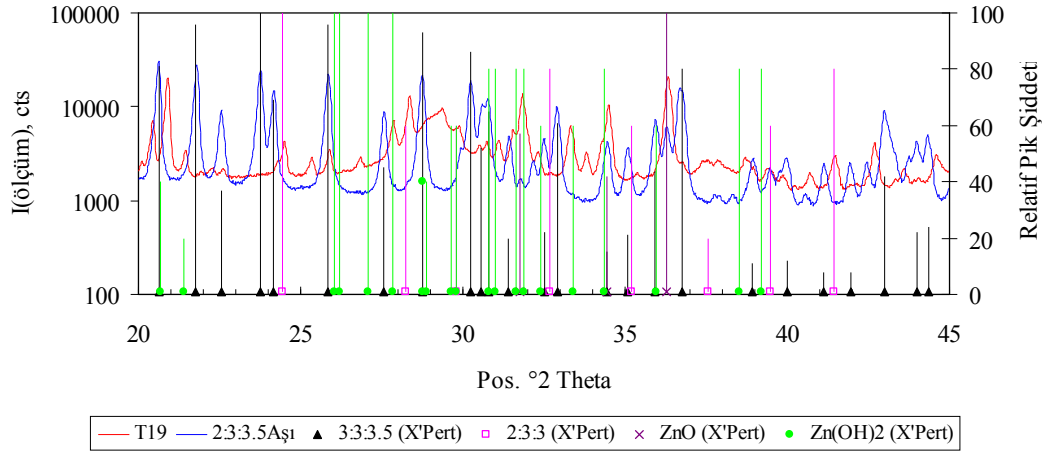
Şekil A.16 : T16 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



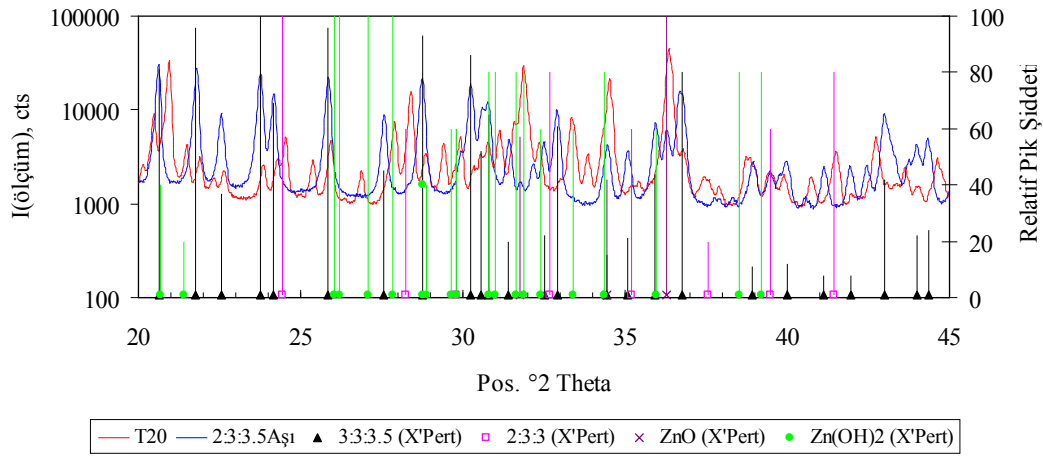
Şekil A.17 : T17 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



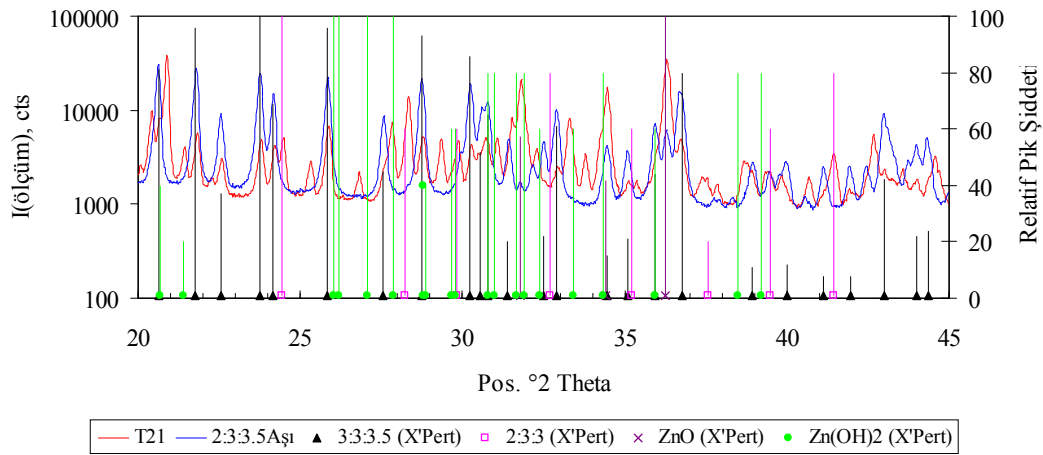
Şekil A.18 : T18 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



Şekil A.19 : T19 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

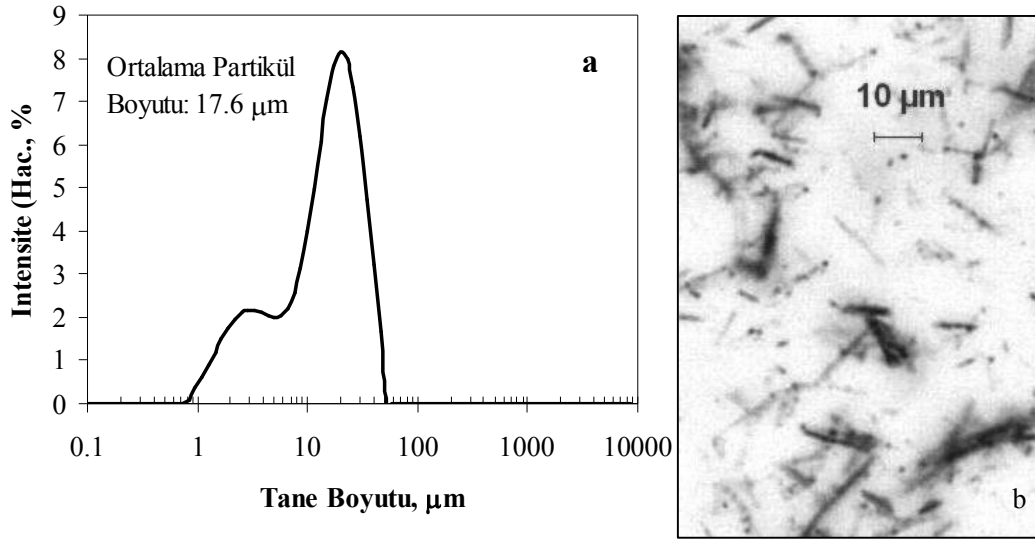


Şekil A.20 : T20 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

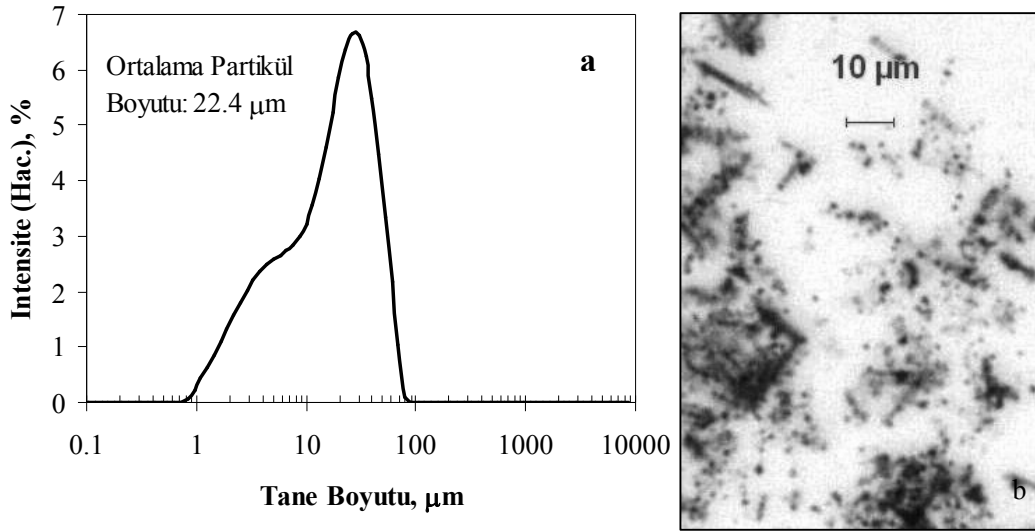


Şekil A.21 : T21 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

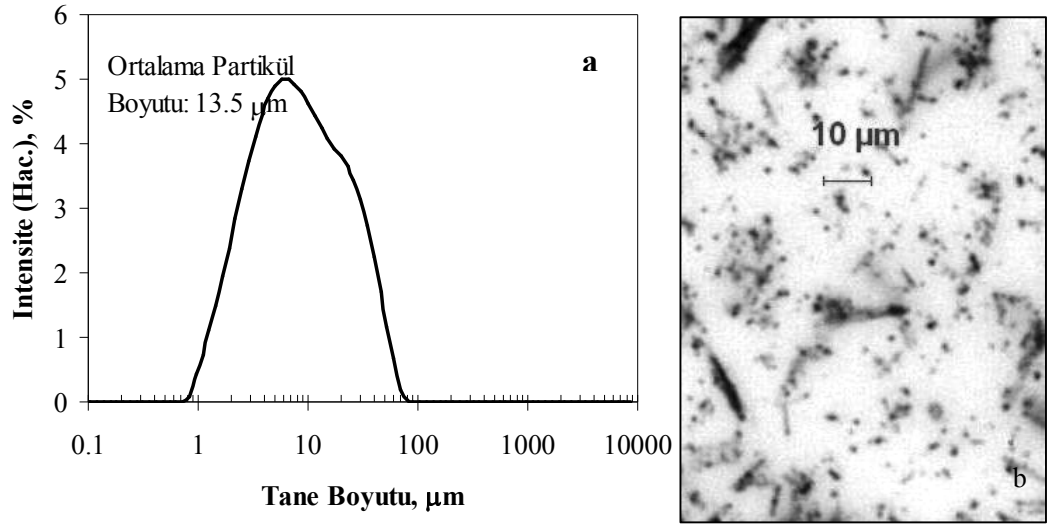
**EK B. ÇALKALAMALI SU BANYOSUNDA GERÇEKLEŞTİRİLEN
DENEYLERDE ELDE EDİLEN KATI FAZLARIN TANE BOYUT
DAĞILIM GRAFİKLERİ VE MİKROSKOP RESİMLERİ**



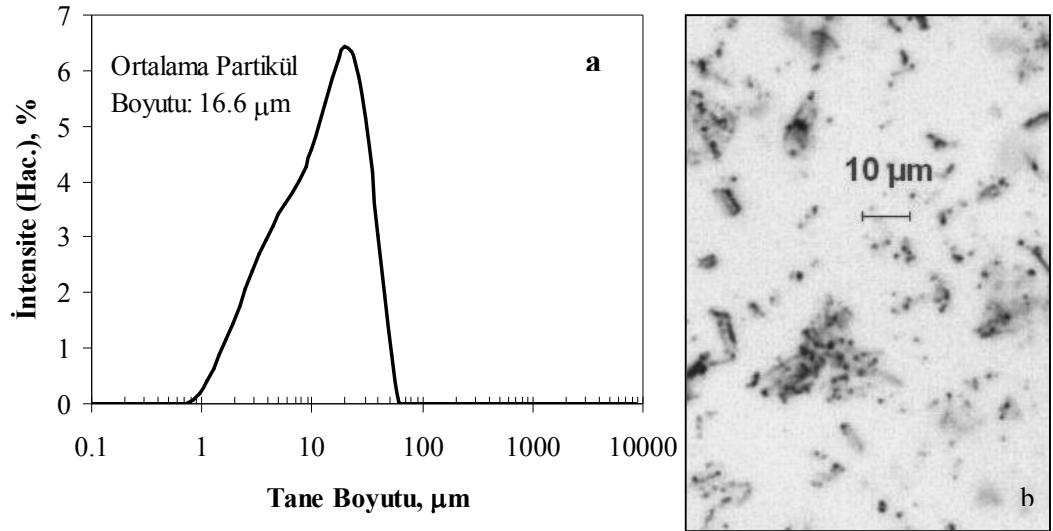
Şekil B.1 : T1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



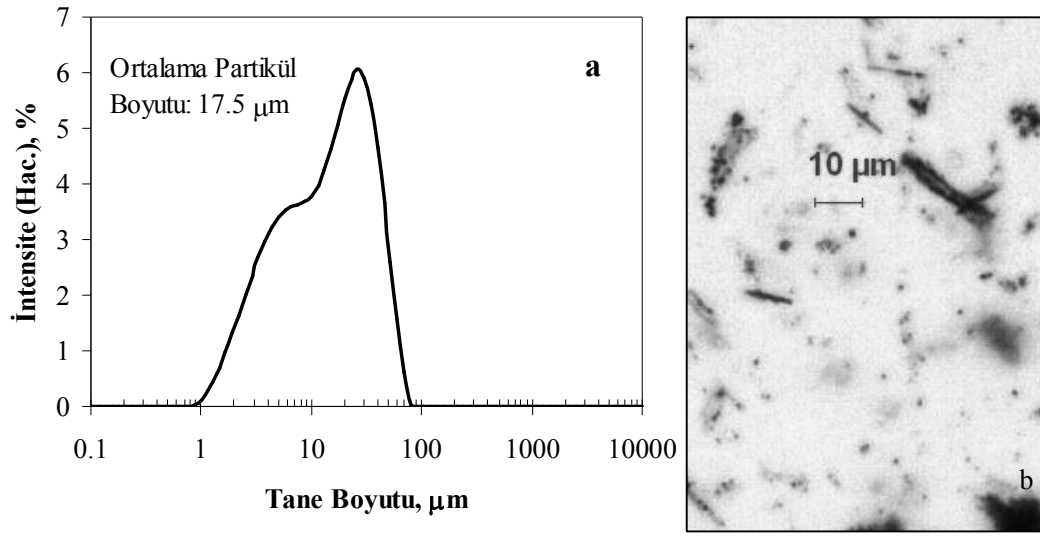
Şekil B.2 : T2 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



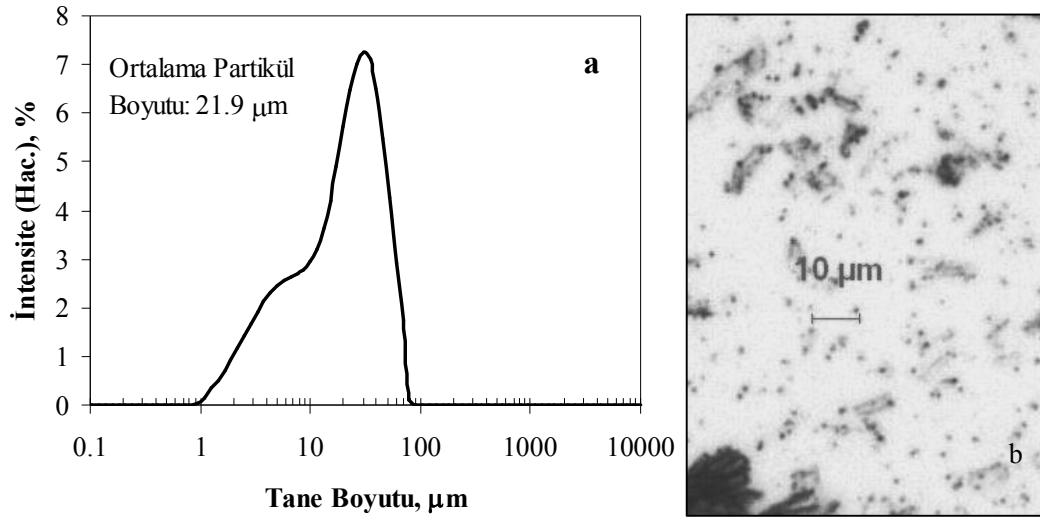
Şekil B.3 : T3 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



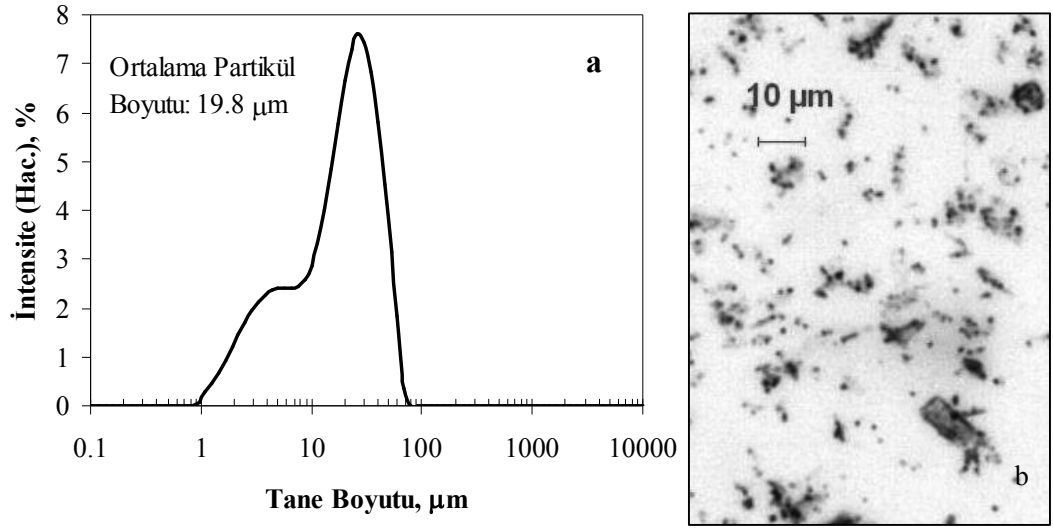
Şekil B.4 : T4 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



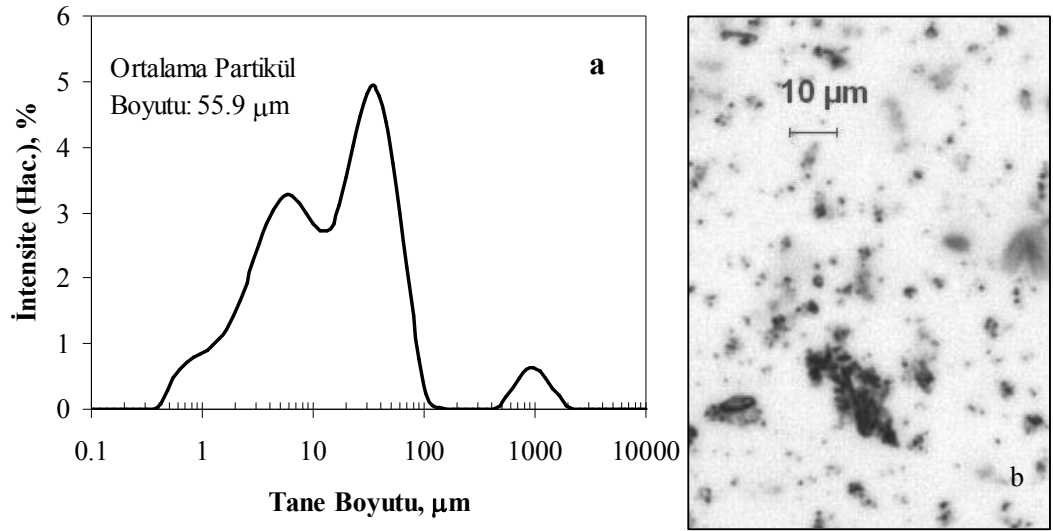
Şekil B.5 : T5 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



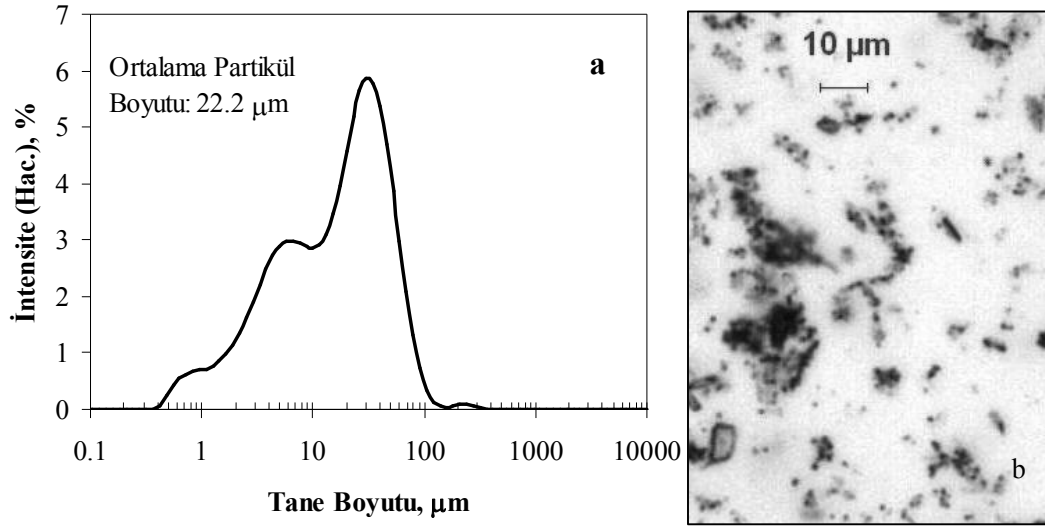
Şekil B.6 : T6 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



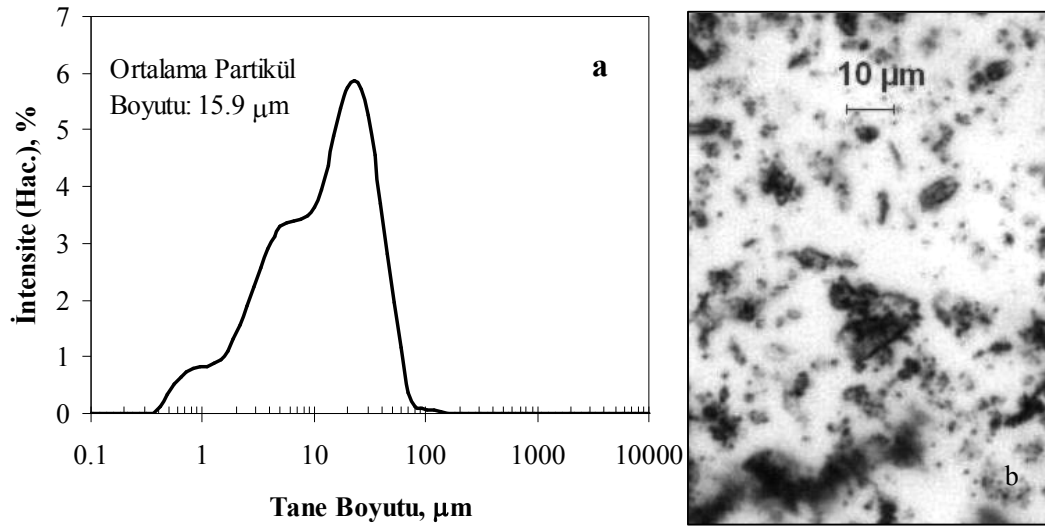
Şekil B.7 : T7 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



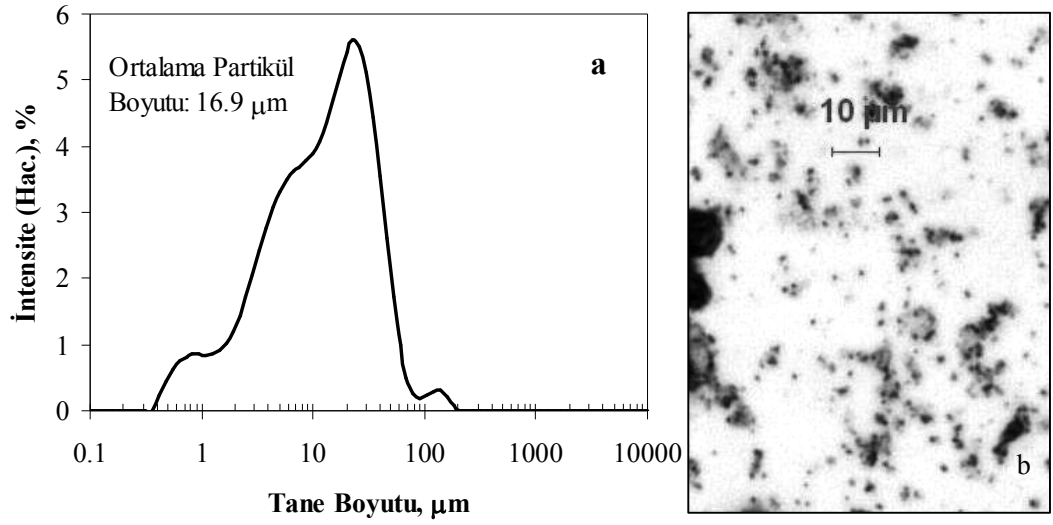
Şekil B.8 : T8 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



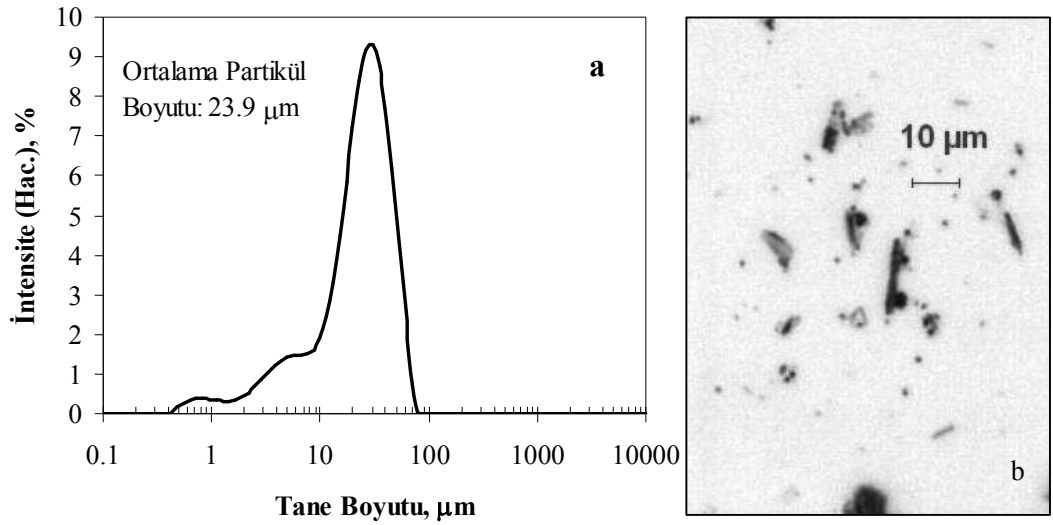
Şekil B.9 : T9 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



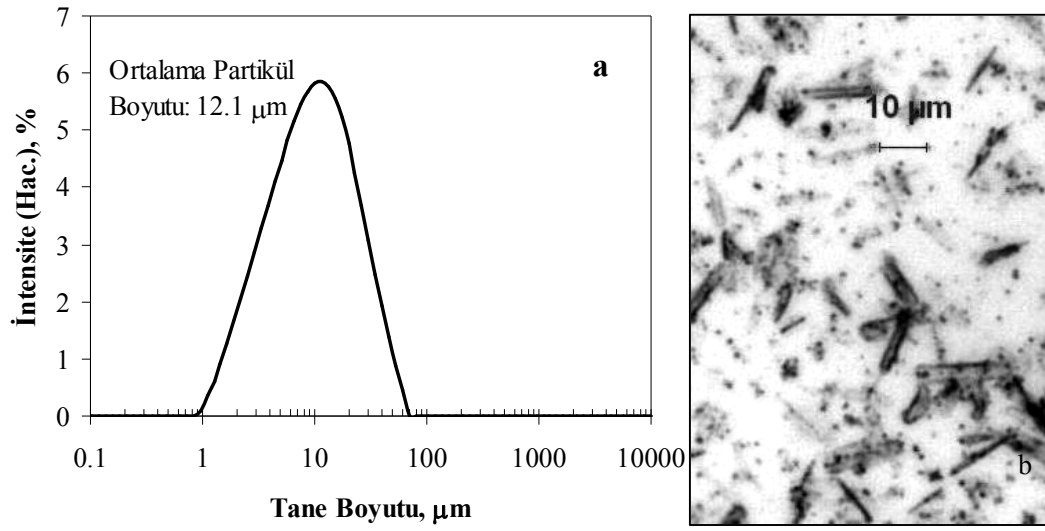
Şekil B.10 : T10 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



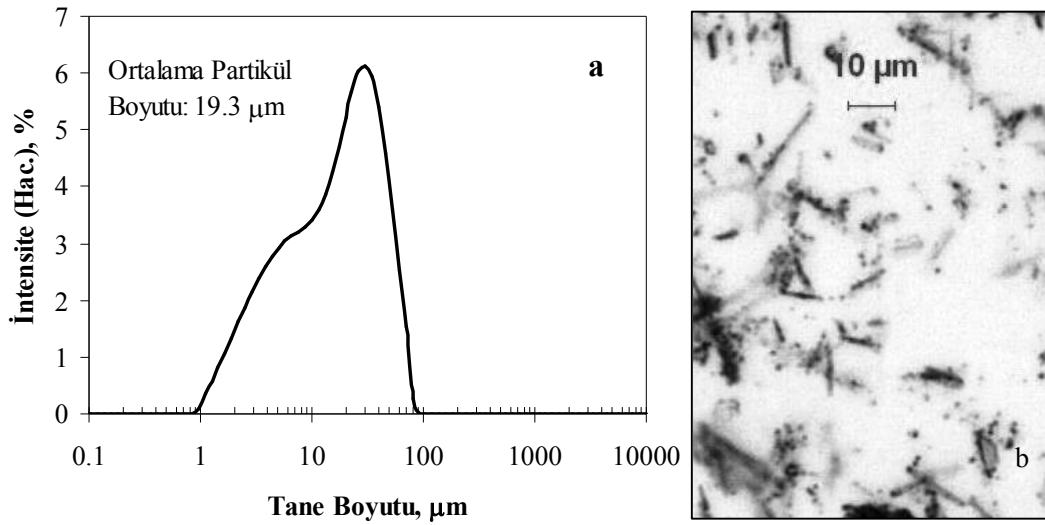
Şekil B.11 : T11 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



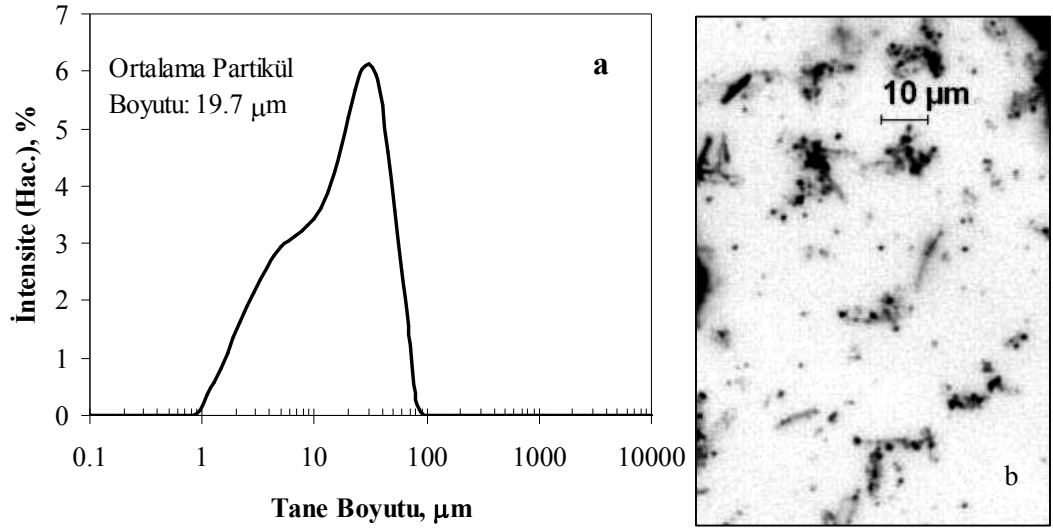
Şekil B.12 : T12 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



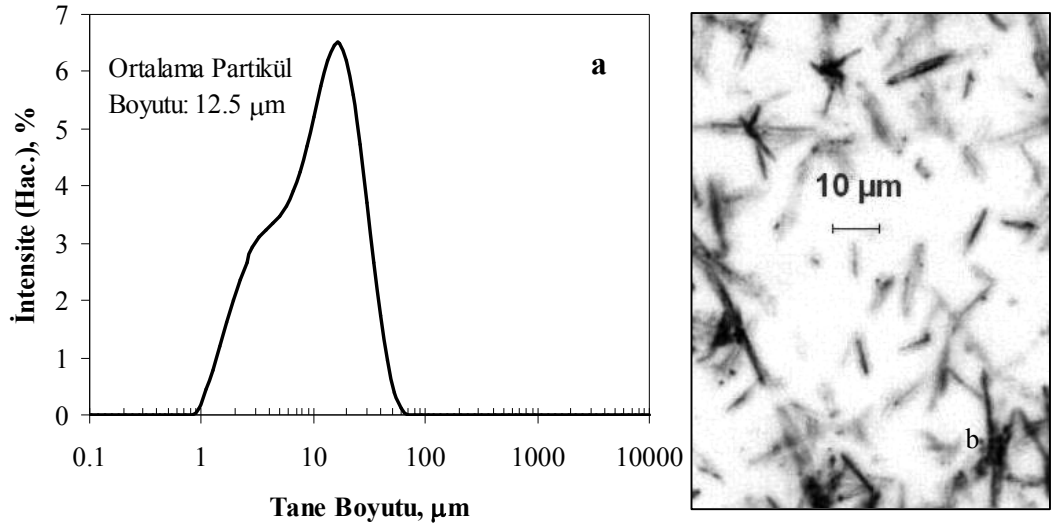
Şekil B.13 : T13 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



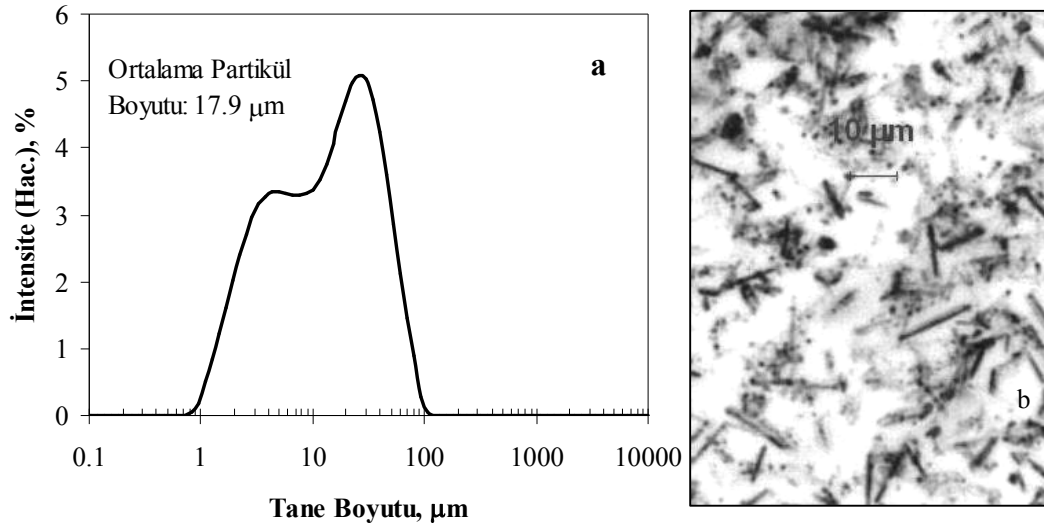
Şekil B.14 : T14 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



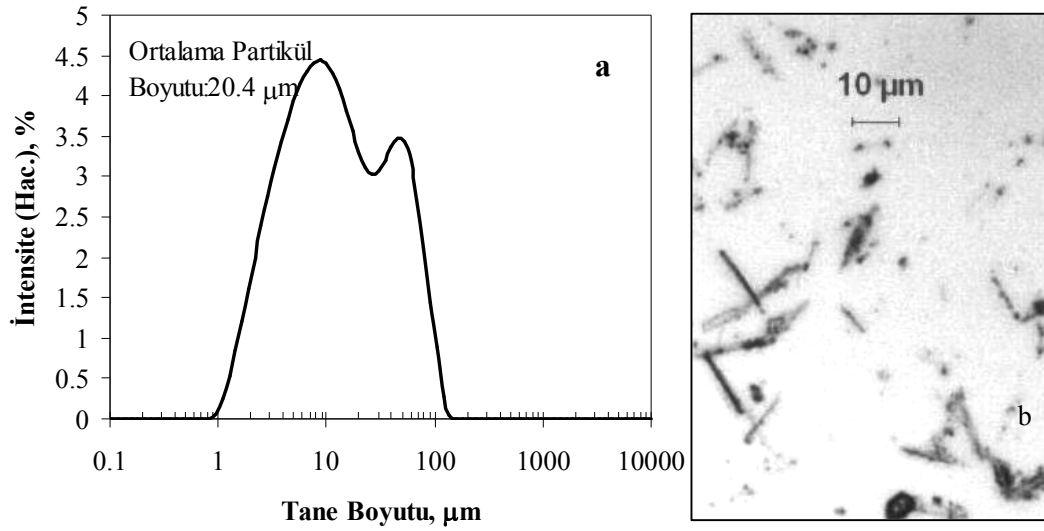
Şekil B.15 : T15 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



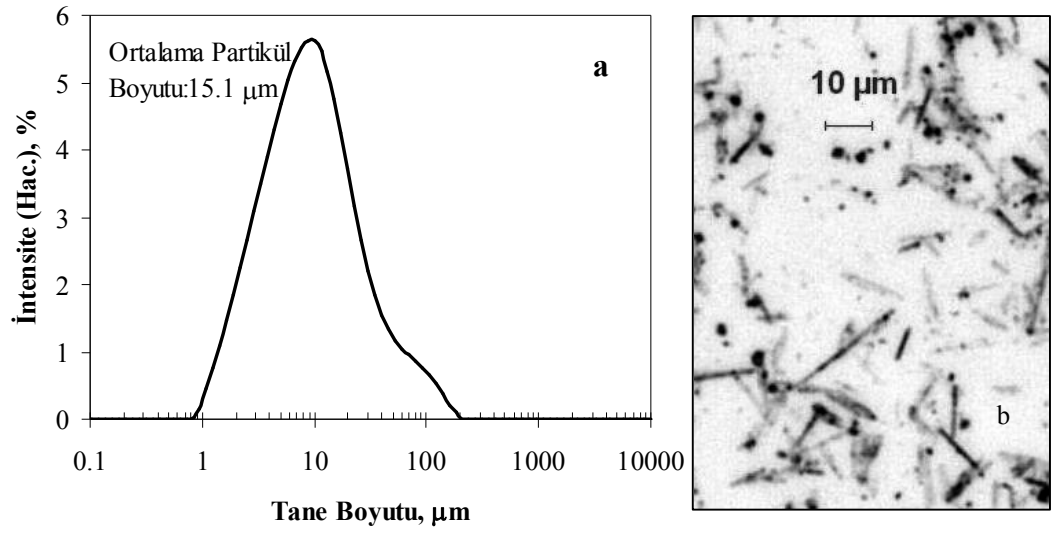
Şekil B.16 : T16 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



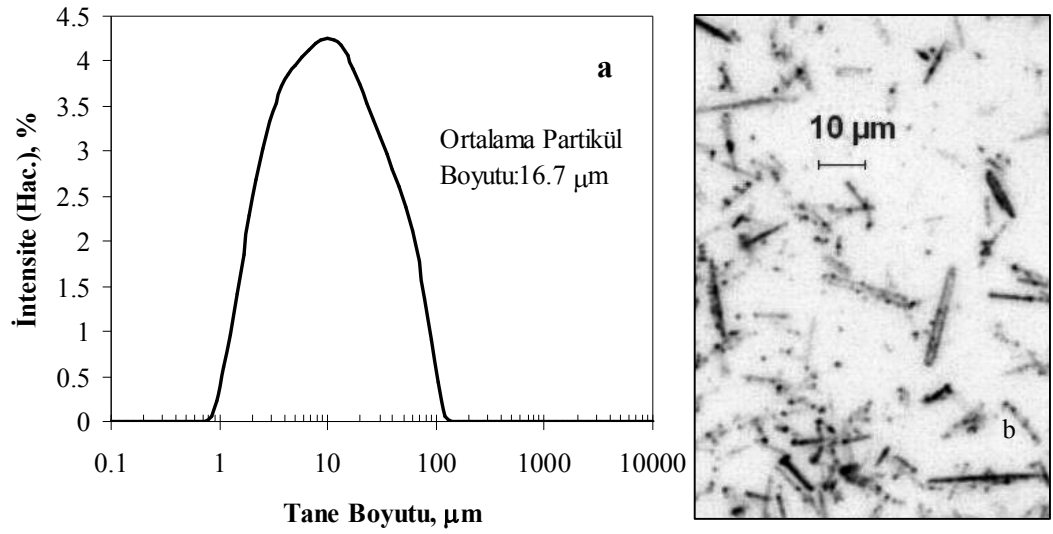
Şekil B.17 : T17 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



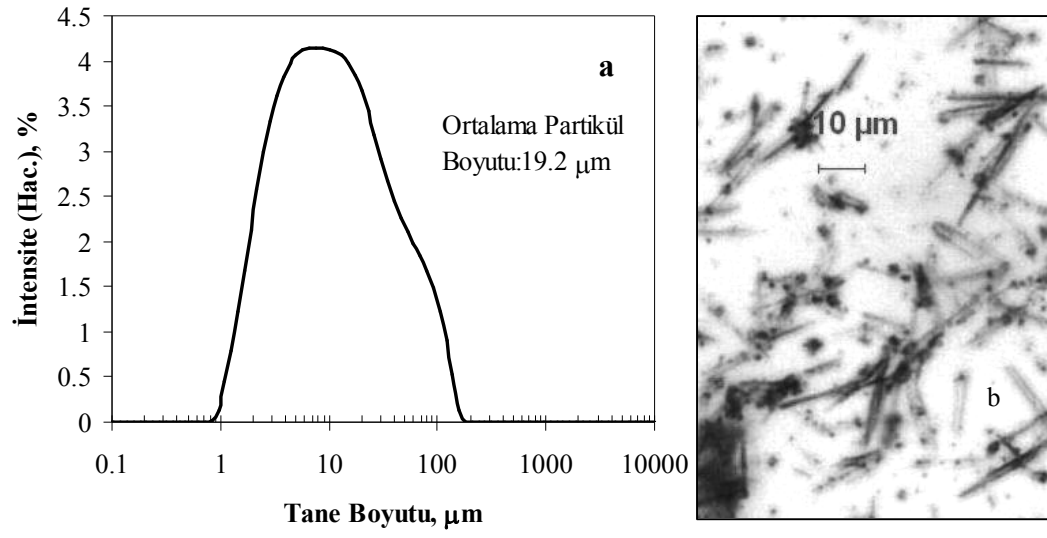
Şekil B.18 : T18 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi



Şekil B.19 : T19 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi

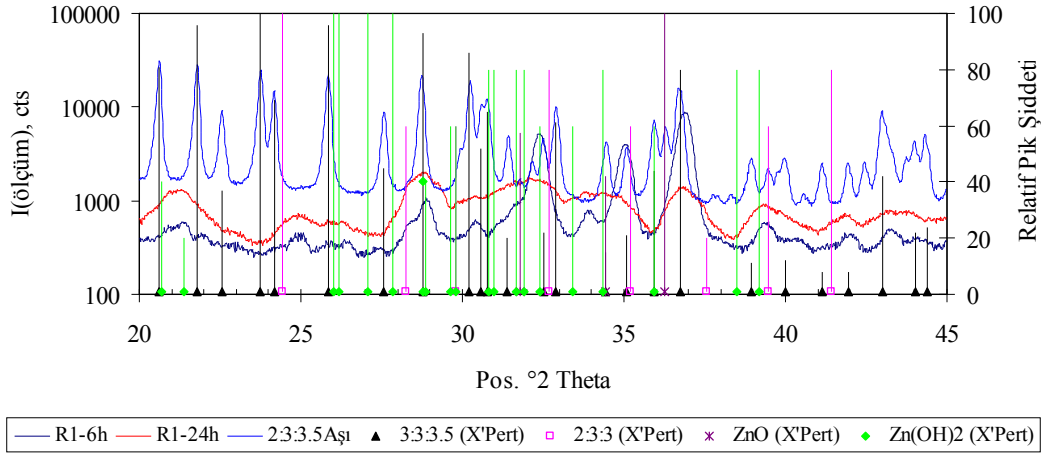


Şekil B.20 : T20 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi

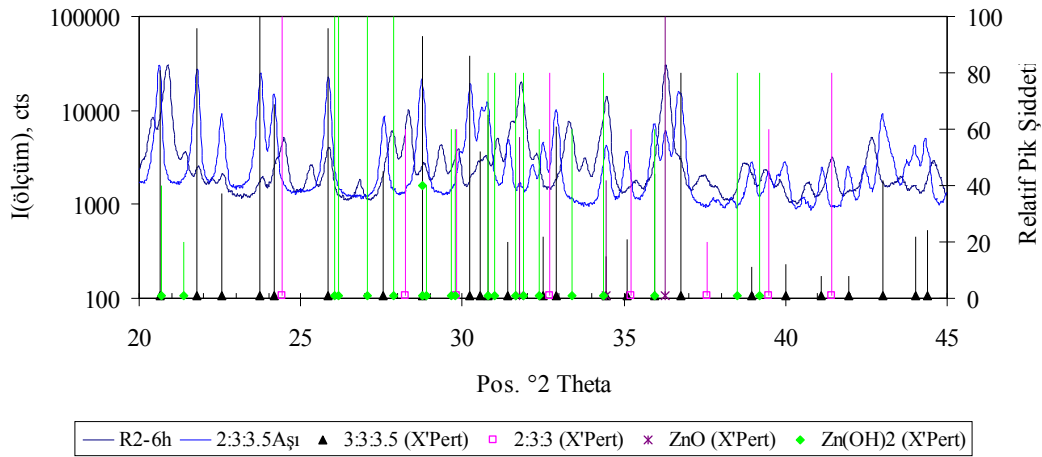


Şekil B.21 : T21 numaralı deneyde elde edilen katı fazın a: tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm), b: Mikroskop resmi

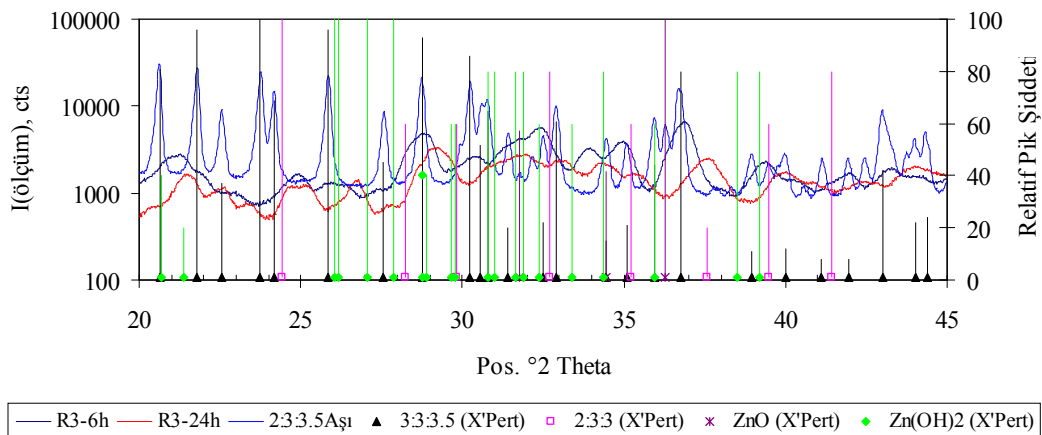
**EK C. KARIŞTIRMALI REAKTÖRDE GERÇEKLEŞTİRİLEN
DENEYLERDE ELDE EDİLEN KATI FAZLARIN X-IŞINLARI
KIRINIM DESENLERİ**



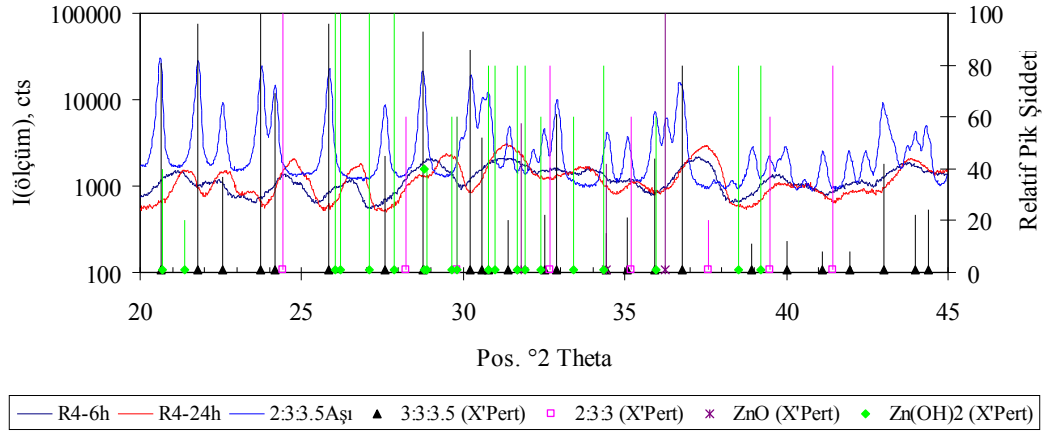
Şekil C.1 : R1 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



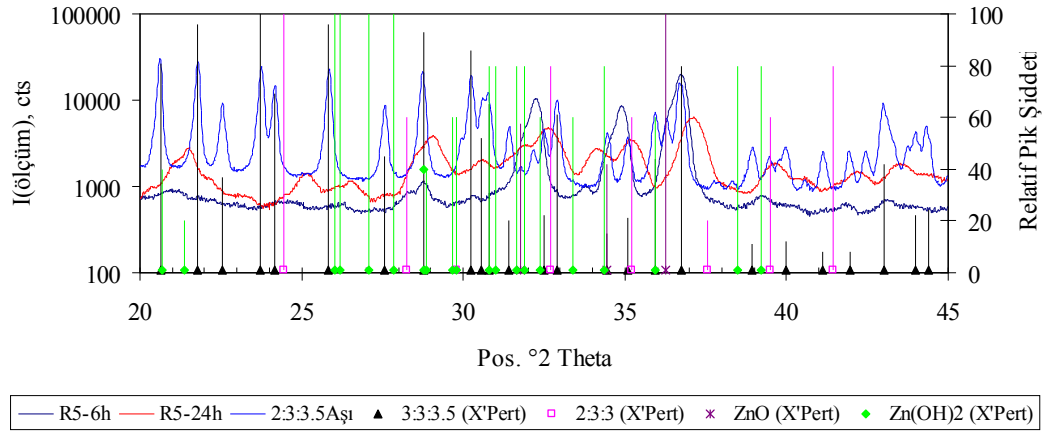
Şekil C.2 : R2 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



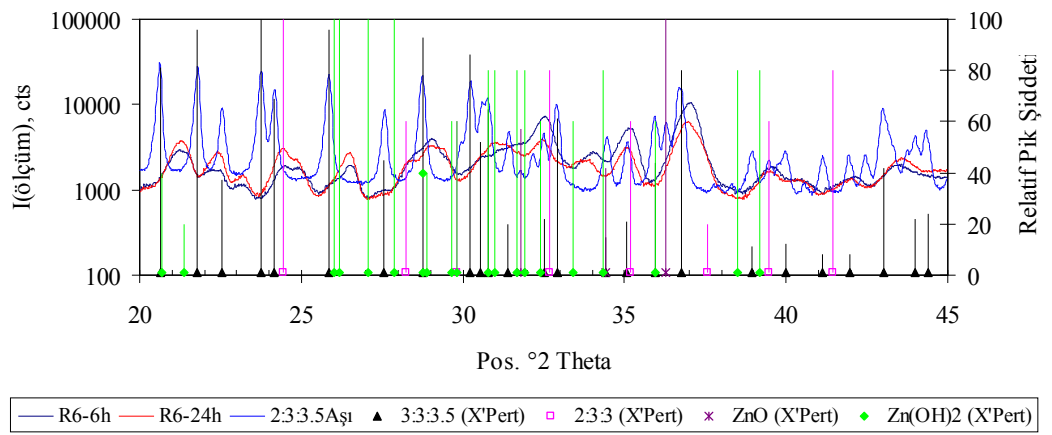
Şekil C.3 : R3 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



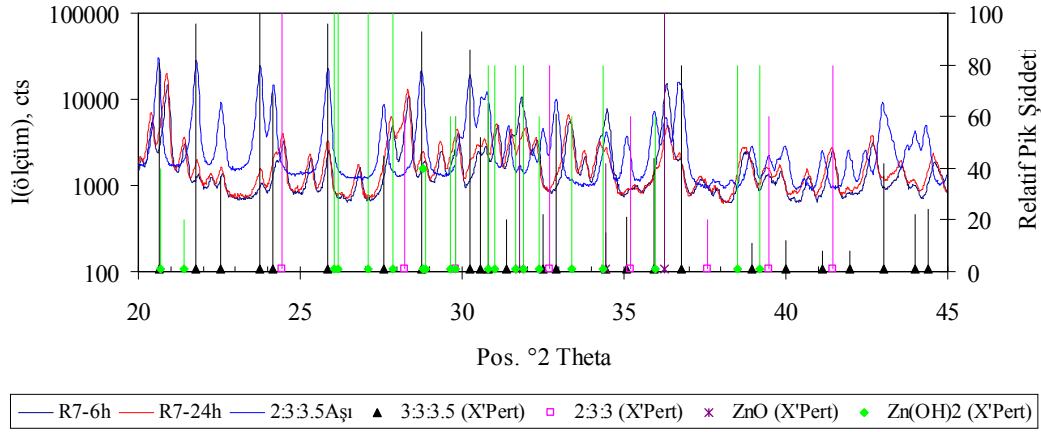
Şekil C.4 : R4 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



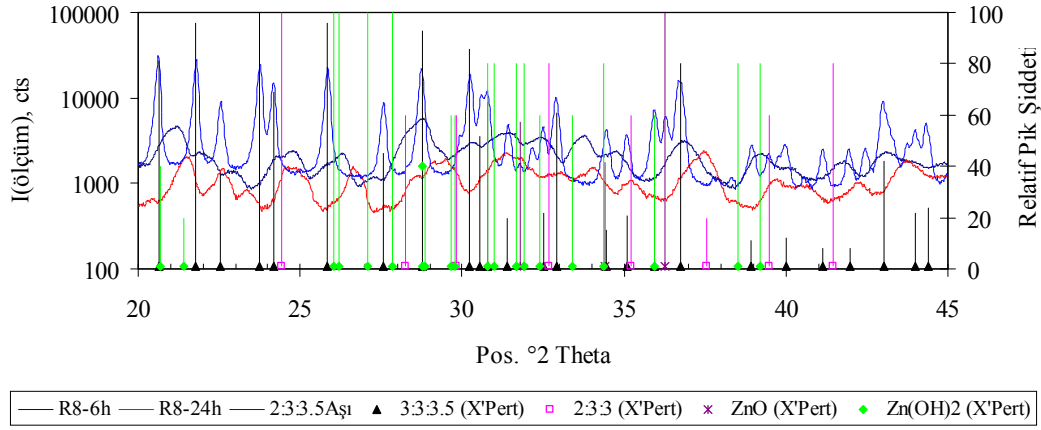
Şekil C.5 : R5 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



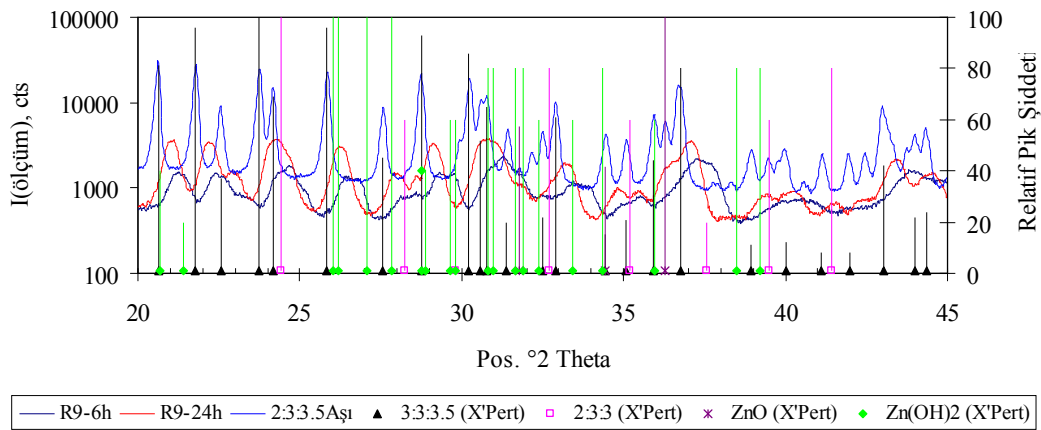
Şekil C.6 : R6 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni



Şekil C.7 : R7 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

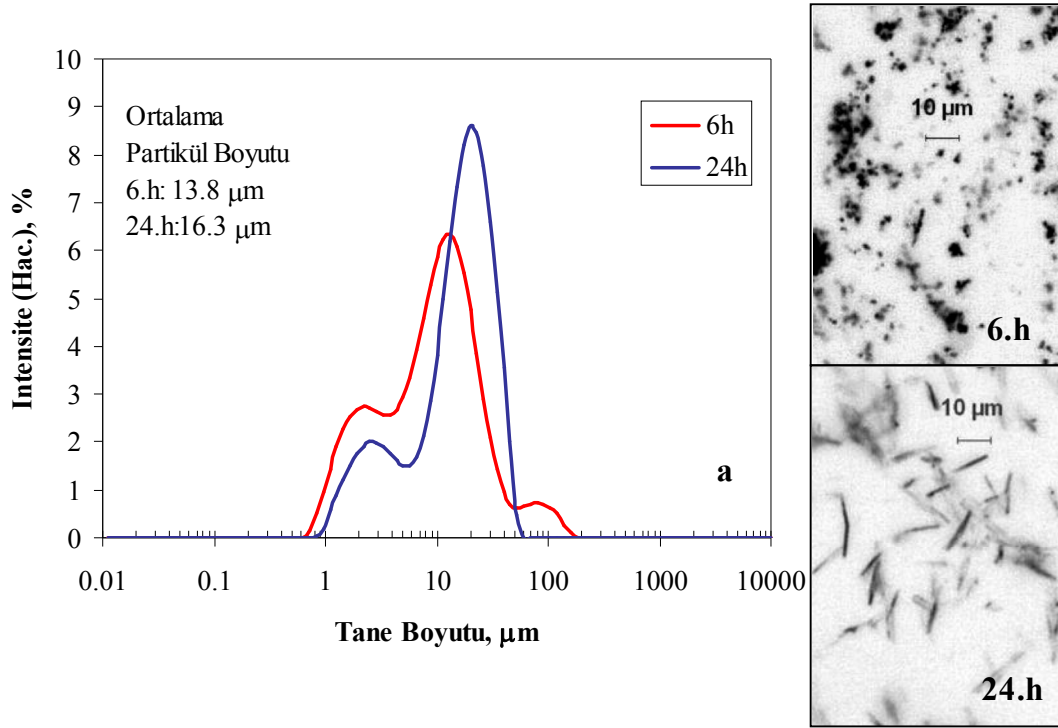


Şekil C.8 : R8 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

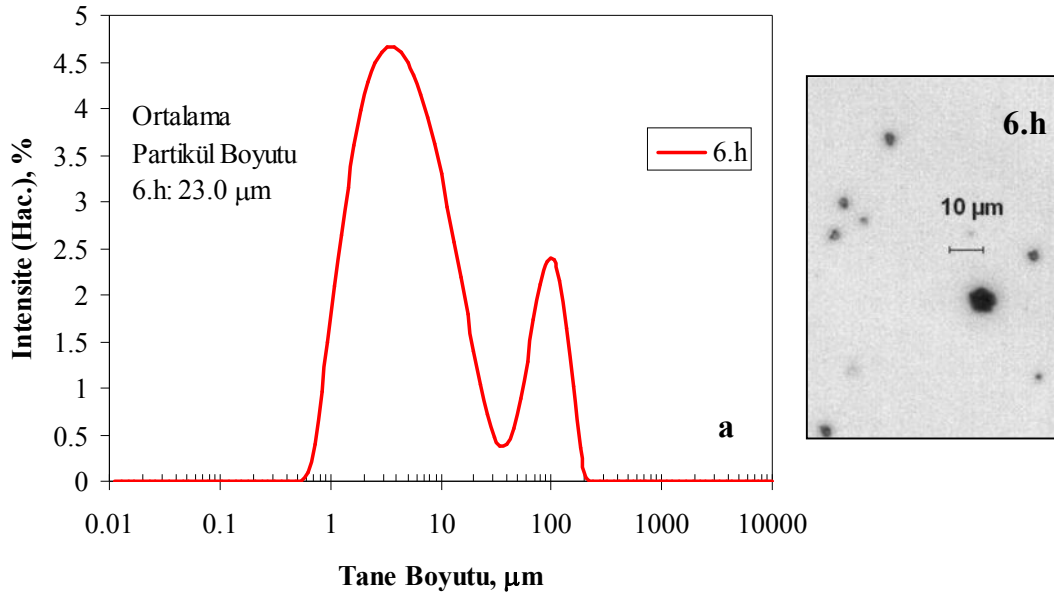


Şekil C.9 : R9 numaralı deneyde elde edilen katı fazın X-ışınları kırınım deseni

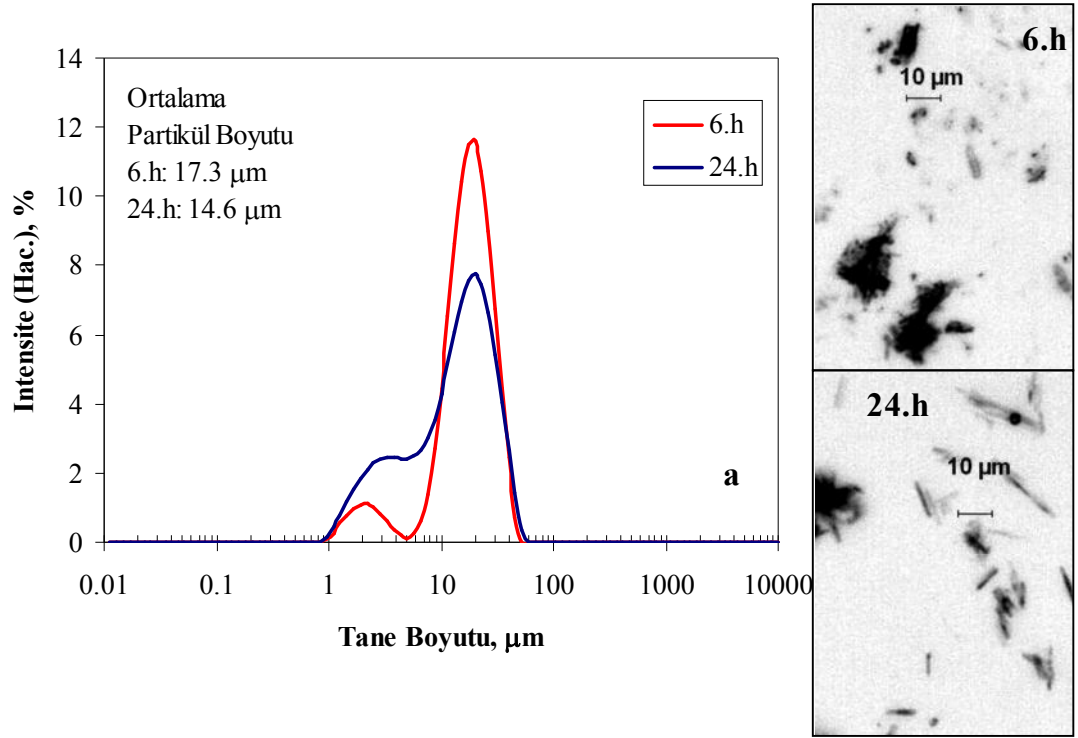
**EK D. KARIŞTIRMALI REAKTÖRDE GERÇEKLEŞTİRİLEN
DENEYLERDE ELDE EDİLEN KATI FAZLARIN TANE
BOYUT DAĞILIM GRAFİKLERİ VE MİKROSKOP
RESİMLERİ**



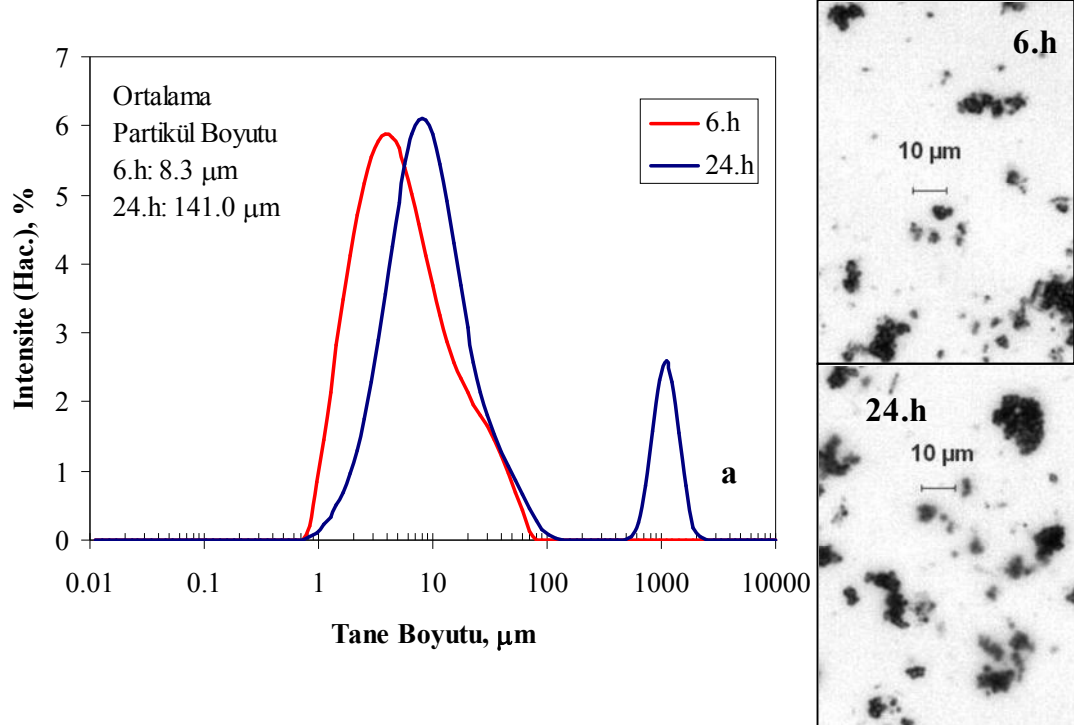
Şekil D.1 : R1 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



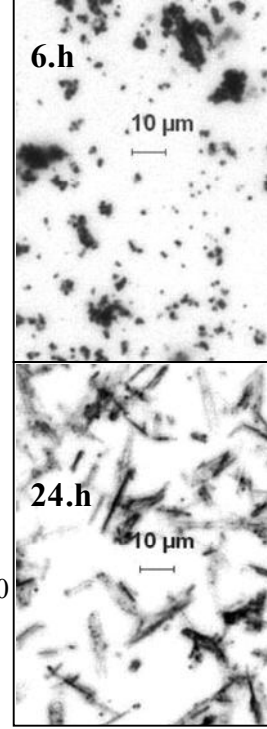
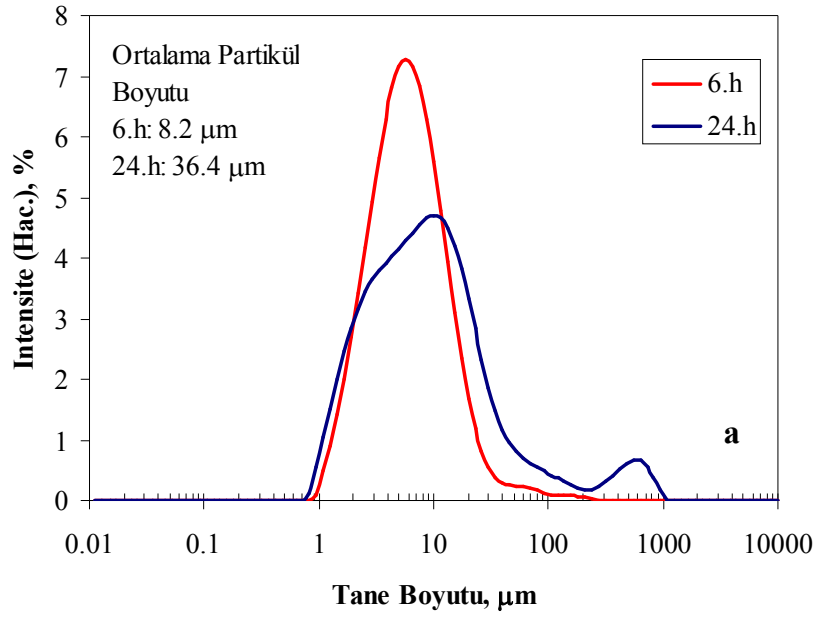
Şekil D.2 : R2 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



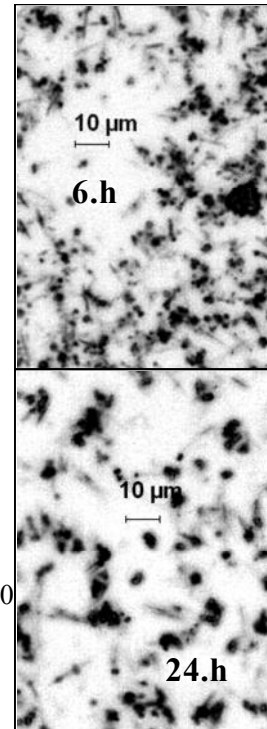
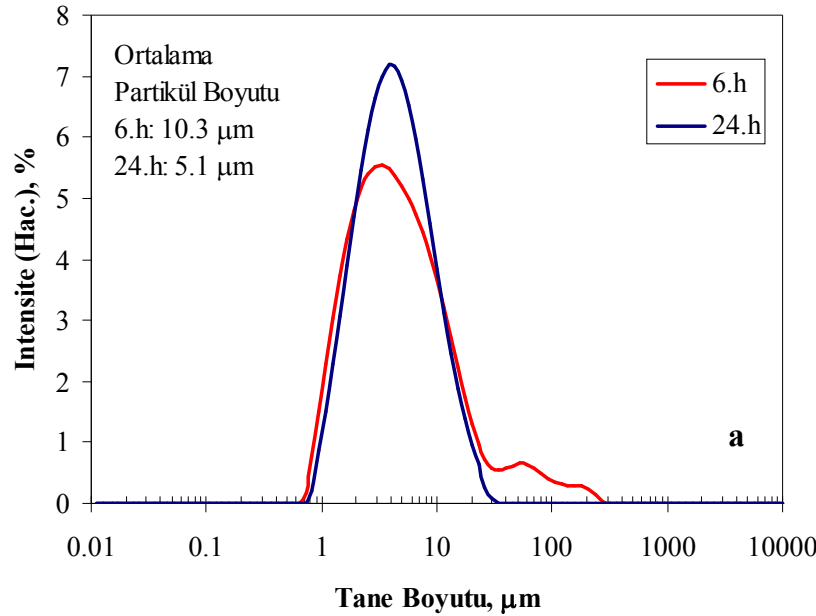
Şekil D.3 : R3 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



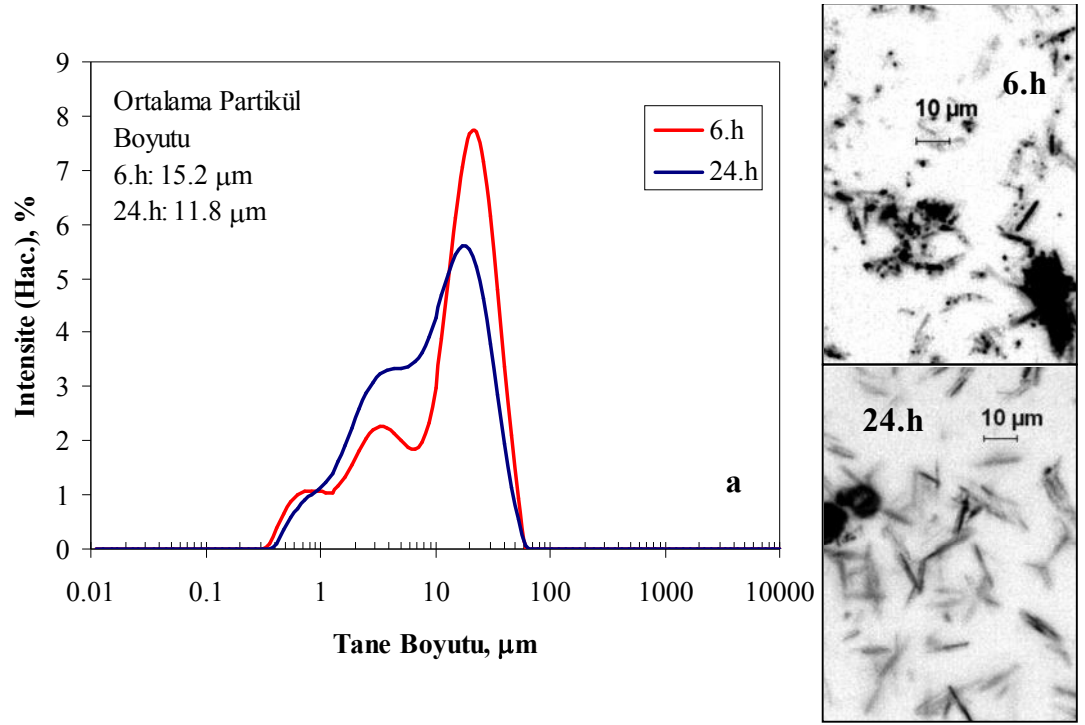
Şekil D.4 : R4 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



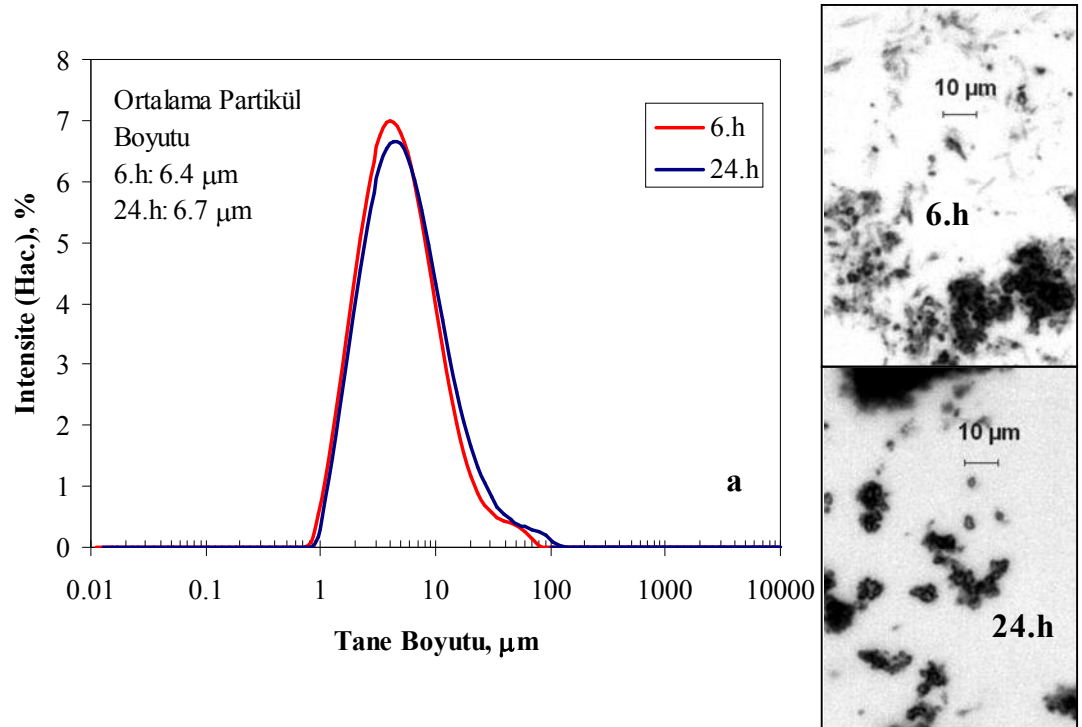
Şekil D.5 : R5 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



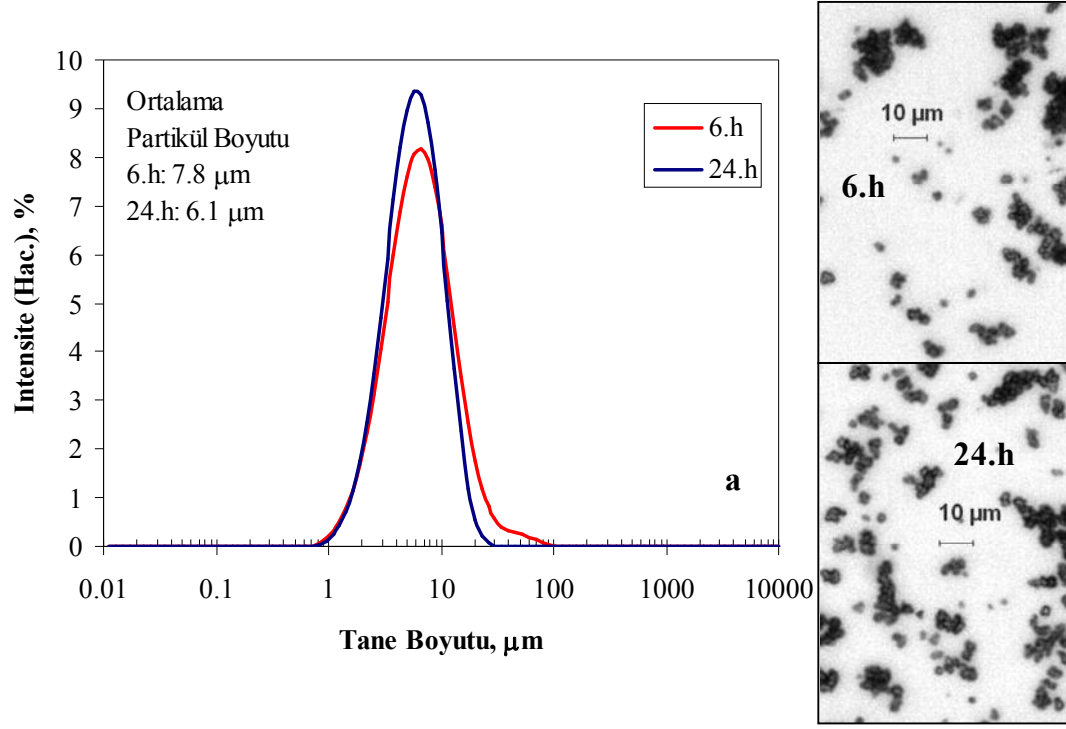
Şekil D.6 : R6 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



Şekil D.7 : R7 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



Şekil D.8 : R8 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri



Şekil D.9 : R9 numaralı deneyde elde edilen katı fazların tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer 2000, sulu süspansiyon numunesinde 3 dakika ultrases uygulamasından sonra ölçüm) ve mikroskop resimleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sibel YÜCE

Doğum Yeri ve Tarihi: Adapazarı – 15.07.1984

Adres: Maltepe mah.Yeşilkent Sitesi No: 182 Maltepe/ ADAPAZARI

Lisans Üniversite: Gazi Üniversitesi- Kimya Mühendisliği

E-mail: yucesibel@gmail.com

