

Kolemanitten Karbonasyon Yöntemi İle Borik Asit Üretimi

Prof. Dr. Temel ÇAKALOZ
O.D.T.Ü.

Lokman METİN
Kimya Y. Müh.
O.D.T.Ü.

Nurcan BAÇ
Kimya Y. Müh.
O.D.T.Ü'

GİRİŞ :

Bor elementinin yer kabuğunda yaklaşık olarak % 0.0001 oranında bulunduğu düşünülürse oldukça ender bulunan elementlerden biri olduğu anlaşılar. Gerçekten, ticari değeri olan önemli bor mineralleri dünya pek az yerlerde vardır. Böyle olduğu halde, Türkiye dünya bor rezervlerinin % 65' ine sahiptir ve bu, Türkiye'nin sanayileşmesine ve kalkınmasına katkıda bulunabilecek büyük bir potansiyeldir.

Başlıca ekonomik önemi olan bor mineralleri şunlardır : boraks (tinkal), $\text{Na}_2\text{B}_4(\text{OH})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kernit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve uleksit, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Türkiye'de borik asit, kalsine kolemanitin sülfürik asit muamelesi ile yapılmaktadır. Bir ton borik asit için 900 kg. sülfürik asit ve bu miktar sülfürik asit için de yaklaşık olarak 500 TL kadar bir para gerekmektedir. Ayrıca, sülfürik asitin fazla korozyona sebep olmasından ötürü borik asitin maliyet fiyatı oldukça artmaktadır. Bu araştırmadaki amaç, kalsine kolemanitten borik asit yapım yönteminde sülfürik asit yerine CO_2 kullanılması ve sonuçların aydınlatılmasıdır. Reaksiyon için teorik olarak 1 ton borik asite karşılık 236 kg. CO_2 gereklidir. Bu işlem için sanayide fermantasyon yan ürünü olarak elde edilen ve atmosfere bırakılan karbon dioksitin kullanılması düşünülebilir. Bu halde işlemin gerektirdiği ham madde gider-

lerinde, bakım ve amortisman paylarında büyük ölçüde düşmeler beklenmelidir. Karbonasyon atmosferik basınçta yürütüldüğünde borik asit çözeltisinin buharlaştırılarak kristallendirilmesi gerekmektedir. Basınç altında yapılacak (10 atm. üstü) karbonasyon ile elde edilen ana çözeltiden doğrudan doğruya kristallendirme yapılabilir. Hangi halle karbonasyonun uygun olacağı basınç sisteminin yükleyeceği maliyet artışıyla buharlaştırma masraflarının karşılaştırılması sonucunda ortaya çıkabilecektir.

Yurdumuzda sülfürik asit fiyatlarının hızlı bir tempo ile artmakta olduğu göz önünde tutulursa karbonasyon yönteminin ileride daha da önem kazanacağı kesinlikle ortaya çıkmaktadır.

BORİK ASİT YAPIM YÖNTEMLERİ

Kolemanitten karbonasyon yoluyla Borik Asit Yapımı (1)

Winkler (2), karbonik asit ile kalsiyum borat tuzlarından seyreltik borik asit yapımı ve bu asitin buharlaştırma ve kristallenme yoluyla ayrılması esasına dayanan eski bir Alman yöntemini açıklar. Burger (3), Kelly ve Jones (4), bu yöntemin modifikasyonlarının patentlerini almışlardır. Bu patentlerde karbon dioksit basıncı altında daha konsantre borik asit çözeltisi elde edilebildiği belirtilmiştir.

Bor Minerallerinin Sülfürik Asit ve Kükürt Trioksit ile Muamelesi (1) (5)

Bor minerallerini sülfürik asit veya çözelti içinde kükürt trioksit ile reaksiyona sokarak yüksek konsantrasyonlu çözeltiler elde etmek mümkündür. Kolemanitten % 90 saflıkta borik asit elde edilebilir.

Kolemanitin Nitrik Asit ve Fosforik Asit Karışımı ile Muamelesi (6)

Bu yöntemde, kalsiyum nitrat ve kalsiyum fosfat gibi değerli yan ürünler çıktığından, borik asit sülfürik asit yönteminden daha ucuza elde edilebilir.

Bor Minerallerinin Kükürt Dioksitli Gazlarla Muamelesi (7)

Kalsiyumlu bor minerallerinden bir şlam hazırlanarak kükürt dioksit ve oksijenli bir gaz karışımı ile muamele edilir. Şlam süzülerek, süzüntü kristallendirilir. Şlam içinden geçirilen gazın miktarı 1 kg. bor tuzu için 1 m³ olup bu gaz miktarı 3000 m² lik bir kabarcık alanı oluşturmaktadır.

Bor Minerallerinin Kükürt Dioksit ile Muamelesi (8)

Kalsiyumlu bor minerali ile, suda çözülmeyen bir sülfid bileşiği verebilen bir toprak alkali metal tuzunun uygun orandaki miktarı karıştırılarak bir şlam hazırlanır, sıcaklık ve pH ayarlanır ve kükürt dioksit gazı kabarcıklar halinde geçirilir. Yüzde yüze yakın bir verimle borik asite dönüşüm sağlanır.

Trimetilborattan Borik Asit Yapımı (6)

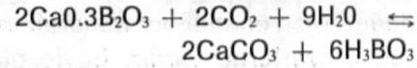
Bu işlemde iki reaktör vardır. Birinci reaktörde kolemanit, etilen glikol, ve % 10'luk amonyum klorür çözeltisi reaksiyona girer. Reaksiyon karışımı damıtmayla dehidre olur, su - amonyak karışımı alınır. Reaksiyon ürünleri olan NaCl, etilen glikol, borat ve fazla etilen glikol metanol ile birlikte ikinci reaktöre verilir. Reaktör üst ürünü olan trimetilborat ve metanol separatörden geçirilerek ayrılır. Borik asit trimetilboratın

suyla hızlı hidrolizi sonunda elde edilir. İşlemin verimi % 92.3'tür.

DENEYLER VE SONUÇLAR

Deneylede kullanılan kolemanit, Etibank Genel Müdürlüğünün Emet — Hisarcık işletmelerinden getirilmiştir. Cevher öğütüldükten sonra akışkan yatak pilot tesisinde 300 - 400°C'ta kalsine edilerek içindeki B₂O₃ % 50 - 53'e kadar yükseltilmiştir. Tanecik büyüklüğünün çözünürlük üzerindeki büyük etkisi göz önüne alınarak deneylede 100 - mesh numaralı elekten geçen tanecikler kullanılmıştır.

Karbonasyon yoluyla borik asit üretimi prensip olarak yüksek sıcaklıktaki kolemanit - su süspansiyonundan karbon dioksit gazı geçirilmesini kapsar. Genel reaksiyon aşağıdaki şekildedir :



Çalışmalar, karıştırıcılı gaz - sıvı reaktör sistemleriyle yapılmış ve kalsine kolemanitin B₂O₃ miktarının borik asitle dönüşümü incelenmiştir.

Araştırmalar, genel olarak dört grup içinde özetlenebilir.

1. Sürekli reaktör sistemiyle atmosferik basınçta yapılan çalışmalar.
2. Yüksek basınç altında yapılan çalışmalar.
3. Pilot tesis çapında, atmosferik basınçta, kesintili reaktörde yapılan çalışmalar.
4. Üretilen borik asitin sulu çözeltilerinden kristallendirilmesi.

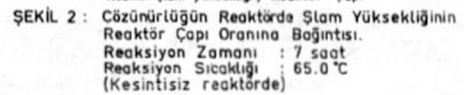
1. Sürekli Reaktör Sistemi (9)

Şekil 1'de görülen sürekli reaktörde, kolemanit - su süspansiyonu ve karbon dioksit gazı ters akım prensibiyle karşılaşır.



Bu sistemde kolemanitin çözünürlüğü üzerine reaktördeki şlam yüksekliği ve reaksiyon zamanının etkileri araştırılmıştır. Pleksiglastan yapılmış reaktörün tabanındaki dağıtıcı (A)'dan sisteme 2 lt/dak. akım hızıyla giren CO₂ gazı «paddle» tipi bir karıştırıcı

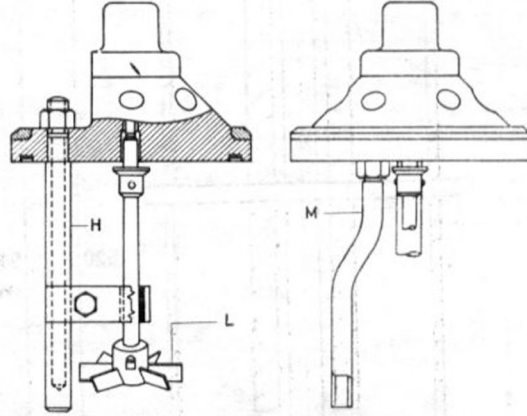
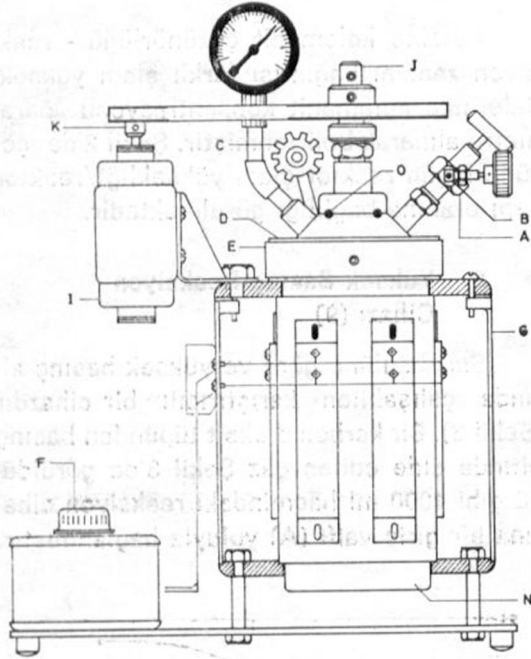
Şarj usulüne göre ve yüksek basınç altında çalışabilen karıştırıcı bir cihazdır (Şekil 3). Bir karbon dioksit tüpünden basınç altında elde edilen gaz Şekil 3'de görüldüğü gibi 1000 ml hacmindaki reaksiyon cihazına bir giriş valfi (A) yoluyla bağlanmıştır.



Cihaz T 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup başlık, silindire iki çelik halkayla bağlanmıştır. Basınç ayarı (C) iğne vanasıyla yapılmıştır. Isıtma işlemi bir variak (F) ısıtıcı sistemi (G) ile ayarlanmış, ayrıca sı-

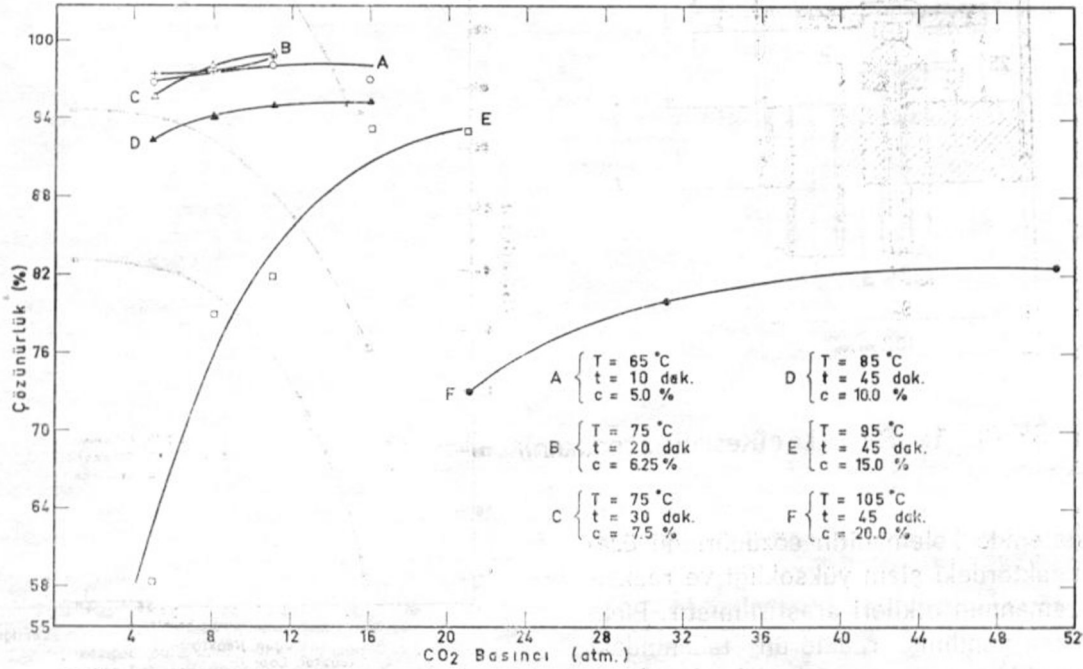
caklık kontrolünü duyarlı bir şekilde yapabilmek amacıyla cihazın çeşitli voltajlarda ısıtma eğrileri çizilmiştir.

Cihaz içindeki şlam bir karıştırıcı (J) ile 600 devir/dak'lık bir hızla karıştırılmıştır. Karbon dioksit girişi (M) cihazın tabanına kadar uzanmakta, şlam içindeki dağılımını sağlamaktadır (Şekil 3 a).



ŞEKİL 3 : Yüksek Basınç Cihazı.

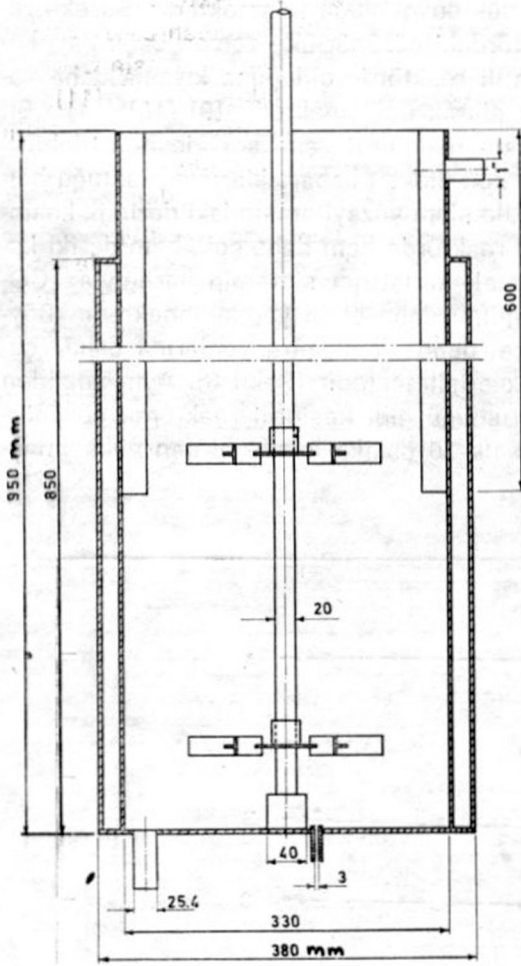
ŞEKİL 3a : Cihaz Başlığının İç Görünüşü.



ŞEKİL 4 : Çözünürlük - CO₂ Basıncı Bağlantısı (Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı En Uygun Değerleri ile) (Yüksek basınç reaktöründe)

Şlam konsantrasyonu katı kolemanit yüzdesi olarak 5, 6, 25, 7.5, 10, 15, 20 değerlerinde tutulmuş, CO₂ basıncı 5 - 51 atm, şlam sıcaklığı 23 - 175°C arasında değiştirilerek çözünürlüğün zamanla değişimi incelenmiştir. Çözünürlük değerleri numuneden alınan çözeltide borik asit tayini yoluyla saptanmıştır.

Şekil 4'te sıcaklık ve reaksiyon zamanının en uygun değerlerinde çözünürlük — CO₂ basıncı bağıntısı görülmektedir.



ŞEKİL 5: Kesintili Reaktör.

3. Atmosferik Basıncıta Çalışan Kesintili Pilot Reaktör

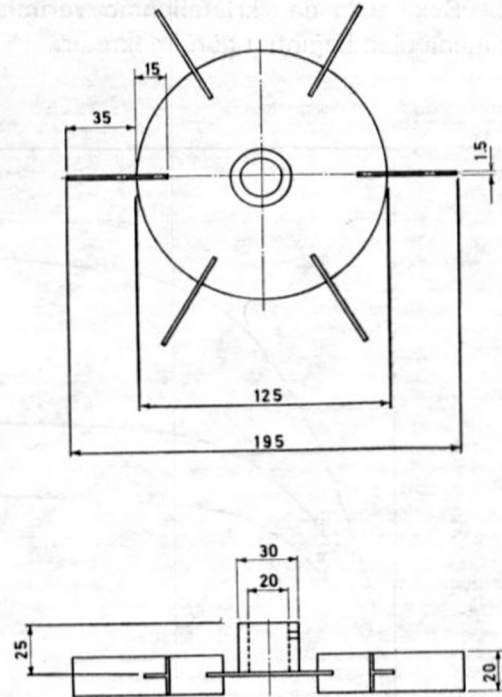
Şarj usulüne göre ve atmosferik basınçta çalışan bir karbonasyon ünitesidir (Şekil 5). Her şarjda 65 lt şlam alabilmektedir. Şekilden görülebileceği gibi sıcak su dola-

şımlı bir gömlekli ısıtıcı yardımıyla istenilen sıcaklığa getirilmektedir.

Reaktörün silindirik eksenli boyunca uzanan bir şafta bağlı ve tabandan istenilen yükseklikte monte edilebilen iki türbin pervane yardımıyla gerek şlam karışımı gerekse gaz dağılımı sağlanabilmektedir. Reaktörün dinamik ve şekilsel nitelikleri deneyler sonucunda maksimum bir çözünme elde edilebilecek şekilde ayarlanmıştır.

Şlamda katı kolemanit yüzdesi 5, 7.5, ve 10 olarak, sıcaklık ise 65 ve 85°C olarak değiştirilmiş, çözünürlüğün zamanla değişimi borik asit tayini yapılarak incelenmiştir. Şekil 6'da 85°C'ta elde edilen deneysel sonuçlar görülmektedir.

Deneyler süresince karbon dioksit akımı 19 lt/dak ve karıştırıcının dönme hızı 260 devir/dak değerinde sabit tutulmuştur. Bu değerler reaktörün dizaynına en uygun değerler olarak daha önce deneysel olarak saptanmıştır.



ŞEKİL 5a : Kesintili Reaktörün Türbin Tipi Karıştırıcısı.

4. Borik Asit Sulu Çözeltilerinden Kristallendirilmesi (10)

Atmosferik pilot reaktörden elde edilen borik asit çözeltisi buharlaştırma yoluyla aşırıdoymuş hale getirilerek kristallenme incelemeleri yapılmıştır. Kristallenme yöntemi karıştırıcılı ortamda yavaş soğutma (1°C/3 dak.) olarak seçilmiştir. Çözelti doyma sıcaklığına eriştiğinde teorik miktarın % 2'si kadar aşırı kristalleri katılmıştır.

Deneylerde aşırı doymuşluk derecesi ve aşırı tanecik büyüklüğünün, verime ve ürün tanecik büyüklüğü dağılımına etkileri incelenmiştir. Şekil 8'de değişik aşırı doymuşluk derecelerinde, α , ürün tanecik büyüklüğü dağılımı görülmektedir. Burada $\alpha = C/C_0$;

C = çözeltinin borik asit konsantrasyonu, %,

C_0 = Kristallenme sıcaklığında denge durumundaki borik asit konsantrasyonu, %, olmaktadır.

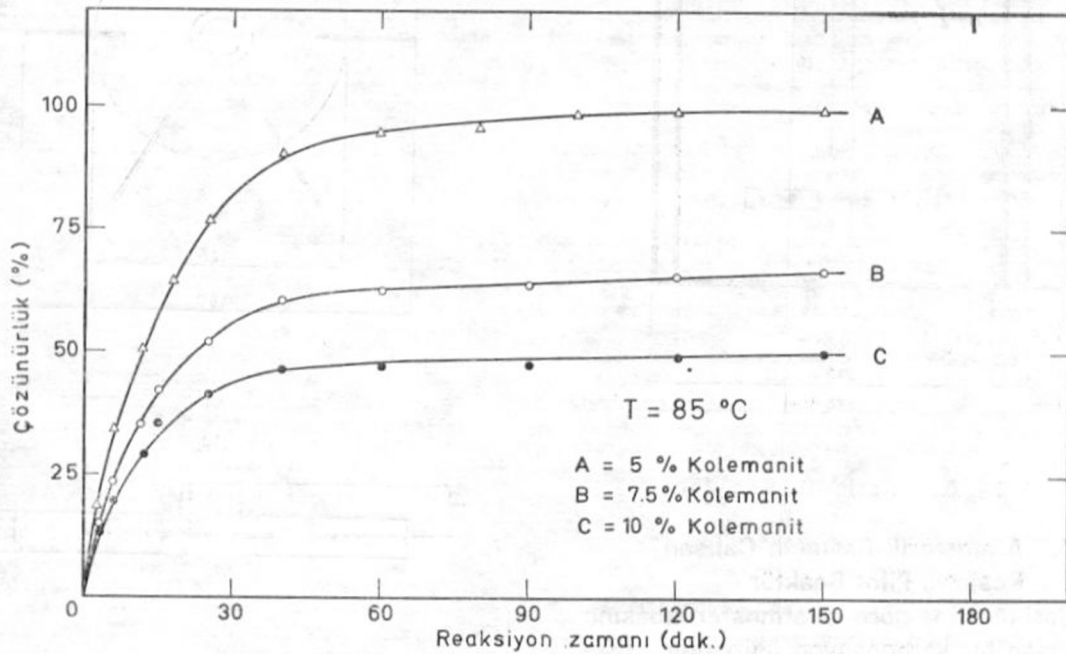
Şekil 9'da da kristallenme veriminin zamana olan bağıntısı görülmektedir.

SONUÇLARIN YORUMU

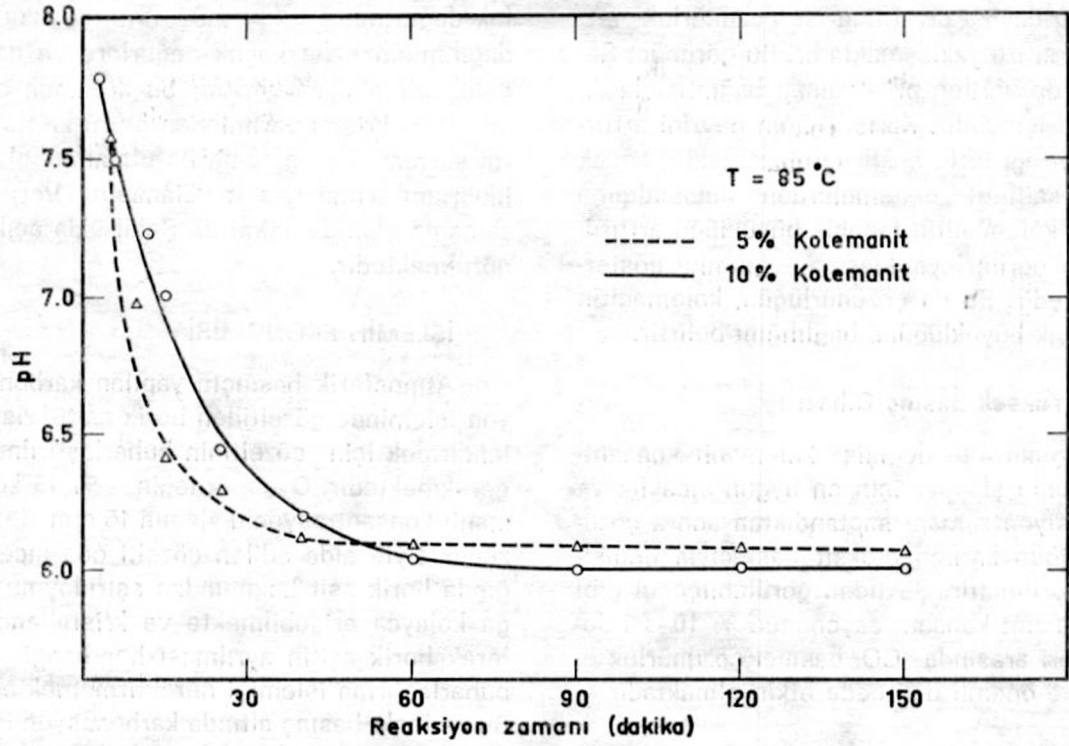
Sürekli, yüksek basınç, ve kesintili reaktör sistemlerinde kristallenme deneylerinde elde edilen sonuçlar bağlı oldukları değişkenlere göre incelenmiş ve bazı genellemelere varılmıştır.

Sürekli Reaktör ve Kesintili Pilot Reaktör :

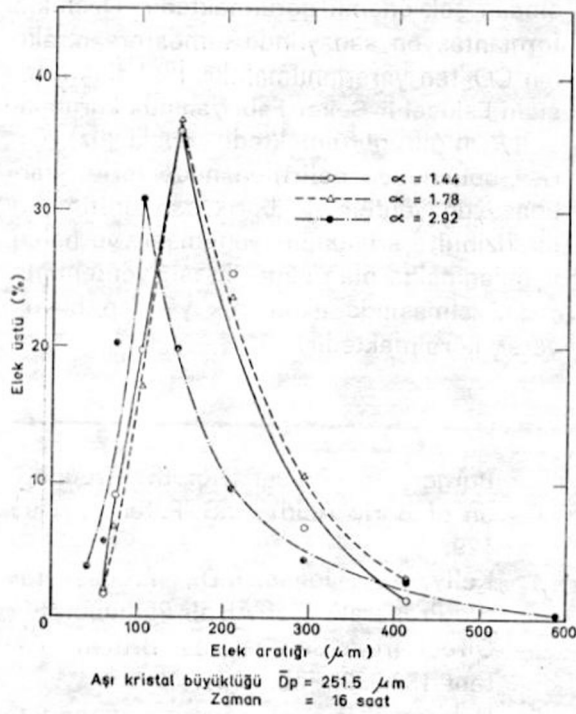
Şekil 2'de görüldüğü gibi şlam yüksekliği/reaktör çapı oranı yükseldikçe, çözünürlük doygunluğa erişmektedir. Sürekli reaktördeki çözünürlük - zaman bağıntısı kesintili reaktörde olduğuna kıyasla daha yavaş olarak değişmektedir (9) (10) (11). Bu farkın nedenleri şu şekilde belirtilebilir. Karbon dioksit kabarcıklarının olduğu bölge ile şlam yüzeyi arasındaki derinlik kesintili reaktörde hem daha çok, hem de iki kademeli karıştırıcı sistemin varlığıyla CO_2 dağılımı daha etkin yapılabilmektedir. Böylece, denge konsantrasyonlarına daha çabuk erişilmektedir (Şekil 6). Aynı şekilde kesintili reaktörde çözünürlük ilk 30 dakika içinde birden yükselmek-



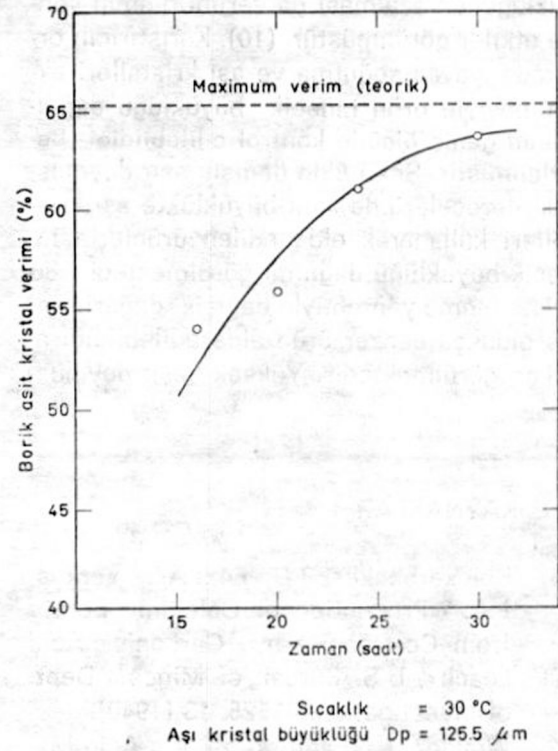
ŞEKİL 6 : Kesintili Reaktörde Çözünürlük-Reaksiyon Zamanı Bağıntısı.



ŞEKİL 7 : Reaktördeki Şlam pH Değerinin Zamanla Değişimi.



ŞEKİL 8 : Kristallerin diferansiyel elek analizi.



ŞEKİL 9 : Kristal verimi - zaman bağıntısı.

te, 60 dakika civarında ise çözünürlük artması sıfıra yaklaşmaktadır. Bu görünüm Şekil 7'de verilen pH - zaman bağıntısıyla da uyum içindedir. Karıştırıcının devrini arttırmakla eğrilerin şekli değişmemekte, ancak bazı kalitatif denemelerden anlaşıldığına göre kolemanitin tanecik büyüklüğü arttırıldıkça eğriler yatıklaşma eğilimini göstermektedir. Bu da çözünürlüğün, kolemanitin tanecik büyüklüğüne bağlılığını belirtir.

Yüksek Basınç Cihazı :

Şekil 4'te değişik kolemanit konsantrasyonlu şamlar için en uygun sıcaklık ve reaksiyon zamanı saptandıktan sonra çözünürlüğün karbon dioksit basıncıyla değişimi verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi kolemanit konsantrasyonunun % 10 - 20 değerleri arasında CO₂ basıncı çözünürlük üzerine önemli derecede etkin olmaktadır.

Kristallenme : (10)

Bu deneylerde aşırıdoymuşluk arttıkça, verim haliyle artmaktadır. Aşı tanecik büyüklüğünün azalması da verimi olumlu yönde etkiler görünmüştür (10). Karıştırıcı ortamda, yavaş soğutma ve aşı kristalleri eklenmesiyle ürün tanecik büyüklüğü dağılımının geniş ölçüde kontrol edilebildiği belirlenmiştir. Şekil 8'de değişik aşırıdoymuşluk derecelerinde aynı büyüklükte aşı kristalleri kullanarak elde edilen ürünlerin tanecik büyüklüğü dağılımı görülmektedir. Bu kristallenme yöntemiyle değişik değerlerde oldukça benzer ürün elde edilebildiği açıkça görülmektedir. Yüksek aşırıdoymuş-

luk değerinde, $\alpha = 2.92$, ürün büyüklüğü dağılımının daha küçük değerlere ve daha geniş bir alana kayması; bu durumda oluşan fazla kristal veriminden ötürü kristallerin sürtünme ve çarpma ile ufalanma olasılıklarının artmasıyla açıklanabilir. Verimin zamanla olan değişimi de Şekil 9'da açıkça görülmektedir.

İŞLEMİN EKONOMİSİ

Atmosferik basınçta yapılan karbonasyon işleminde çözeltilerden borik asiti kristallendirmek için çözeltinin buharlaştırılması gerekmektedir. Oysa, örneğin % 15 kolemanit konsantrasyonlu şlamin 15 atm. de çözünmesiyle elde edilen çözelti oda sıcaklığında borik asit bakımından aşırıdoymuşluğa kolayca erişebilmekte ve kristallendirilerek borik asitin ayrılması her hangi bir buharlaştırma işlemini gerektirmemektedir. Bu nedenle basınç altında karbonasyon işlemi ekonomik yönden daha çekici görülmektedir.

Karbonasyon işlemi için gerekli karbon dioksitin temini tesisin fizibilitesi açısından çok önemli görülmektedir. Özellikle fermentasyon sanayiinde atmosfere bırakılan CO₂'ten yararlanılmalıdır. İlk bakışta tesisin Eskişehir Şeker Fab. yanında kurulması uygun gibi görülmektedir. Kuşkusuz, «Giriş» bölümünde belirtilen nedenlerle karbonasyon yöntemiyle borik asit üretiminin bir fizibilite etüdünün yapılması ve halen uygulanmakta olan sülfürik asit yönteminin yerini almasında ekonomik yönden büyük yarar görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Knickerbocker, R.G., Fox, A.L., Yerkes, L.A., «Production of Calcium Borate from Colemanite by Carbonic Acid Leach», U.S. Bureau of Mines, Dept. of Investigations, 3525, 13 (1940).
2. Winkler, J., «Factors in Boric Acid Manufacture», Jour. Am. Chem. Soc., Vol. 29, (1907).
3. Burger, A., «Process for the Production of Boric Acid», U.S. Patent 1 108 129.
4. Kelly, A.A., Jones, B.D., «Process for the Preparation of Alkali Pentaborates Direct from Boron Ore», British Patent 158 992, Feb. 1921.
5. Halzmann, R.T., «Production of the Boranes and Related Research», Academic Press, New York, 1967.

6. Wilson, Charles, I., Jr., «Process for the Preparation of Lower Alkyl Borates», U.S. Patent 2 880 227 x, 1959.
7. Treibacher Chemische Werke A.G., Austrian Patent 202 971, C.A. 53, 13522, 1959.
8. Wiseman, J., (to West End Chem. Co.) U.S. Patent 2 531 182, 1950, C.A. 45, 1311, 1951.
9. Metin, Lokman, «Boric Acid From Colemanite by Carbonation», Master Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Şubat 1973, Ankara.
10. Baç, Nurcan, «Production of Boric Acid from Colemanite by Carbonation», Master Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Ekim 1973, Ankara.
11. Çakaloz, Temel; Baç, Nurcan; Metin, Lokman; Baykara, Hasan; «Kalsine Colemanitten Karbonasyon Yoluyla Borik Asit Üretimi», T.B.T.A.K., Proje No. MAG — 234, Ankara, 1973.

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA
KURUMUNDAN
UYGULAYICI HİZMET
BİLGİ PROFİLLERİ**

- Sanayi ve Mühendislik teknikleri
- Tarım
- Veterinerlik ve Hayvancılık

dallarında, bilgi açığı olduğu saptanmış konularda, çağdaş uygulamaya yatkın güvenilir kısa ve özlü olarak vermeyi amaçlayan yayınlarımızdır.

Sanayi ve Mühendislik Teknikleri kapsamında şimdiye kadar yayınlanmış bilgi profillerimiz şunlardır :

KONU	Bilgi Profili No :
Ezme suretiyle çeliklerde yüzey düzeltilmesi	1
Otomat çelikleri izabesinde dikkat edilecek notlar	2
Türkiye'de demir cevheri tozlarının peletlenmesi	3
Demir olmayan metallerde gaz boşluklarını azaltmanın pratik metodları	4
Kupola	9
Metallerin plâstikle kaplanması	10
Tuğla ve kiremit yapımına	

uygun topraklar	14
Kupola ocağının çalıştırılması	17
Elektrik direnç kaynak makinalarında kullanılan bakır alışımlı elektrod uçları	18
Metallerin elektrolitik yöntemlerle kaplanması	
I — Yüzey temizleme	19
II — Bakır kaplama	20
III — Nikel kaplama	21
IV — Dekoratif (Parlak) ve sert krom kaplamalar	22
Rafine Tuz - İyotlu Tuz	28
Metallerin Basit Kimyasal yöntemlerle renklendirilmesi	30
Türk Döküm Kumları	35

Bilgi profillerinden istediklerinizi aşağıdaki adrese mektupla veya şahsen müracaat ederek ücretsiz olarak elde edebilirsiniz.

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA
KURUMU (TÜBİTAK)**

Yayın dağıtım servisi

**Atatürk Bulvarı 225
Kavaklıdere - ANKARA**

Polimerik Koruyucu Kaplamalar ve Gemi Mühendisliği

Yazan : Güneri AKOVALI

Dr. Kimya Y. Müh.

O.D.T.Ü. Kimya Bölümü Öğr. Üyesi *

Özet

Enerji bunalımı nedeni ile özellikle artan tanker sayısı, esasen mevcut olan «gemi gövdesine deniz zararlılarının yapışması» problemini iyice gün ışığına çıkarmıştır. Korozyon dışında, gemi hızını önemli ölçüde kesen ve dolayısı ile boşuna enerji sarfına yol açan bu zararlılarla mücadelede, klâsik yöntemler yanında bazı ilginç çalışmalar yapılmakta ve özellikle polimerik koruyucu kaplamalar kullanılmaktadır. Yazımız, bunları özetlemeğe çalışmaktadır.

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji bunalımı alabildiğine sürüp giderken, süper tankerlerin sayısını ve tonajını artırma çabaları da büyümektedir. Tanker miktarının artması ise, genellikle havuz kapasitesinin limitli olması nedeni ile, gemilerin normalden daha uzun süre denizde kalmalarını gerekli hale getirmektedir. Burada beliren sorunların ilki, şüphesiz korozyondur ve antikorozyif sistem ve kaplamalarla önemli ölçüde önlenmektedir (1). Karşılaşılan ikinci sorun ise, gövdede kireçlenme - organik birikmeler ve midyeleşme miktarının denizde kalma süresi ile oranlı olarak artmasıdır. Bu ise, en az korozyon kadar önemlidir. Zira sürtünme katsayısı değeri, kireçleşme ile büyümekte; böylece geminin hızı azalmakta ve önemli ölçüde enerji kaybına yol açmaktadır. Son senelerde bazı bilim adamlarının ilginç uğraşı sahalarından birisi de bu sorundur ve yazımızda çözüm olarak bugüne kadar yapılmış olanlarla geleceğe dönük yeni bir çalışmayı bir arada sunmağa çalışacağız. Yazımız, Los Angeles'te son olarak yapılan ilginç bir kongrenin tebliğlerine (ACS. Kongresi, Los Angeles. Polimerik Kaplama ve Plastikler. Nisan, 1974) önemli ölçüde dayanacaktır.

2. KORUYUCU KAPLAMALAR

Genel olarak, deniz altında çelik yüzeylere yapışan zararlıların giderilmesi ve/veya yapışmanın önlenmesinde çeşitli koruyucu kaplamalar önemli ölçüde kullanılmıştır ve kullanılmaktadır. Gelişmelere tamamen açık olan bu sahada halen çeşitli çalışmalar yapılmakta ve araştırmalara büyük ölçüde para yatırılmaktadır. Genellikle, klâsik anlamda tatbik edilen özel (örneğin zırnıklı bir boyadır) boya, bileşimindeki biyoaktif materyali, «kontrollü» olarak çevreye yayar. Ancak, koruyucu kaplamanın türü ve etkenliği yanında, etkenlik süresi de ekonomi açısından önemlidir. Etkenliğin olabilmesi için etkin biyoaktif materyali taşıması ve bunu çevreye yayma hızının, gerekli minimum kritik değerden hemen biraz fazla olması beklenir. Kritik değer altına düşüldüğünde, etkenlik sona ereceğinden; etkenlik süresi büyük önem taşır. Ancak, ideal şartlarda dahi geminin hareketsiz kaldığı süre - seyahat ettiği miktar - deniz ısısı - tuz miktarı - PH değeri - film kalınlığı... gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak etkenlik süresi dalgalanmalar gösterebilmektedir. Aslında biyoaktif materyalin, gemi hareketsiz iken çevreye difüzyonlanması isteniyorsa biyoaktif'in hemen büyük kısmı, hareket halinde gemi etrafında oluşan türbülant akış nedeni ile, daha hareket anında iken sarfedilmektedir.

Bu konuda ilk ve en önemli sorun olarak beliren «biyoaktif maddenin kontrollü biçimde difüzyonlanması ve uzun süre dayanabilmesi» konusunda; şu yöntemler akla gelmektedir :

(i) — Film kalınlığının artırılması (nitekim, 100 mikronluk polimerik kaplamadan biyoaktif maddenin, 50 mikronluğa kıyasla iki kat daha az hızla difüzyonlandığı belirtilen bir çalışma mevcuttur (2).

(*) Şimdiki adresi : Kaliforniya Üniversitesi, Kimya Müh. Böl., Berkeley

(ii) — Daha aktif biyoaktif kullanılması - ancak kullanılabilen biyoaktif sayısı da oldukça limitlidir. Zira,

(a) — Seçilen biyoaktifin, çeşitli hayvan ve bitkilerde birikim yapmaması,

(b) — Boya ve polimerik madde ile uyusabilmesi,

(c) — Deniz suyunda uygun çözünürlüğünün olması,

(d) — Emniyetli olması ve kirlenmeye yol açmaması gereklidir.

(iii) — Biyoaktif'in kontrollü olarak, sublamınar tabaka yolu ile saliverilmesi - Bu konuda, örneğin, suda çözünmeyen hidrofilik akrilik resinden çok ince bir tabaka kullanarak bazı ilginç sonuçlar alınmıştır (2). Bu türde polimerik kaplamaların normal sürtünme katsayısını daha da azaltıcı etkisi nedeni ile ayrıca ilâve müsbet katkısı da olacaktır. Kontrollü saliverilmenin, belirtilen tabakanın su absorbe etmesi ile «kontrollü sublamınar» tabaka veya membran olarak etkimesi sonucu oluştuğu sanılmaktadır (2).

3. BİYOAKTİF MADDELER

Kullanılan biyoaktif maddelerin arasında, bazı toksik bakır tuzları - düşük oranda (% 6) çinko ihtiva eden çinko sabunu - ve genellikle bazı organotin bileşikler (örneğin, bis-tri.n. butyltinoksid; tributyltin. fluorid; triphenyltinfluorid.. gibi) bulunmaktadır. Ancak bunlardan biyoaktif organotin bileşiklerinin, çevre kirlenmesi problemine yol açıp açmadığı ve limitleri konusu, halen münakaşa edilmektedir⁽³⁾. Bunlara ek olarak, Organometalik'ler; son paragrafta ele alınmaktadır.

4. BAZI KORUNMA YÖNTEMLERİ

Gemilerde, su altı çelik yüzeylere yapışan zararlıların giderilmesi ve yapışmanın önlenmesi sorununa çözüm olarak, yaygın olarak kullanılmış ve bazı yörelerde halâ kullanılan klâsik bazı yöntemler kısaca belirtilmek istenirse; bunlar :

(1). Pasif korunma yöntemleri, örneğin;

(I). kapalı sistemde belli sürelerde klorlama,

(II). mekanik temizleme (ancak koruyucu kaplamayı etkileme ihtimali vardır),

(III). Ultrasonik (kaplamayı etkileyebilir), elektrik akımı (tatbikati zordur) veya Ultra Violet ile (tatbikati limitlidir);

(2). Aktif korunma yöntemleri, örneğin;

(I). Koruyucu kaplama kullanılması (önemli yer tutmaktadır). Bu gaye ile kullanılacak koruyucu kaplamaları da şu genel gruplara ayırmak mümkündür :

i) — Aktif boyalar (biyoaktifli)

ii) — İnorganik çinko (genellikle, spray olarak, likid koruyucu kaplama halinde tatbik edilmekte, taşıyıcı olarak silikatlar kullanılmaktadır (3).)

iii) — Klorine edilmiş kauçuk (ucuz ve uzun ömürlü olması, kolay tatbik edilmesi avantajları vardır. Genellikle ziftle birlikte tatbik edilmektedir (4,5).

iv) — Silikon kauçuğu (tatbiki kolay - ancak uygun yapışma özelliklerini sağlamak zordur (5).)

v) — Epoksi poliamid tipinde uygun yüksek molekül ağırlıklı polimerik kaplamalar, biyoaktifli. (splash zone compound).

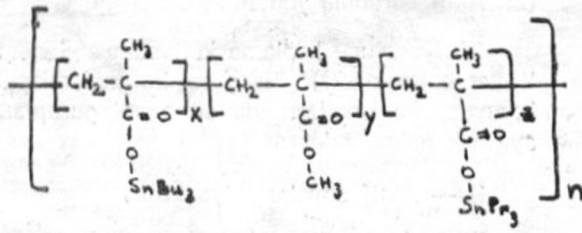
vi) — Çeşitli uygun kopolimerler (genellikle hidroliz ve toksiklerin difüzyonu ile fonksiyonlarını gösteriyorlar. Ancak limitli ömürleri vardır (6)) ve diğer uygun polimerler (PTFE..., ancak PTFE örneğinin kaplama tatbikati güçtür (7).)

viii) — Son olarak geliştirildiği bildirilen organometalik polimerler (9). Bu konu, aşağıda daha etraflı olarak ele alınmaktadır.

Bunların dışında, ısıtma - soğutma devreleri ile çalışarak da önleme denenmiş; ayrıca radyoaktif kaplamalarla çalışma dahi düşünülmüş ve uygulanmıştır. Yöntemlerin yaygınlığı, konunun önemli ve biran önce çözüm bulma gayretlerini açık biçimde yansıtmaktadır.

5. İLGİNÇ BİR UYGULAMA : POLİMERİK KORUYUCU TABAKAYA KİMYASAL OLARAK BAĞLANAN BİYOAKTİFLER (ORGANOMETALİKLER)

Tesir spektrumu alabildiğine geniş ve uzun ömürlü olduğu belirtilen ilginç bir uygulama ile ilgili çalışma, J.A. Montemarano et. al. (9) tarafından belirtilen kongrede sunulmuş bulunuyor. Metodun özünü, biosid organometalik biyoaktiflerin resin kaplama maddesinin ana zincirine kimyasal olarak bağlanmış olması teşkil etmektedir. Ana polimerik kaplama maddesi akrilik - vinilik veya poliestere, ya da epoksi olabilmektedir. Resin ana zincirine eklenen organometalikler ise, tributiltin(*) - tri - propiltin - trimetiltin - tribenziltin.. olabilmektedir.



Genel formülde x-y-z ve n, monomerik tekrarlanan kısımlar; SnBu₃... ise eklenen organometalikleri göstermektedir.

Aslında, R₃MX tipindeki organometaliklerin, (formülde (R) 1 ile 6 arasında karbon atomlu organometalik radikali - (M) metali (t'n) (*) ve (X) ise hidroksit veya halojen tipinde elektronegatif gurupları göstermektedir) denizde oluşan organizmalara karşı biyosid olarak etkilendiği bilinmektedir. Dikkat edilirse, formüldeki (X); resinin monomer ünitesi olmaktadır. Yine evvelce bilinen çalışmalardan, sadece tri-n-butiltinoksitin bütün organizmalara karşı etkin olmadığı ve genellikle hiçbir organometalığın bütün organizmaları kapsıyan geniş spektrumu bulunmadığı iyice belirlenmiştir.

Bu çalışmada ise, aynı nedenle; resin zincirine 2 veya daha fazla organometalik gurup ekliyerek biyoaktif etkinlik spektrumu iyice genişletilmiştir. Yine çalışmalarda, organometalikteki organik radikalin 3- 4 karbonlu olması (propil - butil..) halinde ise, en büyük etkinlik saptanmıştır.

Belirtilen aktif kaplamaların, mevcut laboksilik gurupların esterleştirilmesi veya katılma polimerizasyonu yolu ile (örneğin, tributiltin metakrilat + doymamış monomer veya resin) elde edildiği de belirtilmekte. Poli (tributiltinmetakrilat/metil metakrilat) tipinde bir aktif kaplamanın, akriliklerin gerek şeffaflık ve gerekse film yapma özelliklerini yansıtacağı, şüphesizdir. Geliştirilen bir organometalik poliakrilat ise, OPM1 (poli(tributiltinmetakrilat/tripropiltin metakrilat/metil metakrilat) tır. Akriliklere ilâve olarak, yukarıda da belirtildiği gibi, poli (metilvinileter/maleik asit) in tributiltin ve tripropiltin esterleri; ayrıca poli (tributiltinmetakrilat/stiren) gibi organometalik polivinilikler de gayet iyi sonuçlar vermektedir⁽⁹⁾. Termoset organometalik poliester ve

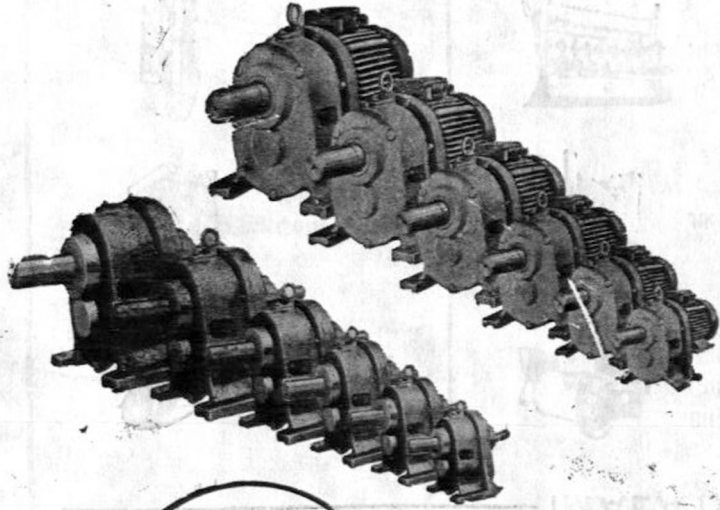
epoksiler - bilhassa cam elyaf takviyeli olduklarında; ayrıca mekanik özellikleri bakımından üstünlükler göstermektedirler.

Bütün belirtilen organometalikli kaplamalarda, organometalik gurubun hidrolizi, beklenen etkinliği sağlamaktadır. Yapılan çalışmalar, biyosid organometalik iyonlarının, kullanılan bakır esaslı biyoaktiflere kıyasla on kat daha yavaş bir hızla çevreye verildiğini göstermektedir. Böylece gerek bu konuda önerilen çevre kirliliğinin 10 kat azalacağı - gerekse daha uzun etkinlik sağlanacağı sanılmaktadır.

(*) Orijinal literatürle beraberlik sağlama ve tanımlamaları kısaltma gayesi ile (kalay, Sn = tin) kelimesi; İngilizce olarak muhafaza edilmiştir.

REFERANSLAR

- (1) — G. Akovali ve V. Meşulam - TBTA K.Ü. Proje. PK 10 (1973)
G. Akovali ve V. Meşulam - TMMOB Kimya Müh. Odası, Kimya Müh. IV. Teknik Kongresi, Ankara (Aralık, 1972) Tebliğ 8.
- (2) — A.M. Van London, S. Johnson ve G. J. Govers - «the case of long life antifoulants»- ACS Coats and Plastics Preprints, Vol. 34.1.612. (Los Angeles. 1974)
- (3) — A. W. Sheldon. Ditto. Sayfa. 600
- (4) — P. A. Herbert ve D. F. Bowermann - Ditto. Sayfa. 594
- (5) — U. S. Patent. 3.702.778; Brit. Patent. 1.307.001
- (6) — U. S. Patent. 2.865.702
- (7) — K. Akagave ve K. Matsuura- «Studies on long term protection. I. the effect of toxic polymer to long term protection»- J. Japan. Soc. Coll. Mat. 45.2.69. (1974)
- (8) — J. O. Morley - MOCCA. 41.445. (1953)
- (9) — J. A. Montemarano ve E. J. Dyckmann— ACS Coats and Plastics Preprints, Vol. 34. 1.607. (Los Angeles. 1974).



**BİR YIL
GARANTİLİDİR**

Azapkapı Talaşçılar So

ASÖBA

Sanayi ve Ticaret

Sanayi Bölgesi 18. Sokak No. 11
KAYSERİ
Tel : 29 51

İMALÂTIMIZ



Paletli
Besleyiciler



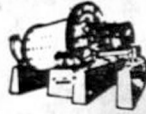
Çelik Döküm
Konkasörler



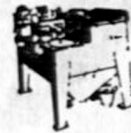
Dik ve yatık
Konveyörler
(Bantlı)



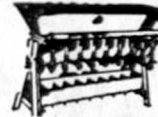
Titreşimli
Elekler



Bilyalı ve
Çubuklu
Değirmenler



Jik



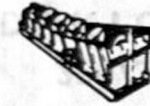
Hidroşayzer



Flatasyon
Makinaları



Konsantre
Tablaları



Spiral
Konveyörler



Çamur
Pompaları



Komple
Tesisler

Komple Krom Konsantre Tesisleri / Komple Konsantre ve Flatasyon Tesisleri / Taş Kırma Eleme ve Yıkama Tesisleri

REDÜKTÖRLERİ

HER TÜRLÜ SANAYİ TESİSİ İÇİN

0,5 HP gücünden 100 HP güce

10 d/d dan 400 d/d ya kadar

220/380 Volt

REDÜKTÖRLÜ Elektrik

Motorları ve Motorsuz

REDÜKTÖRLER

hazır olarak

stokumuzda mevcuttur

Makina Mühendisi

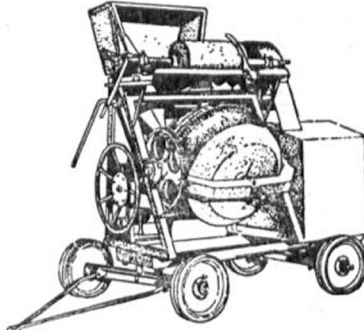
RE BEDEYAN

k. 4 Karaköy Tel: 44 52 95 - 44 27 70

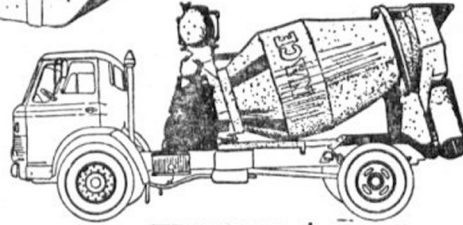
NA-CE



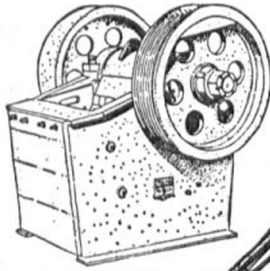
ASKILI VİNÇLER



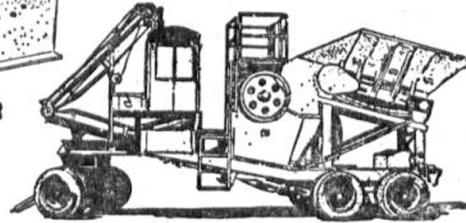
BETONİYERLER



TRANSMİKŞER



KONKASÖR



Seyyar Primer Konkasör Tesisi

İMALÂTİMIZ ;

- Betoniyerler
- Transmikserler
- Melâksörler
- Beton Santralları
- Agregat Yıkama - Eleme Tesisleri
- Agregat Tartı Tesisleri
- Agregat Elekleri
- Konkasörler
- Silindir Kırıcıları
- Çekiçli ve Mordaneli Kırıcılar
- Kırma Tesisleri (Sabit veya Seyyar)
- Vinç ve Yük Asansörleri
- Keçi Ayakları ve Silindirleri
- Kompaktörler
- Malzeme nakletme Tesisleri

Fabrikamızda isteğe göre etüd dizayn ve imalât yapılır.

NA-CE MAKİNA SANAYİİ LTD.ŞTİ.

Merkez;

● Yeni Sanayi Çarşısı Giriş Caddesi No.14 ANKARA

Tel : 11 00 86 - 10 41 53 - 10 61 24

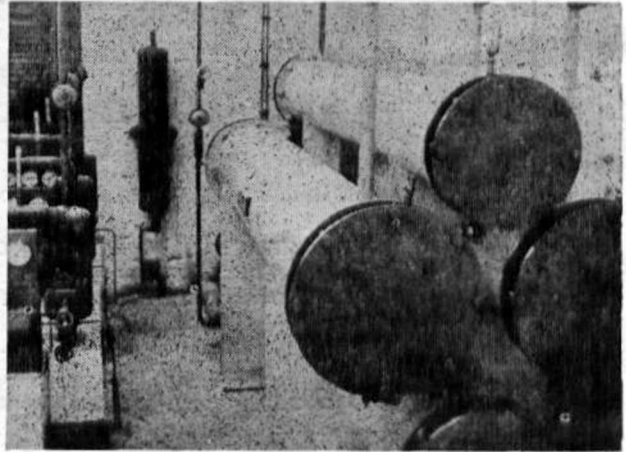
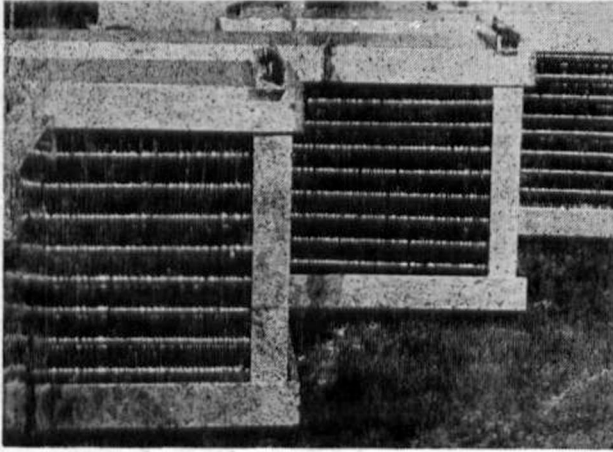
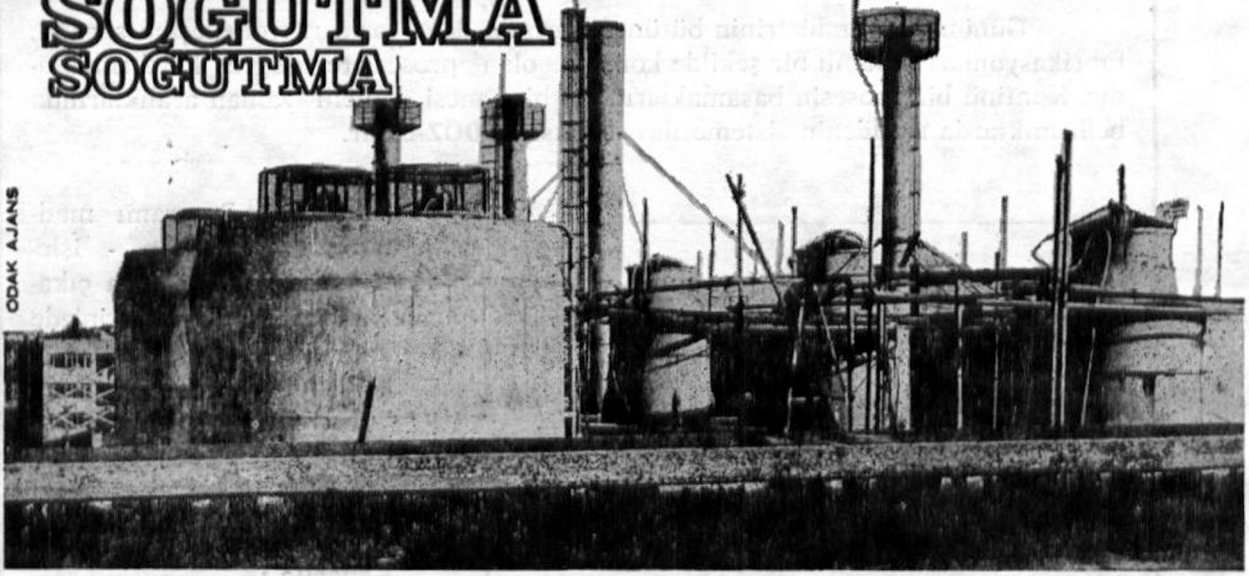
Fabrika ; Ankara-İstanbul yolu 10.km dedir. Tel : 15 60 52

● İSTANBUL İRTİBAT BÜROSU : Söğütluçeşme Cad. Altınoğlu İş Hanı No.10 Kadıköy-İSTANBUL

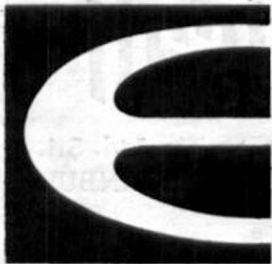
Tel : 36 44 67

SOĞUTMA SOĞUTMA SOĞUTMA SOĞUTMA

ODAK AJANS



FABRİKAMIZDA, KONDANSÖRLER, SU VE HAVA
SOĞUTUCULARI, SU SOĞUTMA KULELERİ,
ELEKTRİK KUMANDA TABLOLARI, BUZ TESİSLERİ
VE BÜTÜN YARDIMCI AKSAMI İMÂL EDİLMEKTEDİR.



EEMAK®

MÜHENDİSLİK KOLLEKTİF ŞİRKETİ

MERKEZ : İlk Belediye Cad. 8. Tünel KARAKÖY - İST. TEL. 45 54 83 - 49 93 65

FABRİKA : OTO SANAYİ SİTESİ D. 52 LEVENT - İSTANBUL

TEL. 64 24 26



TARİK İŞ

BU BANYODA

**kaplanmıyan yerler
OLABİLİR**

fakat...

**FİRMAMIZCA ÜRETİLEN
TESİSLERDE
ASLA....**

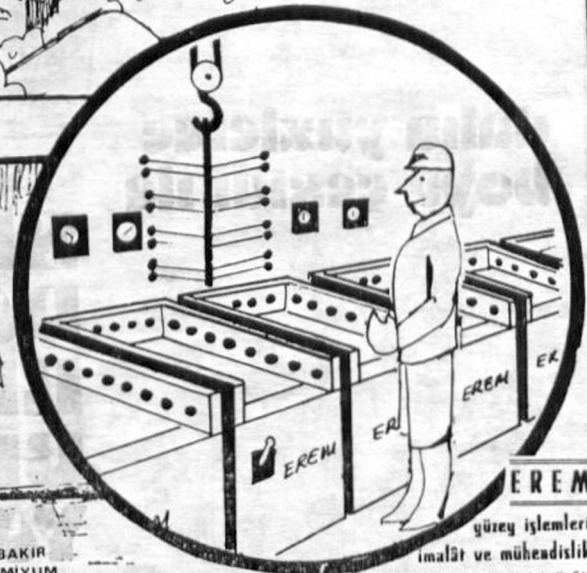
plants and processes for chemical and electrochemical surface treatment for all industrial purposes.

anlagen und verfahren zur chemischen und elektrochemischen oberflächenveredlung für alle betriebsaufgaben.

Alüminyum eloksali
Renklendirme
Fosfatlama
Yağ alma
Sert krom kaplama tesisleri
Galvana filtreleri
Döner dolaplar

**KROM-NİKEL-BAKIR
ÇİNKO-KADMIYUM
kaplama tesisleri**

Bu bir TURKAL endüstri mühendislik kuruluşudur



EREM

**güçlü işlemleri
imalat ve mühendislik**

erhan baycan - emrah yorulur köli, Şişli
Adres : Şişli, Apikar Sokak 11/A, Ankara
tel 161196 1622 23

Mobil SHC ilk ve tek sentetik motor yağı.



İnsan yapısı
değişmez
molekülleriyle
Mobil SHC,
yüksek viskozite,
düşük ısıda ..
hareket kolaylığı,
sürekli yüksek
yağ basıncı,
daha az
aşınma,
yağ sarfiyatında
ekonomi ve
oksidasyona karşı
direnc sağlar.

reklam moran 2841

Mobil



DÜNYANIN EN GÜCLÜ İS MAKİNALARI

JCB 3C ekskavatör loder

JCB 413 belden kırmalı yükleyici

JCB 807 paletli ekskavatör



JCB 3C



JCB 807

JCB 413

ADMAR

bol yedek parça devamlı servis

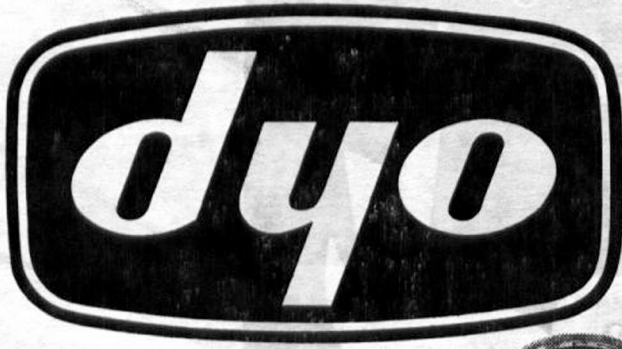
Türkiye Mümessili
SİF OTOMOTİV ANONİM ŞİRKETİ

Merkez : Halâskârgazi Cad. 34/6 Harbiye, İstanbul Tel. : 48 45 56

Yedek Parça Mağazası : Büyükdere Cad. 3 Şişli, İstanbul Tel. : 40 82 10

İstanbul Servisi : 4. Levent Oto Sanayi Sitesi, Emektar Sok. 153 Tel. : 64 34 18

Ankara Servisi : Demir Sanayi Çarşısı, Yeryüzü Sokak 7 Tel. : 24 16 79



**daha yüzlerce
boya çeşidi ile**

**SİZLERE
DAHA
RENKLİ
BİR DÜNYA
YARATIYOR**