



## Amonyum floroborat üretimi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi

A. Abdullah Ceyhan<sup>1\*</sup>, Safiye Bağcı<sup>2</sup>, Orhan Baytar<sup>3</sup>, Ömer Şahin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye, ORCID ID [orcid.org/0000-0003-1592-5121](https://orcid.org/0000-0003-1592-5121)

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

<sup>3</sup>Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye, ORCID ID [orcid.org/0000-0002-2915-202X](https://orcid.org/0000-0002-2915-202X)

<sup>4</sup>Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye, ORCID ID [orcid.org/0000-0003-4575-3762](https://orcid.org/0000-0003-4575-3762)

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale geçmişi:

İlk gönderi 10 Şubat 2020  
Revize gönderi 29 Mart 2020  
Kabul 30 Nisan 2020  
Online 29 Haziran 2020

#### Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.687130](https://doi.org/10.30728/boron.687130)

#### Anahtar kelimeler:

Bor,  
Amonyum floroborat,  
Alev geciktirici,  
Borik asit,  
Amonyum hidrojen florür.

### ÖZET

Bu çalışmada, borik asit ve amonyum hidrojen florürün reaksiyonu ile amonyum floroborat ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) üretimine ait üretim parametreleri incelenmiştir. Bu amaçla, reaktif besleme oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, karıştırıcı cinsi, ikinci çözücü etkisi parametrelerinin etkileri ayrı ayrı belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen kristallerin yapısal analizleri ve yüzey morfolojileri ise sırasıyla XRD, FT-IR ve SEM analizleri yapılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Amonyum floroborat üretimi için en uygun reaksiyon şartları; reaktif besleme oranı, 1:2; reaksiyon sıcaklığı, 90 °C; karıştırıcı cinsi, sıcak hava şeklinde tespit edilmiştir. Limit oksijen indeksi analizleri, amonyum floroborata mükemmel alev geciktirici olduğunu göstermiştir.

## Ammonium fluoroborate production and determination of production parameters

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 February 2020  
Received in revised form 29 March 2020  
Accepted 30 April 2020  
Available online 29 June 2020

#### Research Article

DOI: [10.30728/boron.687130](https://doi.org/10.30728/boron.687130)

#### Keywords:

Boron,  
Ammonium fluoroborate,  
Flame retardant,  
Boric acid,  
Ammonium hydrogen fluoride.

### ABSTRACT

In this study, the production parameters of ammonium fluoroborate ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) synthesis with reaction between boric acid and ammonium hydrogen fluoride were investigated. For this purpose, the effects of parameters such as reactive feeding ratio, reaction temperature, stirring rate, stirrer type, second solvent effect determined separately. Surface morphologies and structural analysis of the crystals obtained after reaction were determined by XRD, FT-IR and SEM analysis respectively. The optimum production conditions were found as reactant feeding rate 1:2, reaction temperature 90 °C, stirring type hot air stirring. Limited oxygen index test results showed that ammonium fluoroborate exhibits excellent flame retardance.

### 1. Giriş (Introduction)

Bor hidrürler, boratlar ve boranlar gibi özel bor bileşiklerinden birisi de floroboratlardır. Floroborat bileşikler içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip bileşiklerin başında amonyum floroborat gelmektedir. Amonyum floroborat, beyaz kristal yapıda, katı haldeki kristal yapısı  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  şeklinde olup, düşük sıcaklıklarda ortorombik, yüksek sıcaklıklarda ise kübik yapıda kristallenmektedir [1,2]. Kristal yoğunluğu 1,85 g/ml'dir. Suda oldukça iyi çözünürken, alkoldeki çözünürlüğü ise çok düşüktür. Sudaki çözünürlüğü yaklaşık olarak 23 °C'de

20-21 g/100ml  $\text{H}_2\text{O}$  iken 100 °C'de 97-98 g/100ml  $\text{H}_2\text{O}$  değerindedir [3].

Amonyum floroborat ticari olarak daha çok, amonyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ve floroborik asidin ( $\text{HBF}_4$ ) reaksiyonu ile üretilmektedir [4]. Alternatif bir diğer yöntem ise borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ve amonyum hidrojen florürün ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) reaksiyonu ile üretilmesidir [5]. Reaksiyon sonucu eriyikten su ve amonyağın ( $\text{NH}_3$ ) uzaklaştırılması ile amonyum floroborat elde edilmektedir (Eşitlik 1).



\*Sorumlu yazar: [aaceyhan@ktun.edu.tr](mailto:aaceyhan@ktun.edu.tr)

Amonyum floroborat, endüstrinin pek çok dalında kullanım alanı bulmuştur ve kullanım alanları günden güne artmaktadır. Kullanım alanlarının çoğu patentlenmiş olan amonyum floroborat; alev geciktirici malzeme yapımı, metal işleme ve lehim işleri [2], organik reaksiyonlarda katalizör [6-11], mantar ve böcek ile mücadelede [12-14], gıda endüstrisinde etanolden su ve metanol ayrılması işleminde [15], sudaki florür ve siyanür iyonlarının seçici olarak kompleks oluşumunda kompleksleştirici ajan [16] ve elektrolit destek maddesi [17] olmak üzere endüstrinin farklı alanlarında kullanılmaktadır.

Literatürde amonyum floroborat ile ilgili olarak, dielektrik özelliklerinin [18], termal davranışının [19,20], ısı kapasitesinin [21], yapısal analizinin [22], faz değişiminin [23] ve optik özelliklerinin [24] incelendiği çalışmalar yer almaktadır. Ayrıca, elementel bor ve  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  reaksiyonu sonucu amonyum floroborat tek kristalli üretiminin gerçekleştirildiği [25] ve sınırlı sayıda da olsa, amonyum floroborat üretimi ile ilgili olarak üretim reaksiyonlarının verildiği çalışmalar yer almaktadır [4,5].

Literatürde, farklı floroborat bileşiklerinin mekanokimyasal veya yaş yöntem ile sentezine yönelik çalışmalar da göze çarpmaktadır. Aydın ve ark. tarafından kobalt floroborat [26], bakır floroborat [27], çinko floroborat [28], antimon floroborat [29] ve kurşun floroborat [30]; Güngör ve ark. tarafından kalsiyum floroborat [31]; Gürü ve ark. tarafından potasyum floroborat [32] ve titanyum floroborat [33] sentezi gerçekleştirilmiş, sentezlenen floroborat bileşiklerinin alev geciktirici özellikleri araştırılmıştır. Çelik tarafından yapılan çalışmada ise sodyum ve potasyum tetrafloroborat bileşikleri sentezlenmiş ve kristalizasyon parametreleri belirlenmiştir [34].

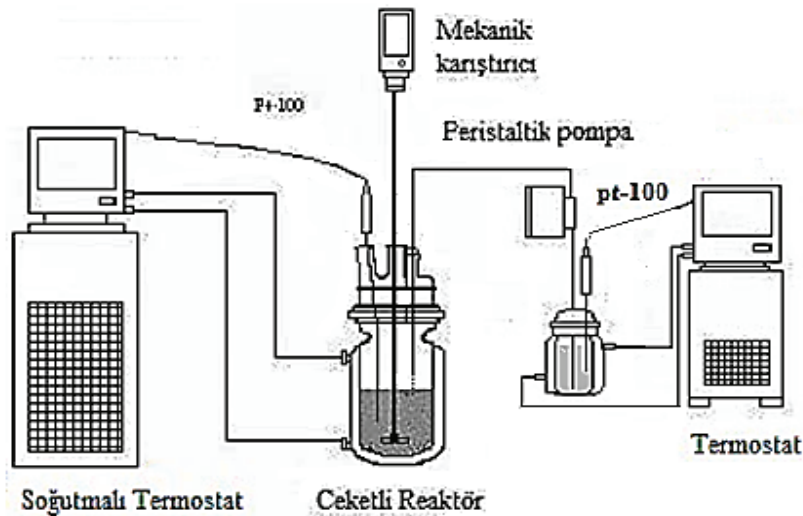
Bununla birlikte, literatürde amonyum floroborat üretimini ve üretim reaksiyonunu etkileyen parametrelerin üretim prosesi üzerine olası etkilerinin incelendiği

herhangi bir çalışma yer almamaktadır. Bu çalışmada, amonyum floroborat üretimi üzerine reaksiyon sıcaklığı ve süresi, reaktiflerin mol oranları ( $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), karıştırma hızı, karıştırıcı tipi ve ikinci çözücü etkisi incelenmiştir. Ayrıca üretilen amonyum floroboratin alev geciktirici etkisi de araştırılmıştır.

## 2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

Deneysel çalışmalarda kullanılan borik asit (%99,5 saflıkta) Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden, amonyum hidrojen florür (%98 saflıkta) Honeywell firmasından satın alınmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ve analizlerde kullanılan de-iyonize su ise Selçuk Üniversitesi (S.Ü.) İLTEK Merkezi Araştırma Laboratuvarlarından temin edilmiştir. Amonyum floroborat üretimi Şekil 1'de verilen deney sistemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Amonyum floroborat üretimine farklı parametrelerin etkilerinin belirlenmesi amacıyla öncelikle Şekil 1'de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Üretim reaksiyonu 2 litrelik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiş ve ihtiyaç duyulan ısıtma/soğutma işlemleri dış sıcaklık kontrolü yapılabilen soğutmalı termostat (Lauda Proline RP855C) kullanılarak sağlanmıştır. Reaksiyon ortamı dijital kontrollü mekanik karıştırıcı (IKA Eurostar 60) yardımıyla karıştırılmıştır. Borik asit çözeltisi ceketli cam reaktör içerisine alınmış ve çalışılacak sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Amonyum hidrojen florür çözeltisi ise ayrı bir ceketli reaksiyon kabına alınmıştır. Bu amaçla dış sıcaklık kontrolü yapılabilen ikinci bir termostat (Lauda Proline P8C) kullanılmıştır. Reaksiyon, amonyum hidrojen florür çözeltisinin borik asit çözeltisi üzerine peristaltik pompa (Ismatec Ecoline 380 VC) yardımıyla beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi  $\text{BF}_4^-$  iyon elektrodu yardımıyla takip edilmiştir (Mettler Toledo Seven Excellence S470).



**Şekil 1.** Amonyum floroborat üretim sistemi (Normal atmosfer şartlarında) ( Experimental system for ammonium fluoroborate production (at normal atmospheric condition)).

Şekil 1’de verilen deney sisteminden elde edilen veriler yardımıyla stokiometrik oranda ve yüksek verimde üretimin yapılabilirliği araştırılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan su ve amonyağın reaksiyon ortamından sürekli biçimde uzaklaştırılması ile bir denge reaksiyonu olan üretim reaksiyonunun ürünler tarafına doğru kayması hedeflenmiştir. Böylece reaksiyon ortamına reaktiflerden herhangi birinin fazlasının katılmasının ve bu sebeple oluşabilecek safsızlık etkisinin önüne geçilmiştir. Bu amaçla, reaksiyon ortamına, reaksiyon sıcaklığının bir iki derece üzerine ısıtılmış hava verilerek havanın karıştırma ve sürüklenme özelliklerinden birlikte yararlanılmıştır. Havanın istenilen sıcaklığa ısıtılması için ek bir termostat (Lauda Proline P8C) kullanılmıştır. Reaksiyon ortamına verilecek hava, bir pompa yardımıyla transfer edilmiştir. Diğer taraftan, reaktör çıkışında amonyak ile birlikte sürüklenen su buharının sistemden daha hızlı biçimde uzaklaştırılması için bir vakum sistemi ve öncesinde bir yoğunlaşma tertibatı da sisteme ilave edilmiştir (Şekil 2).

Ürün amonyum floroboratın yapısal analizleri ve yüzey morfolojisi Selçuk Üniversitesi İLTEK Araştırma Laboratuvarlarında XRD (Joil D8), FT-IR (Thermo Scientific Nicolet 380) ve SEM (ZEISS Evo/LS 10) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise, yanma testleri ve limit oksijen indeksi (LOI) analizleri yapılmıştır. Yanma testleri, İ.T.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Kalite Kontrol ve Araştırma Laboratuvarında yaptırılmıştır. Yanma testleri, TS EN ISO 6941:200 “Tekstil Kumaşlar-Yanma Özellikleri-Düşey Konumdaki Numunelerin Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçülmesi” standardı dikkate alınarak

gerçekleştirilmiştir. Limit oksijen indeksi testleri, (ASTM D2863) ise Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

Çalışmada dikkate alınan parametreler ve çalışılan aralıklar aşağıda verildiği şekildedir:

Reaksiyon sıcaklığı: 25 °C-100 °C.

Reaksiyon süresi: 0–120 dakika.

Reaktiflerin mol oranları  $H_3BO_3/NH_4HF_2$ : 1:2, 2:4, 3:6, 1:2,5, 1:3, 2:2, 3:2, 4:2.

Karıştırma hızı: 300, 400, 500, 700 rpm, mekanik karıştırma.

Karıştırıcı tipi: 3 bıçaklı teflon, 4 bıçaklı teflon ve hava ile karıştırma.

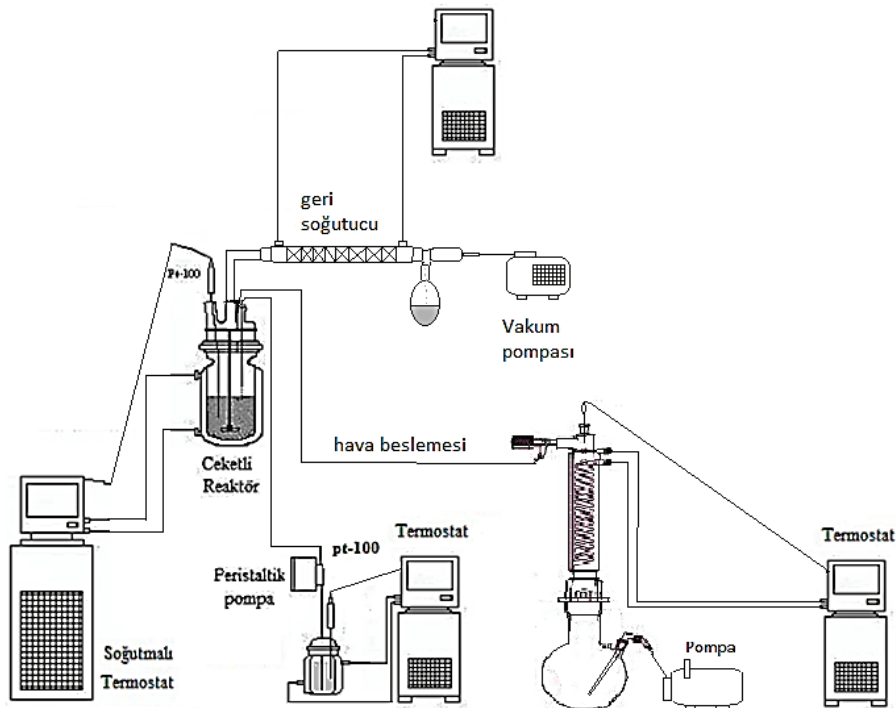
İkinci çözücü etkisi: %2,5, %5 ve %10 etil alkol.

### 3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

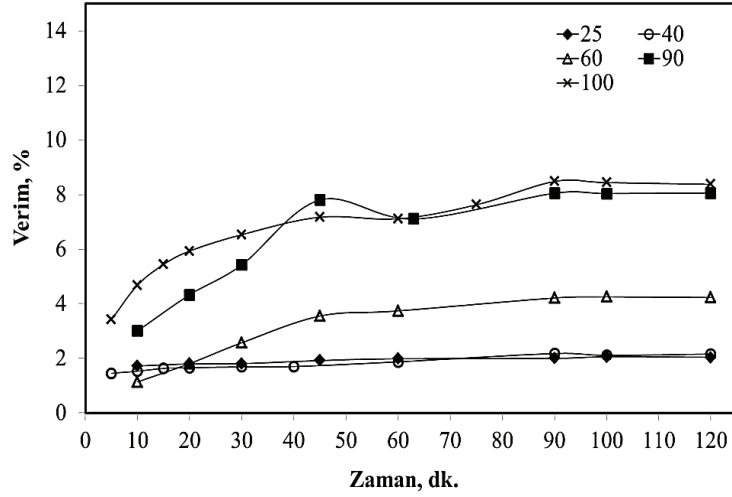
#### 3.1. Reaksiyon sıcaklığının etkisi (The effect of reaction temperature)

Çalışmanın ilk basamağında mekanik karıştırıcı ile 400 rpm sabit karıştırma hızında, 500 ml çözelti varlığında ve stokiometrik oranda (1 mol borik asit ve 2 mol amonyum hidrojen florür) reaktif beslemesi için sıcaklığın reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda (25 °C, 40 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3’te verildiği gibidir.

Şekil 3’te görüldüğü gibi, artan sıcaklık ile reaksiyon verimi önemli oranda artmaktadır. 25 °C ve 40 °C’de  $\approx$  %2 olan verim, 90 °C ve 100 °C’de  $\approx$  %8 civarındadır.



Şekil 2. Amonyum floroborat üretim sistemi (vakum ortamında) (Experimental system for ammonium fluoroborate production (in vacuum)).



**Şekil 3.** Reaksiyon verimine sıcaklığın etkisi (Reaktif oranı 1:2, mekanik karıştırma 400 rpm, çözelti hacmi 500 ml) (The effect of temperature on the reaction yield (reactant ratio 1:2, mechanical stirrer 400 rpm, solution volume 500 ml)).

Bu sonuç yüksek verimli üretim reaksiyonu için sıcaklığın yüksek olması gerektiğini göstermektedir. 90 °C ve 100 °C için elde edilen verim değerleri yaklaşık olarak aynı değerdedir. Bu durum suyun kaynama noktasına çıkılmadan daha güvenli biçimde reaksiyonun yapılabilir olduğunu göstermektedir. Çünkü amonyum hidrojen florürün sulu çözeltisi oldukça asidik karakterde olup HF çözeltisi şeklinde davranış göstermektedir. Reaksiyonun 90 °C'de yapılması ile enerji maliyetlerinde de azalmaya gidilmesi de söz konusudur. Bu sebeple, çalışmanın bundan sonraki kısımlarına reaksiyon sıcaklığı 90 °C alınarak devam edilmiştir. Reaksiyon veriminde görülen artışın muhtemel sebeplerinden birisinin reaksiyon sonucu oluşan amonyağın su içerisindeki çözünürlüğünün artan sıcaklık ile birlikte önemli oranda azalması olduğu düşünülmektedir. Literatürde kobalt floroborat ve kalsiyum floroborat sentezinin incelendiği çalışmalarda da reaksiyon sıcaklığı 90 °C olarak belirlenmiştir [26,31].

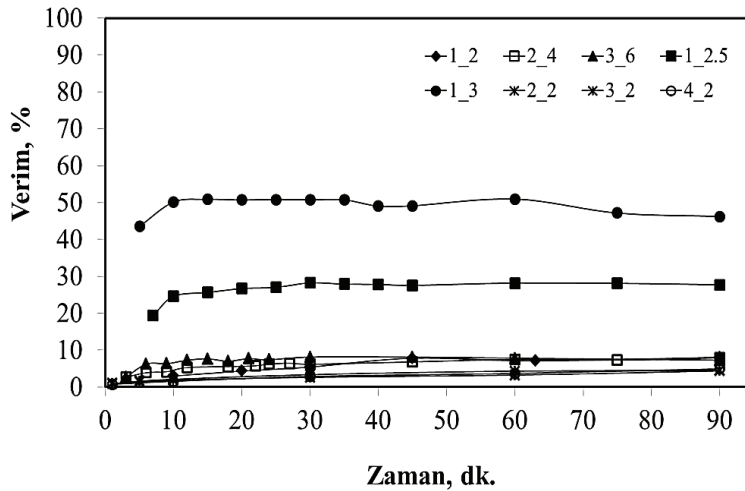
Çözünürlükte ortaya çıkan bu azalma, oluşan amonyağın uzaklaşması ve reaksiyonun ürünler tarafına

kayması sonucunu vermektedir. Benzer durum reaksiyon sonucu oluşan üç mol su için de geçerlidir. Artan sıcaklık ile birlikte suyun buharlaşma hızının artışı reaksiyonun ürünler tarafına doğru kaymasını kolaylaştırmaktadır.

Şekil 3'ten elde edilen bir diğer önemli sonuç, reaksiyonun 90 dakikada tamamlandığıdır. 120 dakika süre ile gerçekleştirilen reaksiyonların verimi 90 dakikadan itibaren önemli bir değişim göstermemektedir. Dolayısıyla reaksiyon süresi 90 dakika olarak seçilmiştir.

### 3.2. Reaktiflerin mol oranının etkisi (The effect of reactant mole ratio)

Reaktiflerin mol oranlarının reaksiyon verimine etkisi Şekil 4'te verildiği gibidir. Artan borik asit derişiminin reaksiyon verimi üzerine herhangi bir olumlu etkisi bulunmamakla birlikte, amonyum hidrojen florür derişimindeki artış, verim üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Stokiyometrik orandan yarım mol fazla amonyum hidrojen florür ilavesi ile reaksiyon verimi %8'den %20-30



**Şekil 4.** Reaksiyon verimine reaktiflerin mol oranının etkisi (Reaksiyon sıcaklığı 90 °C, reaksiyon süresi 90 dakika, mekanik karıştırma 400 rpm, çözelti hacmi 500 ml) (The effect of reactant ratio on the reaction yield (reaction temperature 90 °C, reaction time 90 minute, mechanical stirrer 400 rpm, solution volume 500 ml)).

civarına çıkarken, 1 mol fazlası için %45-50 civarına çıkmıştır. En yüksek reaksiyon verimi  $H_3BO_3/NH_4HF_2$  oranının 1:3 olduğu durum için elde edilmiştir.  $H_3BO_3/NH_4HF_2$  oranının bu değerden daha fazla artırılması ile birlikte çözelti hızla jelleşmektedir ve reaksiyonun takibi yapılamamaktadır. Dolayısıyla çalışmanın ilerleyen basamaklarında  $H_3BO_3/NH_4HF_2$  besleme oranı 1:3 olarak alınarak çalışmalar yürütülmüştür. Literatürde kurşun floroborat sentezinin incelendiği çalışmada reaktiflerin mol oranı, bu çalışma için elde edilen ile benzer oranda bulunmuştur [30].

### 3.3. Karıştırma hızının etkisi (The effect of stirring rate)

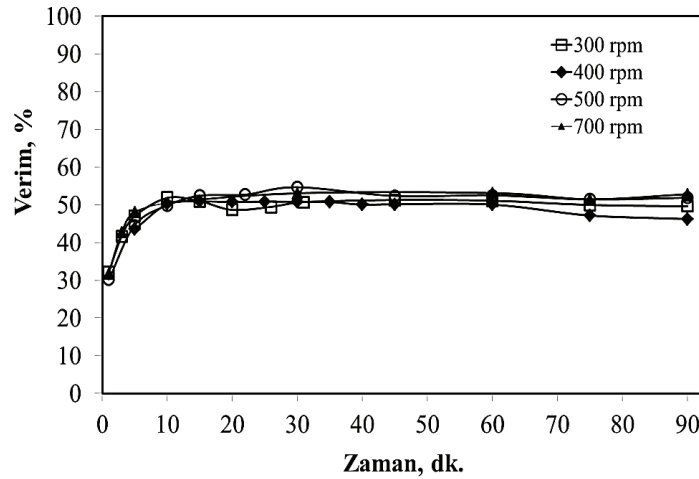
Karıştırma hızının etkisi, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm ve 700 rpm karıştırma hızları için mekanik karıştırıcı kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verildiği gibidir. Karıştırma hızının artışı veya azalışının reaksiyon verimi üzerine belirgin bir etkisi bulunmamaktadır. Bu durum muhtemelen amonyum hidrojen florür ve borik asit arasında geçen reaksiyonun kuvvetli asit (HF) ve zayıf baz  $[B(OH)_3]$  reaksiyonu

şeklinde meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, başlangıçta reaksiyon kabı içerisine konulan borik asit çözeltisinin homojen karışmasını sağlayacak bir hızın yeterli olacağı düşünülmektedir. Bu sebeple, çalışmanın bir sonraki basamağına 400 rpm karıştırma hızı ile devam edilmiştir.

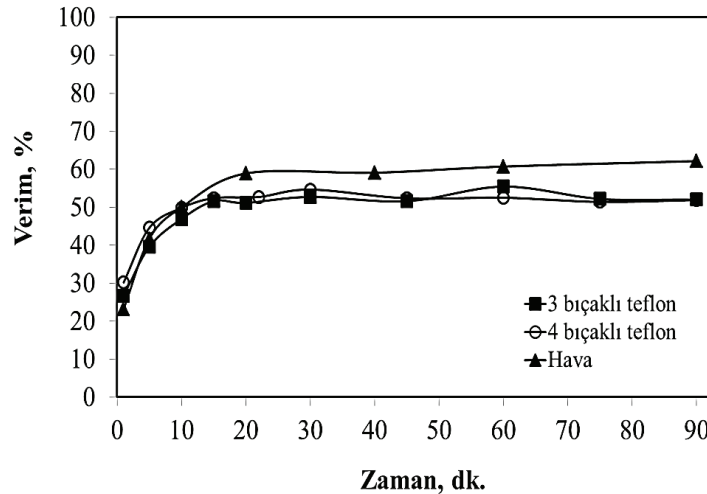
### 3.4. Karıştırıcı cinsinin etkisi (The effect of stirring type)

Amonyum hidrojen florürün sulu çözeltisinin HF çözeltisi şeklinde davranış göstermesi sebebiyle içerisinde herhangi bir metal parça içeren karıştırıcı kullanılmamıştır. Teflon kaplı karıştırıcılar seçilerek çalışmalar yürütülmüştür. Karıştırıcı cinsinin etkisi incelenirken, teflon kaplı üç bıçaklı ve teflon kaplı dört bıçaklı karıştırıcıların yanında hava etkisine de bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verildiği gibidir.

Teflon kaplı üç bıçaklı ve teflon kaplı dört bıçaklı karıştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir. Bununla birlikte, karıştırıcı olarak havanın kullanıldığı çalışmada



**Şekil 5.** Reaksiyon verimine karıştırma hızının etkisi (Reaksiyon sıcaklığı 90 °C, reaksiyon süresi 90 dakika, reaktif oranı 1:3, çözelti hacmi 500 ml) (The effect of stirring rate on the reaction yield (reaction temperature 90 °C, reaction time 90 minute, reactant ratio 1:3, solution volume 500 ml)).



**Şekil 6.** Reaksiyon verimine karıştırıcı tipinin etkisi (Reaksiyon sıcaklığı 90 °C, reaksiyon süresi 90 dakika, reaktif oranı 1:3, çözelti hacmi 500 ml) (The effect of stirrer type on the reaction yield (reaction temperature 90 °C, reaction time 90 minute reactant ratio 1:3, solution volume 500 ml)).

reaksiyon verimi yaklaşık %8-10 kadar artış göstermiştir. Reaksiyon veriminde ortaya çıkan artış muhtemelen, reaksiyon sonucu oluşan amonyak ve suyun, reaksiyon sıcaklığının bir iki derece üzerine ısıtılmış hava yardımıyla, ortamdaki uzaklaştırılması ile üretim reaksiyonunun ürünler tarafına kaymasından kaynaklanmaktadır.

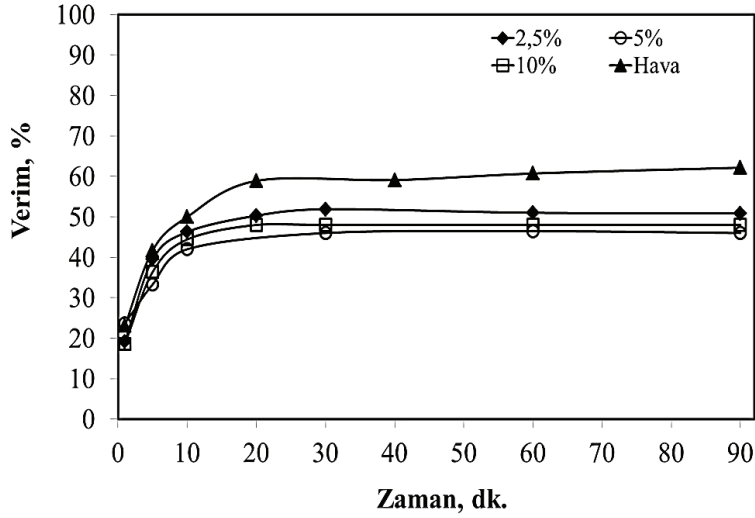
### 3.5. İkinci çözücü ilavesinin etkisi (The effect of second solvent addition)

Reaksiyon ortamında ikinci çözücü varlığının etkisi farklı derişimlerde (%2,5, %5 ve %10) etil alkol varlığında incelenmiştir (Şekil 7). Reaksiyon ortamına ikinci çözücü olarak etil alkolün ilave edildiği durumda yürütülen deneylerin verimlerinde herhangi bir artış söz konusu değildir. Aksine artan ikinci çözücü derişimi ile birlikte reaksiyon veriminde bir miktar azalma da tespit edilmiştir. Her üç derişim için elde edilen verim değerleri sulu ortamda sıcak hava ile karıştırmanın yapıldığı durumda elde edilen verim değerinden düşük

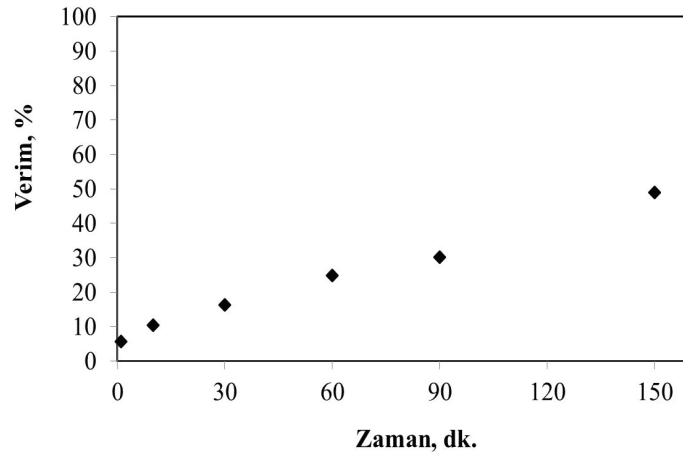
bulunmuştur. Bu sonuç, amonyum floroborat üretiminin doğrudan sulu ortamda yapılmasının daha uygun olduğunu göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, yüksek verimli amonyum floroborat üretimi, amonyum hidrojen florürün bir mol fazlası varlığında gerçekleşmektedir. Üretim açısından verim artışına sebep olduğu için olumlu görülen bu durum, çözelti ortamındaki amonyum floroboratın katı faza geçişinde ve ürün kristallerin saflığında problemlere yol açabilecek yapıdadır. Bu sebeple, çalışmanın son basamağında, stokiometrik oranda olmak üzere, yüksek verimli üretim reaksiyonunun olabilirliği Şekil 2'de verilen deney sisteminde araştırılmıştır.

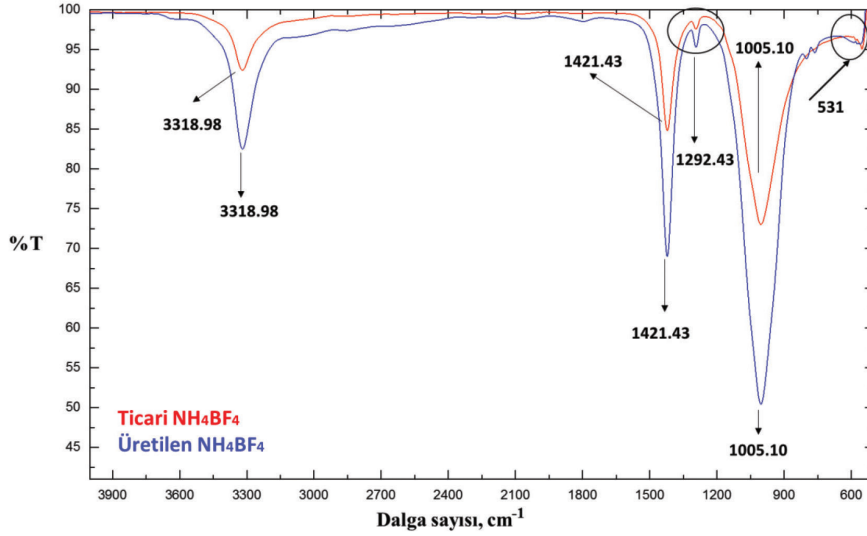
Şekil 6 ve Şekil 7'den görüldüğü gibi, reaksiyon yaklaşık 20 dakikada tamamlanmaktadır. Bu noktaya ulaşılmasının ardından sisteme vakum uygulanarak su buharı ve amonyağın sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırılması ile denge reaksiyonunun ileri yönde



Şekil 7. Amonyum floroborat üretim verimine ikinci çözücü ilavesinin etkisi (Reaksiyon sıcaklığı 90 °C, reaksiyon süresi 90 dakika, reaktif oranı 1:3, sıcak hava ile karıştırma, çözelti hacmi 500 ml) (The effect of second solvent on the reaction yield (reaction temperature 90 °C, reaction time 90 minute, reactant ratio 1:3, hot air stirring, solution volume 500 ml)).



Şekil 8. Vakum ve sıcak hava uygulamalı reaksiyonun veriminin zamanla değişimi (Reaksiyon sıcaklığı 90 °C, reaktif oranı 1:2, ikinci çözücü yok, çözelti hacmi 500 ml) (The change of the yield of the reaction which applied vacuum and hot air with time (reaction temperature 90 °C, reactant ratio 1:2, no second solvent, solution volume 500 ml)).

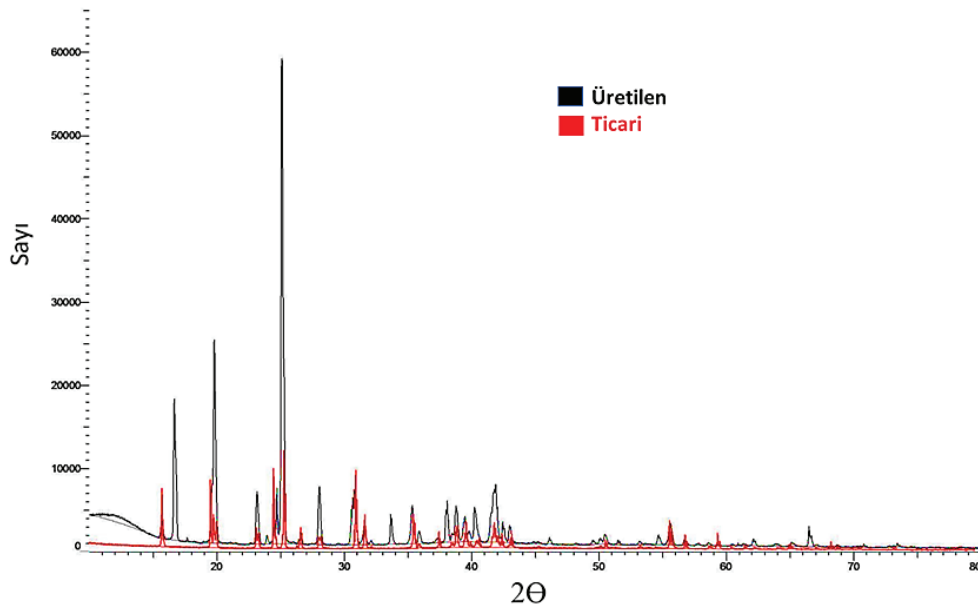


**Şekil 9.** Vakum ve sıcak hava uygulamalı reaksiyondan elde edilen (Reaktif oranı 1:2, reaksiyon sıcaklığı 90 °C, toplam çözelti hacmi 500 ml, ikinci çözücü yok) ve ticari amonyum floroboratin FT-IR analizinin karşılaştırması (FT-IR analyses of the ammonium fluoroborate from commercial and obtained from the reaction which applied vacuum and hot air (Reactant ratio 1:2, reaction temperature 90 °C, total solution volume 500 ml, no second solvent)).

gerçekleşmesi sağlanmıştır. Sistem çıkışına bağlanan bir geri soğutucu yardımıyla, uzaklaştırılan buhar yoğunlaştırılmıştır. Vakum uygulamaya devam edilerek sistemden maksimum miktarda su uzaklaştırılmıştır. Ele geçen kıvamlı kütlenin vakum altında filtre edilmesi ile katı kısım ayrılarak, kurutulmuş ve tartılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verildiği gibidir. Şekil 8'den görüldüğü gibi, reaksiyon süresi uzamakla birlikte reaksiyon verimi 150. dakikada %50 değerine ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sağlıklı numune alınamadığından dolayı  $\text{BF}_4^-$  analizi yapılamamış ve verim artışı takip edilememiştir. Ele geçen katının karakterizasyon işlemleri FT-IR (Şekil 9), XRD (Şekil 10) ve SEM (Şekil 11) analizleri yardımıyla yapılmış ve ticari ürün amonyum floroborat ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 9'dan görülebileceği gibi elde edilen ürüne ait FT-IR analizi sonucu, ticari amonyum floroborat için elde edilen sonuç ile tamamen uyum içerisindedir.  $\text{NH}_4^+$  katyonu,  $3350\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$  ve  $1440\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralıklarında sırasıyla deformasyon ve gerilme şeklinde iki adet dejenere titreşimine sahiptir. Ayrıca,  $531\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında B-F geriliminden kaynaklanan bir titreşim mevcuttur [35-37]. Bu basamakta elde edilen en önemli sonuç, reaksiyon ortamına reaktif fazlası konulmadan stokiometrik oranda reaksiyonun yapılabilir olduğunun tespit edilmiş olmasıdır.

Şekil 10'dan görüleceği gibi, ele geçen katı ile ticari amonyum floroborata ait XRD pikleri uyum içerisindedir. Bu sonuç ele geçen katının amonyum floroborat



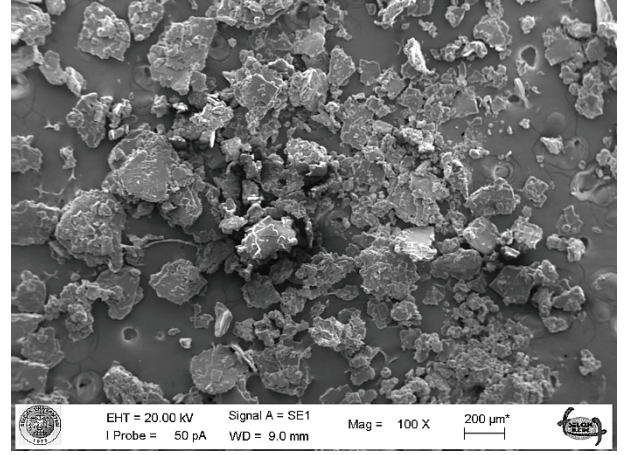
**Şekil 10.** Vakum ve sıcak hava uygulamalı reaksiyondan elde edilen katının (Reaktif oranı 1:2, reaksiyon sıcaklığı 90 °C, toplam çözelti hacmi 500 ml, ikinci çözücü yok) ve ticari amonyum floroboratin XRD analizi (XRD analyses of the ammonium fluoroborate from commercial and obtained from the reaction which applied vacuum and hot air (Reactant ratio 1:2, reaction temperature 90 °C, total solution volume 500 ml, no second solvent)).

olduğunu göstermektedir ( $2\theta=19,83, 23,12, 24,47, 25,13, 26,39, 28,01, 35,84, 38,43, 39,45, 41,55, 42,01, 42,95, 50,05$ ). Taramanın başlangıcında ilk pikte ortaya çıkan kaymanın ölçümden kaynaklanabileceği belirtilmiş olup amonyum hidrojen florür bileşiği için yapılan ayrıntılı taramada ise bu bileşiğe ait bir eşleşme tespit edilememiştir. İki adet eşleşmemiş pikin ( $2\theta=34,0, 46,0$ ) ise üretim reaksiyonunda kullanılan  $NH_4HF_2$  reaktifinin %100 saflıkta olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 11'de verilen SEM görüntüsünden, farklı büyüklüklerde ve aglomere yapıda kristallerin varlığı görülmektedir. Bu durum hızlı ve kontrolsüz soğutma sonrası beklenen bir durumdur. Kontrollü biçimde uygulanacak bir kristalizasyon işlemi ile arzu edilen partikül boyut aralığında ve aglomere olmamış kristal üretiminin gerçekleştirilmesi mümkündür.

Çalışmanın son aşamasında reaksiyon sonucu elde edilen amonyum floroborat kristallerinin yanma testleri yapılmış ve limit oksijen indeksi belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında; yanma testleri için %100 pamuklu kumaş temin edilmiş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Ardından %50'lik amonyum floroborat çözeltisi emdirilmiş ve kumaş kurutulmuştur. Hazırlanan örneğe, yanma testleri uygulanmıştır. Çizelge 1, orijinal numune için elde edilen sonuçları göstermektedir. Çizelge 2, %50 oranında amonyum floroborat emdirilmesi sonrasında düşey konumdaki numune için elde edilen sonucu göstermektedir. Çizelge 3 ise 45 derece eğimli numuneye yanma testi uygulanması ile elde edilen sonuçları göstermektedir.

Çizelge 1-3'ten görüldüğü gibi, orijinal numune olan %100 pamuklu kumaş, uygulanan alev ile 2,5 saniye



**Şekil 11.** Vakum ve sıcak hava uygulamalı reaksiyondan elde edilen amonyum floroborat kristallerinin SEM görüntüsü (Reaksiyon sıcaklığı 90 °C, reaktif oranı 1:2, reaksiyon süresi 90 dakika, çözelti hacmi 500 ml) (SEM image of the ammonium fluoroborate obtained from the reaction which applied vacuum and hot air (reaction temperature 90 °C, reactant ratio 1:2, reaction time 90 minute, solution volume 500 ml)).

sonunda tamamen yanmıştır. %50 oranında amonyum floroborat emdirilen kumaşlarda, düşey ve 45 derece eğimli konumda yapılan yanma testlerinde kumaş yanmamıştır. Uygulanan alev süresi 120 saniyeye kadar çıkartılmış olmasına rağmen yanma görülmemiş ve kumaş kararmasına rağmen dağılmamıştır.

Limit oksijen indeksi testleri için farklı derişimlerdeki amonyum floroborat çözeltileri (%3, %5, %10, %20, %30 ve %50) içerisine daldırılan ve kurutulan çadır kumaşları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4'te verildiği gibidir.

Limit oksijen indeksi testi, malzemenin alevlenebilirliğini ve yanma karakteristiğini ortaya koymasından

**Çizelge 1.** Düşey konumdaki orijinal numunenin yanma testi sonuçları (Burning test results of the original sample in vertical position)).

Numune	%100 pamuk beyaz orijinal kumaş
1. Düşey konumdaki deney numunelerinin tutuşma özelliğinin tayini TS 5775 EN ISO 6940 İşlem A	
Tutuşmayı sağlayan en kısa süre (s)	2,5
Alev ilerleme süresi (s)	Sonsuz*
Kömürleşme eni (mm)	--
Kömürleşme boyu (mm)	--
2. 45 derece konumdaki kenardan tutuşturulan numunelerde alev yayılma özelliklerinin tayini (CFR 1610)	Class 3

\*Numuneye 2,5 saniye alev uygulandığında tamamen yanmıştır.

**Çizelge 2.** Amonyum floroborat emdirilen düşey konumdaki numunenin yanma testi sonuçları (Burning test results of the sample impregnated with ammonium fluoroborate in vertical position).

Numune	%100 pamuk beyaz orijinal kumaş
1. Düşey konumdaki deney numunelerinin tutuşma özelliğinin tayini TS 5775 EN ISO 6940 İşlem A	
Tutuşmayı sağlayan en kısa süre (s)	Yok*
Alev ilerleme süresi (s)	Yok
Kömürleşme eni (mm)	25
Kömürleşme boyu (mm)	100
2. 45 derece konumdaki kenardan tutuşturulan numunelerde alev yayılma özelliklerinin tayini (CFR 1610)	Class 3

\*20 saniyelik alev tatbikinde tutuşma olmadı.

Not: Alev tatbiki 40-60-120 saniyeye çıkartıldığında da tutuşma olmadı.



**Çizelge 3.** Amonyum floroborat emdirilen 45 derece konumdaki numunenin yanma testi sonuçları (Burning test results of a sample impregnated with ammonium fluoroborate, at 45-degree position).

Numune	%100 pamuk beyaz orjinal kumaş
1. 45 derece konumdaki kenardan tutuşturulan numunelerde alev yayılma özelliklerinin tayini (CFR 1610)	Class 1*

\*3,5 saniyelik alev tatbikinde yanma olmadı. Zaman uzatıldığında da yanma olmadı.

**Çizelge 4.** Farklı derişimlerde amonyum floroborat emdirilen %100 pamuklu kumaş numunesinin limit oksijen indeksi (LOI) testi sonuçları (Limited oxygen index (LOI) test results of 100% cotton fabric sample absorbed in different concentrations of ammonium fluoroborate)).

Numune Adı	Katkısız	%3	%5	%10	%20	%30	%50
LOI Değeri	36	36	36	36	36	37	44

\*Test edilen örnek sayısı: 15

en iyi testlerden birisidir. Limit oksijen indeksi, malzemenin havada yanmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyduğu % oksijen miktarı olarak tanımlanabilir. Limit oksijen indeksinin yüksek olması standart atmosfer şartları altında malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu gösterir. Çizelge 4'ten görüldüğü gibi, %100 pamuklu kumaşının sahip olduğu limit oksijen indeksi 36 iken, %30'luk amonyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın limit oksijen indeksi 37 değerini almaktadır. %50'lik amonyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın limit oksijen indeksi ise 44'e çıkmaktadır. Bu sonuç amonyum floroboratın tekstil ürünlerine güç tutuşurluk özelliği katılmasında kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Literatürde, farklı floroborat bileşiklerinin alev geciktirici özellikleri incelenmiş ve alev geciktirici özellik taşıdıkları gösterilmiştir [27-29, 32,33].

#### 4. Sonuçların değerlendirilmesi (Conclusions)

Bu çalışmada, borik asit ve amonyum hidrojen florürün reaksiyonu ile amonyum floroborat üretimine ait üretim parametreleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu, üretim için optimum şartlar, reaksiyon sıcaklığı, 90 °C; reaktif besleme oranı ( $H_3BO_3/NH_4HF_2$ ), 1:2; karıştırıcı cinsi, sıcak hava şeklinde tespit edilmiştir. Yüksek verimli üretim için reaksiyonun 20. dakikasından itibaren vakum uygulanmasının yüksek verim ve saflık için gerekli olduğu reaksiyon süresinin 150 dakikanın üzerinde tutulması gerektiği tespit edilmiştir.

Yanma testleri ve LOI analizleri amonyum floroboratın mükemmel alev geciktirici özellikte olduğunu göstermektedir.

%50'lik amonyum floroborat çözeltisi emdirilmiş kumaşın, düşey ve 45 derece eğimli konumda yapılan yanma testlerinde uygulanan alev süresi 120 saniyeye kadar çıkartılmış olmasına rağmen yanmadığı belirlenmiştir. %100 pamuklu kumaşın limit oksijen indeksinin 36'dan, %50'lik amonyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaş için 44 değerine yükseldiği tespit edilmiştir.

#### Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2013.Ç0399.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Clark M. J. R., Lynto, H., Crystal structures of potassium, ammonium, rubidium, and cesium tetrafluoroborates, *Can. J. Chem.*, 47, 2579-2586, 1969.
- [2] Smith R. A., Mcbroom R. B., 4<sup>th</sup> edition, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Chap.4: Boron Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [3] Dale, L. P., 2<sup>nd</sup> edition, Handbook of Inorganic Compounds, CRC Press, New York, 2011.
- [4] Thomas J. S., James A.G., Manufacture of Ammonium Fluoroborate, U.S. Pat. 2,799,556, July, 16, 1957,
- [5] Booth H. S., Rhemar S., Inorganic Synthesis, Chap.2, McGraw-Hill Book Co., New York, 1946.
- [6] Arıkan Y., *İyonik* sıvı katalizöründe bazı organik tepkimeler ve özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2005.
- [7] Kehe H. J., Johnson R. T., Driscoll W. J., Bloor R. R. (to B. F. Goodrich Co.), U.S. Pat. 3,071,619, Jan. 1, 1963.
- [8] Natsuhisa O., Takeshi W., Kazuhiko S., Diastereocontrolled synthesis of dinucleoside phosphorotioates using a novel class of activators, dialkyl(cyanomethyl) ammonium tetrafluoroborates, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4962-4963, 2002.
- [9] Ramon A., Laureano C., Pedro G., Jose-Maria S., Ignacio V., ethylbenzene oxidation with air catalyzed by bis(acetylacetonate)nickel(II) and tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate, *Appl Catal A-Gen*, 203, 259-268, 2000.
- [10] Keith R. B., Neil B., N-vinylpyridinium and -ammonium tetrafluoroborate slts: New electrophilic coupling partners for PD (0) – Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions, *Org Lett*, 9 (4), 707-710, 2007.
- [11] Chiou-Ling C., Man-Kit, L., Mei-Hui, Y., Alkyl and dialkylammonium tetrafluoroborate catalyzed cis-trans isomerization of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane, *Tetrahedron*, 60, 9205-9212, 2004.
- [12] Hang W. J., Kartal S. N., Shinoda K., Imamura Y., Surface treatment for preventing decay and termite attack in wood using didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) incorporated with acryl-silicon type resin, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63, 204-208, 2005.
- [13] Won-Joung H., Kartal S. N., Yuji I., Evaluation of new

- quaternary ammonium compound, didecyldimethylammonium tetrafluoroborate (DBF) in comparison with DDAC: Leachability and termite resistance tests, Holz als Roh – und Werkstoff, 64, 111-116, 2006.
- [14] Kartal S. N., Christian B., Andreas O. R., Yuji I., Biological effectiveness of didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) against basidiomycetes following preconditioning in soil bed tests, Wood Sci. Technol., 40, 63-71, 2006.
- [15] Chong S., Xue-Mei L., Ying-Zhou L., Chun-Xi L., Effect of mono-, di- and tri-ethanolammonium tetrafluoroborate protonic ionic liquids on the volatility of water, ethanol, and methanol, Fluid Phase Equilib., 303, 103–110, 2011.
- [16] Todd W. H., Gabbai F. P., ammonium boranes for the selective complexation of cyanide or fluoride ions in water, J. Am. Chem. Soc., 129 (39), 11978, 2007.
- [17] Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C., Ferloni P. Zabinska G., Torre S., the crystal structure and disorder in tetrapropylammonium tetrafluoroborate,  $(n-C_3H_7)_4NBF_4$ , Z Kristallogr-Crystalline Materials, 212(5), 367-371, 1997.
- [18] Lileev A., Lyashchenko A., Dielectric properties of ammonium salt aqueous solutions, J. Mol. Liq., 150, 4–8, 2009.
- [19] Marano R.T., Mcatee JR J. L., Differential thermal analysis of ammonium tetrafluoroborate and hexamminonickel- and tetramminozinc-tetrafluoroborate, Thermochim Acta, 4 (3-5), 421-424, 1972.
- [20] Sara B., Manu L., Jussi Valkonen K. R., Synthesis, characterization and thermal behavior of nine new  $r_2'n^+a^-$ -type quaternary ammonium tetrafluoroborate or hexafluorophosphate salts prepared by metathesis from analogous halide salts, J. Mol. Struct., 875, 549–559, 2008.
- [21] Petrov G.S., Volodkovich, L.M., Vecher, R.A., Vecher, A.A., Determination of heat capacity and enthalpies of phase transitions of ammonium, sodium and potassium tetrafluoroborates, Thermochim Acta, 87, 381-383, 1985.
- [22] Yusuke I., Hiroshi A., Takefumi G., Yukihiko Y., Yosuke M., Hitoshi M., Structure and thermal property of N,N-diethyl-N-methyl-N-2-methoxyethyl ammonium tetrafluoroborate-H<sub>2</sub>O mixtures, Chemical Physics, 352, 224–230, 2008.
- [23] Hiroshi A., Yukihiko Y., Yusuke I., Takefumi G., Hitoshi M., Phase behavior of room temperature ionic liquid – H<sub>2</sub>O mixtures: N, N-diethyl-N-methyl-N-2-methoxyethyl ammonium tetrafluoroborate, J. Mol. Liq., 150, 16–21, 2009.
- [24] Masami A., Yusuke I., Hiroshi A., Hitoshi M., Yukihiko Y., UV-Vis spectroscopic study of room temperature ionic liquid–water mixtures: N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate, Thermochim. Acta, 532, 179–182, 2012.
- [25] Gobbels D., Meyer G., Aufbau und abbau von  $(NH_4)[BF_4]$  und  $H_3N-BF_3$ , Z. Anorg. Allg. Chem., 628, 1799-1805, 2002.
- [26] Aydın Y. D., Biberöglü R., Kümbetlioğlu F., Gürü M., Kobalt floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği, 1st International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology Ankara, Türkiye, 22-23 Kasım, 2018.
- [27] Aydın Y. D., Gürü M., İpek D., Özyürek D., Obtainment of copper(II) fluoroborate by high-energy impacted ball-milling, Acta Phys. Pol. A, 135, 888-891, 2019.
- [28] Aydın Y. D., Gürü M., İpek D., Özyürek D., Synthesis and characterization of zinc fluoroborate from zinc fluoride and boron by mechanochemical reaction, Arab. J. Sci. Eng., 42, 4409-4416, 2017.
- [29] Aydın Y. D., Patlar K., Gürü M., Akkurt F., Synthesis of antimony fluoroborate and usability as flame retardant, 8th international advanced technologies symposium (IATS'17) Elazığ, Türkiye, 19-22 Ekim, 2017.
- [30] Aydın Y. D., Kurt H., Kandemir E. B., Gürü M., Synthesis of lead fluoroborate and usability as flame retardant, 8th international advanced technologies symposium (IATS'17) Elazığ, Türkiye, 19-22 Ekim, 2017.
- [31] Güngör G., Aydın Y. D., Gürü M., Kalsiyum oksitten kalsiyum floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği, Uluslararası Bor Sempozyumu (BORON 2019) Nevşehir, Türkiye, 17-19 Nisan, 2019.
- [32] Gürü M., Aydın Y. D., Topuz E., Akkurt F., Kuru F., potasyum karbonat ve floroborik asitten potasyum floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Van, Türkiye, 3-6 Eylül, 2018.
- [33] Gürü M., Aydın D. Y., Sedir P., Akkurt F., Yaş yöntemiyle titanyum floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği, İleri Teknolojiler V. Çalıştayı Piri Reis Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 23 Ekim, 2017.
- [34] Çelik M. S., Sodyum ve potasyum tetrafloroborat bileşiklerinin üretiminde kristalizasyon şartlarının belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2019.
- [35] Bingol D., Aydoğan S., Bozbas S., Wet mechanochemical processing of celestine using  $(NH_4)_2CO_3$ , SA-UJS, 20, 27-284, 2017.
- [36] Govardhana Rao S., Mohan M. T., Krishna T. V., Rao B. S., Volumetric properties of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 2-pyrrolidone from T=(298.15 to 323.15)K at atmospheric pressure, J. Chem. Thermodyn., 94, 127-137, 2016.
- [37] S. Petit, D. Righi, J. Madejová, infrared spectroscopy of  $NH_4^+$ -bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge, Appl Clay Sci., 34 (1), 22-30, 2006.