

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BORATLARDAN MAGNEZYUM BORAT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN
BELİRLENMESİ**

MERAL YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM BORATLARDAN MAGNEZYUM BORAT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN
BELİRLENMESİ

Meral YILDIRIM tarafından hazırlanan tez çalışması / / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

ÖNSÖZ

“Sodyum Boratlardan Magnezyum Borat Üretimine Araştırılması ve Üretim Parametrelerini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi” adlı yüksek lisans tez çalışmamda bana her türlü desteği vererek yol gösteren değerli tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’A,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için laboratuvar imkanlarını bana sunan ve engin tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN’E,

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. A. Seyhun KIPÇAK’A,

Tez yazım aşamasında ve öncesinde hem yardımlarından dolayı hem de manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım Ayçin KAPLAN, Nevin KARAMAHMUT, Tuğba İBROŞKA, Tuğçe ŞENBERBER ve Tuğçe YALÇIN’A,

Analizlerimde ve deneysel çalışmalarda bana yardımcı olan Berna ÖZTÜRK, Elis YILMAZ, Fatma DUR ve Kübra KUNT’A

Hayatım boyunca her zaman arkamda olduklarını bildiğim ve eğitim hayatımda boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok sevdiğim anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürlerimi bildiririm.

Mayıs, 2013

Meral YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Magnezyum	1
1.1.1.1 Magnezyum Klorür.....	2
1.1.2 Bor	3
1.1.3 Dünya’da ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu	5
1.1.4 Türkiye’deki Bor İşletmeleri.....	6
1.1.4.1 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü	6
1.1.4.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü.....	6
1.1.4.3 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü.....	6
1.1.4.4 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	6
1.1.4.5 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	7
1.1.5 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması.....	7
1.1.5.1 Sodyum Boratlar	7
1.1.5.2 Kalsiyum Boratlar	8
1.1.5.3 Kalsiyum – Sodyum Boratlar	8
1.1.5.4 Magnezyum Boratlar.....	9
1.1.6 Borun Kullanım Alanları	10
1.1.7 Magnezyum Boratların Özellikleri ve Kullanım Alanları	12
1.1.8 Magnezyum Boratların Üretim Yöntemleri	13

1.1.8.1	Ultrasonik Karıştırma Yöntemiyle Üretim Yapılması.....	16
1.2	Tezin Amacı	16
1.3	Hipotez	18
BÖLÜM 2	19
DENEYSEL YÖNTEM	19
2.1	Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması	19
2.2	Hidrotermal Yöntem ile Magnezyum Borat Sentezi	21
2.2.1	Manyetik Karıştırma	21
2.2.2	Ultrasonik Karıştırma	23
2.3	Sentezlenen Magnezyum Boratların Karakterizasyon Çalışmaları	23
BÖLÜM 3	24
DENEYSEL SONUÇLAR	24
3.1	Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	24
3.2	Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları.....	30
3.2.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	30
3.2.1.1	MgCl ₂ .6H ₂ O -Tinkalkonit-Borik Asit (Mc-T-H)	32
3.2.1.2	MgCl ₂ .6H ₂ O - Tinkalkonit-Bor Oksit (Mc-T-B)	35
3.2.1.3	MgCl ₂ .6H ₂ O - Boraks-Borik Asit (Mc-Bx-H)	37
3.2.1.4	MgCl ₂ .6H ₂ O - Boraks-Bor Oksit (Mc-Bx-B)	39
3.2.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi.....	41
3.2.2.1	MgCl ₂ .6H ₂ O - Boraks-Borik Asit (U-Mc-Bx-H).....	42
3.2.2.2	MgCl ₂ .6H ₂ O - Boraks-Bor Oksit (U-Mc-Bx-B).....	44
3.3	Sentezlenen Magnezyum Boratların FT-IR Sonuçları.....	46
3.3.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	46
3.3.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi.....	47
3.4	Sentezlenen Magnezyum Boratların Raman Sonuçları	48
3.4.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	48
3.4.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi.....	49
3.5	Sentezlenen Magnezyum Boratların SEM Görüntüleri.....	50
3.5.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	50
3.5.1.1	MgCl ₂ .6H ₂ O-Tinkalkonit-Borik Asit (Mc-T-H)	50
3.5.1.2	MgCl ₂ .6H ₂ O-Tinkalkonit-Bor Oksit (Mc-T-B)	51
3.5.1.3	MgCl ₂ .6H ₂ O-Boraks-Borik Asit (Mc-Bx-H)	52
3.5.1.4	MgCl ₂ .6H ₂ O-Boraks-Bor Oksit (Mc-Bx-B)	55
3.5.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi.....	58
3.5.2.1	MgCl ₂ .6H ₂ O-Boraks-Borik Asit (U-Mc-Bx-H)	58
3.5.2.2	MgCl ₂ .6H ₂ O-Boraks-Bor Oksit (U-Mc-Bx-B)	61
3.6	Sentezlenen Magnezyum Boratların B ₂ O ₃ Analizleri	64
3.6.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	64
3.6.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi.....	65
BÖLÜM 4	67
SONUÇ VE ÖNERİLER	67

4.1	XRD Skor Model Grafikleri	67
4.2	Verim Hesapları.....	71
4.2.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	71
4.2.2	Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi.....	72
4.3	Sentez Yöntemlerin Karşılaştırılması, Sonuç ve Öneriler	73
	KAYNAKLAR.....	75
	EK-A.....	78
	FT-IR SPEKTRUMLARI	78
	EK-B.....	85
	RAMAN SPEKTRUMLARI.....	85
	EK-C.....	92
	SEM GÖRÜNTÜLERİ.....	92
	ÖZGEÇMİŞ.....	106

SİMGE LİSTESİ

kV	Kilovolt
μm	Mikrometre
mA	Miliamper
nm	Nanometre

KISALTMA LİSTESİ

B	Bor Oksit
Bx	Boraks
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
H	Borik Asit
IR	Kızıl Ötesi Spektroskopisi
Mc	Magnezyum Klorür Hekzahidrat
pdf	XRD Mineral Kodu (Powder Diffraction File)
T	Tinkalkonit
TG	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
U	Ultrasonik Karıştırma
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Magnezyum 1
Şekil 1.2	a) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu, b) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şematik gösterimi 3
Şekil 1.3	a) Tinkalkonit, b) Boraks, c) Kernit 8
Şekil 1.4	a) Kolemanit, b) Pandermit, c) İnyoit 8
Şekil 1.5	a) Üleksit, b) Pandermit..... 9
Şekil 1.6	a) Kurnakovit, b) Mkalisterit..... 10
Şekil 1. 7	Ultrasonik prob..... 17
Şekil 2.1	a) Retsch agat havan, b) Fritsch elek sarsma makinesi..... 19
Şekil 2.2	X-ışını kırınım cihazı..... 20
Şekil 2. 3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..... 20
Şekil 2. 4	a) Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı b) Raman cihazı..... 21
Şekil 2.5	Reaksiyon şeması ve uygulanan adımlar..... 22
Şekil 3.1	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun XRD paterni..... 25
Şekil 3.2	Tinkalkonit ve boraksın XRD paternleri..... 25
Şekil 3.3	Bor oksit ve borik asidin XRD paternleri..... 26
Şekil 3.4	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzuna ait FT-IR spektrumu..... 26
Şekil 3.5	Boraks ve tinkalkonite ait FT-IR spektrumları..... 27
Şekil 3.6	Bor oksit ve borik aside ait FT-IR spektrumları 27
Şekil 3.7	Tinkalkonit ve boraksa ait Raman spektrumları..... 28
Şekil 3.8	Bor oksit ve borik aside ait Raman spektrumları..... 28
Şekil 3.9	Borik aside ait SEM görüntüleri..... 29
Şekil 3.10	Bor oksite ait SEM görüntüleri..... 29
Şekil 3.11	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzuna ait SEM görüntüleri 29
Şekil 3.12	Boraksa ait SEM görüntüleri..... 30
Şekil 3.13	Tinkalkonite ait SEM görüntüleri..... 30
Şekil 3.14	Mc-T-H ile $60^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 33
Şekil 3.15	Mc-T-H ile $80^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 34
Şekil 3.16	Mc-T-H ile $100^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 34
Şekil 3.17	Mc-T-B ile $60^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 35
Şekil 3.18	Mc-T-B ile $80^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 36
Şekil 3.19	Mc-T-B ile $100^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 36
Şekil 3.20	Mc-Bx-H ile $60^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 37
Şekil 3.21	Mc-Bx-H ile $80^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 38

Şekil 3.22	Mc-Bx-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	38
Şekil 3.23	Mc-Bx-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	39
Şekil 3.24	Mc-Bx-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	40
Şekil 3.25	Mc-Bx-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	40
Şekil 3.26	U-Mc-Bx-H ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	43
Şekil 3.27	U-Mc-Bx-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	43
Şekil 3.28	U-Mc-Bx-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	44
Şekil 3.29	U-Mc-Bx-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	45
Şekil 3.30	U-Mc-Bx-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	45
Şekil 3.31	U-Mc-Bx-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	46
Şekil 3.32	Mc-T-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR	47
	spektrumları.....	
Şekil 3.33	Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile 100°C'de sentezlenen.....	
	ürünlere ait FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 3.34	Mc-T-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait.....	
	Raman spektrumları	49
Şekil 3.35	U-Mc-B-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman.....	
	spektrumları.....	50
Şekil 3.36	Mc-T-H varlığında 80°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri.....	51
Şekil 3.37	Mc-T-B varlığında 80°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri.....	52
Şekil 3.38	Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri.....	53
Şekil 3.39	Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri.....	54
Şekil 3.40	Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri.....	55
Şekil 3.41	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri	56
Şekil 3.42	Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri.....	57
Şekil 3.43	Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin	
	yüzey görüntüleri	58
Şekil 3.44	Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında 100°C'de.....	
	20 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	59
Şekil 3.45	Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 20	
	dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	60
Şekil 3.46	Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 20.....	
	dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	61
Şekil 3.47	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin	
	yüzey görüntüleri	62
Şekil 3.48	Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 15 dakikada sentezlenen ürünlerin	
	yüzey görüntüleri	63
Şekil 3.49	Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin.....	
	yüzey görüntüleri	64

Şekil 4.1	a) Mc-T-H varlığında sentezlenen admontit b) Mc-T-H varlığında sentezlenen mkalisterit.....	67
Şekil 4.2	a) Mc-T-H varlığında sentezlenen admontit b) Mc-T-H varlığında sentezlenen mkalisterit.....	68
Şekil 4.3	Mc-Bx-H varlığında sentezlenen admontit.....	69
Şekil 4.4	Mc-Bc-B varlığında sentezlenen admontit.....	69
Şekil 4.5	Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında sentezlenen admontit	70
Şekil 4.6	Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-B varlığında sentezlenen admontit.....	71
Şekil EK-A. 1	Mc-T-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C).....	79
Şekil EK-A. 2	Mc-T-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)	80
Şekil EK-A. 3	Mc-Bx-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C).....	81
Şekil EK-A. 4	Mc-Bx-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C).....	82
Şekil EK-A. 5	Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C).....	83
Şekil EK-A. 6	Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C).....	84
Şekil EK-B. 1	Mc-T-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C).....	86
Şekil EK-B. 2	Mc-T-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C).....	87
Şekil EK-B. 3	Mc-Bx-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C).....	88
Şekil EK-B. 4	Mc-Bx-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)	89
Şekil EK-B. 5	Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)	90
Şekil EK-B. 6	Mc-Bx-B varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C).....	91
Şekil EK-C.1	Mc-T-H varlığında 80°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	93
Şekil EK-C.2	Mc-T-B varlığında 80°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	93
Şekil EK-C.3	Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	94
Şekil EK-C.4	Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	94
Şekil EK-C.5	Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	95
Şekil EK-C.6	Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	95

Şekil EK-C.7	Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	96
Şekil EK-C.8	Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 120 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	96
Şekil EK-C.9	Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	97
Şekil EK-C.10	Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	97
Şekil EK-C.11	Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	98
Şekil EK-C.12	Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	98
Şekil EK-C.13	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	99
Şekil EK-C.14	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	99
Şekil EK-C.15	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 120 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	100
Şekil EK-C.16	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	100
Şekil EK-C.17	Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	101
Şekil EK-C.18	Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 120 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	101
Şekil EK-C.19	Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	102
Şekil EK-C.20	Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	102
Şekil EK-C.21	Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile.....	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	103
Şekil EK-C.22	Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri	103
Şekil EK-C.23	Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	104
Şekil EK-C.24	Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 15 dakikada ultrasonik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	105
Şekil EK-C.25	Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile	
	sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri.....	105

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 2	Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri4
Çizelge 1. 3	Türkiye bor rezervlerinin dağılımı5
Çizelge 1. 4	Magnezyum borat mineralleri 12
Çizelge 3. 1	Hammaddelerin XRD sonuçları 24
Çizelge 3.2	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları31
Çizelge 3.3	Hidrotermal yöntem, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen..... ürünlerin XRD sonuçları42
Çizelge 3.4	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B ₂ O ₃ sonuçları65
Çizelge 3.5	Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen..... ürünlerin B ₂ O ₃ sonuçları66
Çizelge 4.1	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen..... ürünlerin verimleri72
Çizelge 4.2	Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen..... ürünlerin verimleri73

**SODYUM BORATLARDAN MAGNEZYUM BORAT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN
BELİRLENMESİ**

Meral YILDIRIM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Bor başta cam, seramik, nükleer santraller olmak üzere 500'den fazla kullanım alanına sahip önemli bir mineraldir. Doğada farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren 230'ün üzerinde bor minerali mevcuttur. Dünya bor rezervinin %72,2'si Türkiye'de, %8,5'i Rusya'da ve %6,3'ü ABD'de yer almaktadır. Ülkemiz bor rezervinin büyük kısmına sahip olmasına rağmen magnezyum borat rezervi bakımından fakirdir.

Yüksek ısı dayanımları, korozyon dirençleri, paslanmaya karşı dirençleri magnezyum boratların sanayinin birçok alanında kullanılabilme imkânlarının araştırılmasına yol açmıştır. Seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları üretimleri magnezyum boratların kullanıldığı başlıca alanlardır. Ayrıca borik asit (H_3BO_3) içermelerinden dolayı radyoaktif atıkların giderilmesinde de kullanılmaktadır. Bunların dışında magnezyum boratlar; süper iletken magnezyum diborürün üretilmesi, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimleri, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimleri, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktiriciler gibi alanlarda da kullanılabilir.

Magnezyum boratlar hidrotermal ve termal yöntem olmak üzere başlıca iki farklı yöntemle üretilmektedir. Hidrotermal yöntemde bor ve magnezyum kaynakları sulu ortamda sıcaklık ısı etkisiyle reaksiyona sokulurken oluşan magnezyum boratlar kristal suludur.

Ayrıca bu yöntem ile düşük sıcaklıklarda magnezyum borat kristalleri üretilebilir. Termal yöntemde ise yüksek sıcaklık fırını yardımı ile hava ortamında bor ve magnezyum kaynakları reaksiyona sokularak susuz magnezyum borat üretimi yapılır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında magnezyum boratların hidrotermal yöntemle sentezi manyetik ve ultrasonik karıştırma kullanılarak yapılırken hammaddeler magnezum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3) tir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda; hidrotermal yöntem, manyetik karıştırma ile "01-076-540" XRD pdf kodlu Admontit [$MgO(B_2O_3)_3 \cdot 7(H_2O)$], "01-070-1902" XRD pdf kodlu Mkalisterit [$Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2 \cdot 9(H_2O)$] sentezlendiği ortaya konmuştur. Hidrotermal yöntem, ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum borat bileşiği de XRD pdf kodu "01-076-540" olan Admontittir.

Sentezlenen magnezyum borat bileşiklerinin FT-IR ve Raman spektrumları birbirlerine benzemektedir. Ayrıca magnezyum borat bileşiklerine ait karakteristik bantlar hem kızılötesinde hem de görünür bölgede elde edilmiştir. Bor oksit analizlerinin sonuçları literatür değerleri ile uygun çıkmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında ise mikron ve nano boyutta minerallerin üretildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Admontit, mkalisterit, hidrotermal yöntem, magnezyum borat, manyetik karıştırma, ultrasonik karıştırma, XRD, FT-IR, Raman, SEM.

**THE INVESTIGATION OF THE PRODUCTION OF MAGNESIUM BORATES
FROM SODIUM BORATES AND THE DETERMINATION OF THE AFFECTING
PRODUCTION PARAMETERS**

Meral YILDIRIM

Department of Chemical Engineering

M.Sc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

Boron is an important mineral that have more than 500 usage areas including glass, ceramic and nuclear stations. There are more than 230 boron minerals are occurred with different boron trioxide (B_2O_3) contents. In Turkey 72,2%, in Russia 8,35% and in USA 6,3% of world boron reserves. Despite the biggest partion of reserves, magnesium borate reserves are minimum in Turkey.

High heat resistance, corrosion and dust resistance lead magnesium borates to an important industrial and experimental component ceramic industry, detergent industry and components, super-conduction material productions, hydrocarbon catalysts, production of friction reducing additive and oils; are the major usage areas of magnesium borates. Addition to their usage areas it can be used in the sector of radioactive waste reduction due to their boric acid (H_3BO_3). Also magnesium borates can be used at the production of super-conducting magnesium diboride, non-conducting coating components for metal surfaces, heat sensitive ink components, anti-corrosion additive in paints, washing waters in the contact lenses and fire retarding agents.

Magnesium borates can be produced by two methods; hydrothermal and thermal (solid-state). In hydrothermal method magnesium borates can be produced with crystal water, in a water environment with the aid of heat.

Also in this method low temperature borate crystals can be produced. In the thermal method with the aid of high temperature furnace magnesium and boron sources are reacted in air atmosphere and form dehydrated magnesium borates.

In this study the hydrothermal synthesis of magnesium borates are studied with using magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tincalconite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), boric acid (H_3BO_3) ve boron trioxide (B_2O_3) with the stirring methods of both magnetic and ultrasonic.

From the experimental studies, "01-076-540" XRD pdf coded Admontite [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$] and "01-070-1902" XRD pdf coded Mcallisterite [$\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$] are produced with magnetic stirred hydrothermal method. Pure "01-076-540" XRD pdf coded Admontite [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$] is produced with ultrasonic stirred hydrothermal method.

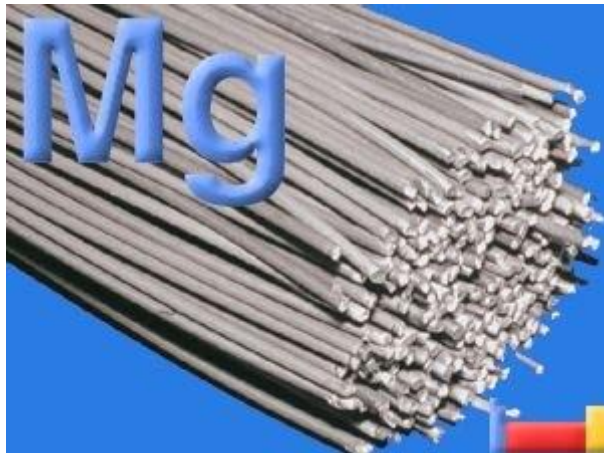
Synthesized magnesium borate minerals, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Raman spectrums showed the characteristic peaks of magnesium borates at both infra red and visual regions. The B_2O_3 contents are found in mutual agreement with the literature values. From the Scanning Electron Microscopy (SEM), the micron and nano particle sized mineral productions are obtained.

Keywords: Admontite, mcallisterite, hydrothermal method, magnesium borates, magnetic stirring, ultrasonic stirring, XRD, FT-IR, Raman, SEM.

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Magnezyum

Magnezyum periyodik cetvelde 2A grubunda yer alan ve Mg (Şekil 1.1) sembolüyle gösterilen bir metaldir. Atom numarası 12, atom ağırlığı 24,312 g/mol olan magnezyum doğada en fazla bulunan 8. elementtir. Doğada fazla bulunmasına rağmen yüksek reaktivlik göstermesinden dolayı saf olarak bulunmaz. İlk defa saf olarak 1808 yılında Sir Humphry Davy tarafından magnezya (MgO) ve civa (II) oksit (HgO) karışımından elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir. Günümüzde dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) ve karnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bileşenlerinden de ekstrakte edilebilen magnezyum çoğunlukla deniz suyundan kazanılır [1].



Şekil 1. 1 Magnezyum [2]

Magnezyum kolayca tutuşan ve parlak bir alevle yanan bir element olduğu için elektrikli fotoğraf makinesi flaşları çıkmadan önce, magnezyum yakılarak flaşlı fotoğraflar çekilmiştir. Ayrıca magnezyumdan bu özellikleri sebebiyle yapay ışıklı fotoğraf tekniğinde ve piroteknikte yararlanılmaktadır [3]. Bilinen en hafif element olması magnezyumun yaygın kullanımına yol açmıştır. Özellikle alüminyum elementiyle oluşturduğu alaşımlar hafif ve dayanıklı malzemelerin gerekli olduğu uçak, roket ve füze yapımı gibi alanlarda kullanılmaktadır. Magnezyum bileşiklerinin özgül ağırlıklarının düşük olması ve işlenebilir olmaları magnezyumun kullanımını daha da arttırmıştır. Magnezyum; yüksek tepkime gücü nedeniyle titanyum, zirkonyum, uranyum ve berilyum gibi metallerin üretiminde indirgeyici element olarak, demir ya da çelikten yapılmış toprak altı boru hatlarının tanklarının ve ısıtma kazanlarının korunmasında, makine endüstrisinde, hafif araç gereç endüstrisinde kullanılmaktadır [4].

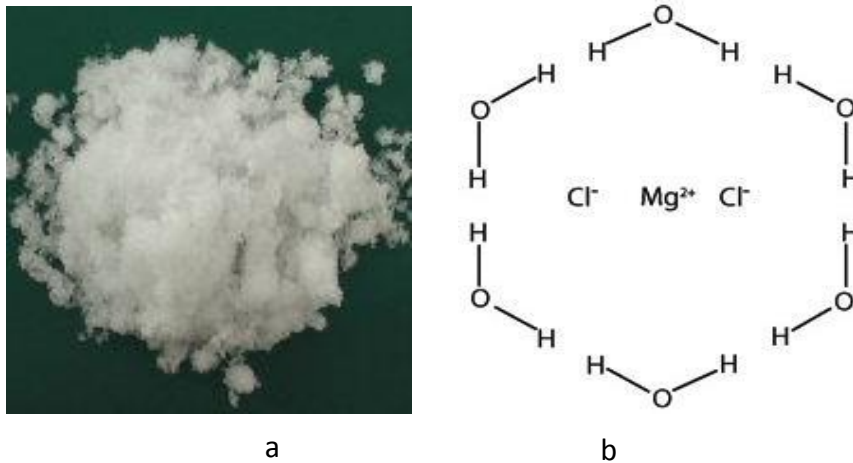
1.1.1.1 Magnezyum Klorür

Magnezyum klorür $MgCl_2$ formülü ile gösterilen kimyasal bileşiğe ve bu bileşiğin hidratlarına verilen genel addır. Genellikle tuzlu su veya deniz suyunun ekstraksiyonundan elde edilen magnezyum klorür hidratları suda olduğu gibi alkolde de çözünür. Çizelge 1. 1'de magnezyum klorür heksahidratın ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) $20^\circ C$ 'deki genel özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1. 1 Magnezyum klorür heksahidratın ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) $20^\circ C$ 'deki özellikleri [5]

Molekül ağırlığı (g/mol)	203,3
Yoğunluğu (g/cm^3)	1,569
Erime noktası ($^\circ C$)	714
Kaynama noktası ($^\circ C$)	1412
Suda çözünürlüğü (g/100 mL)	157 g/100 mL
pH (50 g/l, H_2O)	4,5 – 7,0

$MgCl_2$ çoğunlukla yol stabilizasyonu amacıyla kullanılır. Çakıl ve kil parçacıklarının yol yüzeyinden ayrılmaması amacıyla kullanılan magnezyum klorür ayrıca su absorplama özelliğinden dolayı yolun kurummasını engeller [6]. Kış aylarında sıvı magnezyum klorür kuru yol zeminine yağıştan önce veya ıslak yol zeminine donma noktasından önce püskürtülerek buzun veya karın birbirine yapışması ve yola bağlanması engellenir. Buzlanma engelleyici olarak kullanıldığında magnezyum klorürün korozivitesi çözeltiliye eklenen diğer kimyasallarla düşürülebilmektedir. Magnezyum klorürün ayrıca çimento, delme ve öğütme çarklarında, magnezyum metali üretiminde, ateş geçirmezlik ajanlarında, tekstil ve kâğıt üretiminde, dezenfektanlarda, yangın söndürücüler ve seramiklerde, yağ/gaz endüstrisinde, bağlayıcı ajan olarak; hayvan yemlerinde, gübrede ve atık su işlenmesinde de kullanılmaktadır [7]. Şekil 1.2’de magnezyum tuzu ve bu tuzun şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1. 2 a) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu, b) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şematik gösterimi [8]

1.1.2 Bor

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g/mol olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Bor elementi 8B , ${}^{10}B$, ${}^{11}B$, ${}^{12}B$, ${}^{13}B$ izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ${}^{10}B$ ve ${}^{11}B$ 'dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla %19,1–20,3 ve %79,7–80,9'dur. Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10–20 ppm, deniz suyunda 0,5 —9,6 ppm, tatlı

sularda ise 0,001–1,5 ppm aralığındadır [9]. Çizelge 1.2’de borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1. 2 Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri [10]

Molekül ağırlığı (g/mol)	10,81
Yoğunluğu (g/cm ³)	2,349
Erime noktası (°C)	2076
Kaynama noktası (°C)	3927
Sertlik derecesi (Mohs)	9,3
Isı kapasitesi J/mol.K (25°C’de)	11,087
Buharlaştırma ısı (kJ/mol)	489,7

Bor (B) tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet’te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern bor endüstrisi, 13. yy’ da borun Marco Polo tarafından Tibet’ ten Avrupa’ya getirilmesiyle başlamıştır. Borun saf elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [9].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250’ den fazla bor minerali bulunmaktadır. Bu oluşan bor minerallerinden en önemlileri yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren tinkal, kolemanit ve üleksittir [10].

1.1.3 Dünya’da ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yatakları şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Sırbistan, Jadar Bor Havzası
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Tincalayu, Arjantin
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Asya Bor Yatakları
- Çin Liaoning ve Jilin bölgeleri
- Qinghai (Çin) bor yatakları
- Hindistan, Jammu ve Kaşmir bölgesi
- Rusya Bor Yatakları

Dünyada en büyük bor rezervleri Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç bölgeleri ile ABD’de Kaliforniya’da bulunmaktadır. 1,2 milyar ton olan bor rezervinin %72,2’si Türkiye’de, %8,5’i Rusya’da ve %6,8’i ABD’de bulunmaktadır. Dünyadaki en önemli bor üreticileri; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Türkiye) ve Rio Tinto (ABD)’dur. Bu iki kuruluş dünya bor üretiminin yaklaşık %70’ini gerçekleştirmektedir. Türkiye’de rezerv bakımından en fazla kolemanit, üleksit ve tinkal bulunmaktadır (Çizelge 1.3)[11].

Çizelge 1. 3 Türkiye bor rezervlerinin dağılımı [11]

Maden Sahası	Cevher	Toplam Rezerv (Bin Ton)	% B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	623.459	29–31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.682.562	28–30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6.995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750.620	26

1.1.4 Türkiye'deki Bor İşletmeleri

1.1.4.1 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü Bigadiç ilçesinin 12 km kuzeydoğusunda Osmanca köyü sınırları içinde yer alır. İşletmede 3 adet açık ocakta (Tülü, Acep ve Simav) Kolemanit ve Üleksit cevherleri üretilmektedir. Çıkarılan cevherler konsantratör tesisinde işlenip konsantre hale getirildikten sonra satılmaktadır [10].

1.1.4.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Kütahya ilinin güneybatısındaki Emet ilçesinde kurulan ve Kütahya'ya 100 km uzaklıkta olan işletmede kolemanit üretimi iki adet açık işletmede (Espey ve Hisarcık Açık Ocakları) yapılmaktadır. Bir bölüm ürün yoğunlaştırılmış olarak satılmakta, diğer bölümü ise işletme bünyesindeki tesiste borik asit üretiminde kullanılmaktadır [10].

1.1.4.3 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü

Bandırma Balıkesir yolu üzerinde ilçe merkezine 4 km mesafede bulunan tesislerde boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, sodyum perborat monohidrat ve sodyum perborat tetrahidrat ürünleri üretimi yapılmaktadır. 2005 Kasım ayında devreye alınan tesiste bor oksit üretimi yapılmaktadır [10, 13].

1.1.4.4 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü

Kırka Boraks işletmesi Eskişehir ilinin 70 km güneyindeki Kırka Beldesinin 4,5 km batısında kurulmuştur. Dünyanın en büyük tinkal rezervine sahip maden ocağından açık işletme yöntemi ile üretilen tinkal cevheri, konsantre tinkal haline dönüştürüldükten sonra tamamına yakını işletme bünyesindeki bor türevleri tesislerine beslenerek boraks pentahidrat üretilmektedir. Ayrıca tek kademedeki Penta üretim tesisine de tüvenan tinkal beslenerek elde edilen çözelti ile boraks pentahidrat üretilmektedir. Bir kısım tinkal (Tüvenan/Konsantre) ise Bandırma'da boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretiminde kullanılmaktadır [10, 13].

1.1.4.5 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Tesisler Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda 23 km mesafedeki Kestelek'te kurulmuş olup, Bandırma'ya 83 km mesafededir. Kestelek'te yalnızca kolemanit, bir adet açık ocaktan üretilmektedir. Ocaktan üretilen kolemanit cevheri konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemine tabii tutularak kolemanit konsantresi elde edilmekte ve yoğunlaştırılmış ürün olarak satılmaktadır [13].

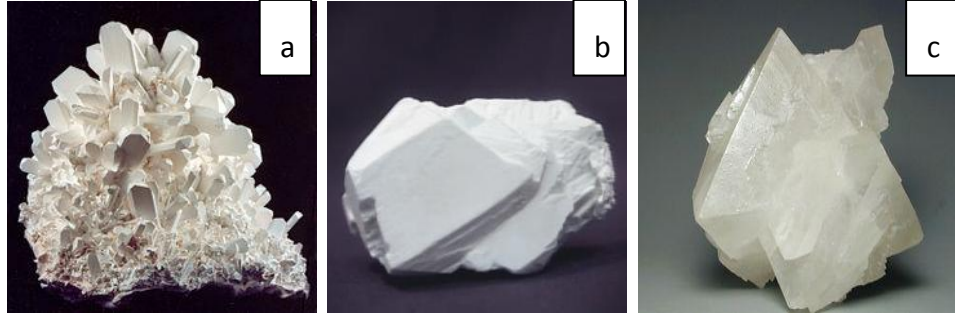
1.1.5 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması

Bor mineralleri genel olarak 4 başlık altında gruplandırılabilir. Bunlar;

- Sodyum Boratlar
- Kalsiyum Boratlar
- Sodyum/Kalsiyum Boratlar
- Magnezyum Boratlar.

1.1.5.1 Sodyum Boratlar

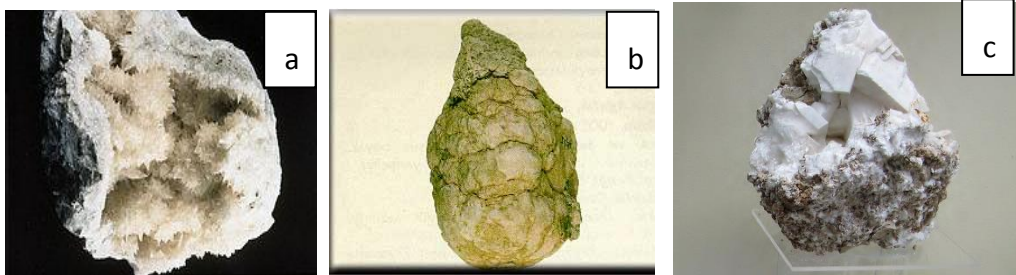
- **Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Trigonal kristal yapıya sahip olan tinkalkonitin (Şekil 1.3a) özgül ağırlığı $1,88 \text{ g/cm}^3$, Mohs sertliği ise 2'dir. Beyaz toz görünümüne sahiptir. Özellikle Kalifornia, Nevada ve Eskişehir'de bulunur [14].
- **Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapıya sahip olan boraks mineralinin yoğunluğu $1,73 \text{ g/cm}^3$, Mohs sertliği 2–2,5'tir. Toz halindeki boraks (Şekil 1.3b) beyaz renktedir ve saydam kristaller içerir. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük bor cevheridir. Su ile bağ oluşturma ve ayrışma yeteneği yüksek olan boraks minerali, tinkalkonit mineraline kolayca dönüştürülebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [13].
- **Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapıya sahip olan kernit (Şekil 1.3c) mineralinin yoğunluğu $1,95 \text{ g/cm}^3$, Mohs sertliği 3'tür. Bor içeriği %50'nin üzerindedir. Renksiz, saydam ve iğne biçimli kristallerden oluşan yapıya sahiptir [13, 15].



Şekil 1. 3 a) Tinkalkonit, b) Boraks, c) Kernit [16]

1.1.5.2 Kalsiyum Boratlar

- **Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapıya sahiptir (Şekil 1.4a). Özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$, Mohs sertliği 4 – 4,5'tir. B_2O_3 içeriği %50'dir. Yüksek sıcaklıktaki klorlu asitte eriyerek borik asiti oluşturur. Ülkemizde en fazla bulunan bor mineralidir [13].
- **Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$):** Triklirik kristal yapıya sahip olan mineralin yoğunluğu $2,42 \text{ g/cm}^3$, Mohs sertliği 3–3,5'tir. B_2O_3 içeriği %49,84'tür. Asit çözeltilerinde çözünürken suda çözünürlüğü düşüktür. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında bulunan pandermit (Şekil 1.4b), beyaz renklidir ve kireç görünümündedir [13].
- **İnyoit ($\text{Ca}(\text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7)(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapısına sahiptir. Yataklarda iri agregalar biçimde bulunan inyoit camsı parlak yapıdadır (Şekil 1.4c) [13].



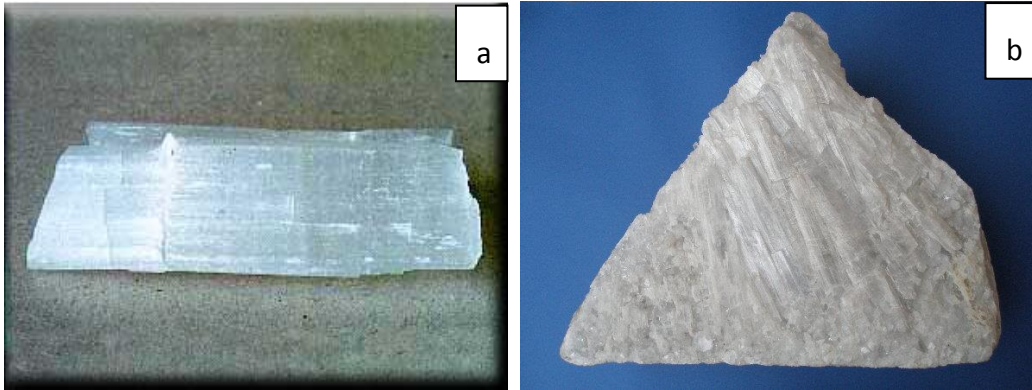
Şekil 1. 4 a) Kolemanit, b) Pandermit, c) İnyoit [16]

1.1.5.3 Kalsiyum – Sodyum Boratlar

- **Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$):** Doğada masif, karnabahar, lifsi ve sütun şeklinde bulunabilen üleksit (Şekil 1.5a); Türkiye'de Kırka, Bigadiç ve Emet'te, dünyada ise

Arjantin’de bulunmaktadır. Beyaz, gri renk tonlarında ve ipek parlaklığında olabilir. Kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte bulunur. B_2O_3 içeriği %42,5’dir [13].

- **Probertit ($NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$):** Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller halinde bulunur. B_2O_3 içeriği %49,6’dır. Kestelek yataklarında üleksitin (Şekil 1.5b) yanında ikincil mineral olarak gözlenir [13].



Şekil 1.5 a) Üleksit, b) Pandemit [16]

1.1.5.4 Magnezyum Boratlar

- **Paternoyit ($MgB_8O_{13} \cdot 4H_2O$):** İtalya’da Monte Sambuco tuz yataklarında Blödit ($Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) tabakaları arasında ufak yumrular halinde bulunan bu bor mineralinin ticari önemi yoktur. Beyaz renkte ve saydamdır [13, 18].
- **İnderit ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$):** Kristal sistemi triklinikdir. Yumru agregatlar halinde bulunur. Mohs sertliği 3, yoğunluğu $1,86 \text{ g/cm}^3$ tür. Camsı parlaklık gösterir. Kristalleri renksiz ve saydamdır. Agregatları beyazdır [13, 18].
- **Kurnakovit ($Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$):** Toplu kristaller olarak bulunur. Monoklinik kristal yapıdadır. Mohs sertliği 3, yoğunluğu $1,85 \text{ g/cm}^3$ tür. Beyaz renktedir ve camsı parlaklık gösterir (Şekil 1.6a). Suda erimez, sıcak asitlerde erir. Kazakistan’da Inder boraks yataklarında bulunur [13, 18].
- **Pinnoit ($Mg(BO_2)_2 \cdot 3H_2O$):** Kristal sistemi tetragonaldir. Mohs sertliği 3,5, yoğunluğu $2,27 - 2,29 \text{ g/cm}^3$ tür. Camsı parlaklık gösterir. Yeşilimsi veya kükürt sarısı renktedir. Saksonya’da Stassfurt tuz yataklarında üst “kainit” ($KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$) tabakaları arasında, doğal borasit ile birlikte bulunur. Ayrıca

Almanya'da Anhalt ve Aschersleben'de bulunduğu bildirilmektedir. Bol miktarda bulunmadığından önemli bir endüstriyel değeri yoktur [13, 18].

- **Admontit ($Mg(B_6O_7(OH)_6) \cdot 4H_2O$):** Monoklinik kristal yapısına sahiptir ancak kristal gelişimi zayıftır. Renksiz, saydam ve camsı bir yapıya sahiptir. Alçı yataklarında bulunur [18].
- **Mkalisterit ($Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2 \cdot 9H_2O$):** Trigonal kristal yapısına sahiptir. Renksiz veya beyaz (Şekil 1.6b) görünümündedir. Bazalt damarlar halinde bulunur [18].



Şekil 1.6 a) Kurnakovit, b) Mkalisterit [19]

1.1.6 Borun Kullanım Alanları

Borun bölgelere göre değişiklikler göstermekle birlikte 500'den fazla alanda kullanılabilir. Bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları şöyle sıralanabilir [12, 13]:

- **Cam sanayii:** Borun en önemli kullanım alanıdır. Cam elyafları özellikle binaların ısıya karşı yalıtılmasında, tekstilde, PVC gibi polyester ve naylonların dirençlerinin artırılmasında kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin bir diğer önemli kullanım alanı da borosilikat camları üretimidir.
- **Seramik sanayii:** Bu sanayide, sır için çok kullanılan bir katı malzemedir. Ayrıca bor, emaye sanayiinde emayelerin parlaklığını, sertliğini ve dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılır.
- **Temizleme ve beyazlatma sanayii (deterjan):** Bor bileşikleri, bakteri öldürücü ve su yumuşatıcı özellikleri sayesinde deterjan sanayiinde çokça kullanılır.

- **Yanmayı geciktirici maddeler:** Borik asit ve boratlar, selülozik maddelere ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Bor bileşikleri, plâstiklerde yanmayı önleyici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılır.
- **Metalürji sanayii:** Boratlar, yüksek sıcaklıkta düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği sayesinde, özellikle demir dışı metal sanayiinde cüruf oluşturuucu, ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılır. Bor bileşikleri, elektrolitik kaplama sanayinde, banyo bileşimlerinde kullanılmaktadır. Borik asit, nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metal banyo bileşimlerinde kullanılmaktadır. Çelik endüstrisinde, çeliğin sertleştirilmesinde bor kullanılır. Bor bileşiklerinin düşük özgül ağırlıklı ve yüksek dayanımlı olmaları, bu bileşiklerden elde edilen fiberlerle desteklenmiş plâstik ve metallerin çeşitli endüstri dallarında kullanılmalarını artırmaktadır. Örneğin uçak kanatları, helikopter pervaneleri, dar temel üzerine oturtulmuş yüksek binalar, asma köprüler ve benzeri yapılar, bu tip bor fiberleri ile desteklenmiş plâstik ve metallere yararlanılarak yapılabilmektedir.
- **Askerî ve nükleer uygulamalar:** Bor karbür, sert ve dayanıklı malzeme olduğundan uçak ve diğer askerî araçların yapımında ve zırh malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca nükleer enerji santrallerinde, nötron emici özelliği sebebiyle denetim çubukları yapımında kullanılan önemli bir maddedir.
- **İnşaat-çimento sektörü:** Bor izolasyon ve ses yalıtımı amacıyla; daha sağlam hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, binaların cam bölümlerinde; termal camlarda (borosilikat camlar), çimentoya ve çeliklere mukavemet artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, klinker yapımında önemli oranda enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- **Tarım sanayi:** Borun tarım ürünleri üzerinde zıt yönlü etkisi vardır. Çok az miktardaki bor bitkilerin gelişmesine yardım eder. Bu neden ile gübrelere katılır. Fakat borun fazlası bitkiler üzerinde öldürücü etki yapar. Bu özellikten yararlanılarak, yabancı otlar ile mücadelede kullanılmaktadır.

1.1.7 Magnezyum Boratların Özellikleri ve Kullanım Alanları

Magnezyum boratlar karakterleri gereği çok iyi mekanik ve termal özellikler sergilerler. Paslanmaya karşı dirençli olması, yüksek elastik katsayısı, yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisinde, deterjan bileşimlerinde, süper-iletken malzeme üretimlerinde, hidrokarbon katalizörlerinde, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağlarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca içerdikleri yüksek bor oranından dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı zırh malzemesi üretiminde de kullanılabilir. Magnezyum boratlar hem bor hem de magnezyum içeriklerinden dolayı pestisit olarak, metal yüzeyler için yalıtkan kaplama bileşimlerinde, boyalarda korozyon önleyici katkı olarak ve kontakt lens yıkama sularında da kullanılmaktadır [17].

Çizelge 1. 4 Magnezyum borat mineralleri [13]

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Bulunduğu Bölge
Admontit	$MgB_6O_7(OH)_6 \cdot 4H_2O$	Admont, Avusturya, Ennstaler Alpleri
İnderit	$2MgO \cdot 3(B_2O_3) \cdot 15H_2O$	Kaliforniya, Amerika, İnder Gölü, Kazakistan
Halurgit	$Mg_2(B_4O_7)_2 \cdot 5H_2O$	Atyrau, Kazakistan, Chelkar Tuz Domu
Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$	Kaliforniya, Amerika, Arjantin
Mkallisterit	$Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2 \cdot 9H_2O$	Kaliforniya, Amerika, Kazakistan
Szaybelit (Askarit)	$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$	Torino, İtalya
Wightmanit	$Mg_5(BO_3)O(OH)_5 \cdot 2H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Pertsevit	$Mg_2(BO_3) \cdot (OH)$	Batı Sibirya, Rusya
Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	Atyrau, Kazakistan
Preobrazhenskit	$Mg_3B_{11}O_{15}(OH)_9$	Atyrau, Kazakistan
Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	Batı Sibirya, Rusya, Fransa
Suanit	$Mg_2B_2O_5$	Batı Sibirya, Rusya

1.1.8 Magnezyum Boratların Üretim Yöntemleri

Magnezyum boratlar, magnezyum ve bor içeren kaynaklardan genel olarak hidrotermal ve termal (katı-hal sentezi) olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilmektedir. Hidrotermal yöntemde amaç reaksiyona sokulacak magnezyum ve bor kaynaklarının sıvı ortamda çözündürülmesi ve sıcaklık varlığında reaksiyon vermelerini sağlamaktır. Reaksiyonlarda genellikle sıvı ortam olarak su kullanıldığında oluşan ürünler magnezyum borat hidratlardır. Termal yöntem yani katı-hal sentezinde ise magnezyum ve bor kaynakları hava ortamında yüksek sıcaklık fırınında reaksiyona girerler. Termal yöntemle susuz magnezyum boratlar elde edilir.

Magnezyum borat bir diğer yöntemde ise Çin'de bulunan tuzlu göllerden kloropinnoit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) çift tuzunun faz dönüşümü sayesinde üretilmektedir. Özellikle Çinli araştırmacılar bu yolla $\text{MgO}\cdot (\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}\cdot 3(\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO}\cdot (\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{MgO}\cdot (3\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde yapay magnezyum boratlar sentezlemişlerdir [20].

Özellikle 2000'li yılların başından itibaren magnezyum boratın üretim yöntemleri konusunda çalışmalar artış göstermiştir. Doğal ve yapay olarak elde edilen ve farklı bor içeriklerine sahip magnezyum borat mineralleri üretilmiştir. Ticari açıdan önem gösteren hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve szaybelyit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi doğal magnezyum boratların yanı sıra $\text{MgO}\cdot (\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}\cdot 3(\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO}\cdot (\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{MgO}\cdot (3\text{B}_2\text{O}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilen yapay magnezyum boratlar da bulunmaktadır [21].

Literatürde magnezyum boratların hidrotermal yöntemle üretiminin araştırıldığı birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalardan bazıları şöyledir;

Zhu vd. yaptıkları çalışmada hidrotermal metot kullanarak 150 litrelik paslanmaz çelik otoklavda magnezyum klorür heksahidrat ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3), sodyum hidroksit (NaOH) hammaddelerinden 200°C 'de 2 saat süren reaksiyonla boyutları 0,3–0,5 μm arasında değişen $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nano kristallerini üretmişlerdir. Ayrıca hidrotermal olarak sentezlenen $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ kristallerinden termal metotla 700°C 'de 6 saat sonunda yüksek kristallikte $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ elde etmişlerdir [22].

Zhihong ve Mancheng 30 dakika boyunca su ortamında karıştırdıkları $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 karışımını 180°C 'deki fırında bekletmişlerdir. Reaksiyonun gerçekleşmesinden üç gün sonra ayrılan katı kısım önce sıcak saf su ile, ardından sırasıyla alkol ve eter ile yıkandıktan sonra 80°C de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmaya bırakmışlardır. XRD, TG, FT-IR, cihazları kullanılarak sentezlenen maddenin ($2\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) olduğu sonucuna varılarak, karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır [23].

Dou vd., magnezyum oksit (MgO), H_3BO_3 ve H_2O 'dan oluşan reaktifleri yüksek basınçlı bir reaktörde hidrotermal metotla reaksiyona tabi tutarak farklı $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ oranları içeren magnezyum boratlar üretmişlerdir. Bu amaçla reaktif karışımı 20°C 'den 150°C 'ye ısıtılmış ve 150°C 'de 6–11 saat tutulmuştur. Ardından behere alınan karışım 1–2 saat oda sıcaklığında tutulduğunda magnezyum hekzaborat kristallerinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada farklı $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ molar oranı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlerin üretime etkilerini incelemişlerdir [24].

Zhihong ve Mancheng yaptıkları çalışmada yeni bir magnezyum borat türü olan β - $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 'u $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0°C 'de borik asit çözeltisinde faz transferi metoduyla üremişlerdir. XRD, TG, IR ve Raman analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve termodinamik özellikleri araştırmışlardır [25].

Zhu vd. $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nano çubukları üretmek amacıyla NaOH , MgCl_2 ve H_3BO_3 reaktiflerini kullanmışlardır. Oda koşullarında bu 3 reaktifin karıştırılmasının ardından reaktif karışımı 18 saat boyunca 240°C de tutulmuştur. Gerekli süzme, kurutma vb. işlemlerinin ardından $0,5\text{--}9\ \mu\text{m}$ uzunluğunda ve $20\text{--}70\ \text{nm}$ çapında $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nano çubuklarının üretimi gerçekleştirilmiştir [26].

Körük ve Girgin sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum sülfatın ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) hidrotermal koşullardaki reaksiyonları sonucu magnezyum borat bileşiklerini elde etmişlerdir. B/Mg molar oran, pH, reaksiyon süresi ve çöktürme sıcaklığı gibi parametrelerin üretim üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu B/Mg molar oranının $3,60\text{--}4,80$ ve çöktürme sıcaklığının 5°C olduğu koşulların optimum koşullar olduğu ortaya konmuştur [27].

Kumari vd. magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($MgNO_3 \cdot 6H_2O$), bor kaynağı olarak ise sodyum bor hidrat ($NaBH_4$) kullanarak hidrotermal yöntem ile magnezyum bor hidrat üretimi gerçekleştirmişlerdir. $MgNO_3 \cdot 6H_2O$ ve $NaBH_4$ reaktiflerinin sulu ortamda karıştırılmasının ardından karışım teflon otoklavda $200^\circ C$ 'de 24 saat boyunca tutularak magnezyum bor hidrat üretilmiştir. Sentezin gerçekleştirilmesinden sonra XRD, SEM analizleri yapılarak magnezyum borat nano yapılarının morfolojisi incelenmiştir [28].

Kıpçak vd. magnezyum oksit (MgO) ve borik asitin (H_3BO_3) $80^\circ C$ 'deki reaksiyonu ile magnezyum borat minerali üretimini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon süresinin değiştirilmesiyle (30, 60, 120, 240 dk.) dört farklı magnezyum borat mineralinin üretildiği gözlemlenmiş ve elde edilen minerallerin XRD analizleri yapılmıştır [29].

Kıpçak vd. hidrotermal metotla magnezyum borat ürettikleri çalışmada magnezyum kaynağı olarak altın üretim tesisinin atığı olan magnezyumu, bor kaynağı olarak ise bor oksiti (B_2O_3) kullanmışlardır. XRD, FT-IR analizleri yapılarak dört farklı reaksiyon süresinde (30, 60, 120, 240 dk.) çalışarak üretilen magnezyum borat bileşiklerinin karakterizasyonu yapılmıştır [30].

Şenberber vd. MgO ve B_2O_3 kullanarak, $80^\circ C$ ve 30 dakika - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda manyetik karıştırma kullanarak sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş ve reaksiyon süresinin üretime olan etkisini incelemişlerdir [31].

Wang vd. nano boyutta magnezyum borat sentezlemek amacıyla magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat $MgNO_3 \cdot 6H_2O$, bor kaynağı olarak boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) kullanarak hidrotermal yöntem ile üretim gerçekleştirmişlerdir. Üretilen magnezyum borat kristallerini $100^\circ C$ 'de vakum altında 4 saat boyunca kurutmuş ve ardından kuruyan ürünü $700^\circ C$ 'lik yüksek sıcaklık fırınında 2 saat bekleterek ürünün nano boyutta olması sağlamışlardır [32].

Yılmaz magnezyum karbonatın ($(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$) kalsinasyonu ile elde ettiği magnezyum oksit (MgO) ile borik asiti (H_3BO_3) $100^\circ C$ 'de hidrotermal yöntemle reaksiyona sokmuş ve admontit ($Mg_2B_{12}O_{20} \cdot 15H_2O$) üretmiştir [20].

Literatür incelendiğinde günümüze kadar yapılan magnezyum borat sentezi çalışmalarının birçoğu yüksek sıcaklıklarda ($>100^\circ C$) ve uzun reaksiyon sürelerinde (>2

saat) gerçekleştirildiği ayrıca elde edilen ürünlerin istenilen kristallikte olmadığı görülmüştür.

1.1.8.1 Ultrasonik Karıştırma Yöntemiyle Üretim Yapılması

Magnezyum boratın hidrotermal yöntemle üretiminde manyetik karıştırma dışında ultrasonik karıştırma da kullanılabilir. Ultrasonik karıştırma magnezyum borat sentezi için daha önce yapılan çalışmalarda çok fazla kullanılan bir yöntem olmamasına rağmen diğer bazı bileşiklerin üretiminde kullanılmıştır. Literatürde magnezyum borat üretiminde Kumari vd. yaptıkları çalışmada hammadde çözeltilerinin ultrasonik ortamda karıştırılmasıyla daha homojen ve berrak çözelti elde edildiğini ortaya koymuşlardır [28].

Kıpçak magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksit ve magnezyum atıkları, bor kaynağı olarak ise borik asit ve bor oksit kullandığı çalışmasında ultrasonik karıştırma kullanarak yaptığı hidrotermal çalışmada Admontit ve Mkalisterit minerallerini elde etmiştir [13].

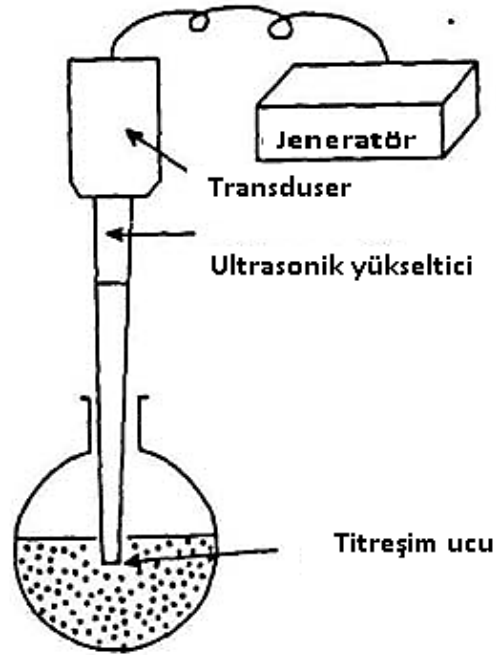
Ayrıca Yılmaz vd. boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) hammaddelerini kullanarak ve ultrasonik karıştırma ile sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) üretimini gerçekleştirmişlerdir [34].

Akşener vd. farklı borat çözeltilerini (boraks, borik asit, sodyum metaborat) kullanarak yaptıkları β -baryum metaborat (BaB_2O_4) sentezinde ultrasonik prob kullanarak karıştırmayı daha etkin bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Verim %90 olarak ortaya çıkmıştır [35].

1.2 Tezin Amacı

Ülkemiz bor rezervi bakımından dünyada birinci sırada yer almasına rağmen henüz konsantre ve temel rafine bor bileşikleri dışında herhangi bir üretim yapılmamaktadır. Türkiye’de bulunan sodyum boratlardan magnezyum klorür varlığında üstün özelliklere sahip, birçok spesifik uygulamada kullanılabilen ve ülkemizde fazla bulunmayan magnezyum boratların hidrotermal yöntem ile iki farklı karıştırma yoluyla üretilmesi hedeflenmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk hedef, 100°C ve daha düşük sıcaklıklarda ve literatürde yer alan reaksiyon sürelerinden daha kısa sürelerde, kristallliği yüksek olan magnezyum borat minerallerinin üretilmesidir. Sentezler gerçekleştirilirken hidrotermal yöntem kullanılacaktır. Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilecek bu reaksiyonlarda manyetik ve ultrasonik karıştırma teknikleri kullanılarak her iki yöntemin magnezyum borat üretimi üzerindeki etkileri incelenecektir. Ultrasonik prob (Şekil 1.7) ile yapılacak karıştırma işlemi ile reaksiyonlar daha kısa sürelerde ve dah az enerji harcanarak yapılacaktır. Tüm bu reaksiyonlar gerçekleştirilirken magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) bor kaynağı olarak da tinkalkonit ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) ve boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) kullanılacaktır. Bu sodyum boratlara ek olarak bor oksit (B_2O_3) ve borik asit (H_3BO_3) de bor ilave bor kaynakları olacaktır. Farklı bor kaynakları kullanılmasının magnezyum borat ürününün özelliklerine etkisi de incelenecek bir diğer noktadır.



Şekil 1. 7 Ultrasonik prob [33]

Üretilen magnezyum boratların karakterizasyon çalışmaları XRD (X Işını Kırınımı), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), Raman Spektroskopisi ve SEM (Taramalı

Elektron Mikroskobu) teknikleri ile gerçekleştirilecektir. Ayrıca ürünlerin B_2O_3 içerikleri ile titrasyon yöntemi ile hesaplandıktan sonra reaksiyon verimleri de hesaplanacaktır.

1.3 Hipotez

Stratejik açıdan önemi olan ve birçok kullanım alanına sahip bor mineralleriyle ilgili çalışmalar her geçen gün biraz daha artmaktadır. Diğer bor minerallerine göre magnezyum boratlar hafifliği, yüksek mukavemeti, izolasyon malzemesi olarak kullanılması, yüksek ısı direnci, korozif olmaması, doğal ve sentetik yollardan yüksek saflıkta elde edilebilmesi gibi özellikler sayesinde son on yılda endüstrinin ve araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Çok fazla çeşitte magnezyum borat mineralleri olsa da rezerv bakımından zengin rezervler görülmemektedir.

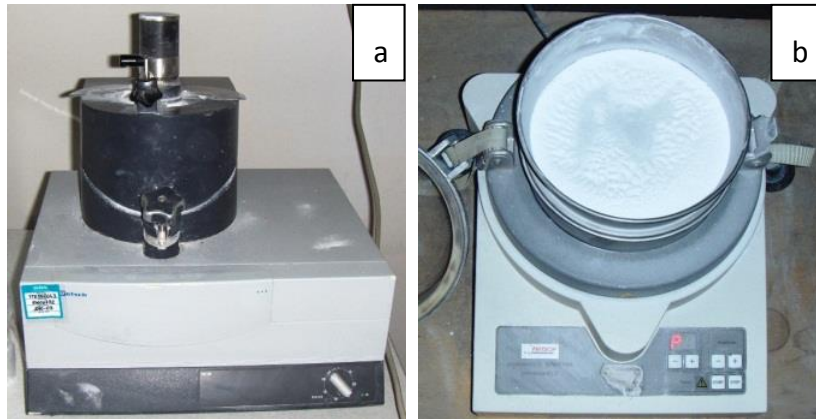
Bu yüksek lisans tez çalışması ile dünya üzerinde büyük rezervi olmayan fakat önemli bir mineral olan magnezyum boratın yapay olarak düşük sıcaklıklarda ve kısa reaksiyon sürelerinde üretilmesi hedeflenmektedir.

BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması

Deneysel çalışmalarda bor kaynakları olarak tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) ve magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bor kaynakları EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiş ve sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu $75\mu\text{m}$ altı olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 2.1’de bor kaynaklarının hazırlanması sırasında kullanılan cihazlar gösterilmiştir.



Şekil 2.1 a) Retsch agat havan, b) Fritsch elek sarsma makinesi

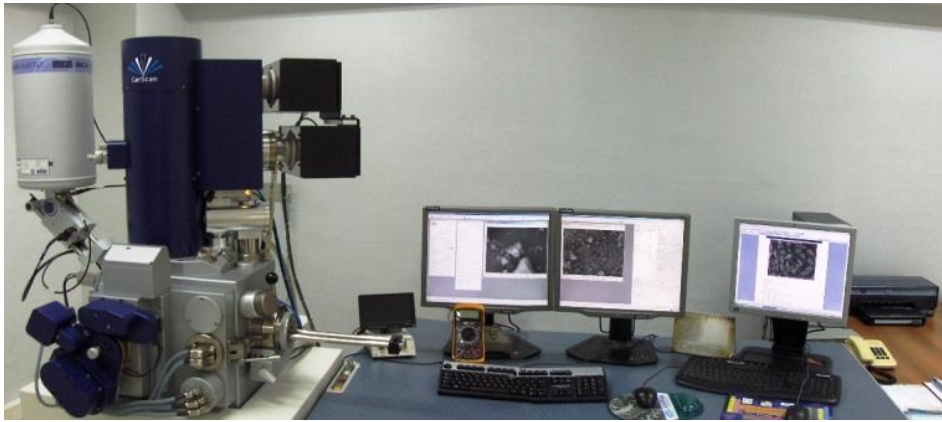
Magnezyum kaynağı olarak kullanılan magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Merck (99,9%) kalitesinde temin edilmiş ve çalışmalarda herhangi bir önışleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılacak hammaddelerin kimlik tespitleri Philips Pananalytical X-ışını Kırınım (XRD) cihazında 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-K α tüpünde elde edilen X-ışınlarıyla yapılmıştır (Şekil 2.2).



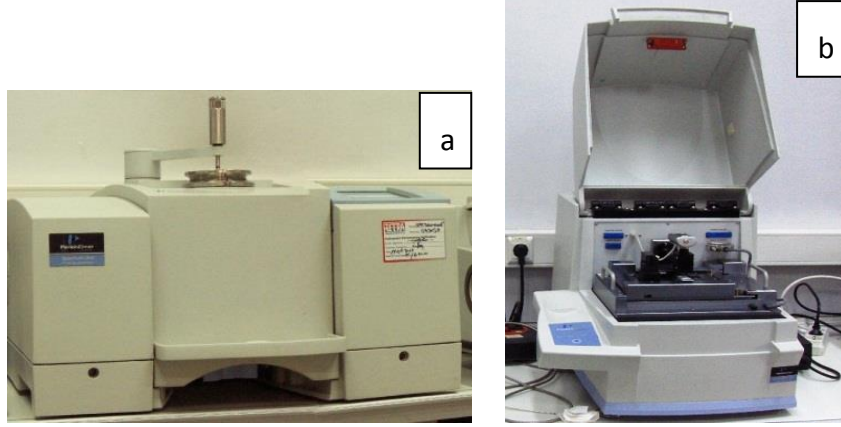
Şekil 2.2 X-ışını kırınım cihazı (XRD)

CamScan Apollo 300 marka Field-Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak ve analizler 20 kV'de gerçekleştirilerek hammaddelerin yüzey yapıları incelenmiştir (Şekil 2.3). Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilmiş ve büyütme oranları 5000, 10000, 20000 kat olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Yapılan çalışmalarda Perkin Elmer marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Şekil 2.4a) ile tarama sayısı 4 ve çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak $1800\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında hammaddelerin kendilerine ait özel bantları tespit edilmiştir. Raman spektroskopisi tekniği ile Perkin Elmer Brand Raman Spektroskopisi (Şekil 2.4b) cihazında 4s deney süresi ve 4 deney sayısı ile $1800\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında analizler gerçekleştirilmiş ve görünür bölge altında hammaddelerin kendilerine ait özel bantları tespit edilmiştir.



Şekil 2. 4 a) Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi cihazı (FT-IR), b) Raman cihazı

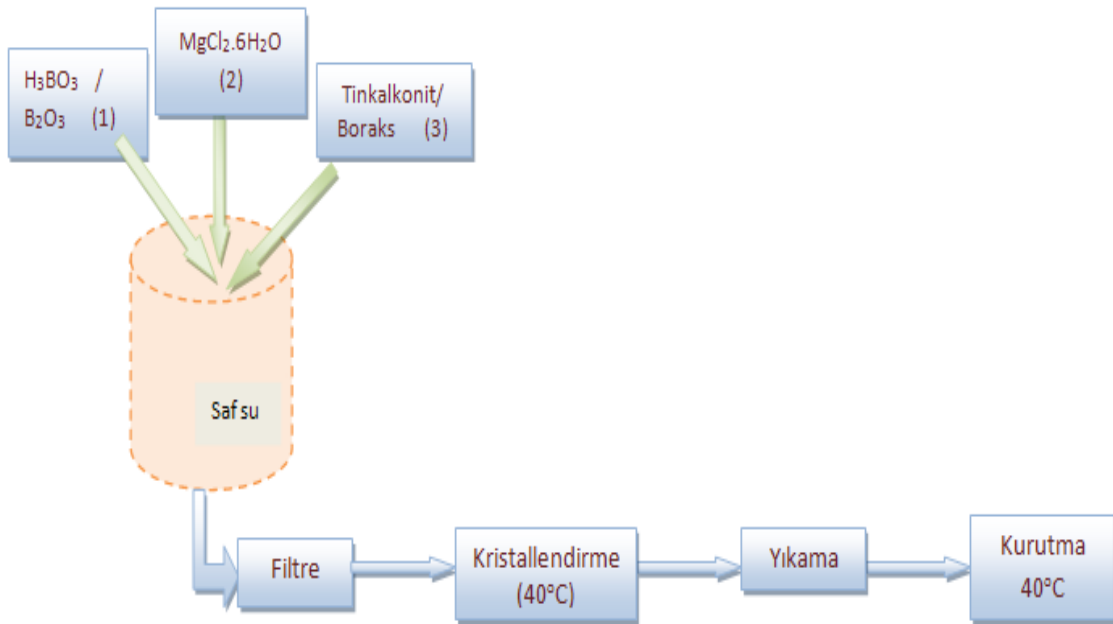
2.2 Hidrotermal Yöntem ile Magnezyum Borat Sentezi

2.2.1 Manyetik Karıştırma

Manyetik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal yöntemle magnezyum borat sentezlerinde deneylere başlanmadan önce en iyi verim ve XRD kristal skorunun alınabileceği mol oranlarının (Mg:B) belirlenmesi adına ödenemeler gerçekleştirilmiştir. Mg: B oranı 1:4-1:8 arasındaki değerler denenmiştir.

Deneylerde sıvı ortam olarak saf su kullanılmış ve “Human Power I+” marka su arıtma sistemi tarafından sağlanmıştır. Yapılan ödenemeler sonucunda dört farklı reaksiyon süresi (30, 60, 120, 240 dakika) ve 3 farklı sıcaklık (60, 80, 100°C) ile çalışılarak bu değişen koşulların ürün üzerine etkileri incelenmiştir.

Deneylerde H_3BO_3 ve B_2O_3 bileşikleri ile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ saf suda çözündürülmüştür. Reaktör içindeki karışım reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklığa ulaştığında tinkalkonit ve boraks ilavesi yapılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı termokupl kullanılarak kontrol altında tutulmuştur. Reaksiyon süresi bittiğinde reaksiyona girmemiş borik asit ve bor oksit fazlasının uzaklaştırılması için reaksiyon kabındaki ürünler sıcak saf su kullanılarak filtre edilmiş ve filtre kâğıdından geçen kısım $40^\circ C$ 'lik etüvde suyu uzaklaşıp magnezyum borat kristalleri oluşuncaya kadar bekletilmiştir. Kristallenen magnezyum borat %96'lık etil alkolde, reaksiyon sırasında magnezyum boratla beraber oluşan sodyum klorürün ($NaCl$) uzaklaştırılması için yıkanmıştır. Yıkanan ve filtre kâğıdı üzerinde kalan magnezyum borat mineralleri tekrar $40^\circ C$ 'de etüvde kurutulmuştur Reaksiyon şeması ve uygulanan adımlar Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 Reaksiyon şeması ve uygulanan adımlar

2.2.2 Ultrasonik Karıştırma

Reaksiyona girecek magnezyum ve bor kaynakları manyetik karıştırmanın kullanıldığı reaksiyonlardaki gibi hazırlanmış sadece karıştırma yöntemi değiştirilmiştir. Reaksiyonların gerçekleştirileceği sıcaklıklar 60, 80, 100°C; reaksiyon süreleri ise çeşitli ödeneler 5, 10, 15 ve 20 dk olarak belirlenmiştir. Ultrasonik karışmanın sağlanması amacıyla Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob kullanılmıştır ve reaksiyon sıcaklığı termokupl kullanılarak kontrol altında tutulmuştur. Reaksiyon süresinin tamamlanmasını takiben oluşan ürünler manyetik karıştırmada olduğu gibi yıkama ve etüvde kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur.

2.3 Sentezlenen Magnezyum Boratların Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen magnezyum borat numunelerinin karakterizasyonları XRD, FT-IR, Raman teknikleri kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-K α tüpünde elde edilen X-ışınlarıyla 2 θ aralığı 10°-60° seçilerek gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve Raman analizleri hammadde tanımlama analizlerindeki koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Ürünü B₂O₃ içeriğini saptamak için ise B₂O₃ analizleri yapılmıştır. Üretilen magnezyum boratlardan 1 gr alınarak 5 ml %37 lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde çözündürülmüş ve bu karışım saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Aynı şekilde referans olarak kullanılacak borik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Metrohm marka 794 Basic Titration model titrasyon cihazı kullanılarak NaOH çözeltisi ile öncelikle referans çözelti titre edilmiştir. Ardından hazırlanan magnezyum borat çözeltileri titre edilerek B₂O₃ analizleri gerçekleştirilmiştir [32].

Karakterizasyon çalışmalarının son basamağı olarak ürünlerin yüzey özelliklerinin incelendiği SEM analizleri yapılmıştır. CamScan Apollo 300 field-emission (SEM) kullanılarak 20 kV'de gerçekleştirilen analizlerde Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde 5000, 10000, 20000 oranlarında büyütme yapılarak 10000 büyütmede tane boyutu analizi yapılmıştır.

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR

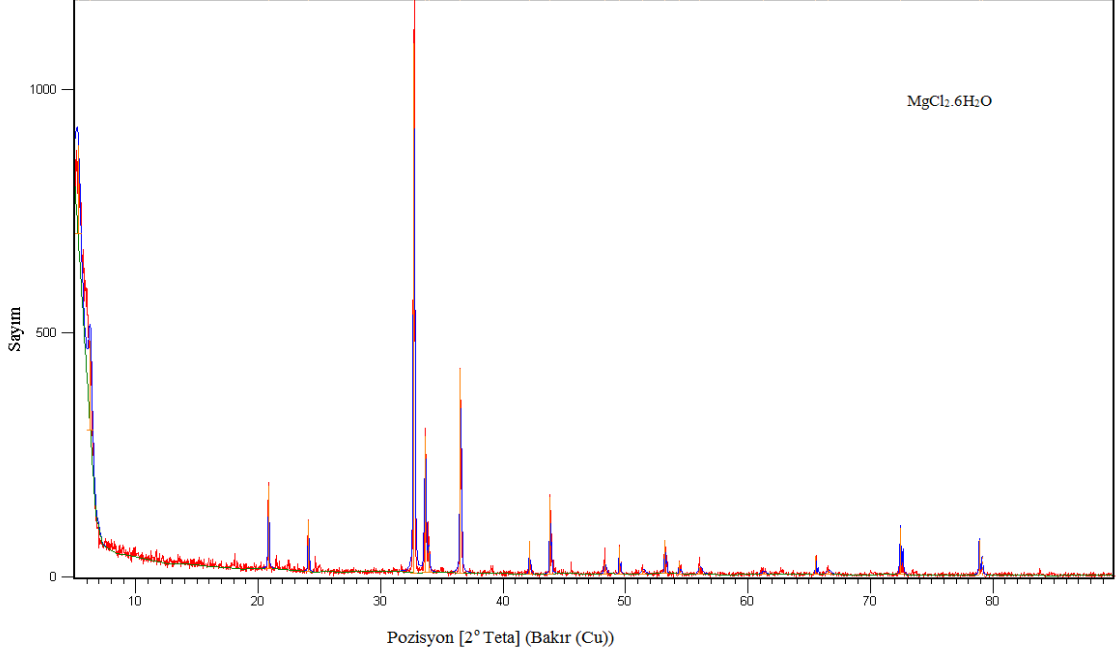
3.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlerde kullanılan hammaddelerin XRD sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Kullanılan magnezyum kaynağı olan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ’ye ait XRD paterni Şekil 3.1’de, Tinkalkonit ve Boraksın XRD paternleri Şekil 3.2’de ve bor oksit ile borik asitin XRD paternleri ise Şekil 3.3’te yer almaktadır.

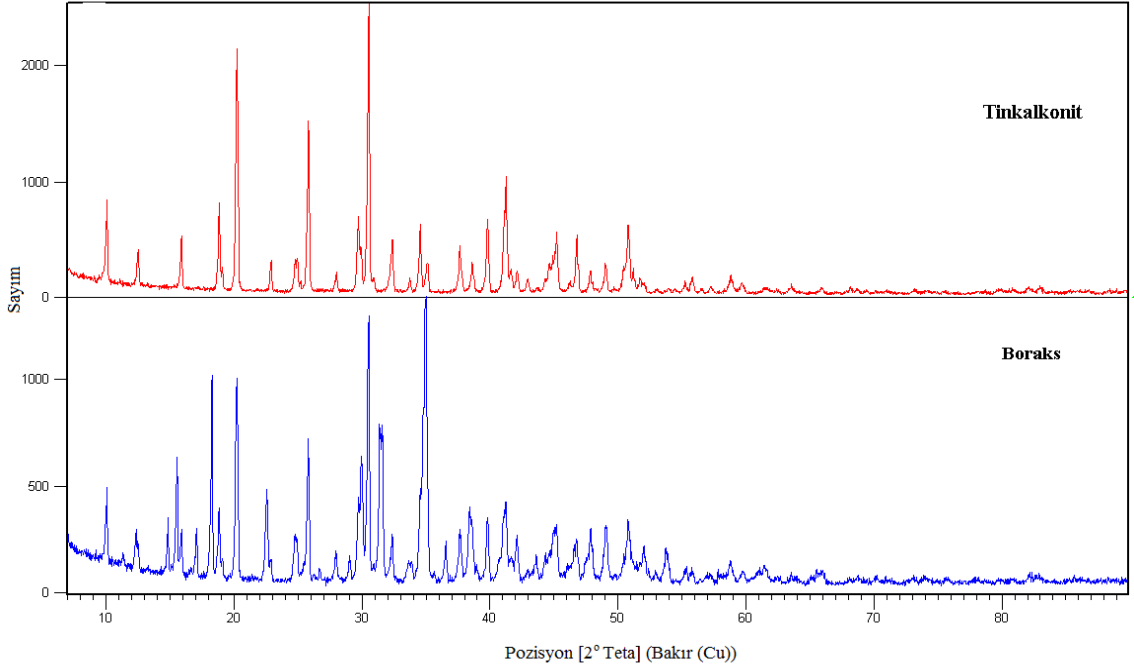
Çizelge 3. 1 Hammaddelerin XRD sonuçları [33], [34]

Hammadde	Pdf #	Mineral ismi	Mineral formülü
Tinkalkonit	01-079-1529	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks	01-075-1078	Boraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
	01-079-1529	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Magnezyum klorür hekzahidrat	01-077-1268	Magnezyum klorür hekzahidrat	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Borik asit	01-073-2158	Sassolit	H_3BO_3
Bor oksit	00-006-0297	Bor oksit	B_2O_3
	01-088-2485	Bor oksit	B_2O

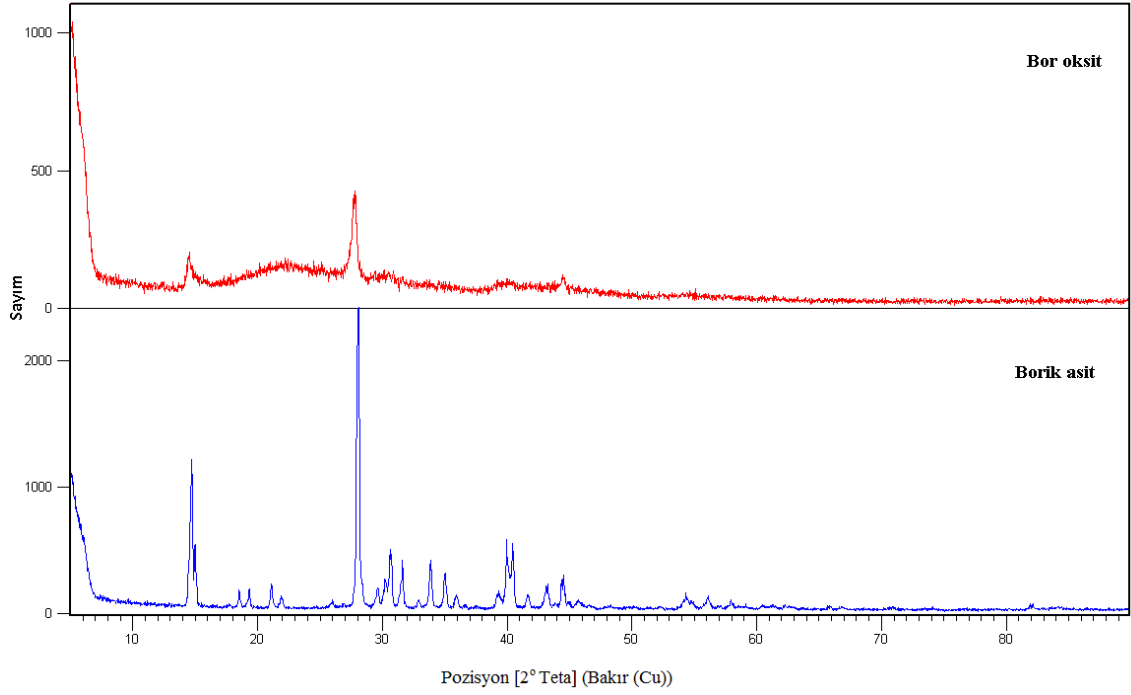
Magnezyum klorür heksahidrat, “01-077-1268” XRD referans kodlu Magnezyum klorür heksahidrat, tinkalkonit “01-079-1529” kodlu Tinkalkonit, boraks “01-075-1078” Boraks ve “01-079-1529” kodlu Tinkalkonit, Borik asit “01-073-2158” kodlu Sassolit, Bor oksit ise “00-006-0297” ve “01-088-2485” kodlarına sahip farklı moleköl formüllerinde Bor oksit olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun XRD paterni

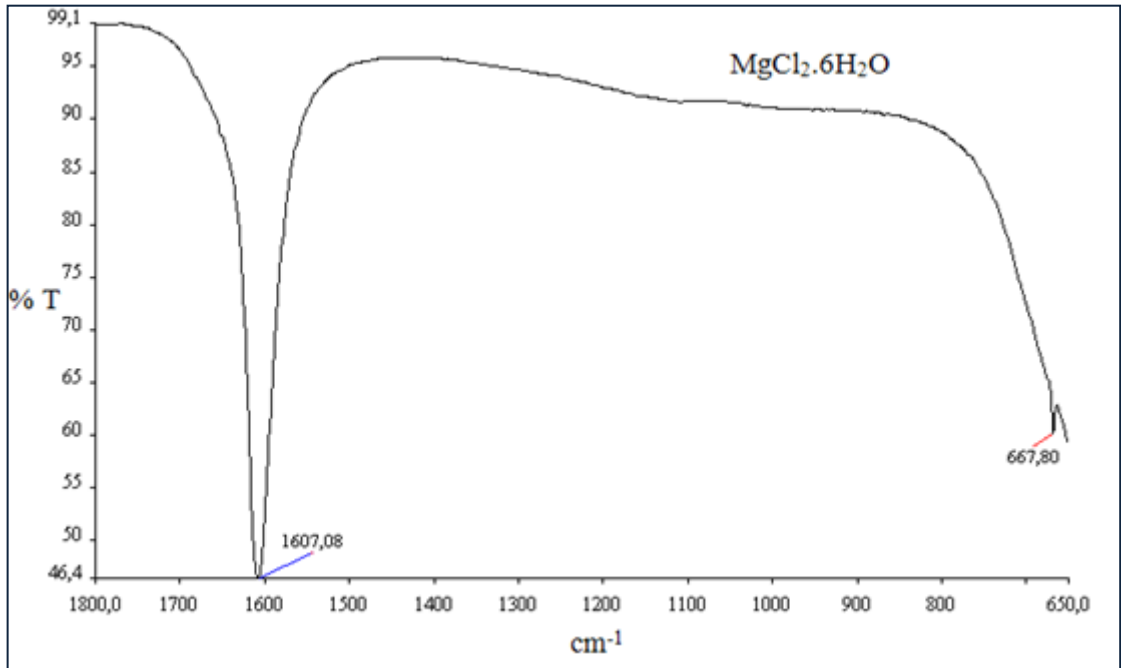


Şekil 3.2 Tinkalkonit ve boraksın XRD paternleri

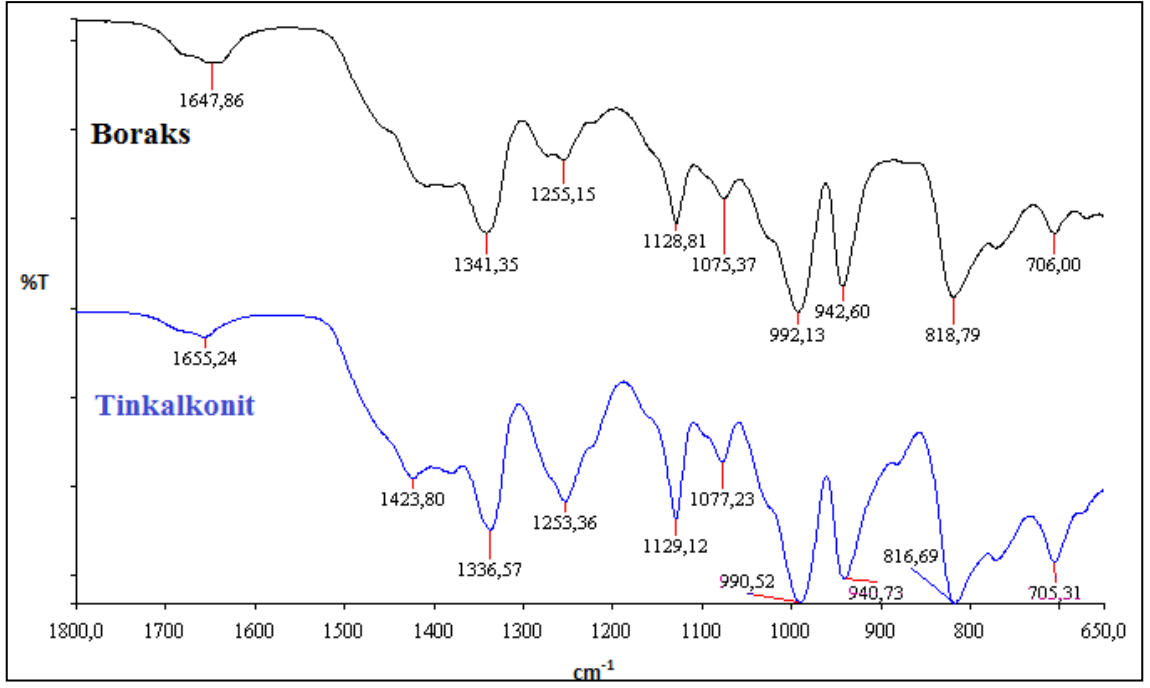


Şekil 3.3 Bor oksit ve borik asidin XRD paternleri

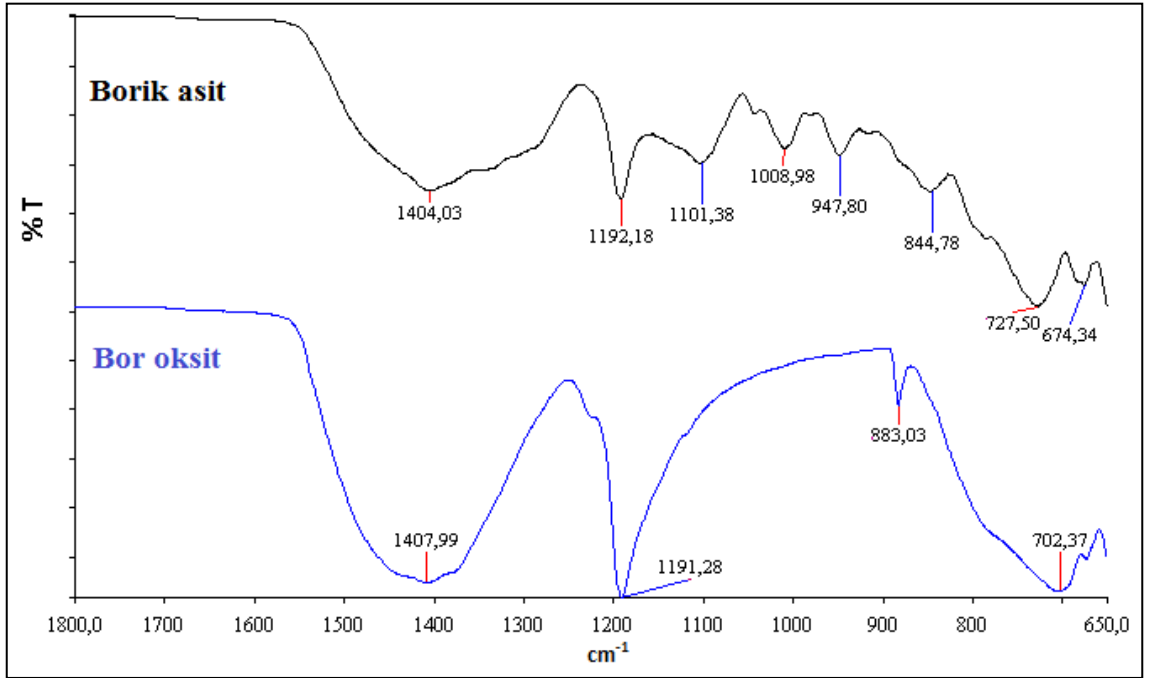
Hammaddelerin FT-IR spektrumları Şekil 3.4 ile Şekil 3.6 arasında ve Raman spektrumları ise Şekil 3.7 ve Şekil 3.9’da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde borik asidin, bor oksidin, tinkalkonitin, boraksın karakteristik piklerine rastlanmıştır.



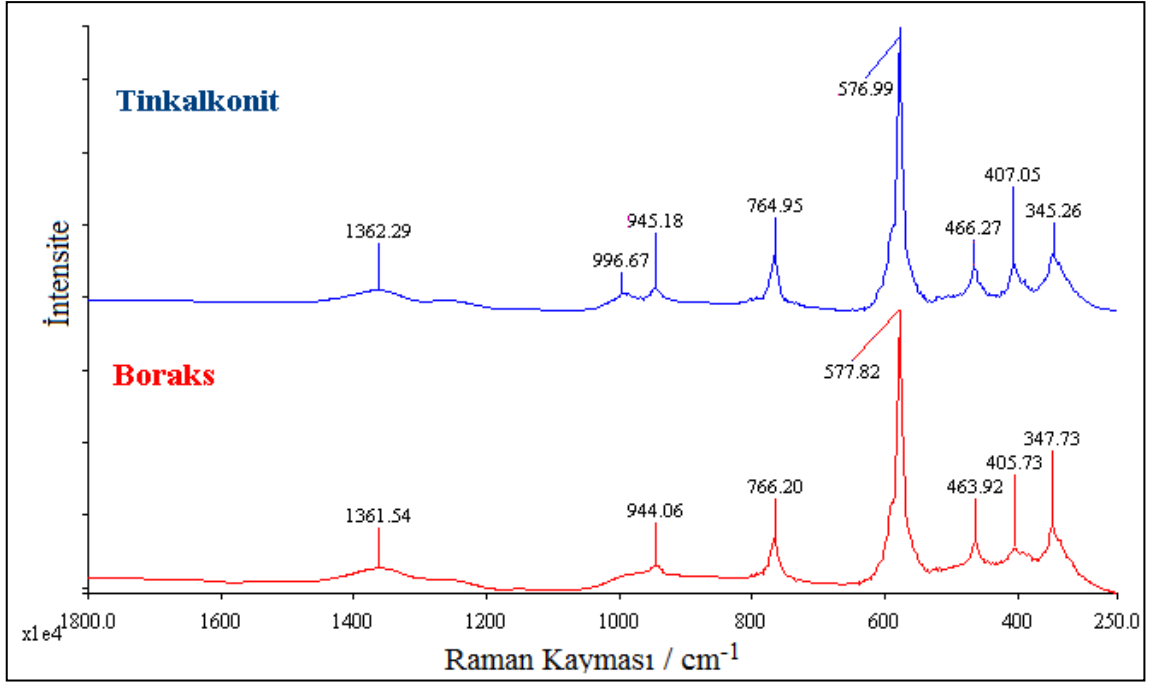
Şekil 3.4 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzuna ait FT-IR spektrumu



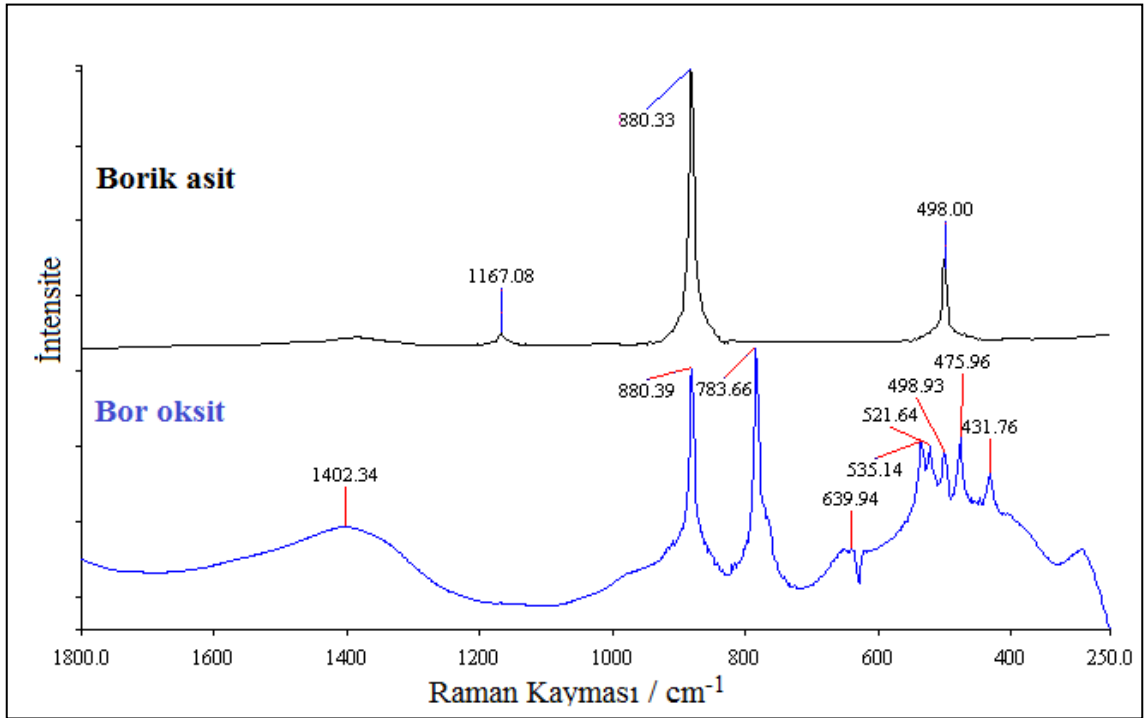
Şekil 3.5 Boraks ve tinkalkonite ait FT-IR spektrumları



Şekil 3.6 Bor oksit ve borik aside ait FT-IR spektrumları



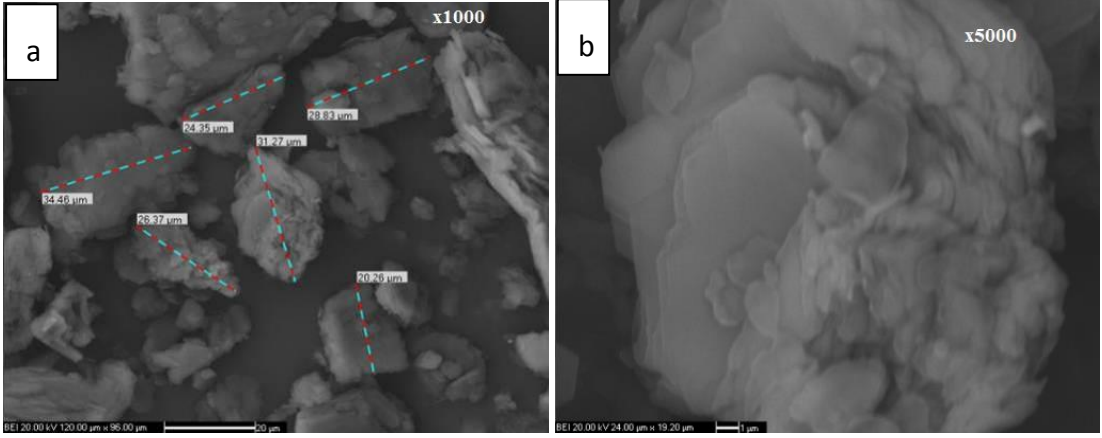
Şekil 3.7 Tinkalkonit ve boraksa ait Raman spektrumları



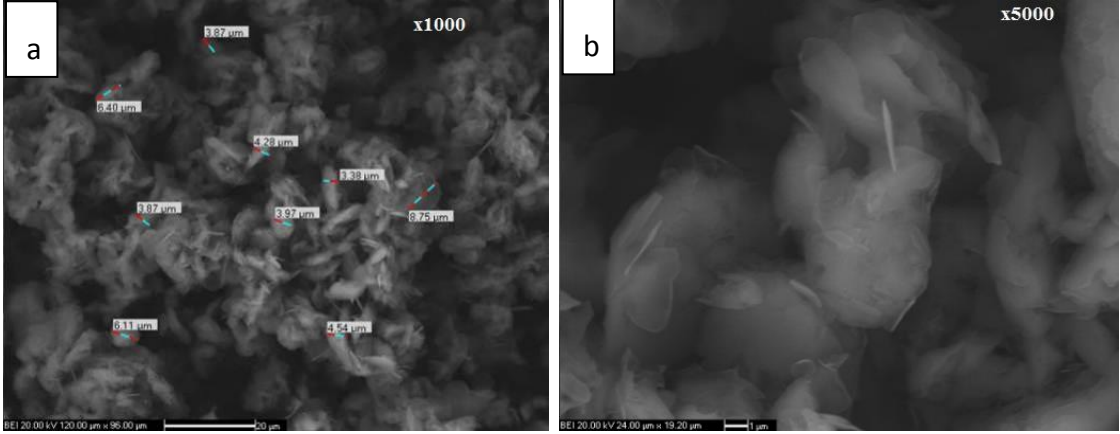
Şekil 3.8 Bor oksit ve borik aside ait Raman spektrumları

Şekil 3.9'da yer alan borik asitin SEM görüntülerine göre deneylerde kullanılan borik asitin tane boyutu mikron seviyesindedir. Katmanlı ve beyaz renktedir. Bor oksit ise borik asite göre daha küçük tane boyutludur ve pürüzlü bir yapıya sahiptir (Şekil 3.10).

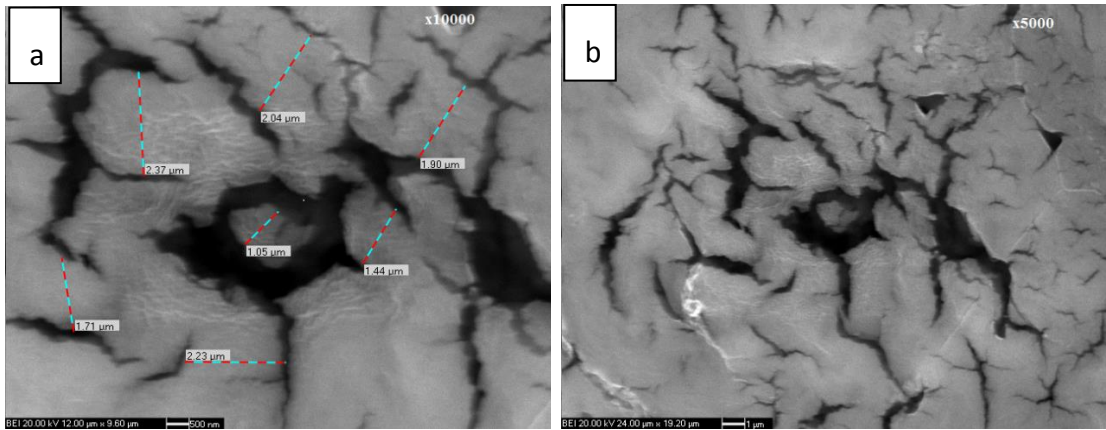
Deneysel çalışmalarda kullanılan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu beyaz ve yassı, mikron boyutunda tanelere sahiptir (Şekil 3.11).



Şekil 3.9 Borik aside ait SEM görüntüleri (a: 1000 büyütme, b: 5000 büyütme) [13]

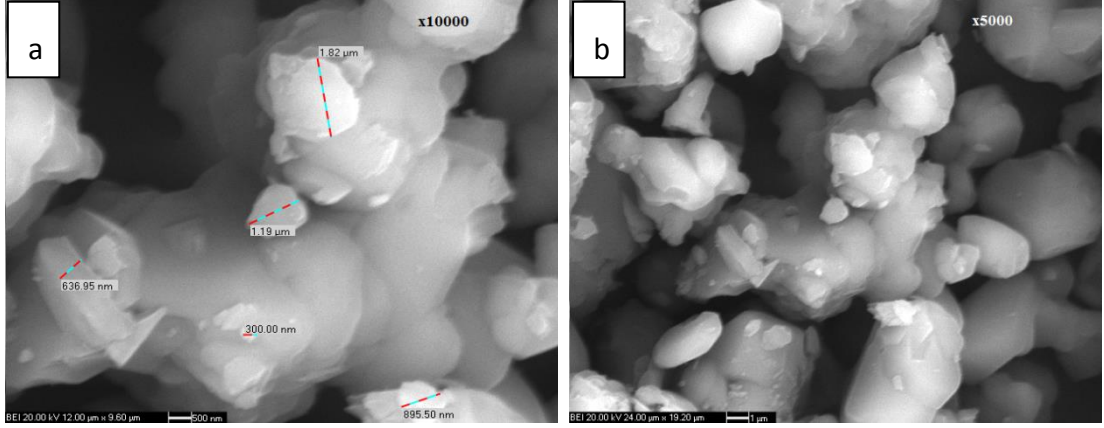


Şekil 3.10 Bor oksite ait SEM görüntüleri (a: 1000 büyütme, b: 5000 büyütme) [13]

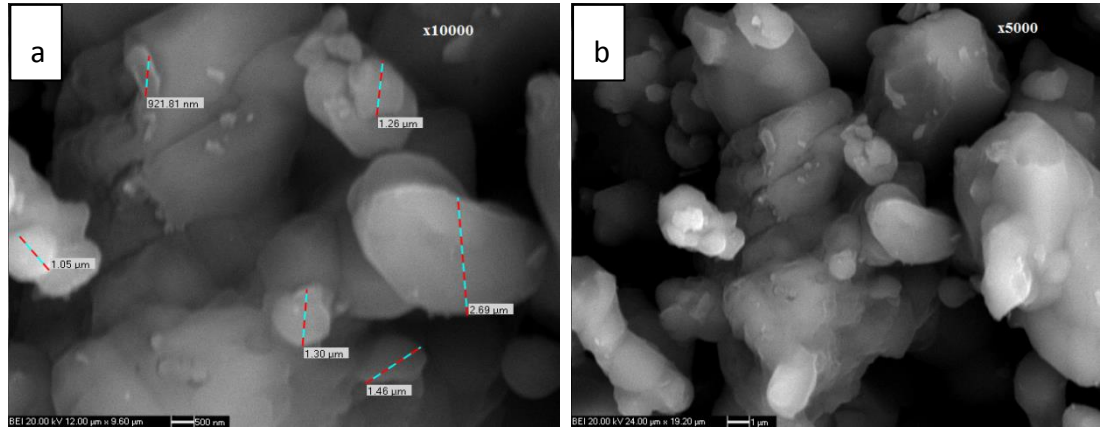


Şekil 3.11 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzuna ait SEM görüntüleri (a: 1000 büyütme, b: 5000 büyütme)

Boraks ve tinkalkonite ait SEM görüntüleri incelendiğinde her iki sodyum boratın da berzer yapıya sahip oldukları, beyaz ve birbirine yapışmış mikron boyutundaki tanelerden meydana geldikleri görülebilir (Şekil 3.12, Şekil 3.13)



Şekil 3.12 Boraksa ait SEM görüntüleri (a: 10000 büyütme, b: 5000 büyütme)



Şekil 3.13 Tinkalkonite ait SEM görüntüleri (a: 10000 büyütme, b: 5000 büyütme)

3.2 Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları

3.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Hidrotermal manyetik karıştırma metoduyla gerçekleştirilen magnezyum borat sentezi sonucu oluşan ürünlere ait XRD kristal skorları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Reaksiyonlar sonucu üretilen magnezyum boratlar yedi mol su içeren “admontit” ve dokuz mol su içeren “mkalisterit” ortaya çıkmıştır.

Çizelge 3.2 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD Kristal Skorları			
		Mc-T-H ^a		Mc-T-B ^b	
		▲	●	▲	●
60	30	68	64	59	64
	60	62	68	66	52
	120	65	35	59	58
	240	67	55	61	48
80	30	61	76	66	40
	60	65	54	70	-
	120	56	54	62	56
	240	49	60	63	45
100	30	45	80	47	79
	60	46	79	49	81
	120	44	80	39	81
	240	49	74	48	60

a: MgCl₂.6H₂O, tinkalkonit ve H₃BO₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonlar

b: MgCl₂.6H₂O, tinkalkonit ve B₂O₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonlar

▲ = Admontit, pdf # = 01-076-540, MgO(B₂O₃)₃.7(H₂O)

● = Mkalisterit, pdf # = 01-070-1902, Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂.9(H₂O)

Cizelge 3.2 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları-devamı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD Kristal Skorları			
		Mc-Bx-H ^c		Mc-Bx-B ^d	
		▲	●	▲	●
60	30	67	-	60	-
	60	68	-	63	-
	120	64	46	68	-
	240	63	-	71	-
80	30	64	-	65	-
	60	65	-	64	56
	120	57	-	60	-
	240	65	-	65	7
100	30	63	-	62	-
	60	70	-	58	31
	120	56	44	61	40
	240	62	-	64	17

c: MgCl₂.6H₂O, boraks ve H₃BO₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonlar

d: MgCl₂.6H₂O, boraks ve B₂O₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonlar

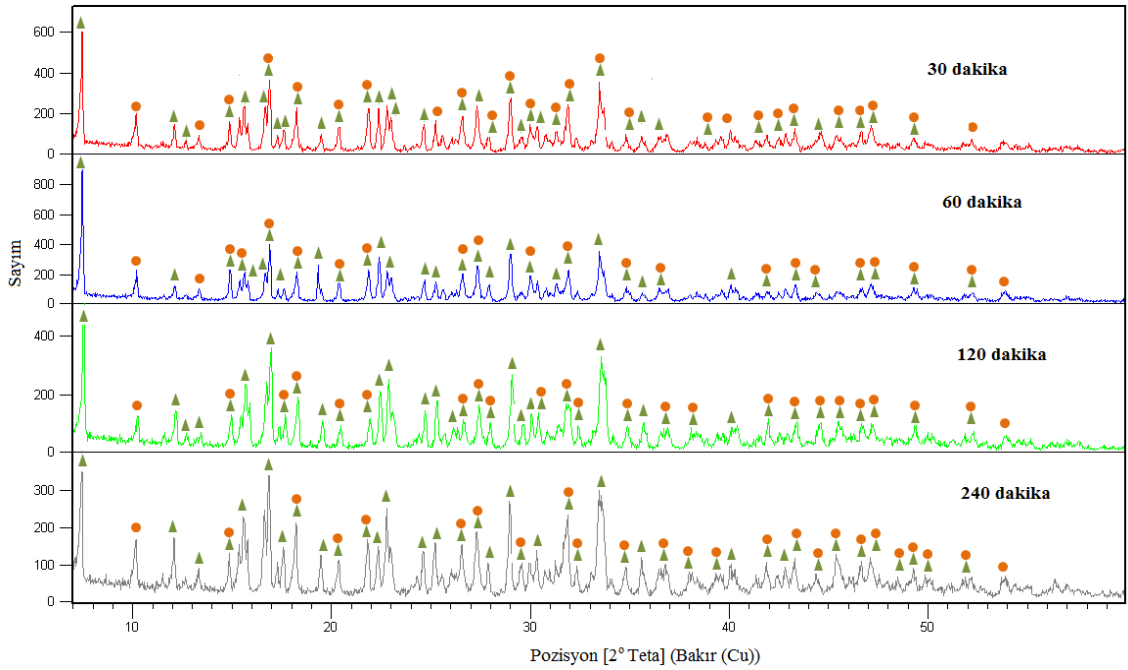
3.2.1.1 MgCl₂.6H₂O -Tinkalkonit-Borik Asit (Mc-T-H)

60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda tüm reaksiyon sürelerinde admontit ve mkalisteritin beraber olduğu reaksiyon süresi 30 dakika iken admontitin kristal skorunun mkalisterite göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında ise mkalisterite ait skorun admontitin skorundan daha büyük olduğu ve bir kısım admontit mineralinin mkalisterit yapısına dönüştüğü saptanmıştır. 120 dakikada admontit mineralinin skorunda önemli bir değişme gerçekleşmemişken mkalisteritin kristal skorunda düşme gözlemlenmiştir. 240 dakikada ise mkalisterit skorunda artış olmuştur (Şekil 3.14).

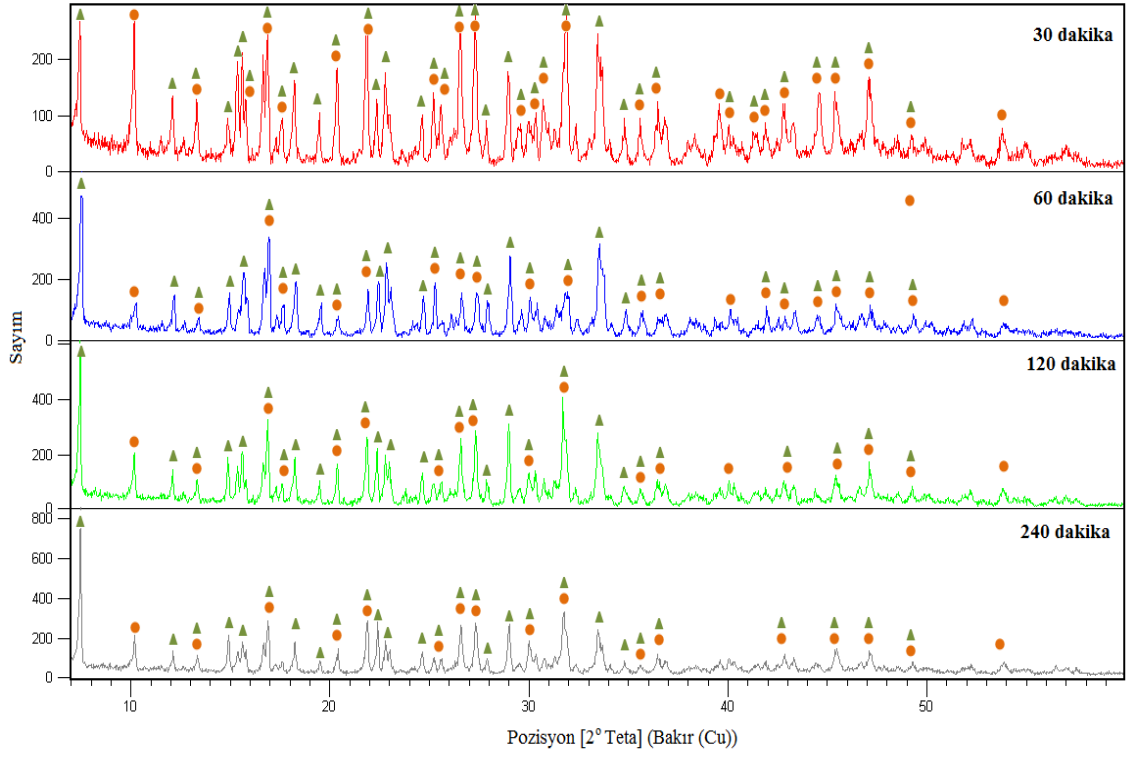
Reaksiyon sıcaklığı 80°C olduğunda tüm reaksiyon sürelerinde admontit ve mkalisterit oluşumu gerçekleşmektedir.

Reaksiyon süresi 30 dakika seçildiğinde mkaliseritin skorunun diğer sürelerdeki skorlardan daha yüksek olduğu ve reaksiyon süresi arttıkça mkalisterit skorunun azaldığı görülmüştür. Aynı sıcaklık için admontit skorunun en yüksek olduğu reaksiyon süresi 60 dakikada elde edilmiştir (Şekil 3.15).

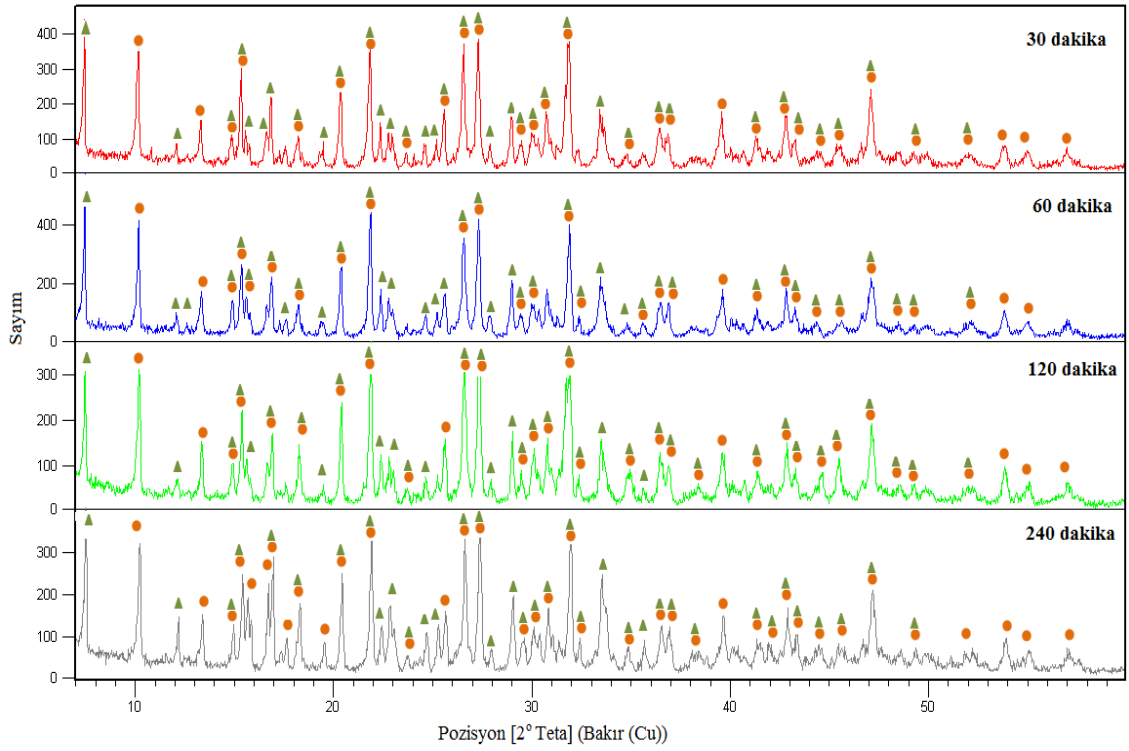
100°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonda ana bileşiğin mkalisterit olduğu görülmüştür. 30 ve 120 dakikalık reaksiyonlarda mkalisterit skoru en yüksek değerini alırken admontit skorları dört reaksiyon süresi için de birbirine yakın ve düşüktür (Şekil 3.16).



Şekil 3.14 Mc-T-H ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.15 Mc-T-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

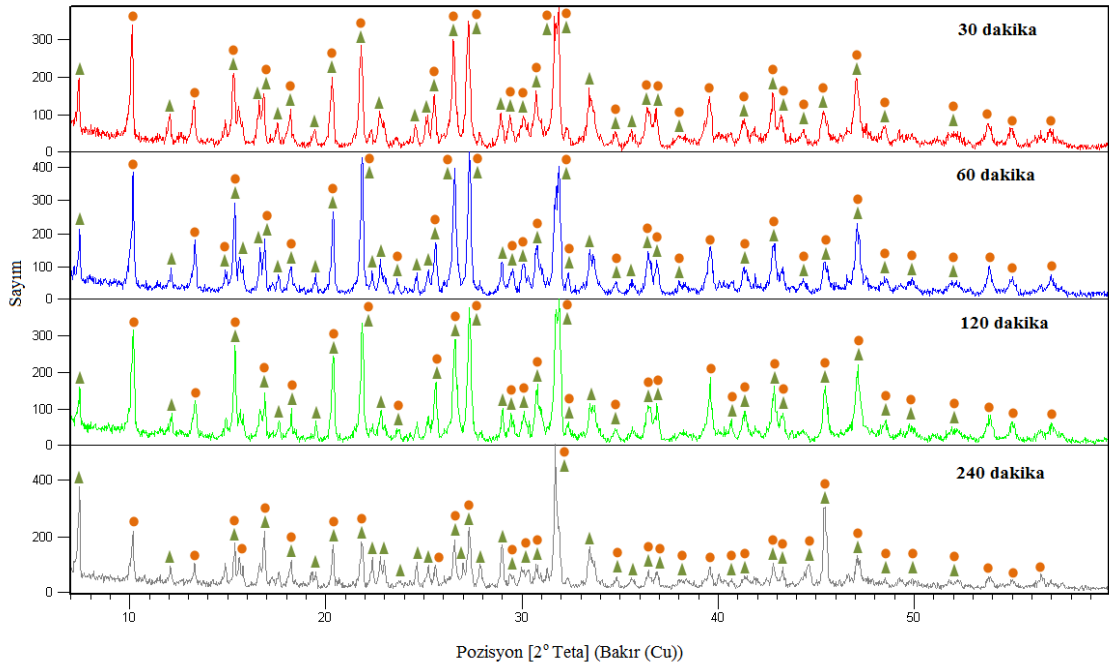


Şekil 3.16 Mc-T-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

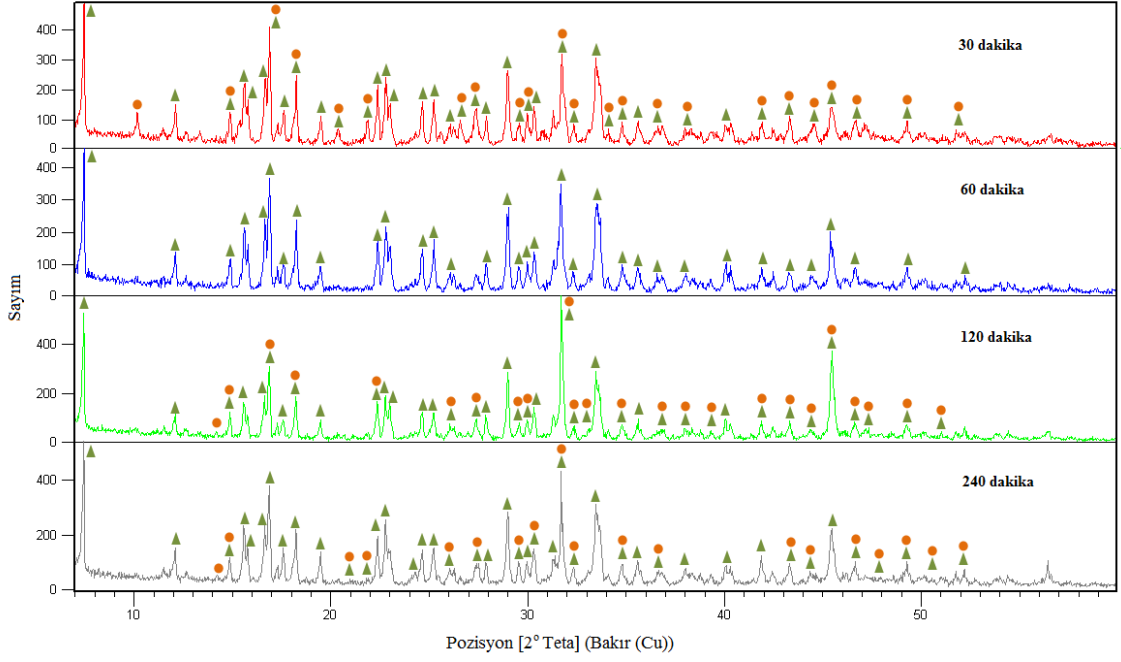
3.2.1.2 MgCl₂.6H₂O - Tinkalkonit-Bor Oksit (Mc-T-B)

60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonların tümünde admontit ve mkalisterit oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin 30 dakika olarak seçildiği deneylerde mkalisterit skoru admontit skorundan daha yüksekken reaksiyon süresi 60 dakika olduğunda mkalisteritin bir kısmının admontite dönüştüğü ve skorunun düştüğü gözlemlenmiştir. 120 dakikalık reaksiyonda ise admontit ve mkalisterit skorları birbirine yakın olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 3.17).

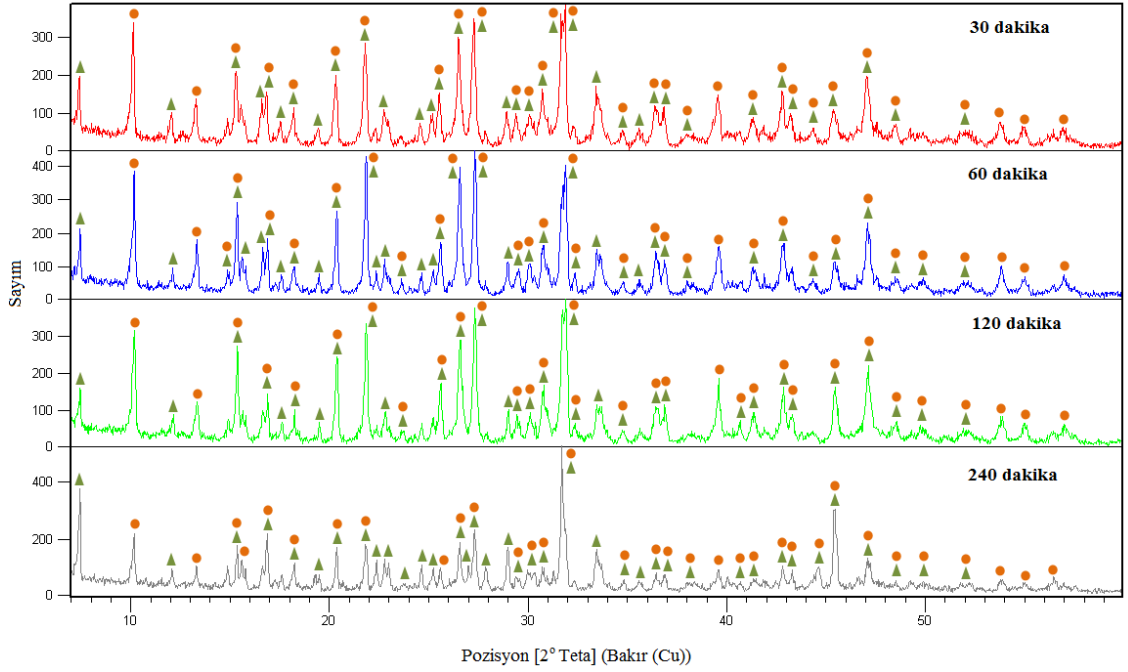
80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda 60 dakika dışındaki reaksiyon sürelerinde mkalisterit ve admontitin beraber olduğu görülmüştür. 30 dakikalık deneylerde admontit skoru mkalisterite oranla daha yüksektir. Reaksiyon 60 dakika boyunca sürdürüldüğünde ise saf admontit ve yüksek skorlu admontit elde edildiği fakat daha uzun reaksiyon sürelerine çıktığında admontitin bir kısmının mkalisterite dönüştüğü ve skorunun düştüğü görülmüştür (Şekil 3.18).



Şekil 3.17 Mc-T-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.18 Mc-T-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



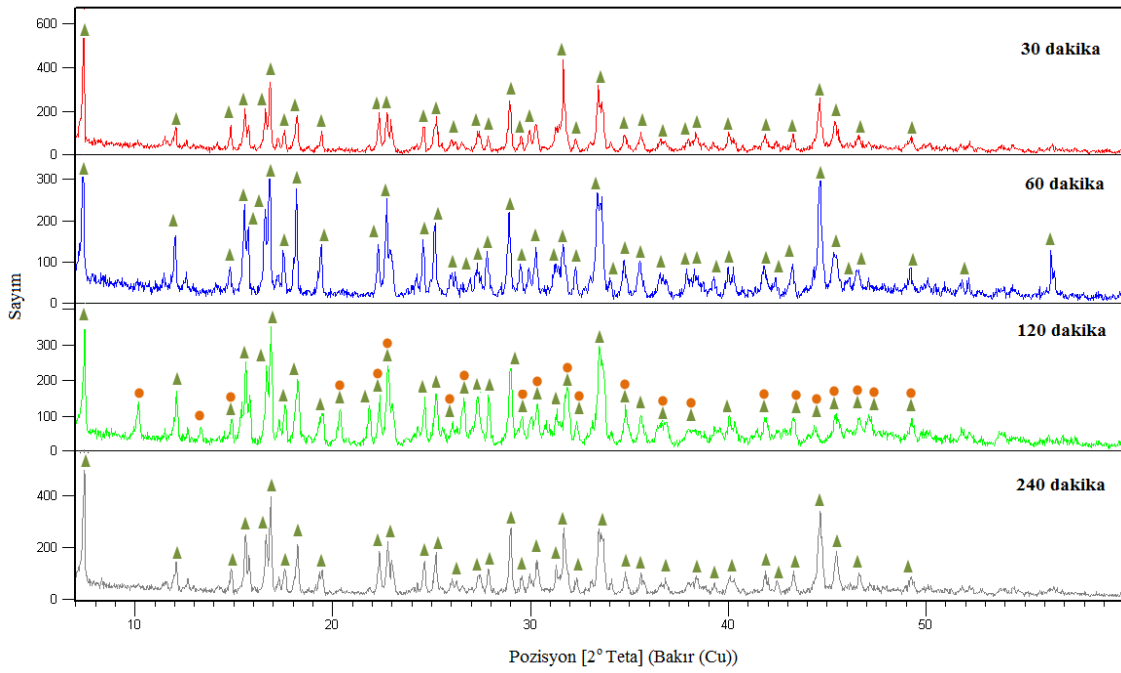
Şekil 3.19 Mc-T-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

Reaksiyon sıcaklığı olarak 100°C olduğunda tüm reaksiyon sürelerinde admontit ve mkalisteritten meydana gelen ikili karışım oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat ana bileşik mkalisterittir.

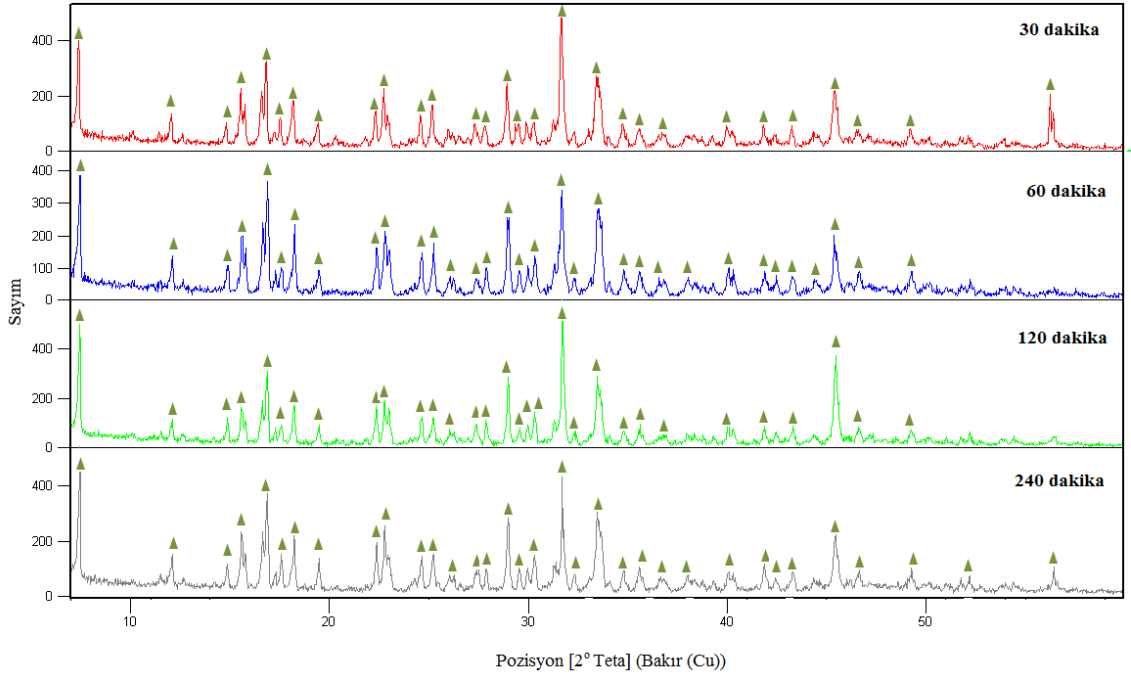
30, 60, 120 dakikalık reaksiyonlarda mkalisterit skorları birbirine yakın ve yüksektir. Reaksiyon 240 dakika boyunca devam ettirildiğinde ise mkalisteritin bir kısmının admontit formuna geçtiği ve skorunun düştüğü görülmüştür. Admontit için ise en düşük skor ise 120 dakikalık reaksiyon sonucu ortaya çıkmıştır (Şekil 3.19).

3.2.1.3 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - Boraks-Borik Asit (Mc-Bx-H)

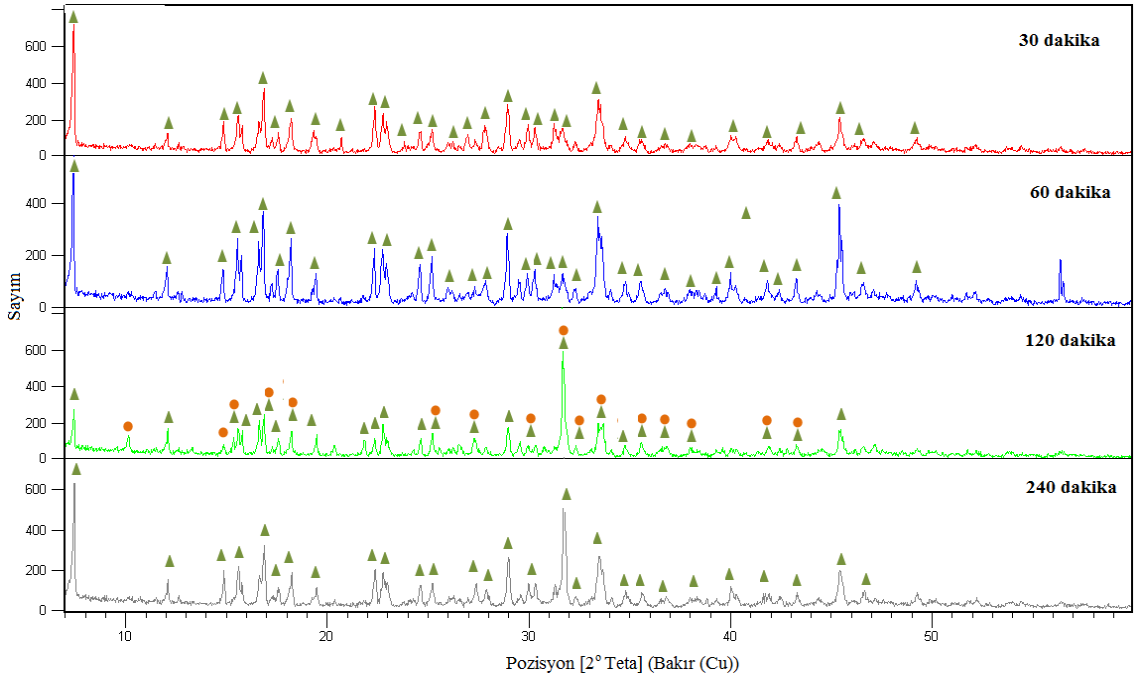
$60^\circ C$ 'de gerçekleştirilen sentezlerde 30 dakika ve 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde saf admontit oluşumu gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi 120 olduğunda ise bir kısım admontitin mkalisterite dönüşümü sonucu ikili bir karışım elde edilmiştir. Reaksiyon 240 dakika boyunca sürdürüldüğünde ise 120 dakikalık reaksiyonda oluşan mkalisteritin tekrardan admontite dönüştüğü görülmüştür (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 Mc-Bx-H ile $60^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.21 Mc-Bx-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



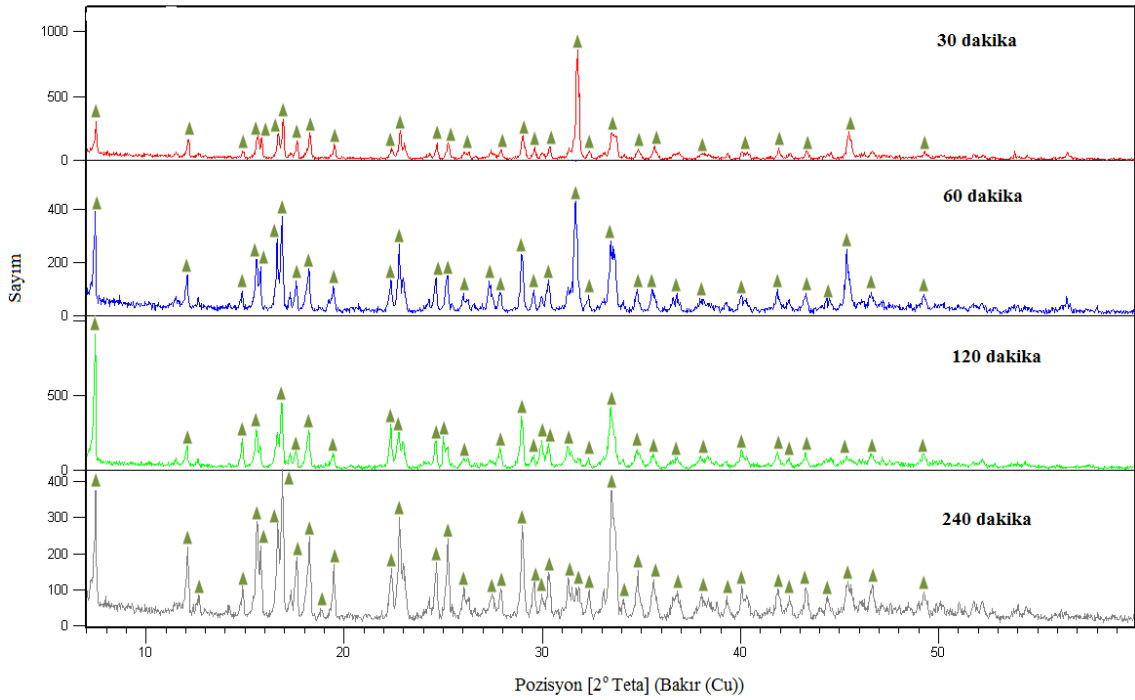
Şekil 3.22 Mc-Bx-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

Reaksiyon sıcaklığı 80°C olduğunda tüm reaksiyon sürelerinde saf admontit oluşmuştur. 30, 60, 240 dakikadaki kristal skorları birbirine yakın iken 120 dakikalık deneyde admontit skorunun düştüğü görülmüştür (Şekil 3.21).

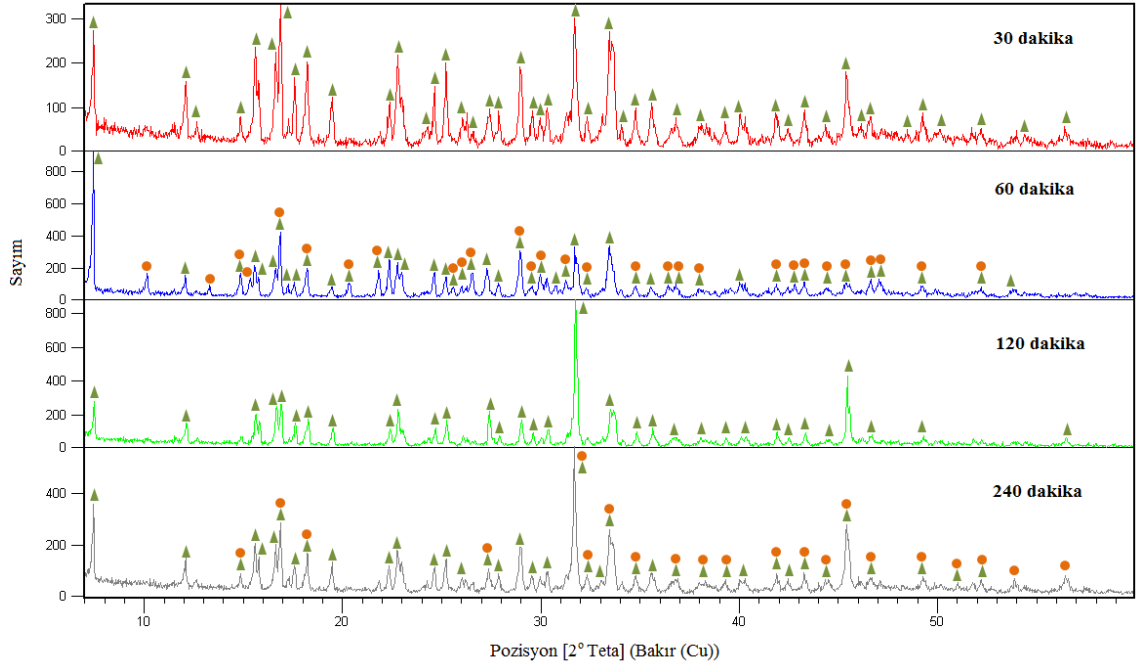
100°C'de gerçekleştirilen sentezlerde 60°C'de elde edilen sonuçlara benzer olarak 30 ve 60 dakikada saf admontit elde edilirken admontit skorunda süre 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında artış olmuştur. 120 dakika boyunca süren reaksiyon sonunda ise admontitin skoru düşmüş ve mkalisterit ile beraber oluştuğu görülmüştür. 240 dakikaya çıkarılan süre sonunda ise yine saf admontit elde edilmesine rağmen admontit skoru 30 ve 60 dakikalık reaksiyonlara göre daha düşük olmuştur (Şekil 3.22).

3.2.1.4 MgCl₂.6H₂O - Boraks-Bor Oksit (Mc-Bx-B)

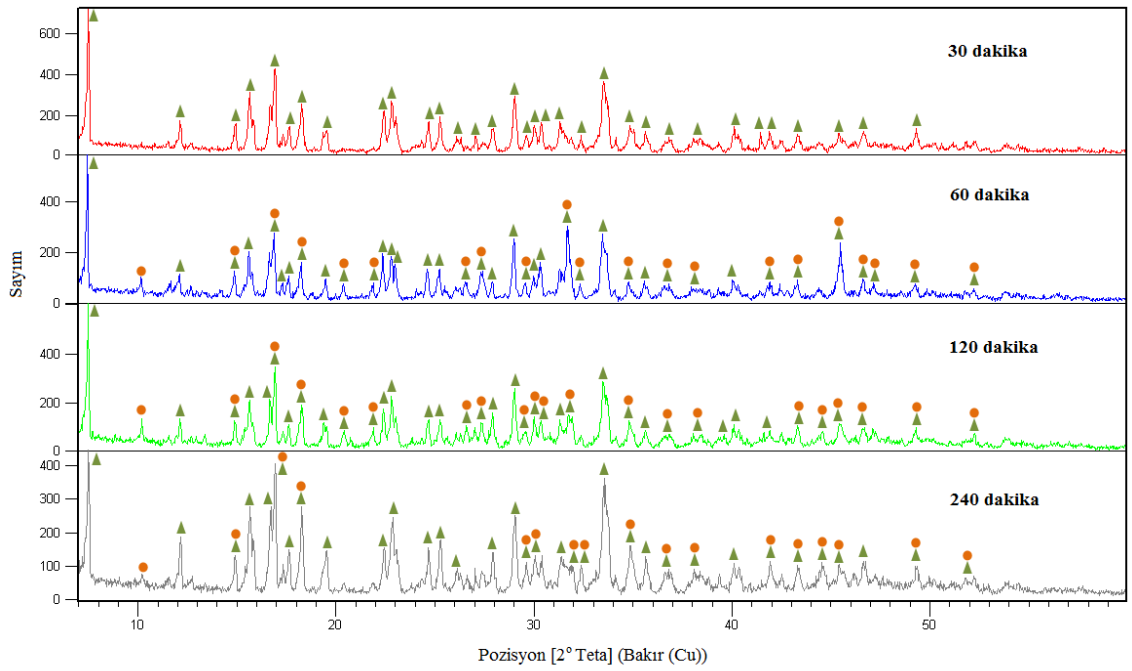
Reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu sentezlerde tüm reaksiyon süreleri için admontit saf olarak elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasına paralel olarak admontite ait kristal skorları da artış göstermiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23 Mc-Bx-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.24 Mc-Bx-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.25 Mc-Bx-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

80°C'de yapılan üretimde 30 dakika olarak belirlenen reaksiyon süresinde sadece admontit olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresi 60 dakika olduğunda ise admontitin skorunda önemli bir değişim olmamış ancak oluşan ürün mkalisterit admontit karışımı

şeklindedir. 120 dakikalık reaksiyonda ilk 60 dakikada oluşan mkalisterit tekrar admonite dönüşmüştür. Reaksiyon 240 dakika sürdürüldüğünde admontit skorunun artmasının yanı sıra düşük kristal skorlu mkalisterit oluşumu da görülmüştür (Şekil 3.24).

100°C'de gerçekleştirilen deneylerde ilk 30 dakikada saf admontit üretilmiştir. 60 dakikalık reaksiyonda ise admontitin bir kısmı mkailsiterit formuna geçmiş ve ikili bir karışım sentezlenmiştir. 120 dakikalık reaksiyonda ise hem admontite hem de mkalisterite ait kristal skorları artmıştır. Reaksiyon 240 dakika devam ettirildiğinde mkalisterit skoru düşmüş admontit skoru artmıştır (Şekil 3.25).

3.2.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemiyle gerçekleştirilen magnezyum borat sentezine ait XRD skorları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Ultrasonik karıştırma yöntemi ile üretim yapılırken manyetik karıştırmada en yüksek verimin alındığı sodyum borat olan boraks kullanılmıştır. Manyetik karıştırma ile karşılaştırıldığında XRD skoru bakımından benzer sonuçlar doğursa da ultrasonik karışmanın kullanıldığı sentezlerin büyük çoğunluğunda tek çeşit magnezyum borat (admontit) üretilmiştir.

Çizelge 3.3 Hidrotermal yöntem, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD Kristal Skorları			
		U-Mc-Bx-H*		U-Mc-Bx-B**	
		▲	●	▲	●
60	5	54	-	58	-
	10	60	-	60	-
	15	61	-	59	-
	20	66	-	64	-
80	5	62	-	68	-
	10	60	-	61	-
	15	59	-	65	-
	20	64	-	55	-
100	5	59	-	63	-
	10	43	38	62	-
	15	51	49	62	-
	20	59	-	64	17

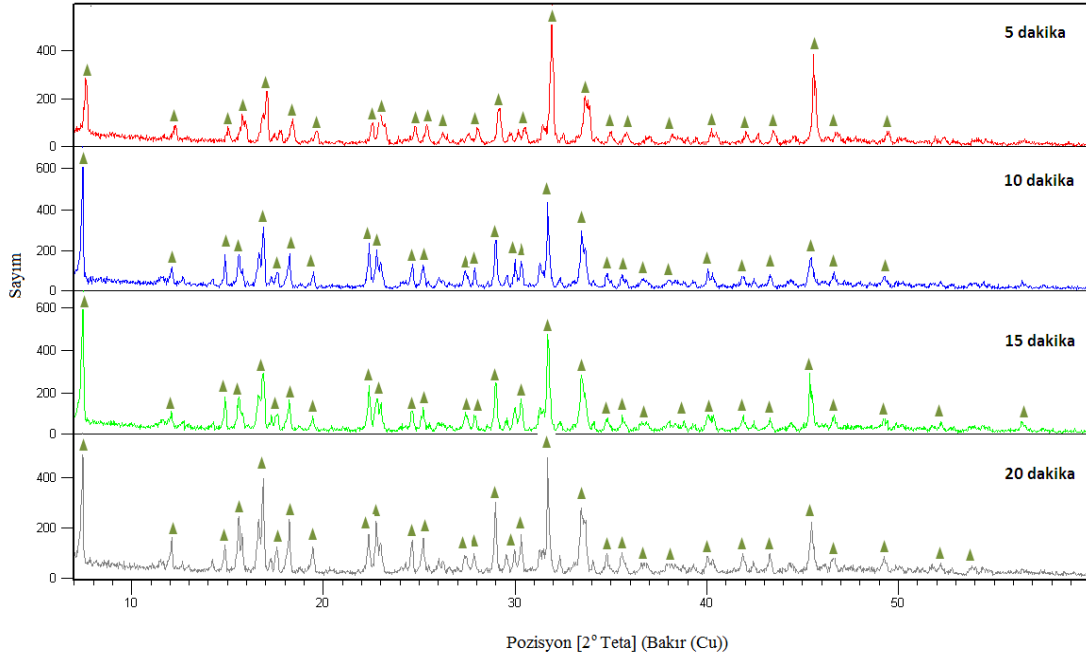
3.2.2.1 MgCl₂.6H₂O - Boraks-Borik Asit (U-Mc-Bx-H)

60°C'de gerçekleştirilen sentezlerde sadece admontit oluşumu gözlemlenmiştir. Artan reaksiyon süreleriyle admontite ait kristal skorları da artış göstermiştir. Şekil 3.26'da 60°C sıcaklıktaki reaksiyonlarda sentezlenen ürünlerin XRD paternleri verilmiştir.

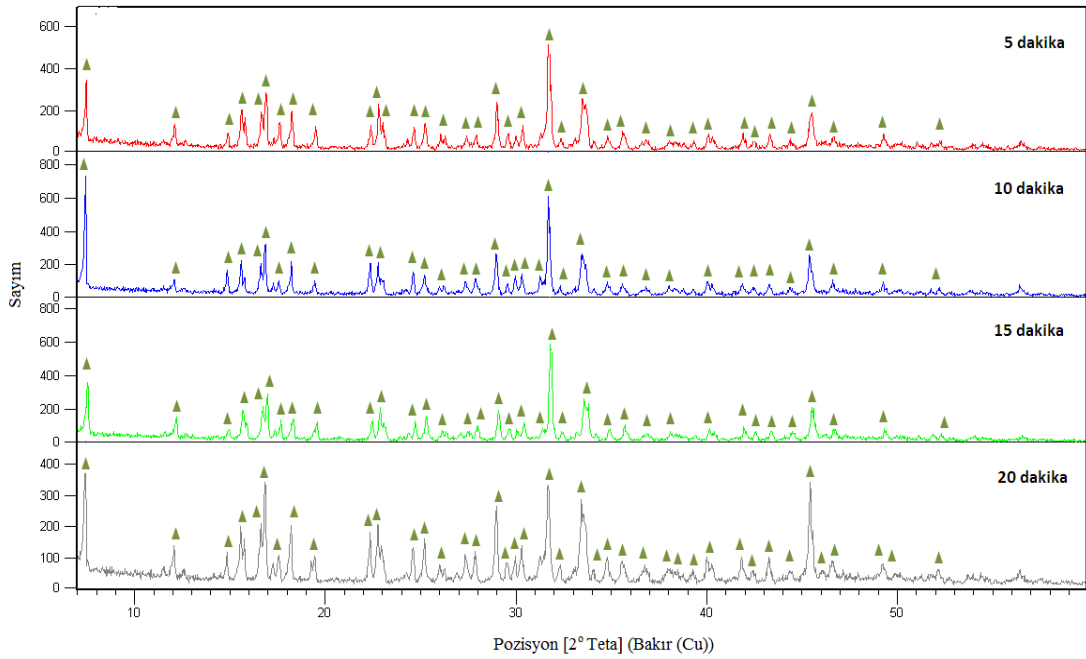
Reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye çıkarıldığında 60°C'de olduğu gibi saf admontit eldesi gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresi 5 dakikadan 10 ve 15 dakikaya uzatıldığında admontitin kristal skorunda azalma gerçekleşmesine rağmen 20 dakikalık reaksiyonda skor yeniden yükselmiştir (Şekil 3.27).

100°C'de gerçekleştirilen üretimlerde 5 ve 20 dakikalık reaksiyonlarda saf admontit oluşumu gözlemlenmiştir. Her iki reaksiyon süresi için admontitin skoru aynıdır.

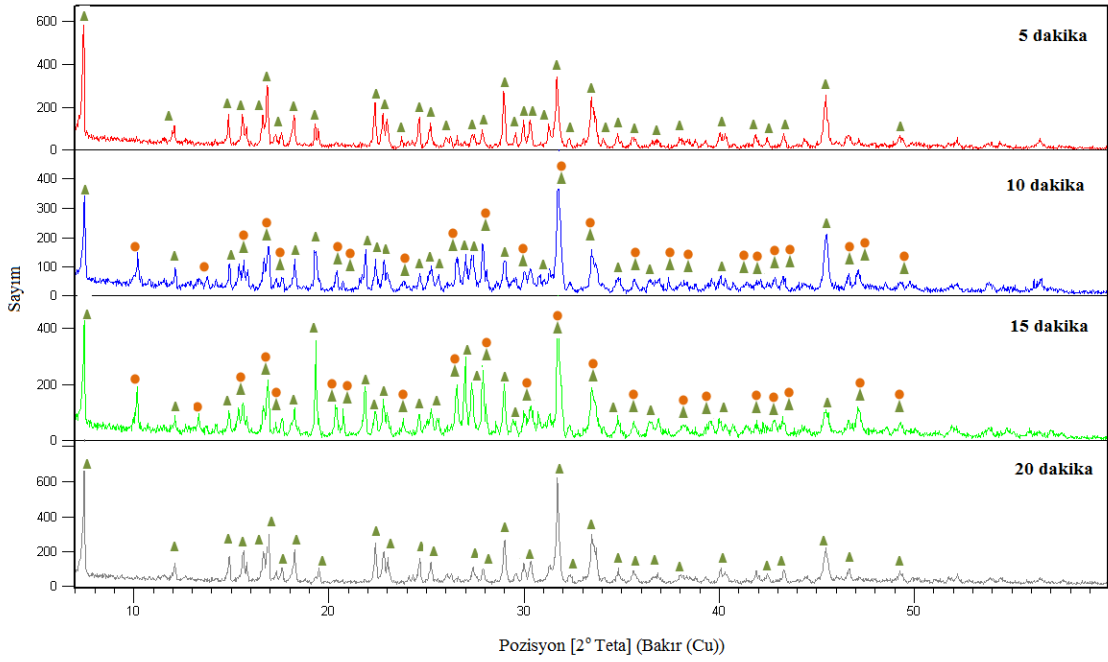
Reaksiyon 10 dakika boyunca sürdürüldüğünde admontit skoru düşmüştür ve bir kısım admontit mkalisterite dönüşmüştür. 15 dakika süren reaksiyonda ise yine ikli bir karışım elde edilmiştir. Aynı zamanda hem admontitin hem de mkalisteritin skorunda artış görülmüştür (Şekil 3.28).



Şekil 3.26 U-Mc-Bx-H ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.27 U-Mc-Bx-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



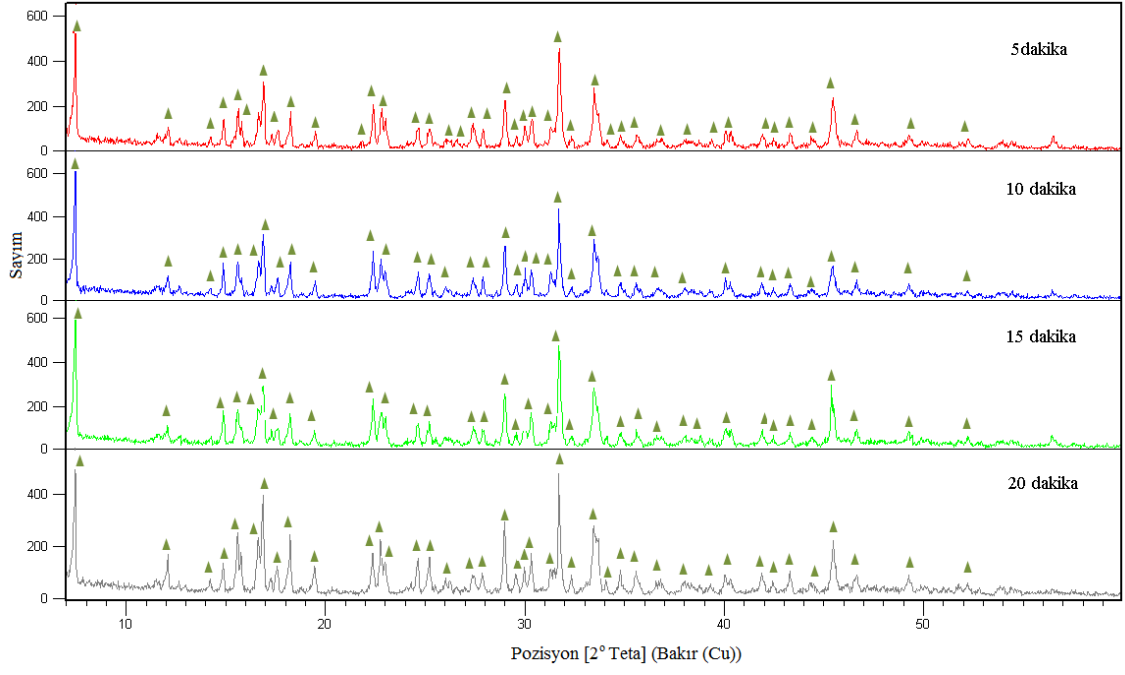
Şekil 3.28 U-Mc-Bx-H ile 100°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.2.2 MgCl₂.6H₂O - Boraks-Bor Oksit (U-Mc-Bx-B)

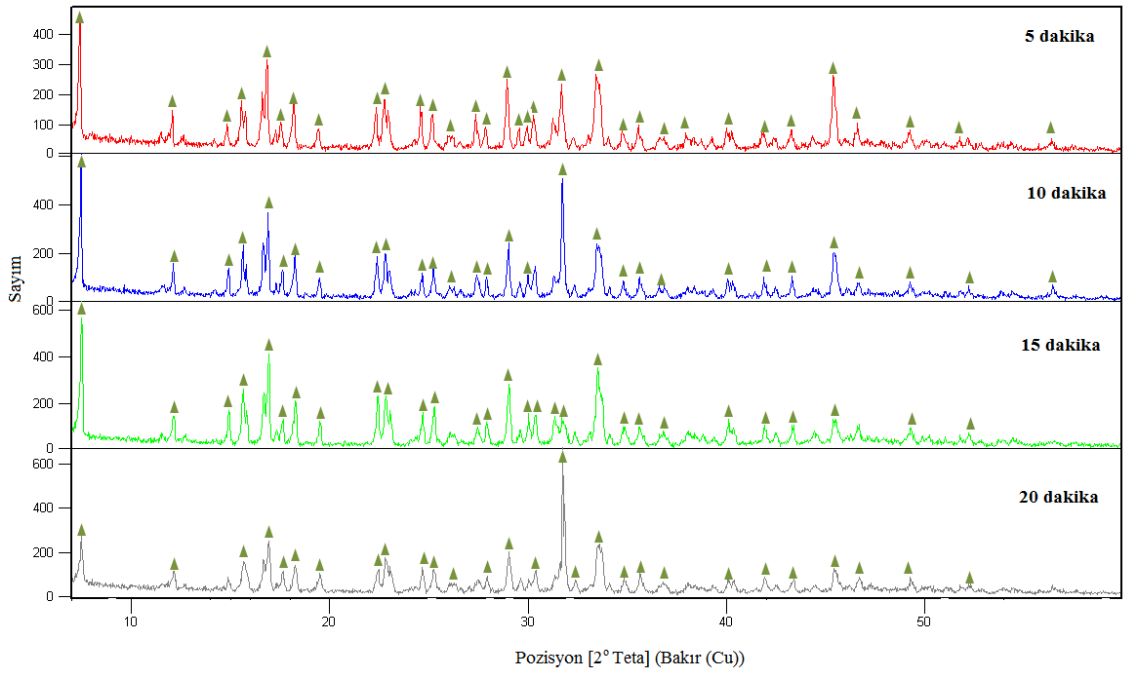
Reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu deneylerde tüm reaksiyon süreleri için tek çeşit magnezyum borat -admontit- oluşumu görülmüştür. 5, 10 ve 15 dakika sürdürülen reaksiyonlarda admontite ait kristal skorları büyük bir değişim göstermemişken 20 dakikalık reaksiyon sonucunda admontit skoru yükselmiştir (Şekil 3.29).

80°C’de yapılan sentezlerde 60°C’de olduğu gibi saf admontit oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 3.30). Reaksiyon süresi 5 dakika olarak belirlendiğinde admontit en yüksek kristal skoruna sahiptir. Reaksiyon süresi arttığında admontite ait kristal skorlarında azalma gözlemlenmiştir.

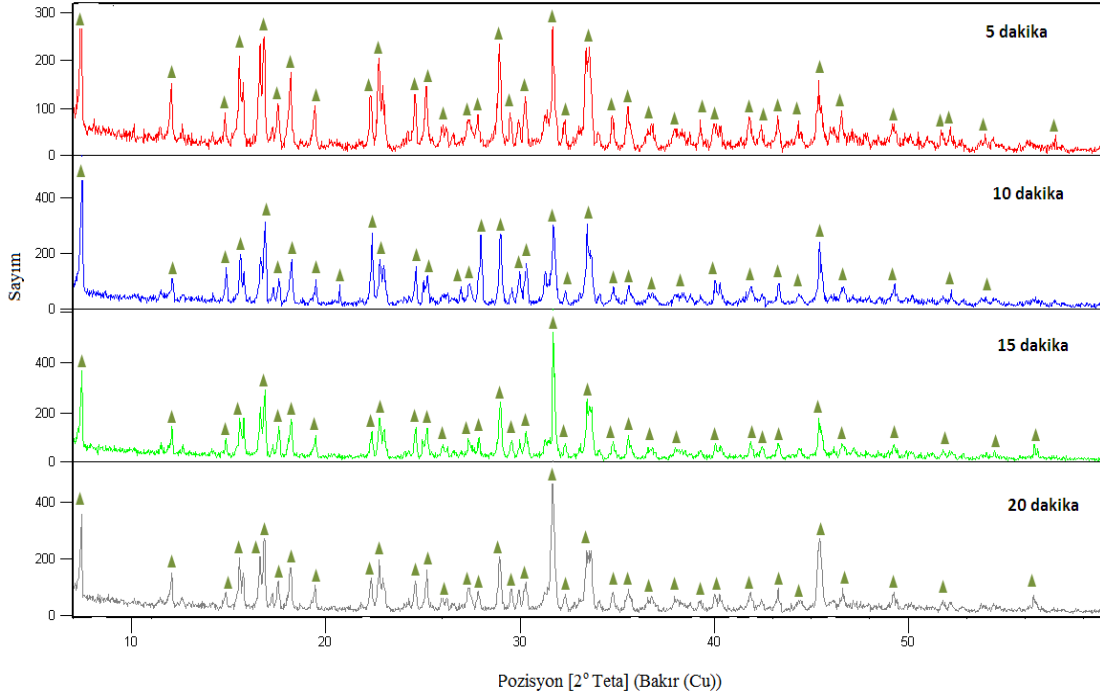
100°C’de gerçekleştirilen sentezlerde tüm reaksiyon süreleri için admontitiin kristal skorları birbirine yakındır. 5, 10, 15 dakika boyunca sürdürülen reaksiyonlardan saf admontit elde edilmişken reaksiyon süresi 20 dakikaya çıkarıldığında admontitin yanı sıra mkalisterit piklerine de rastlanmıştır. Ancak oluşan mkalisteritin kristal skoru düşüktür. Ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.31’te verilmiştir.



Şekil 3.29 U-Mc-Bx-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.30 U-Mc-Bx-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.31 U-Mc-Bx-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

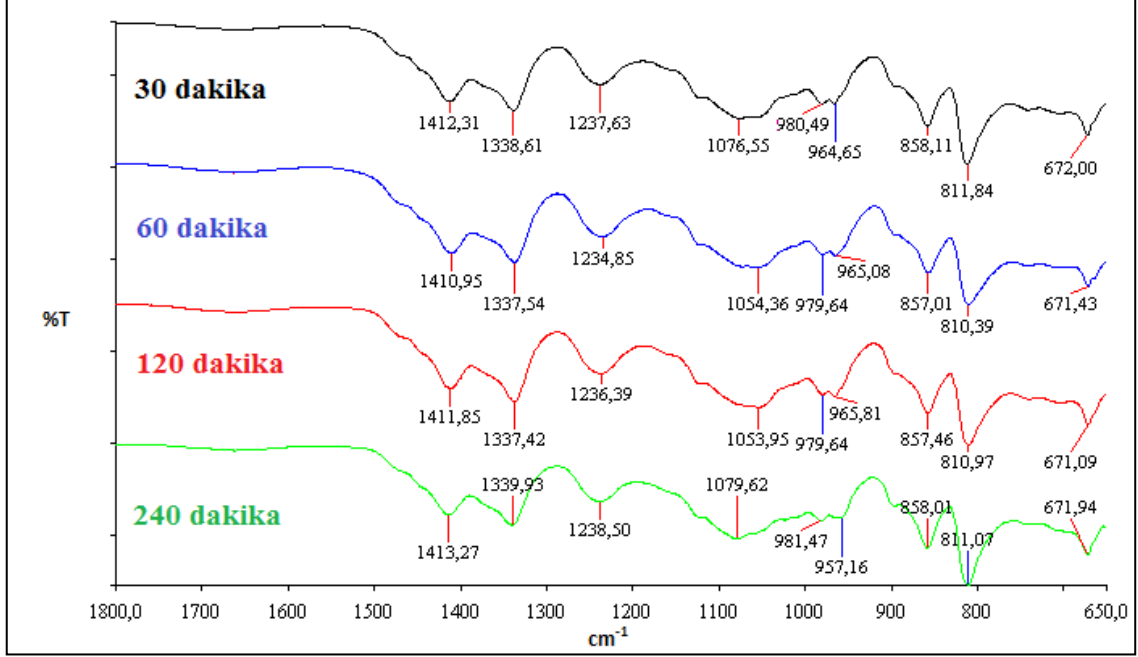
3.3 Sentezlenen Magnezyum Boratların FT-IR Sonuçları

3.3.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Mc-T-H, Mc-T-B, Mc-Bx-H ve Mc-Bx-B hammaddeleri kullanılarak gerçekleştirilen manyetik karıştırmalı hidrotermal sentezlerden elde edilen magnezyum boratlar benzer yapıda oldukları için FT-IR spektrumları da birbirine yakındır. Şekil 3.32'de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, tinkalkonit ve borik asit kullanılarak 100°C'de gerçekleştirilen denemelere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Diğer reaksiyonlara ait FT-IR spektrumları ise EK-A'da yer almaktadır.

1800 cm^{-1} üzerinde herhangi bir pik bulunmadığı için tüm FT-IR spektrumları 1800 cm^{-1} -650 cm^{-1} arasında sunulmuştur. Spektrumlarda pikler genel olarak 1500 cm^{-1} 'den itibaren ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu piklere ürünün yapısında bulunan kristal suyundan kaynaklanan serbest H_2O sebep olmaktadır. 1500-1400 cm^{-1} arasında üç koordinatlı borun ($B_{(3)}-O$) asimetrik gerilmesi görülmüştür. 1400-1200 cm^{-1} arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi ve 1200 cm^{-1} -950 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. 950 -850 cm^{-1} arasında $B_{(3)}-O$ simetrik

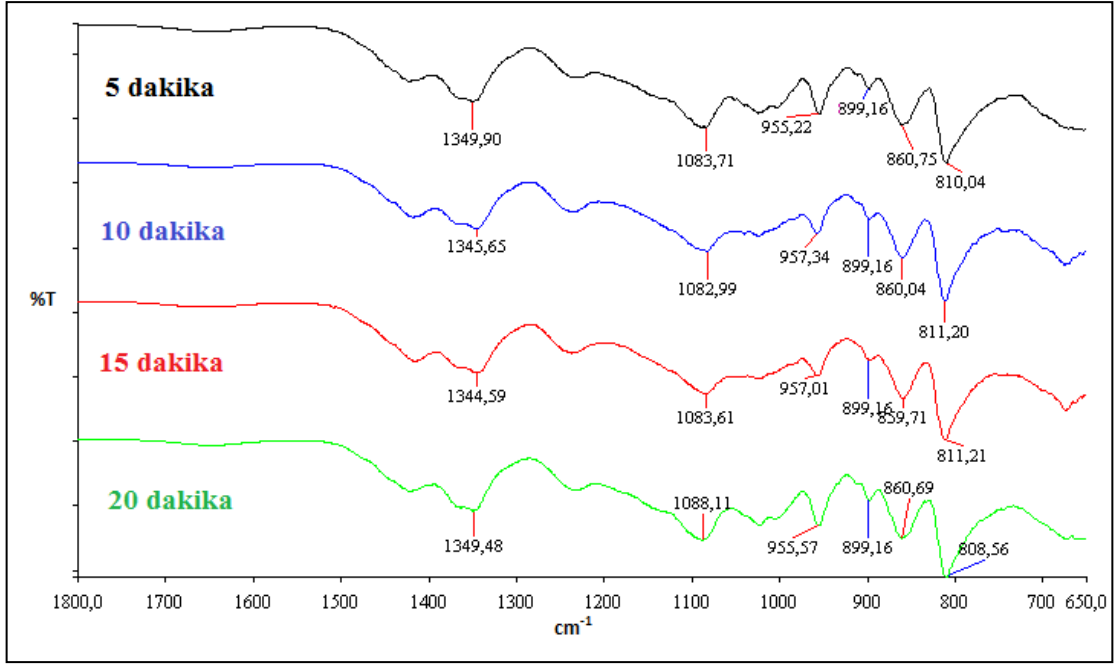
gerilme ile 850 -740 cm^{-1} arasında düzlem dışı OH^{-1} eğilmesi gözlemlenmiştir. 720-650 cm^{-1} arasında ise $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ gerilmesi ortaya çıkmıştır [13].



Şekil 3.32 Mc-T-H varlığında 100°C 'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları

3.3.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi

Ultrasonik karıştırma ile yapılan hidrotermal reaksiyonlardan elde edilen magnezyum boratların yapısı birbirine çok benzediğinden FT-IR spektrumlarında da benzer pikler görülmüştür. Ayrıca manyetik karıştırmanın kullanıldığı reaksiyonlardan elde edilen ürünler de aynı tür magnezyum boratlar olduğundan ultrasonik karıştırma deneylerine ait FT-IR spektrumları ile manyetik karıştırma deneylerine ait spektrumlar uyumludur. Şekil 3.33'te $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, boraks ve borik asit hammaddelerinin kullanılmasıyla 100°C 'de ultrasonik karıştırma sistemde elde edilen ürünlere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Hidrotermal, ultrasonik yöntemle yapılan diğer sentezlere ait FT-IR spektrumları EK-A'da verilmiştir.



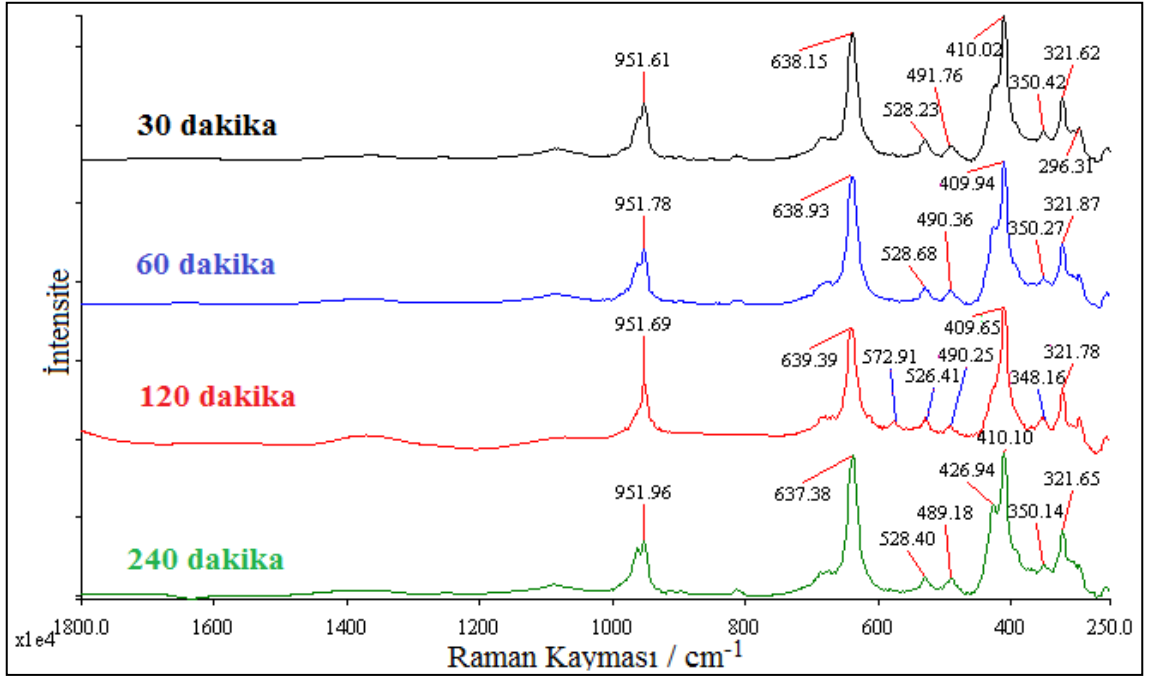
Şekil 3.33 Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile 100°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları

Bu yöntemde de manyetik karıştırma yönteminde olduğu gibi 1800 cm^{-1} 'in üzerinde herhangi bir pik bulunmadığından tüm spektrumlar 1800 cm^{-1} -650 cm^{-1} arasında sunulmuştur. 1500 cm^{-1} -1350 cm^{-1} değerleri arasında üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi, 1350 cm^{-1} -1200 cm^{-1} arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi ve 1200 cm^{-1} -950 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. 940 cm^{-1} -860 cm^{-1} arasında $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ simetrik gerilme ile 860 cm^{-1} -700 cm^{-1} arasında düzlem dışı OH^{-1} eğilmesi ortaya çıkmıştır.

3.4 Sentezlenen Magnezyum Boratların Raman Sonuçları

3.4.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Manyetik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilen magnezyum borat sentezlerinde elde edilen ürünler birbirlerine benzer yapıdadır. Bu sebeple Raman spektrumları da benzer bantlar içermektedir. Şekil 3.34'te $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tinkalkonit ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 100°C'de manyetik karıştırma ile gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin Raman spektrumları yer almaktadır. Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile üretilen magnezyum boratlara ait Raman spektrumlarına EK-B'da yer verilmiştir.



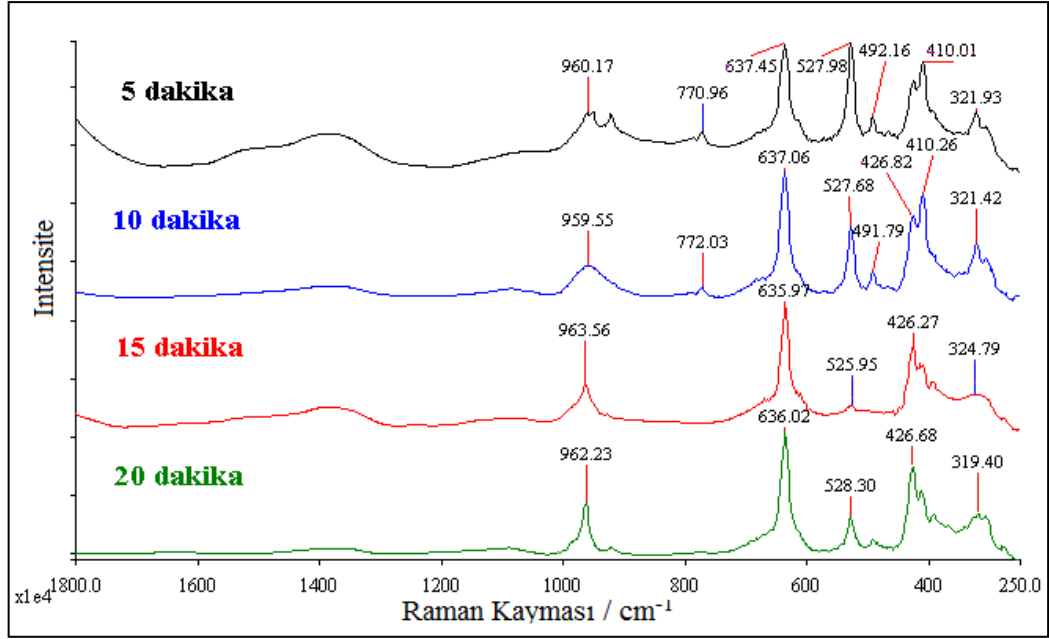
Şekil 3.34 Mc-T-H varlığında 100°C’de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları

Raman spektrumlarında 1400 cm^{-1} civarındaki bantlar $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ asimetric gerilmesine aittir. 960 cm^{-1} -950 cm^{-1} arasındaki bantlar ise $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ un simetric gerilmesini göstermektedir. 640 cm^{-1} civarındaki bant $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ve $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ un simetric gerilmesi, bazı spektrumlarda 530 cm^{-1} -500 cm^{-1} deki bantlar $\nu_p[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}/ \nu_p [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $\nu_p(\text{B}(\text{OH})_4^-)$ karakteristik pikleridir. 420 cm^{-1} -320 cm^{-1} arasında ortaya çıkan bantlar $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ ve $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ un gerilmesini göstermektedir.

3.4.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi

Ultrasonik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal sentezlerde elde edilen ürünler birbirlerine de manyetik karıştırmada olduğu gibi benzer özellikler göstermektedir.

Şekil 3.35’de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, boraks ve borik asit hammaddeleri kullanılarak 100°C’de ultrasonik karıştırmalı reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin Raman spektrumları yer almaktadır.



Şekil 3.35 U-Mc-B-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları

3.5 Sentezlenen Magnezyum Boratların SEM Görüntüleri

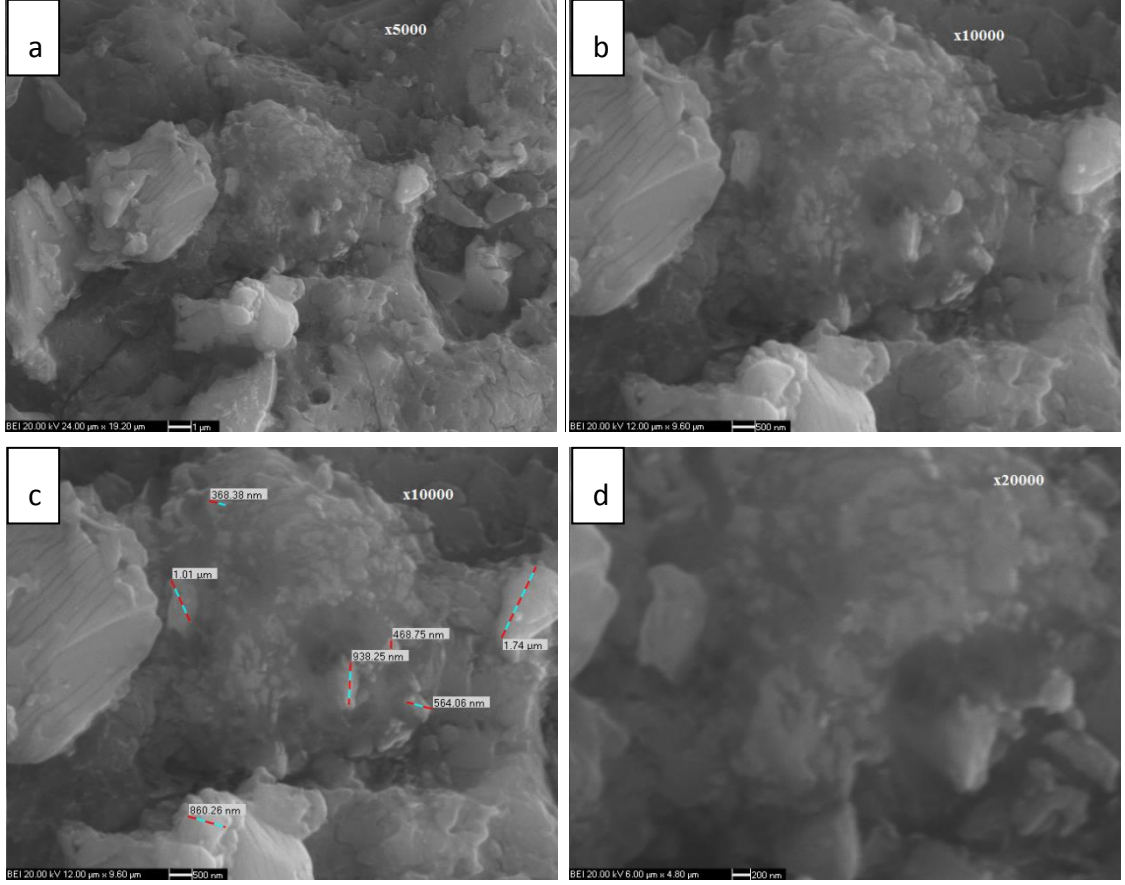
3.5.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Hidrotermal, manyetik yöntemle üretilen ürünlerden saf olanların yüzey özellikleri ve tane boyutları SEM analizi ile incelenmiştir.

3.5.1.1 MgCl₂·6H₂O-Tinkalkonit-Borik Asit (Mc-T-H)

Manyetik karıştırmanın kullanıldığı 80°C'de reaksiyon ve 60 dakikalık reaksiyon sonucu elde edilen saf admontitin yüzey morfolojisini gösteren SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.36'de verilmiştir.

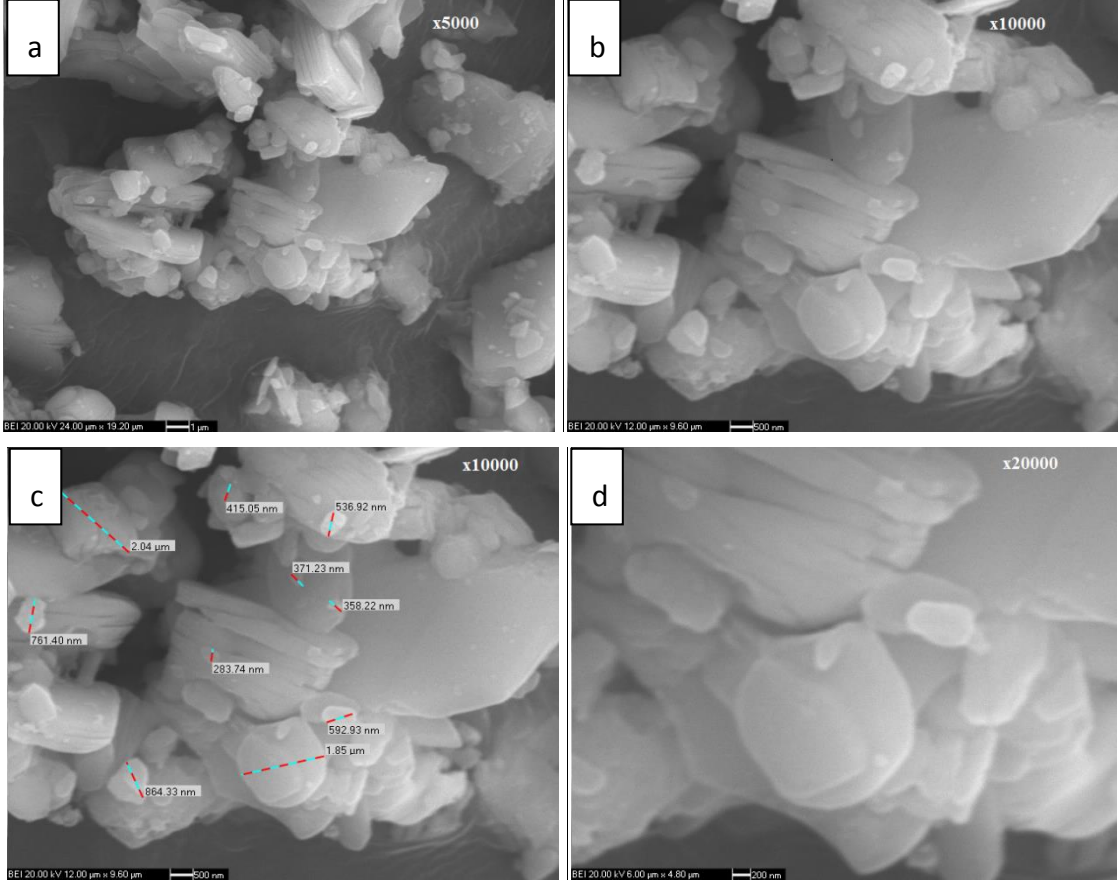
Şekil 3.36'da da görüldüğü gibi belirtilen reaksiyon sıcaklığı ve süresinde elde edilen admontit beyaz ve köşeli yapıdadır. Admontit minerallerinin tane boyutları 2 µm ile 400 nm arasında değişmektedir. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi mikron boyutundaki minerallerin aglomere olması sonucu daha büyük yapılarda görülebilmektedir.



Şekil 3.36 Mc-T-H varlığında 80°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

3.5.1.2 MgCl₂.6H₂O-Tinkalkonit-Bor Oksit (Mc-T-B)

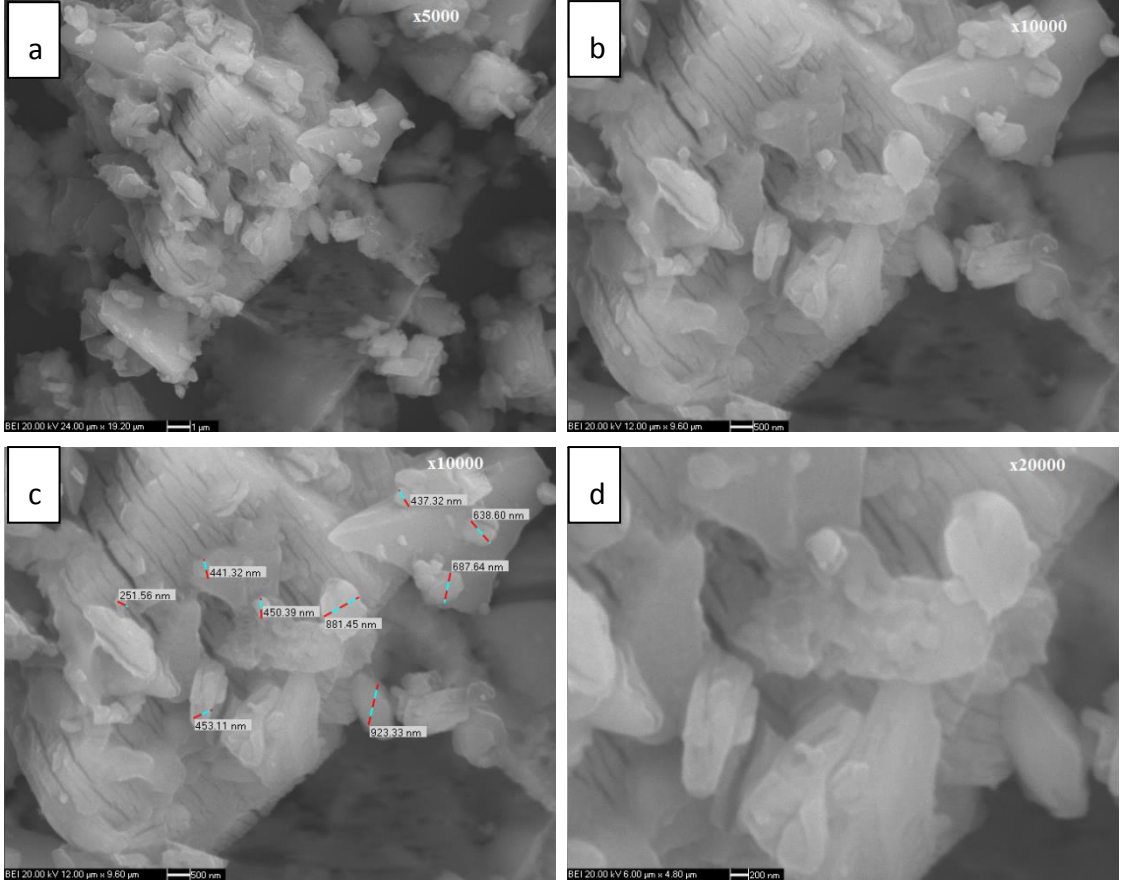
MgCl₂.6H₂O, tinkalkonit ve bor oksit kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sadece 80°C'deki 60 dakikalık reaksiyonda saf admontit oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 3.37'da verilen SEM görüntülerine göre üretilen admontit minerallerinin tane boyutu 3 µm ile 300 nm arasında değişmektedir. Elde edilen admontitin beyaz renkli ve köşeli yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 3.37 Mc-T-B varlığında 80°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

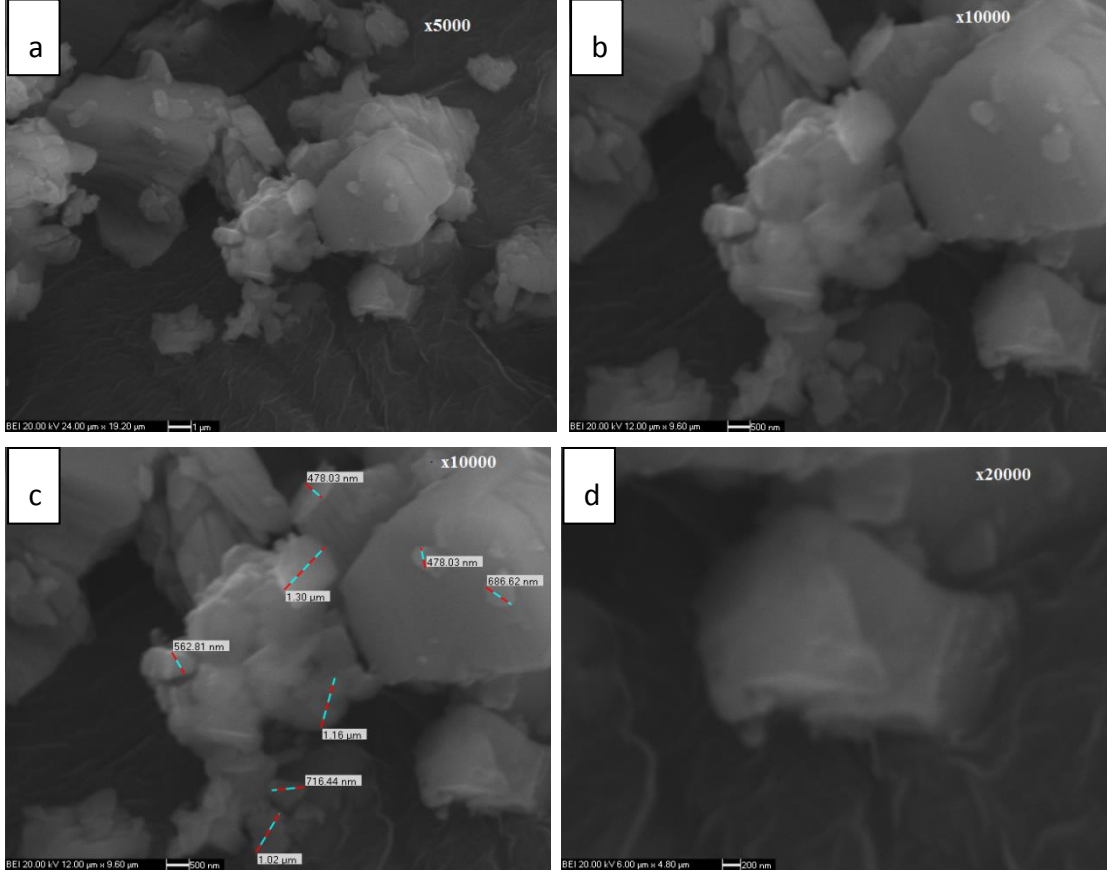
3.5.1.3 MgCl₂.6H₂O-Boraks-Borik Asit (Mc-Bx-H)

Hidrotermal yöntem ile MgCl₂.6H₂O, boraks, borik asit kullanılarak 100°C'de 30, 60 ve 240 dakikada; 80°C'de 30, 60, 120, 240 dakikada ve 60°C'de 30, 60, 240 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu saf admontit oluşmuş ve bu minerallerin SEM analizleri yapılmıştır. Oluşan admontit mineralleri tüm reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri için beyaz renkli ve köşeli yapıdadır. Genel olarak oluşan minerallerin tane boyutu 3 µm ile 250 nm arasında değişmektedir.



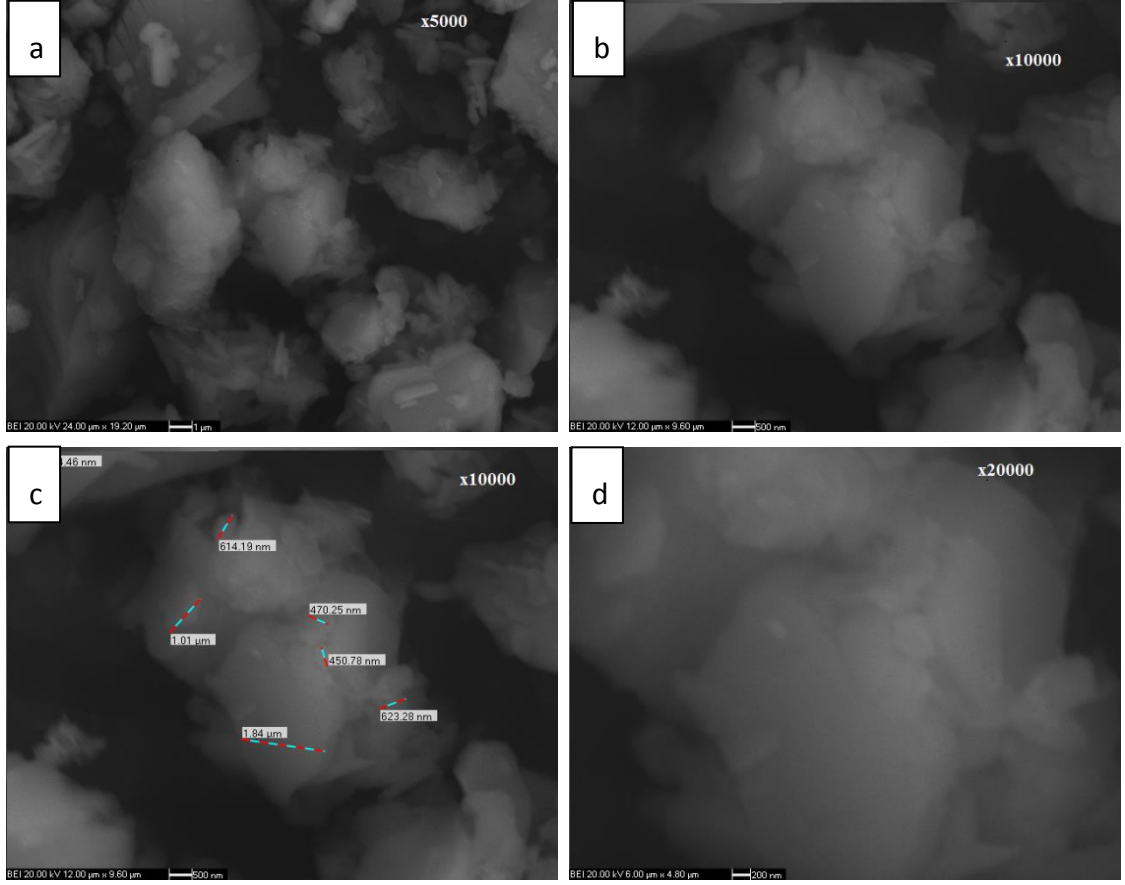
Şekil 3.38 Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000 d: 2000 büyütme)

100°C'deki reaksiyonla sonucu oluşan ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde reaksiyon süresi arttıkça tanecik boyutunda artış görülmüştür. 80°C'de gerçekleştirilen sentezlerde ise 100°C'ye göre daha büyük tane boyutlu mineraller oluşmuştur. Bu sıcaklık değerinde reaksiyon süresi arttıkça minerallerin tane boyutunda da büyüme görülmüştür. 60°C'deki sentezlerde reaksiyon süresi artışı ile mikron boyutundaki minerallerin nano boyuta indiği görülmüştür.



Şekil 3.39 Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

Şekil 3.38'de 100°C'de 240 dakika boyunca gerçekleştirilen sentezler sonucu elde edilen admontit mineralinin yüzey özellikleri gösterilmiştir. Şekil 3.39'da ise 80°C'de 120 dakikalık reaksiyon sonunda elde edilen ürüne ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.40'ta 60°C'de 240 dakika süresince sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Saf admontit elde edilen diğer reaksiyon koşullarına ait SEM görüntüleri EK-C'de verilmiştir.



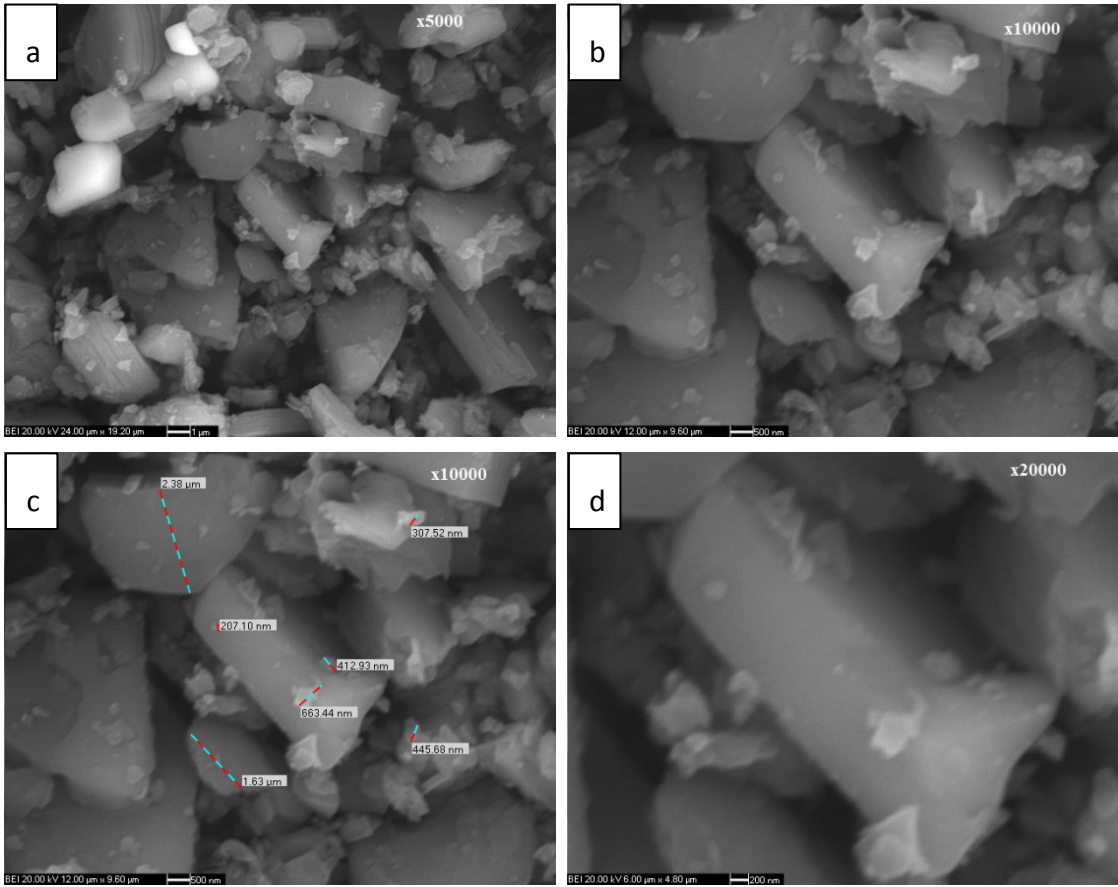
Şekil 3.40 Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

3.5.1.4 MgCl₂.6H₂O-Boraks-Bor Oksit (Mc-Bx-B)

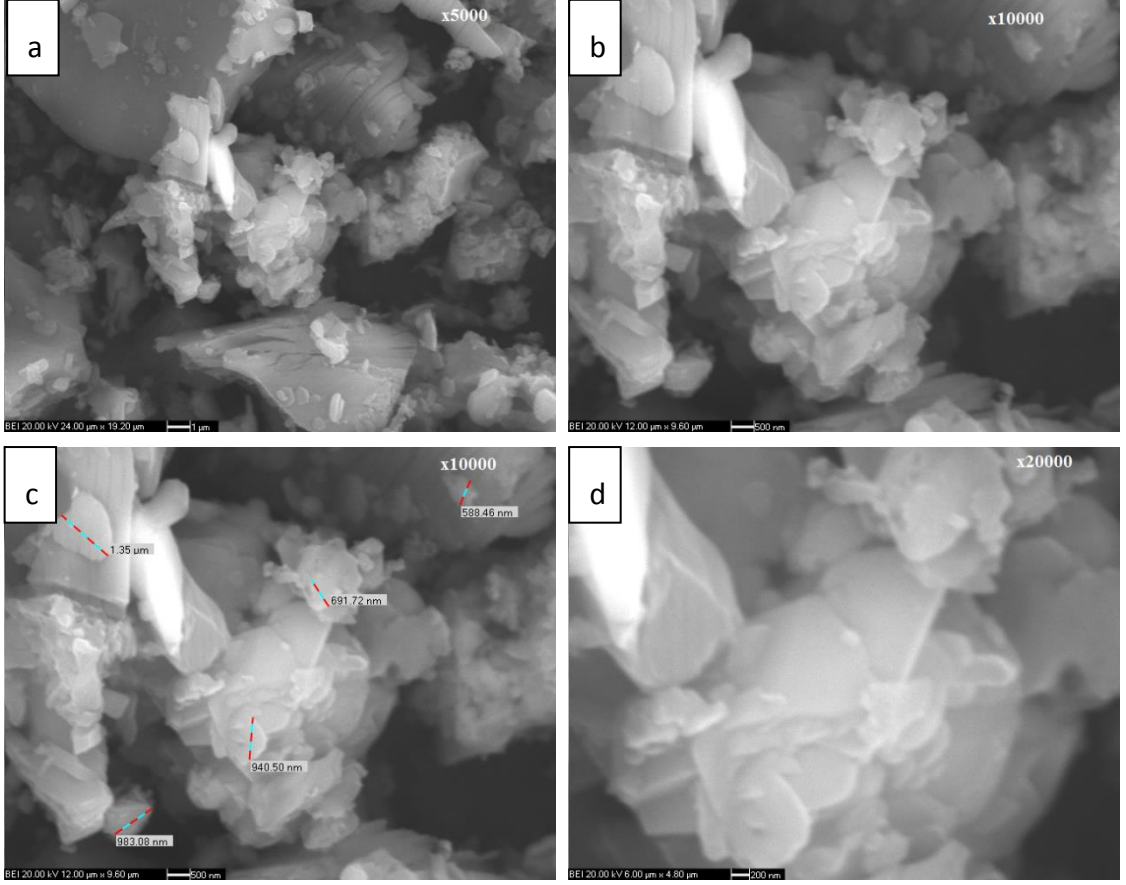
MgCl₂.6H₂O, boraks ve bor oksit ile 100°C'de gerçekleştirilen 30, 60, 120 ve 240 dakikalık reaksiyonlarda, 80°C'de gerçekleştirilen 30 ve 120 dakikalık reaksiyonlarda ve 60°C'de gerçekleştirilen 30 dakikalık reaksiyonlarda meydana gelen saf admontite ait SEM analizleri yapılmıştır. Sıcaklık değerinin artmasıyla daha küçük tane boyutlu mineraller elde edilebilmiştir.

100°C'de yapılan sentezlerde oluşan admontit üst üste binmiş beyaz ve köşeli tabakalardan oluşmuştur. En küçük tane boyutlu mineraller 60 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyonda en küçük tane boyutlu (207,1 nm) admontit mineralleri üretilmiştir. Tüm reaksiyon süreleri göz önünde bulundurulduğunda mineralin tane boyutları 2,38 µm ile 207,1 nm arasında değişmektedir. Şekil 3.41'de 100°C'de gerçekleşen 60 dakikalık reaksiyona ait SEM görüntüleri verilmiştir.

80°C sıcaklıkta ve 30 dakikalık reaksiyonla elde edilen admontit minerallerinin yüzeyleri diğer sıcaklıklarda elde edilenlerden farklı olarak daha pürüzlüdür. Reaksiyon süresi, aynı sıcaklık için 60 dakikaya çıkarıldığında ise beyaz, köşeli ve katmanlı bir yapıya sahip mineral oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık değeri için admontit mineralinin tane boyutları 1,35 µm ile 496,12 nm arasındadır. Şekil 3.42'te 80°C'de gerçekleştirilen ve 120 dakika sürdürülen reaksiyon sonucu elde edile admontit mineraline ait SEM görüntüleri yer almaktadır.

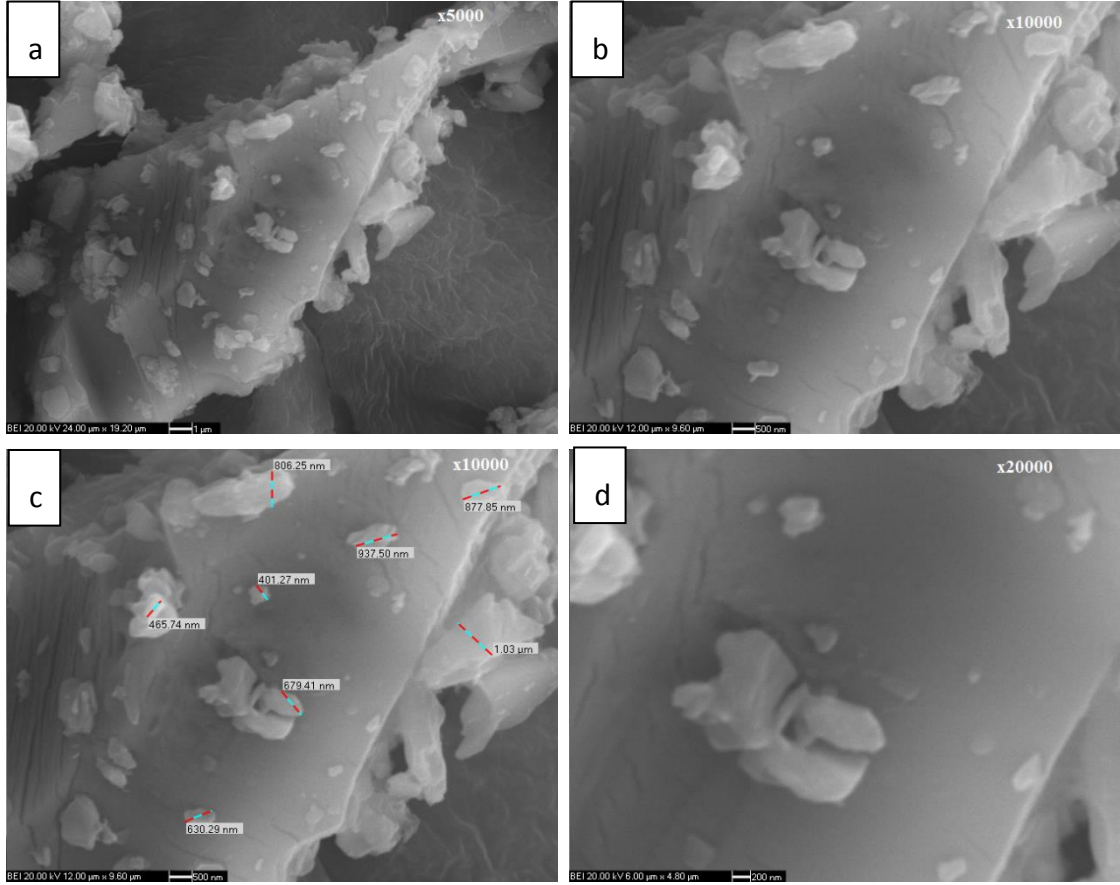


Şekil 3.41 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil 3.42 Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

Reaksiyon sıcaklığının 60°C, reaksiyon süresinin 30 dakika olduğu koşullarda sentezlenen admontit beyaz, köşeli ve katmanlı bir yapı sergilerken tane büyüklüğü genel olarak nano boyutlardadır. Şekil 3.43'te 30 dakika boyunca 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonla sentezlenen admontitin yüzey özellikleri göstermiştir.



Şekil 3.43 Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

3.5.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi

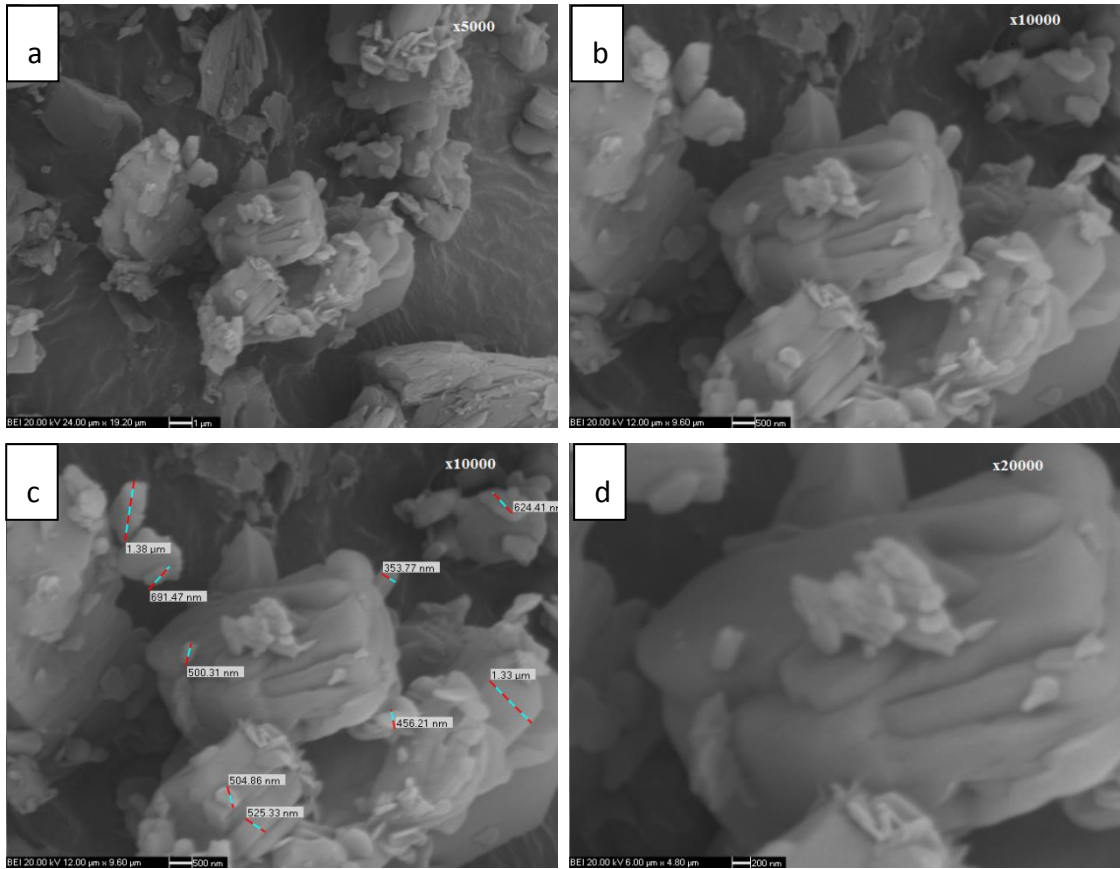
Hidrotermal, ultrasonik yöntemle üretilen ürünlerden saf olanların yüzey özellikleri ve tane boyutları SEM analizi ile incelenmiştir.

3.5.2.1 MgCl₂.6H₂O-Boraks-Borik Asit (U-Mc-Bx-H)

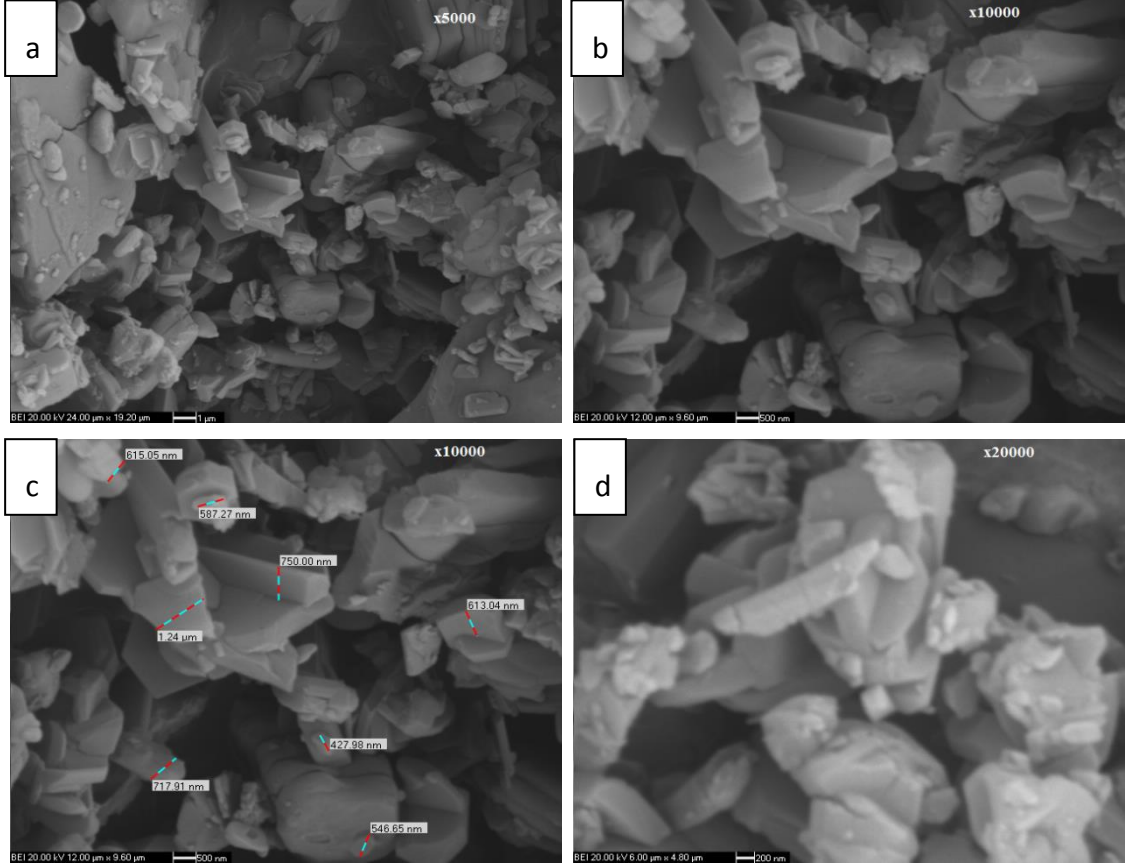
MgCl₂.6H₂O, boraks ve borik asit hammaddeleri kullanılarak hidrotermal, ultrasonik yöntem ile gerçekleştirilen sentezlerden 100°C'de 10 ve 15 dakika boyunca sürdürülen reaksiyonlar dışında saf admontit elde edilmiştir. 60°C, 80°C ve 100°C'de gerçekleştirilen 20 dakikalık reaksiyonların ürünlerinin SEM analizleri yapılarak yüzey özellikleri ve tane boyutları incelenmiştir.

100°C'de 20 dakaikalık reaksiyon sonucu üretilen admontit beyaz ve pürüzlü yapıdadır. Küçük tane boyutlu minerallerin bir araya gelmesiyle oluşan kümelenmeler gözlemlenmiştir. Oluşan admontit minerallerinin tane boyutları 1,13 µm ile 350,28 nm arasında değişmektedir (Şekil 3.44).

Ultrasonik karıştırma kullanılarak 80°C'de yapılan deneylerde üretilen admontit beyazdır ve üst üste binmiş düzgün tabakalar şeklinde kristallenmiştir. Şekil 3.45'te de gösterildiği gibi bu sıcaklık değerinde 20 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonda oluşan ürünün tane boyutu 1,25 µm ile 427,98 nm arasında değişmektedir.

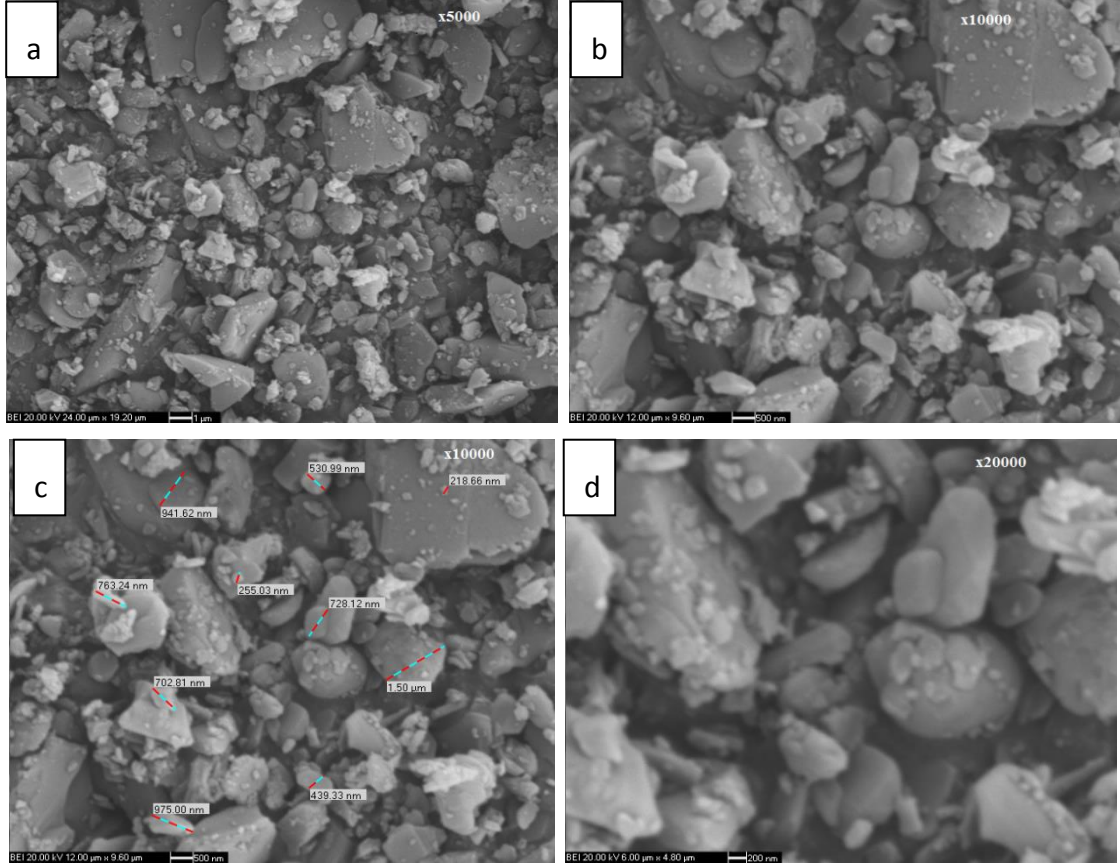


Şekil 3.44 Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil 3.45 Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

60°C'de yapılan sentezlerde üretilen admontit beyaz ve katmanlı bir yapıya sahiptir. Şekil 3.46'da 60°C sıcaklıkta ve 20 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonda oluşan ürünün yüzey özellikleri verilmiştir. Bu reaksiyon koşullarında admontit minerallerinin tane boyutları 1,5 µm ile 218,66 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.46 Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

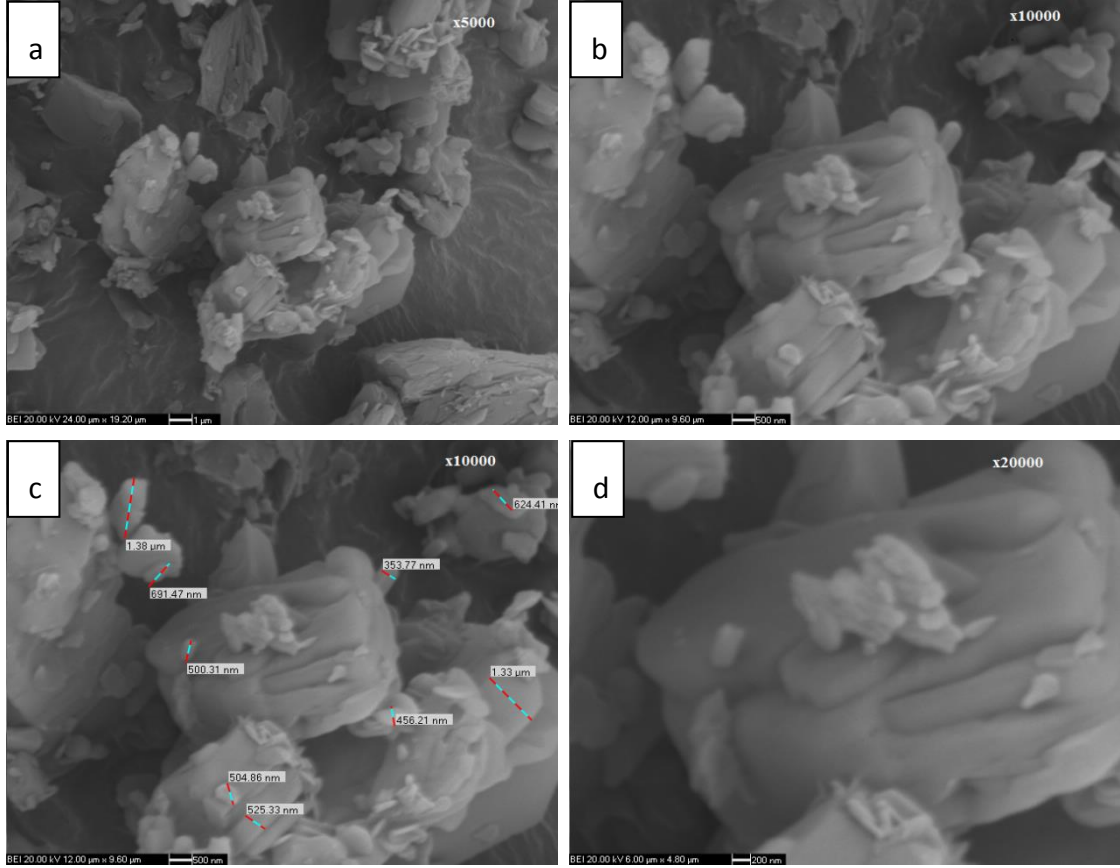
3.5.2.2 MgCl₂.6H₂O-Boraks-Bor Oksit (U-Mc-Bx-B)

MgCl₂.6H₂O, boraks ve bor oksit hammaddeleri kullanılarak hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile 60°C'de 20 dakika, 80°C'de 15 dakika ve 100°C'de 20 dakika süre ile gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri ile yüzey özellikleri ve tane boyutları incelenmiştir.

Şekil 3.47'de 100°C sıcaklıkta 20 dakika süresince sentezlenen admontite ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu koşullarda sentezlenen admontit mineralleri genelde nano boyutta olup beyaz, köşeli ve katmanlı bir yapıya sahiptir.

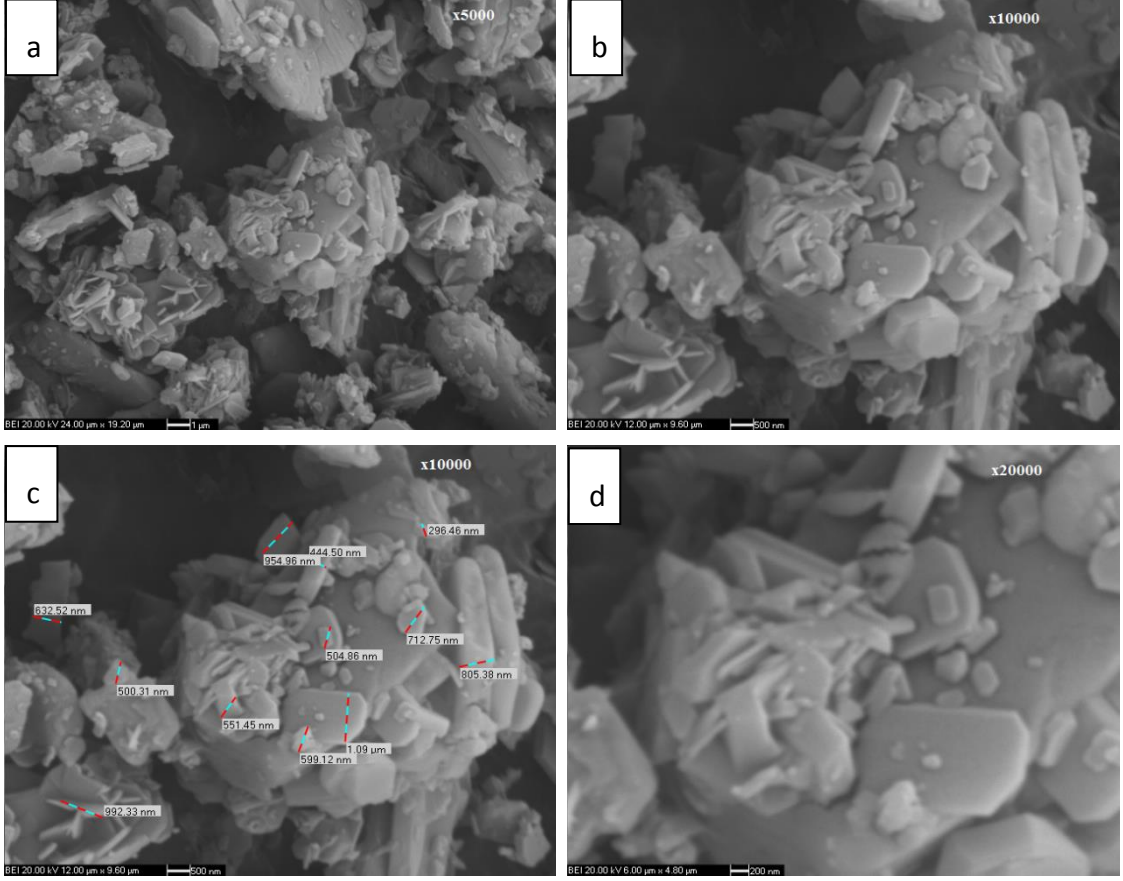
80°C'de 15 dakikalık reaksiyonla üretilen admontite ait SEM görüntüleri incelendiğinde yine beyaz ve köşeli kristal yapılar görülmektedir (Şekil 3.48). Elde edilen minerallerin tane boyutları 1,03 µm ile 296,46 nm arasında değişmektedir.

60°C'de 20 dakikada sentezlenen admontit boyutlu yassı, köşeli ve beyaz katmanlar şeklinde kristallenmiştir. Tane boyutu 1,18 µm ile 228,87 nm arasında değişmektedir (Şekil 3.49).

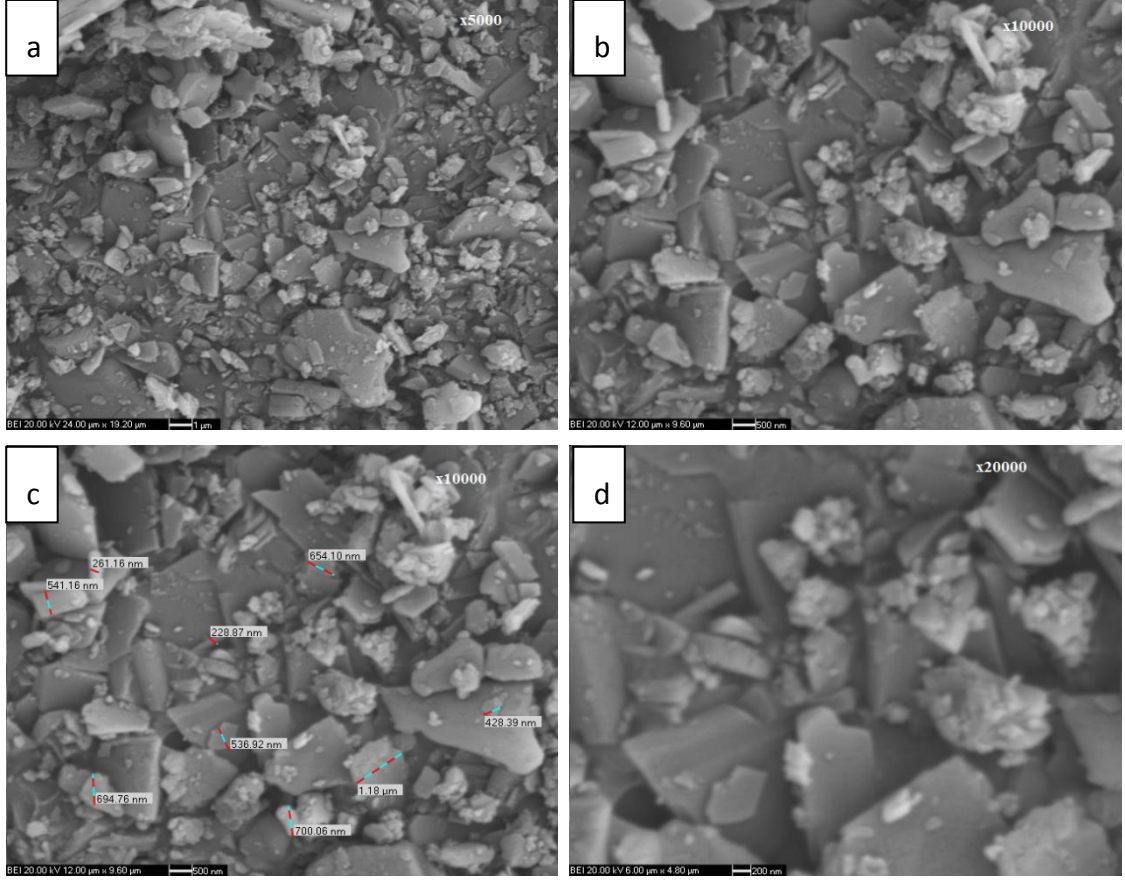


Şekil 3.47 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

Ultrasonik karıştırma ile hidrotermal sentezin gerçekleştirildiği 60, 80, 100°C'deki reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin yüzey özellikleri incelendiğinde sıcaklık düşüşünün tane boyutunda büyümeye sebep olduğu görülmüştür.



Şekil 3.48 Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 15 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil 3.49 Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 20 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

3.6 Sentezlenen Magnezyum Boratların B₂O₃ Analizleri

3.6.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit (B₂O₃) analizlerinin sonuçları Çizelge 3.4' te verilmiştir. Manyetik karıştırma yöntemiyle sentezlenen ürünler arasında en düşük %B₂O₃ oranı hammadde olarak MgCl₂.6H₂O, boraks ve borik asit kullanıldığı deneylerden elde edilen ürünlerdir. MgCl₂.6H₂O, tinkalkonit ve bor oksit ile yapılan sentezler sonucu elde edilen ürünler en yüksek B₂O₃ içeriğine sahiptir.

MgCl₂.6H₂O, tinkalkonit ve borik asit ile yapılan sentezler sonucu B₂O₃ içeriği % 55,39 ile 37,04; MgCl₂.6H₂O, tinkalkonit ve bor oksit ile yapılan sentezlerde % 54,42 ile 41,87; MgCl₂.6H₂O, boraks ve borik asit ile yapılan sentezlerde % 50,40 ile 40,26; MgCl₂.6H₂O, boraks ve bor oksit ile yapılan sentezlerde ise % 50,89 ile 37,04 arasında değişen

ürünler elde edilmiştir. Teorik olarak magnezyum borat minerallerinin bor oksit miktarları 50% - 55% arasında değişmektedir [13].

Çizelge 3.4 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B₂O₃ sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Mc-T-H (%)	Mc-T-B (%)	Mc-Bx-H (%)	Mc-Bx-B (%)
60	30	51,21 ± 1,87	44,59 ± 1,75	45,73 ± 2,73	43,48 ± 2,28
	60	55,39 ± 1,37	53,33 ± 0,79	45,89 ± 2,51	49,92 ± 2,28
	120	52,54 ± 0,67	51,65 ± 0,50	45,09 ± 1,82	38,00 ± 3,64
	240	54,65 ± 3,16	41,87 ± 1,82	43,48 ± 6,83	42,03 ± 1,59
80	30	54,27 ± 1,59	50,27 ± 2,29	43,48 ± 2,28	46,86 ± 1,14
	60	43,48 ± 2,28	54,04 ± 1,37	40,26 ± 6,83	50,89 ± 0,91
	120	37,04 ± 2,28	54,42 ± 2,00	48,47 ± 1,14	41,87 ± 4,55
	240	43,48 ± 2,28	54,30 ± 0,67	47,83 ± 2,96	45,25 ± 1,59
100	30	53,92 ± 1,79	54,27 ± 2,04	43,48 ± 2,28	43,16 ± 1,37
	60	53,18 ± 0,42	54,01 ± 0,25	49,92 ± 2,28	38,97 ± 5,01
	120	54,24 ± 1,83	51,89 ± 1,08	50,40 ± 2,05	41,38 ± 1,59
	240	54,65 ± 3,16	49,92 ± 2,73	43,48 ± 2,28	37,04 ± 2,28

3.6.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit (B₂O₃) analizlerinin sonuçları Çizelge 3.5' te verilmiştir.

Ultrasonik karıştırma yöntemiyle yapılan sentezlerde en düşük B₂O₃ içeriğine sahip ürünler, MgCl₂.6H₂O, boraks ve bor oksit hammaddeleri kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilmiştir. MgCl₂.6H₂O, boraks ve borik asit kullanılarak yapılan sentezlerde ürünlerin B₂O₃ içeriği % 55,35 ile 48,89 arasında değişmektedir.

Reaksiyonlarda borik asit yerine bor oksit kullanıldığında ise B₂O₃ içeriği %54,84 ile 39,09 arasındadır.

Çizelge 3.5 Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B₂O₃ sonuçları

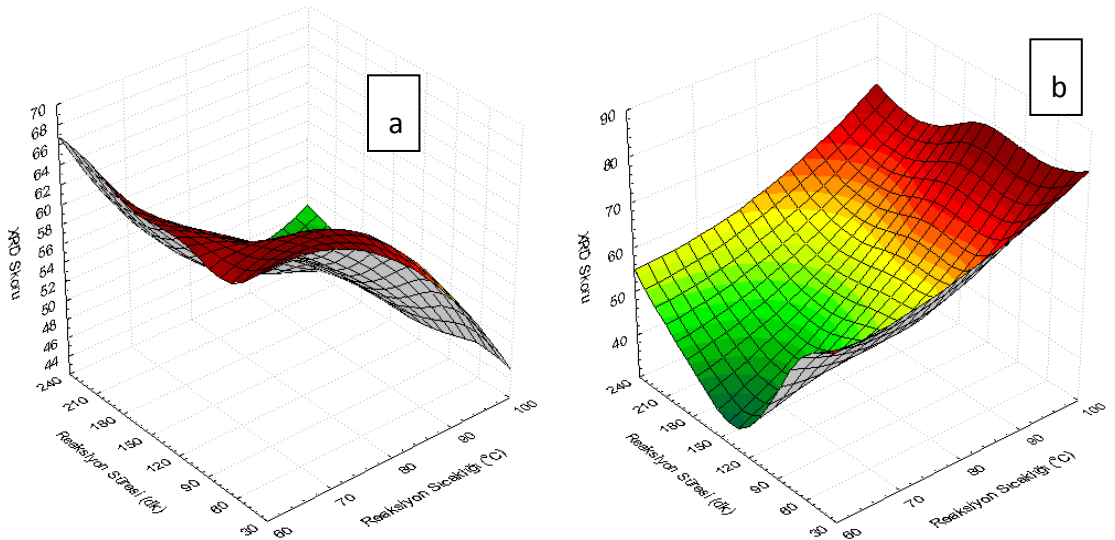
Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	U-Mc-Bx-H (%)	U-Mc-Bx-B (%)
60	5	53,94 ± 0,29	42,32 ± 0,71
	10	50,60 ± 3,29	46,26 ± 0,86
	15	50 ± 2,43	49,39 ± 1,00
	20	53,03 ± 1,57	54,84 ± 5,57
80	5	49,49 ± 3,14	52,93 ± 0,86
	10	55,35 ± 2,57	44,74 ± 2,43
	15	49,49 ± 2,57	50,4 ± 2,14
	20	52,02 ± 1,57	52,82 ± 2,14
100	5	54,54 ± 1,43	50,70 ± 1,71
	10	48,89 ± 4,00	54,44 ± 0,71
	15	49,69 ± 3,71	53,03 ± 2,43
	20	52,32 ± 0,57	39,09 ± 0,43

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 XRD Skor Model Grafikleri

XRD analizlerinden elde edilen skor değerleri kullanılarak 3 boyutlu model grafikleri Statsoft Statistica programı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 4.1 ile Şekil 4.6 arasında sunulmuştur. Grafikte x eksenini, reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$), y eksenini, reaksiyon süresi (dk) ve z eksenini de XRD skoru olarak verilmiştir.

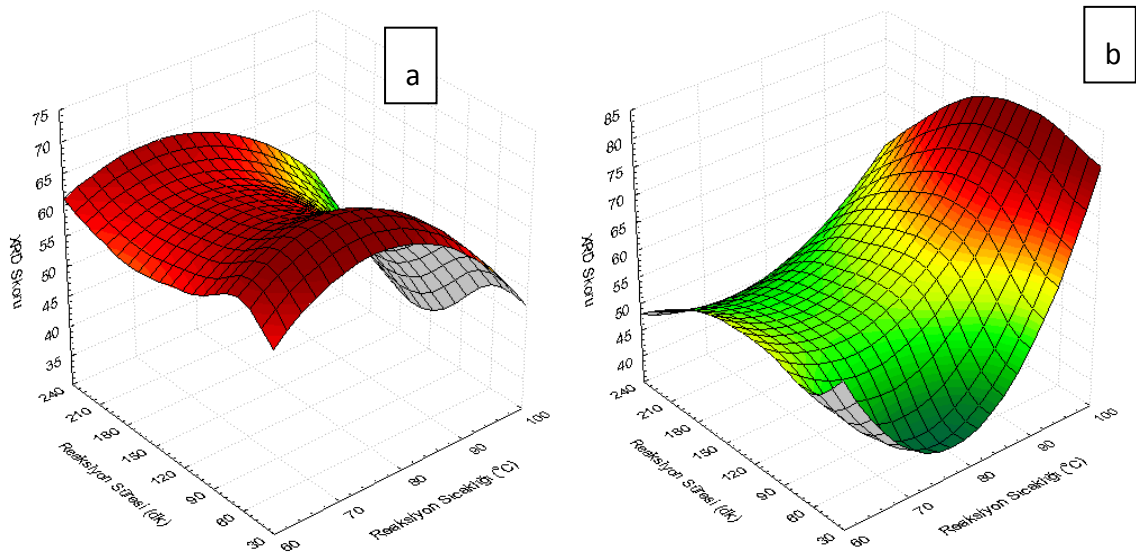
4.1.1 Mc-T-H-Admontit-Mkalisterit



Şekil 4.1 a) Mc-T-H varlığında sentezlenen admontit b) Mc-T-H varlığında sentezlenen mkalisterit

Bu reaksiyon setinde reaksiyon sıcaklığının düşmesi, tüm reaksiyon sürelerinde admontit skorlarında artış meydana getirmiştir. Mkalisterit tarafında ise admontit oluşumunun tersi gözlemlenmiş ve reaksiyon sıcaklığı artarken mkalisterit oluşumları tüm reaksiyon sürelerinde maksimuma ulaşma eğilimi göstermiştir.

4.1.2 Mc-T-B-Admontit-Mkalisterit

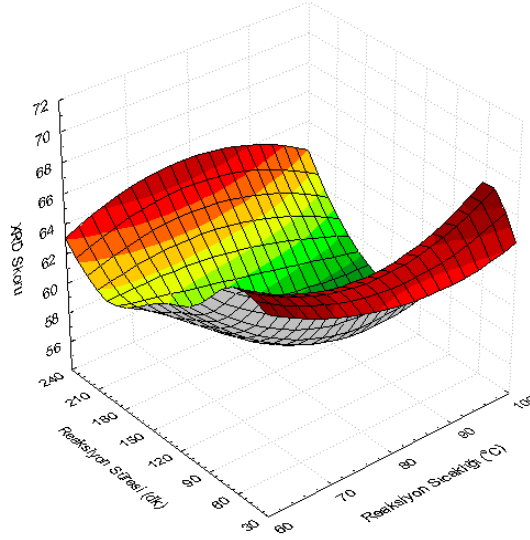


Şekil 4.2 a) Mc-T-H varlığında sentezlenen admontit b) Mc-T-H varlığında sentezlenen mkalisterit

Elde edilen grafikte, reaksiyon sıcaklığı 80 °C iken admontit skorlarının diğer sıcaklıklara göre yüksek olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresi 120 dk civarında admontit skorlarında düşüş gözlemlenirken 10 ve 240 dk sürelerinde admontit skorlarında artış meydana gelmiştir. Mkalisterit oluşumunda ise artan reaksiyon sıcaklığı ile azalan reaksiyon sürelerinde skor artma eğilimi göstermiştir. En yüksek oluşum ise 100°C ve 120 dk reaksiyon süresinde olduğu görülmektedir.

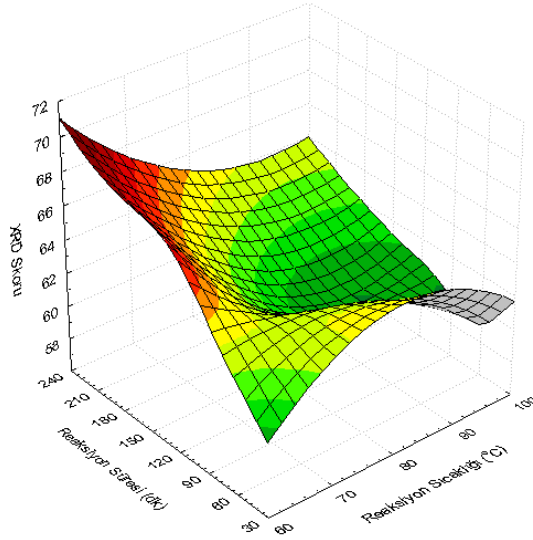
4.1.3 Mc-Bx-H-Admontit

Bu set sentez deneylerinde admontit fazı ana faz olarak gerçekleşmiş ve sadece birkaç numunede mkalisterit oluşumu gözlemlenmiş ve model grafikleri oluşturulmamıştır. Admontit oluşumu incelendiğinde tüm sıcaklıklarda en yüksek oluşumlar 30 dk reaksiyon süresinde meydana gelmiş, reaksiyon süresinin artması oluşumu düşürürken 240 dk da tekrardan yükselmiştir.



Şekil 4.3 Mc-Bx-H varlığında sentezlenen admontit

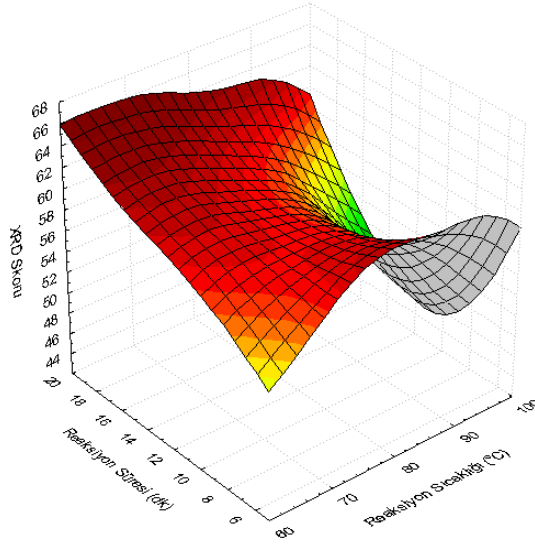
4.1.4 Mc-Bx-B-Admontit



Şekil 4.4 Mc-Bc-B varlığında sentezlenen admontit

Bu sette de admontit fazı ana faz olarak gerçekleşmiş ve admontit oluşumu düşük sıcaklığı süresi ile yüksek reaksiyon süresinde meydana gelirken, en düşük admontit oluşumu 100°C ve 60 dk reaksiyon süresinde görülmüştür.

4.1.5 U-Mc-Bx-H-Admontit

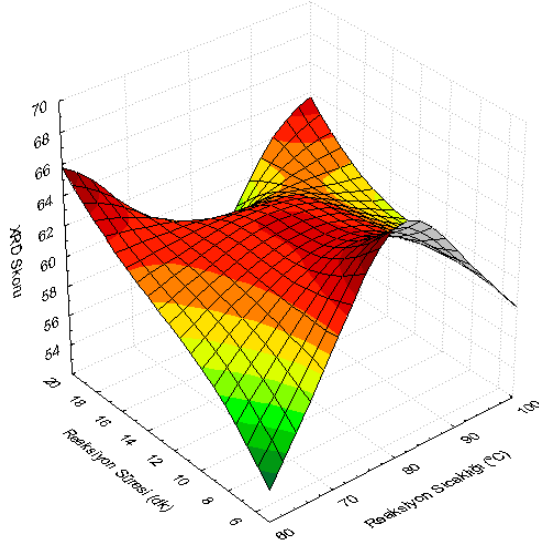


Şekil 4.5 Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-H varlığında sentezlenen admontit

Ultrasonik yöntem ile yapılan deneylerin neredeyse hepsinde admontit tek faz olarak oluşmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 80°C ve reaksiyon süresi 5 dk da admontit oluşumu yüksek kristallikte elde edilirken, reaksiyon süresinin artması ile (20dk) tüm reaksiyon sıcaklıklarında admontit skorları maksimum değerlerde elde edilmiştir.

4.1.6 U-Mc-Bx-B-Admontit

Mc-Bx-B setinde admontit minerali neredeyse her noktada yüksek kristallikte elde edilirken, en yüksek skorlara 60°C'de 15–20 dk arasında, 80°C de 5–10 dk arasında ve 100°C'de 20 dk da ulaşmıştır.



Şekil 4.6 Ultrasonik karıştırma yöntemiyle Mc-Bx-B varlığında sentezlenen admontit

4.2 Verim Hesapları

4.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

İkili karışım olarak (admontit- mkalisterit) elde edilen numunelerde verim hesapları en yüksek molekül ağırlığı olan bileşiğe göre yapılmıştır. Saf olan numunelerde dört paralel deney tekrar edilerek hesaplanan ortalama sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin En Düşük Verimleri (%)			
		Mc-T-H	Mc-T-B	Mc-Bx-H	Mc-Bx-B
60	30	76,2	75,1	82,8	82
	60	78,8	76,5	84,2	83
	120	80,1	78,4	84,7	84,1
	240	80,8	80,1	88,1	85,9
80	30	86,5	84,1	90,4	90,1
	60	87,4	85,0	91,3	91,4
	120	88,0	85,5	92,3	91,9
	240	90,0	86,0	92,4	94,2
100	30	92,8	86,5	93,2	92,1
	60	93,8	88,4	94,0	95,5
	120	94,2	90,9	95,2	95,5
	240	95,2	92,6	97,2	98,7

Çizelge 4.1 incelendiğinde reaksiyon süresi ve sıcaklığının artmasının reaksiyon verimi arttırdığı görülmektedir. En yüksek verim $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, boraks ve bor oksit hammaddeleri kullanılarak yapılan üretimden elde edilmiştir. Ayrıca genel olarak verimler yüksektir. En düşük verim $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, tinkalkonit ve bor oksit ile 60°C'de 30 dakika boyunca gerçekleştirilen reaksiyondan alınmıştır.

4.2.2 Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi

İkili karışım olarak (admontit- mkalisterit) elde edilen numunelerde verim hesapları en yüksek molekül ağırlığı olan bileşiğe göre yapılmıştır.

Çizelge 4.2 Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin Verimleri	
		Mc-Bx-H*	Mc-Bx-B*
60	5	87,2	85,8
	10	88,0	86,1
	15	89,0	86,4
	20	89,9	86,6
80	5	90,1	89,5
	10	91,1	90,1
	15	91,5	90,5
	20	92,1	90,6
100	5	92,4	91,5
	10	95,3	93,7
	15	95,8	93,9
	20	97,9	94,6

Çizelge 4.2 incelendiğinde çok düşük reaksiyon sürelerinde bile yüksek verim elde edilebildiği görülmüştür. Artan reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı ile reaksiyon verimleri de yükselmiştir. Bu yöntemde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, boraks ve borik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda verim daha yüksektir.

4.3 Sentez Yöntemlerin Karşılaştırılması, Sonuç ve Öneriler

Tez çalışmasında magnezyum borat üretimi amacıyla hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Hidrotermal çalışma yapılırken farklı karıştırma yöntemlerinin ürün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi yüksek verimle üretim sağlayan bir yöntemdir. Fakat reaksiyon süresinin uzun olması ayrıca sıvı ortamda olan ürünün reaksiyon sonrası kristallendirilmesi için ilave zaman gerektirmesi bu yöntemle ilgili olumsuz bir durumdur. Buna rağmen bu yöntemde katı hal sentezinde yapılamayan reaksiyona girmemiş ürünlerin uzaklaştırılması işlemleri gerçekleştirilebilir. Yapılan deneylerde hem reaksiyona girmemiş magnezyum klorür ve borik asit hem de reaksiyon sonrası oluşan sodyum klorür (NaCl) yapılan yıkama işlemleriyle uzaklaştırılmış ve saf magnezyum borat üretilmiştir. Manyetik karıştırmanın kullanıldığı hidrotermal sentezlerde ürünlerin kristal skorları da yüksektir. Bu üretim yönteminde ürün verimleri %76,2-98,7 arasında değişmektedir. Ürünlerin kristal skorları ise admontit için 39 ile 70; mkalisterit için ise 7 ile 81 arasındadır. Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi kullanılarak yapılan sentezlerden elde edilen ürünlerin tane boyutları da 2,04 µm ile 283,74 nm olarak elde edilmiştir.

Hidrotermal, ultrasonik yöntem; manyetik yöntemde olduğu gibi uzun kristallendirme süresi gerektirse bile reaksiyon süresinin kısa olması bir avantajdır. Karıştırma işleminin ses dalgalarıyla yapılması hammaddelerin daha etkin bir şekilde reaksiyona girmesini sağladığında elde edilen ürünlerin verimleri de yüksektir. Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yönteminde ürün verimleri 85,8 ile 97,9 arasındadır. Manyetik karıştırma yerine ultrasonik karıştırma kullanıldığında aynı reaksiyon sıcaklıklarında ve daha kısa sürelerde saf admontit elde edilmiştir. Elde edilen ürünün kristal skoru 68'e kadar çıkmıştır. Ayrıca SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen magnezyum borat minerallerinin büyük kısmı nano boyuttadır.

Sonuç olarak hidrotermal yöntemin kullanıldığı magnezyum borat sentezlerinde karıştırma yöntemlerinin değiştirilmesiyle verim, kristal skoru ve tane büyüklüğü olarak istenen özelliklerde ürün elde edilebildiği ortaya konmuştur. Bunlara rağmen manyetik karıştırma ile yapılan sentezlerin ultrasonik karışırmaya oranla daha uzun sürmesi ultrasonik yöntemin avantajlı yönüdür.

KAYNAKLAR

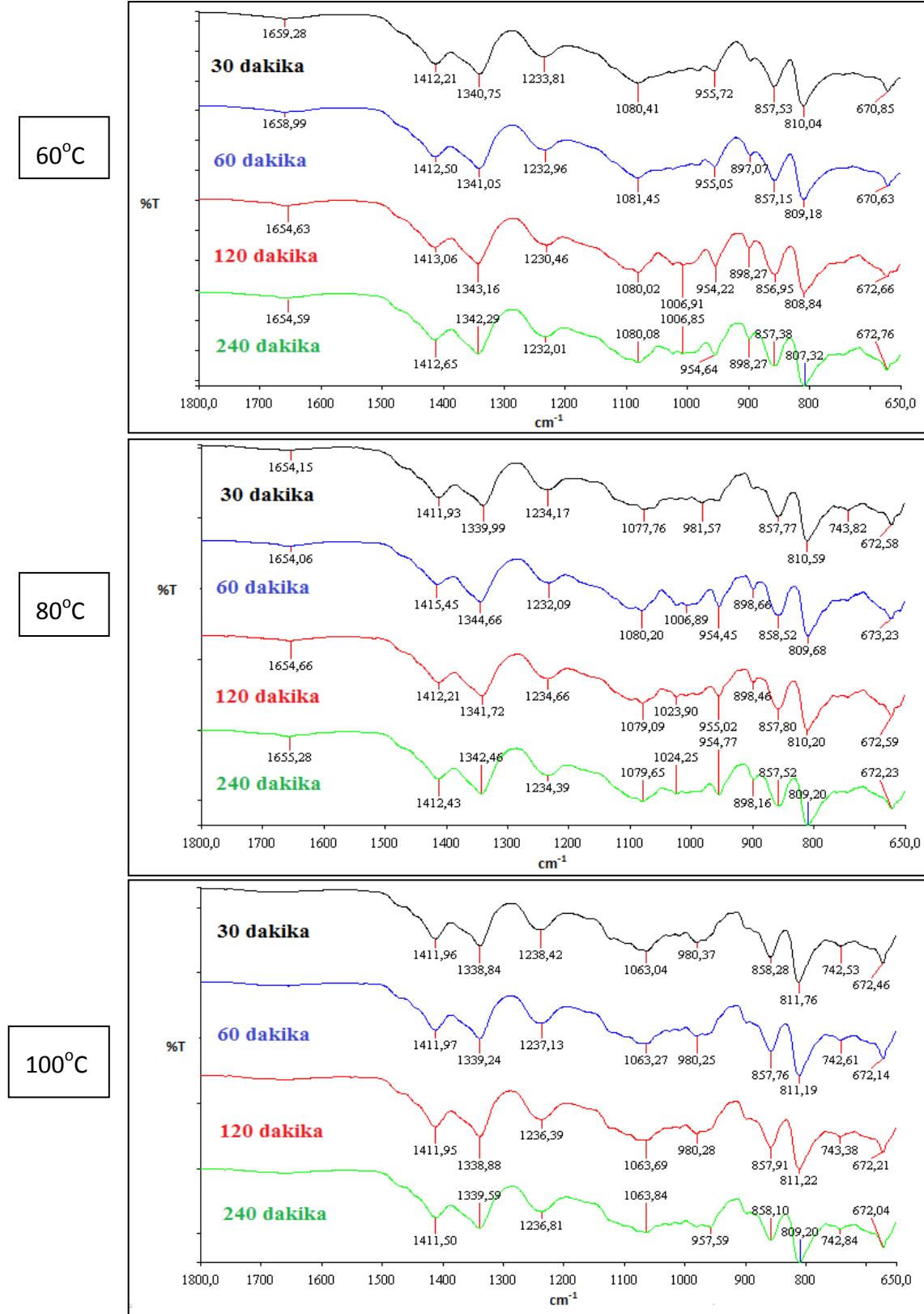
- [1] Shand, M. A., (2006). The Chemistry and Technology of Magnesia, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [2] Magnezyum Elementi <http://www.materyaller.com/MAGNEZYUM-ELEMENTI-VE-KULLANIM-ALANLARI-hakkinda-bilgi-376.html>, 13 Mayıs 2013.
- [3] Mordike, B.L. ve Ebert, T., (2001). “Magnesium: Properties - Applications - Potential”, Materials Science and Engineering: A, 302: 1: 37-45.
- [4] The Element Magnesium, <http://education.ilab.org/itselemental/ele012.html>, 10 Mayıs 2013.
- [5] Cotton, F. A. ve Wilkinson, G., (1980). Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [6] Bolander, P. ve Yamada, A., (1999). “Dust Palliative Selection and Application Guide”, United States Department of Agriculture Forest Service Technology & Development Program, 9977 1207—SDTD.
- [7] Magnezyum Klorür, <http://www.akbelkimya.com.tr/magnezyum-klorur-232-urun>, 8 Mayıs 2013.
- [8] Magnesium Chloride Hexahydrate, <http://flourish2010.en.made-in-china.com/product/kqbmQfFOHMUE/China-Magnesium-Chloride-Hexahydrate.html>, 13 Mayıs 2013.
- [9] Bor Hakkında, <http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=23>, 8 Mayıs 2013.
- [10] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, (2012), Bor Sektör Raporu.
- [11] Çalık, A., (2002). “Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri”, Mühendis ve Makine, 43: 508.
- [12] Önal, G., (2003). “Bor Madeninin Ulusal Ekonomiye Daha Fazla Katkısı için Öneriler”, Stratejik Araştırmalar Dergisi, 1:2:57-64.
- [13] Kıpçak, S., (2013). Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler ile Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] Tincalconite, (2005). Mineral Data Publishing, Version 1.

- [15] Gürel, E., (2012). Klor İçerikli Magnezyum Boratların Borik Asit Kullanılarak, Katı-Hal Yöntemi ile Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] Bor Mineralleri, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>, 13 Mayıs 2013.
- [17] Körük, M., 2006. Magnezyum Borat Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [18] Sarihan, E., (2006). Bor Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası, 28.
- [19] Magnesium Borate Minerals, <http://www.mindat.org/min-2609.html>, 13 Mayıs 2013.
- [20] Yılmaz, A., (2005). Magnezyum ve Bakır Boratların Sentezi ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Obut, A. ve Girgin, I., (2004). "Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması", 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23–25 Eylül 2004 Eskişehir, Türkiye, 133–138.
- [22] Zhu, W., Li, G., Zhang, Q., Xiang, L. ve Zhu, S., (2010). "Hydrothermal Mass Production of $MgBO_2(OH)$ Nanowhiskers and Subsequent Thermal Conversion to $Mg_2B_2O_5$ Nanorods For Biaxially Oriented Polypropylene Resins Reinforcement", Powder Technology, 203:265-271.
- [23] Zhihong, L. ve Mancheng, H., (2004). "New Synthetic Method and Thermochemistry of Szabelyite", Thermochemica Acta, 411,27-29.
- [24] Dou, L., Zhong, J. ve Wang, H., (2010). "Preparation and Characterization of Magnesium Borate for Special Glass", Physica Scripta, T139:014010.
- [25] Zhihong, L. ve Mancheng, H., (2004). "Synthesis, Characterization and Thermochemistry of a New Form of $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$ ", Thermochemica Acta, 414, 215-218.
- [26] Zhu, W., Zhang, X., Xiang, L. ve Zhu., S., (2009). "Hydrothermal Formation of the Head-to-Head Coalesced Szabelyite $MgBO_2(OH)$ ", Nanoscale Res Lett, 4:724-731.
- [27] Körük, M. ve Girgin, İ., (2009). "Synthesis of Magnesium Borates Using Sodium Borate and Magnesium Sulfate", Journal of Non-Crystalline Solids, 355:965-969.
- [28] Kumari, L., Li, W.Z., Kulkarni, S., Wu, K.H., Chen, W., Wang, C., Vannoy, C.H. ve Leblanc, R.M., (2010). "Effect of Surfactants on the Structure and Morphology of Magnesium Borate Hydroxide Nanowhiskers Synthesized by Hydrothermal Route", Nanoscale Res Lett (2010) 5:149–157.
- [29] Kıpçak, A.S., Senberber, F.T., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2011). "Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and H_3BO_3 at $80^\circ C$ ", Australian Institute of High Energetic Materials, ABN: 68 126 426 917.

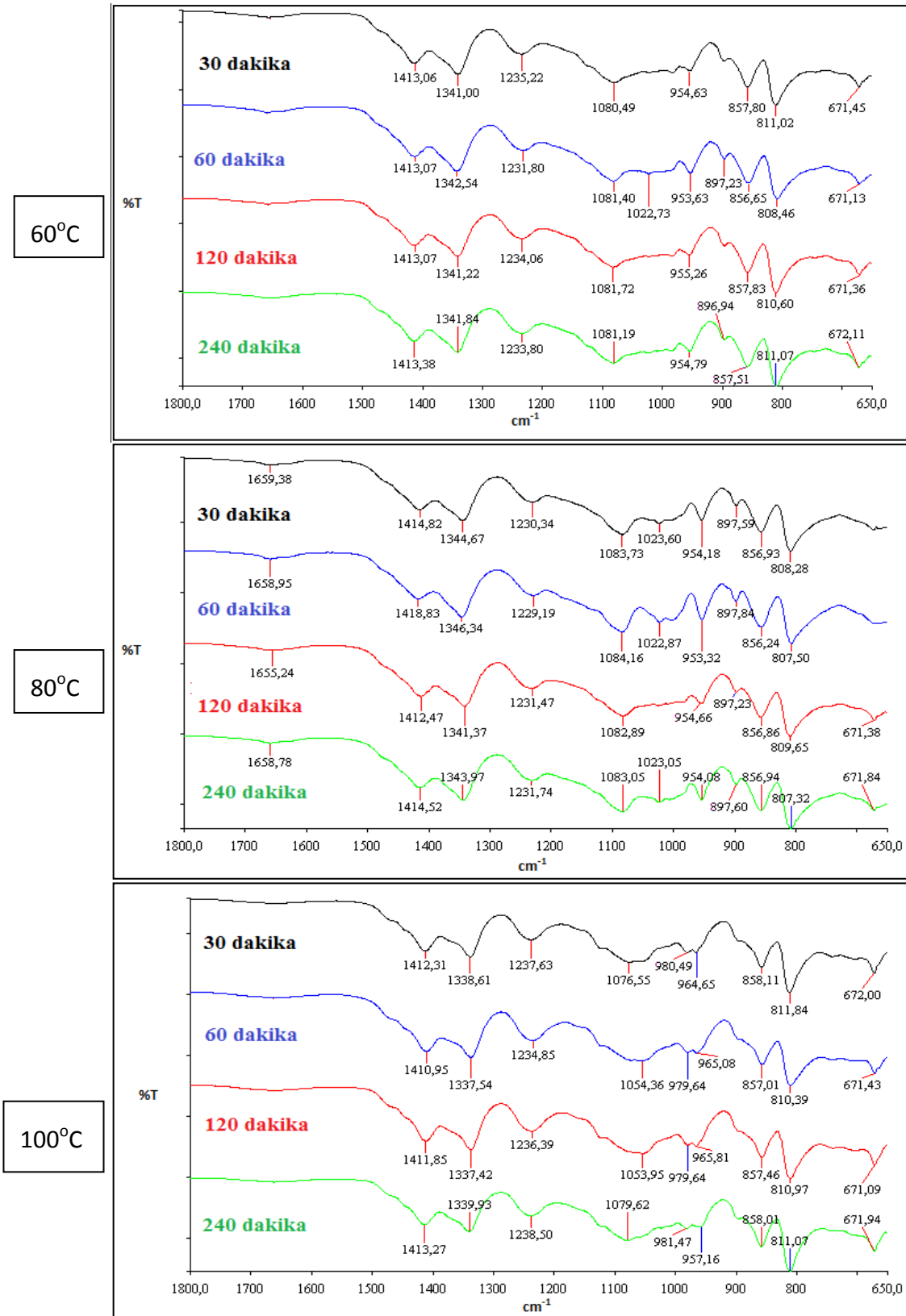
- [30] Kıpçak, A.S., Senberber, F.T., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2012). "Evulation of the Magnesium Wastes with Boron oxide in Magnesium Borate Synthesis", World Academy of Science, Engineering and Technology,67-2012, Amsterdam.
- [31] Senberber, F.T., (2012). Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Wang, G., Wang, K., Hou, J., Wang, Y. ve Wang, C.,(2011). "Preaperation of Magnesium Borate Nanomaterials by Hydrothermal Route", Advanced Materials Research, 320:642-646.
- [33] Öner, E., (2002). Sonokimya, Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul.
- [34] Yılmaz, M., Figen, K.A. ve Pişkin, S., (2013). "Production of Sodium Metabortate Tetrahydrate ($\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Using Ultrasonic Irradiation", Powder Technology, 215-216:166-173.
- [35] Akşener, E., Figen, K.A. ve Pişkin, S., (2013). "Synthesis of Nanometric β -barium Metaborate Powder from Different Borate Solutions by Ultrasound-assisted Precipitation", Research on Chemical Intermediates, DOI 10.1007/s1164-013-11106-3.
- [36] Kıpçak, S., (2009). Bazı Bor Bileşiklerinin Nötron Zırhlamasında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] Kaplan, A., Hacikoglu M., Kıpçak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). "Magnezyum Borat Minerallerinin Düşük Sıcaklıkta (60°C) Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Sentez Ürünlerinin Karakterizasyon Çalışmaları", 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01–06 Ekim, Muğla.
- [38] Kaplan, A. ve Hacikoglu M., (2012). Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Düşük Sıcaklıkta Magnezyum Boratların Üretimi ve Karakterizasyonu, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

FT-IR SPEKTRUMLARI

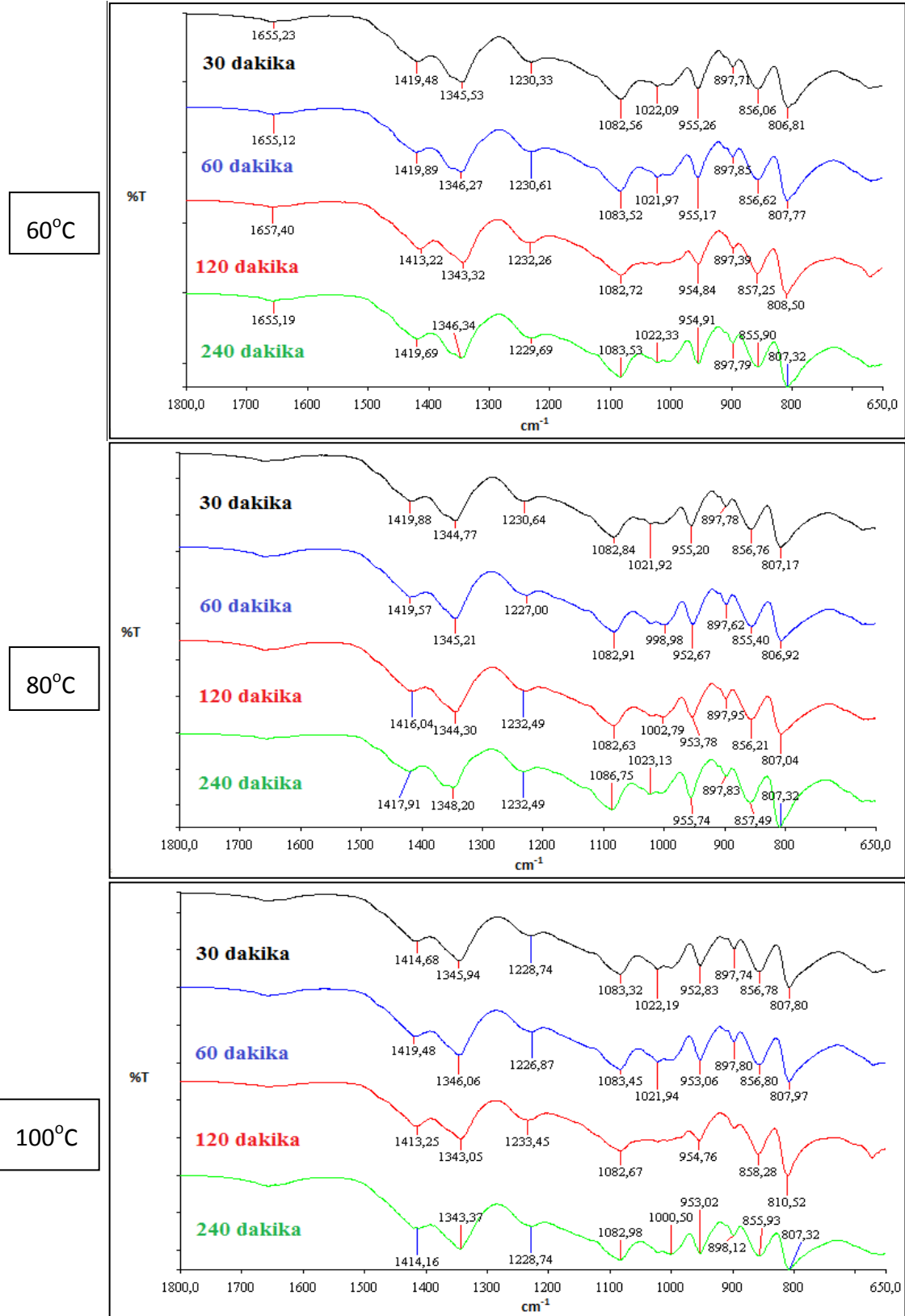
EK-A'da iki farklı yöntemle (Hidrotermal, Manyetik Karıştırma ve Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma) elde edilen tüm minerallerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



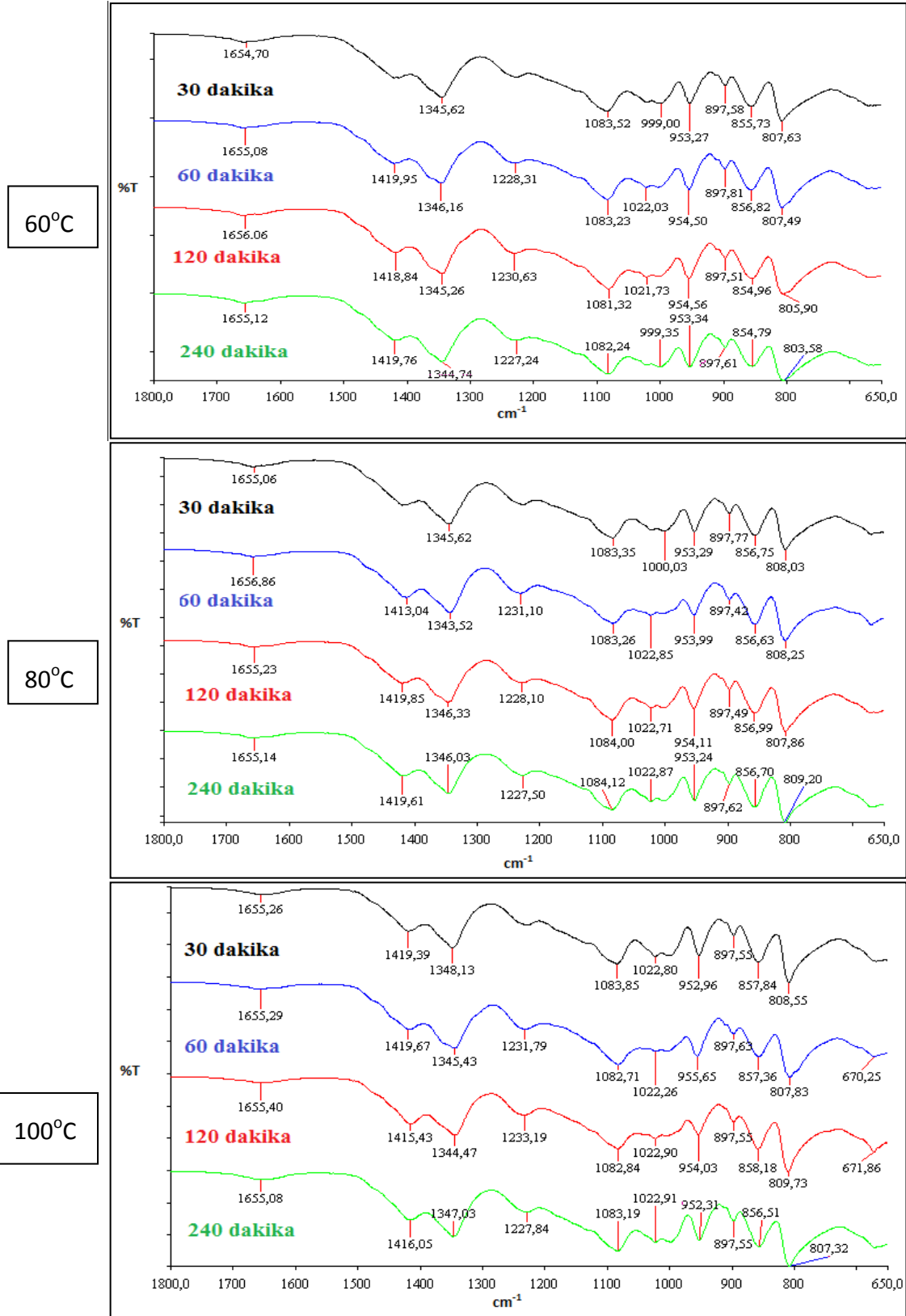
Şekil EK-A. 1 Mc-T-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)



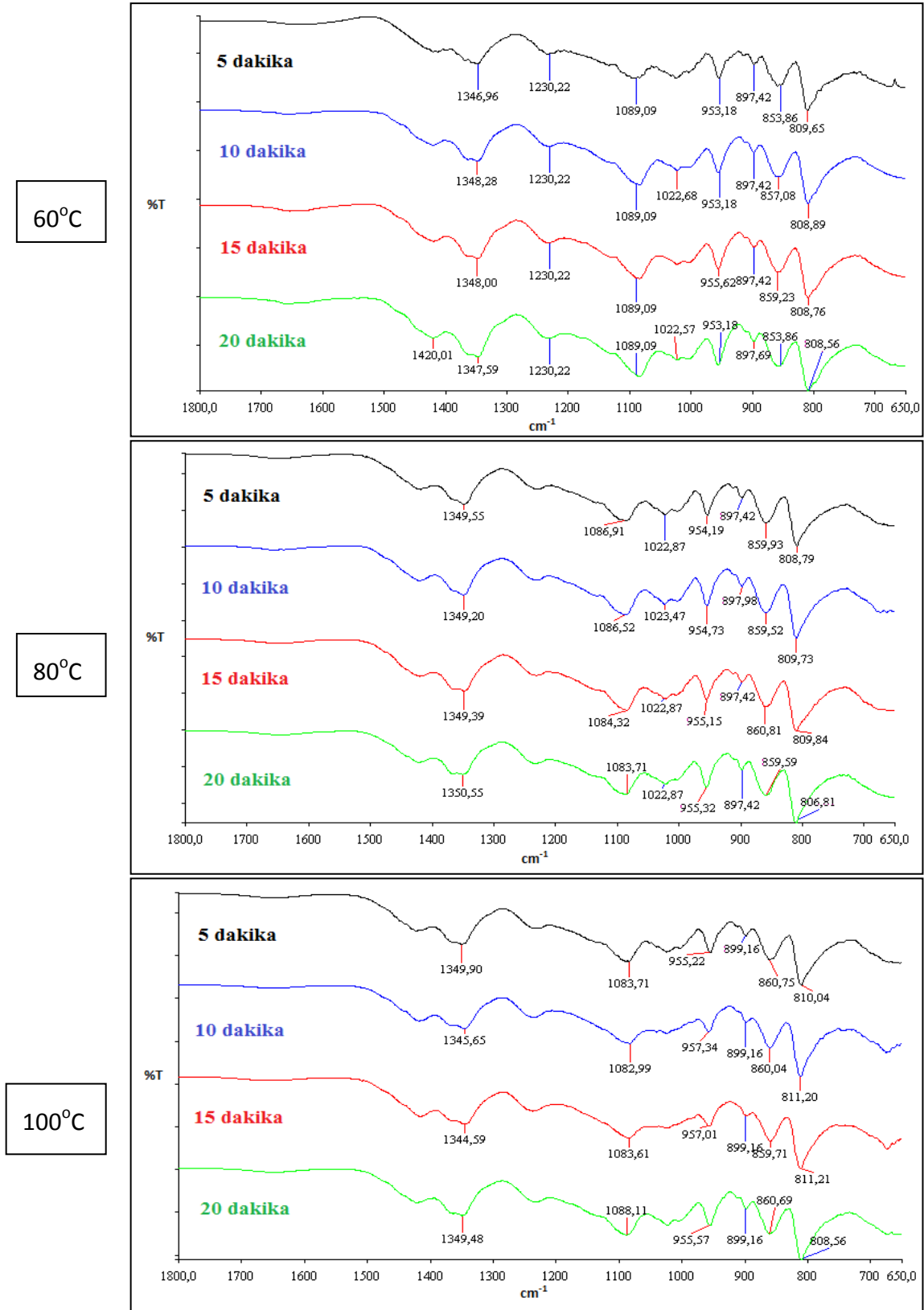
Şekil EK-A. 2 Mc-T-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)



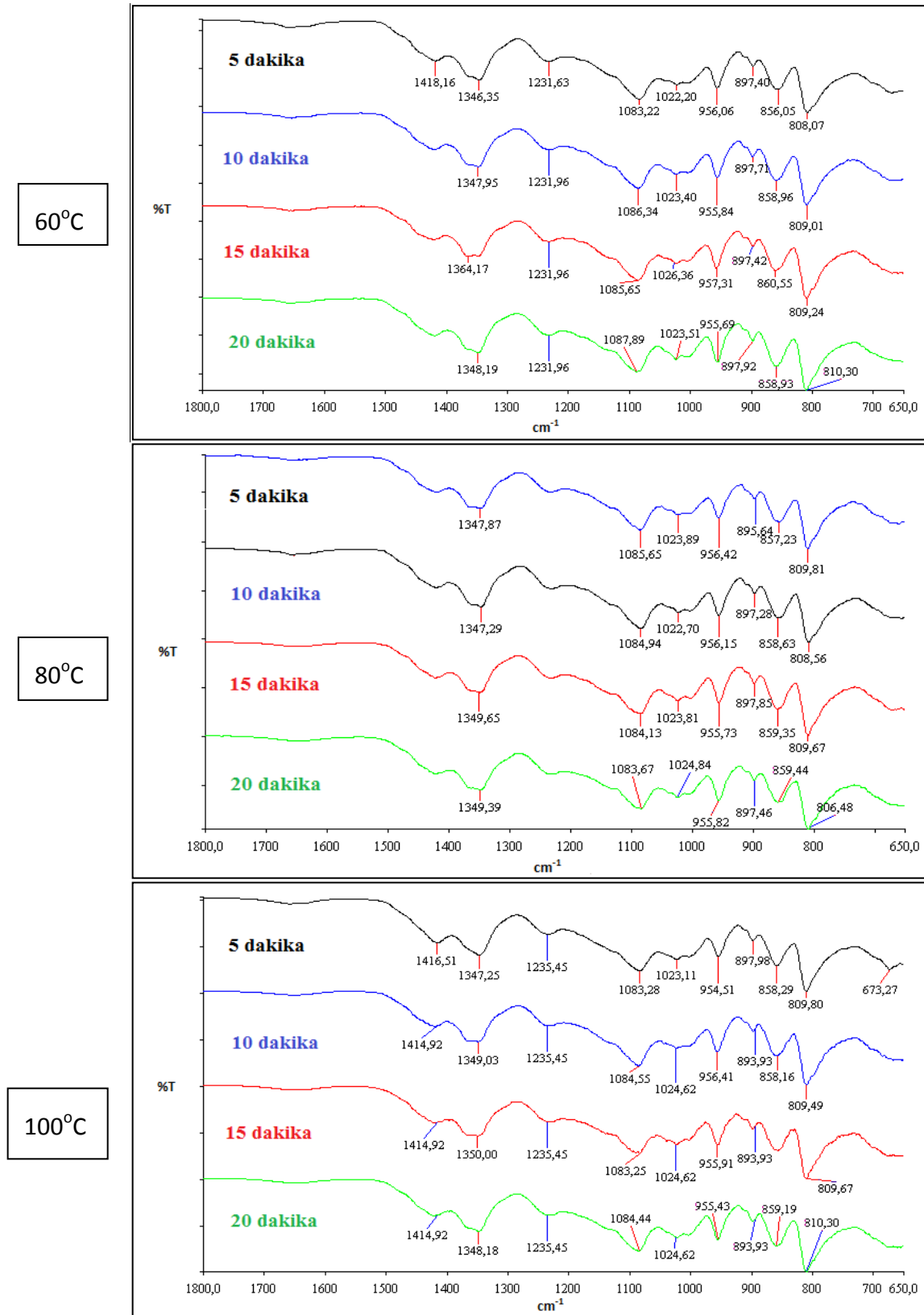
Şekil EK-A. 3 Mc-Bx-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)



Şekil EK-A. 4 Mc-Bx-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)



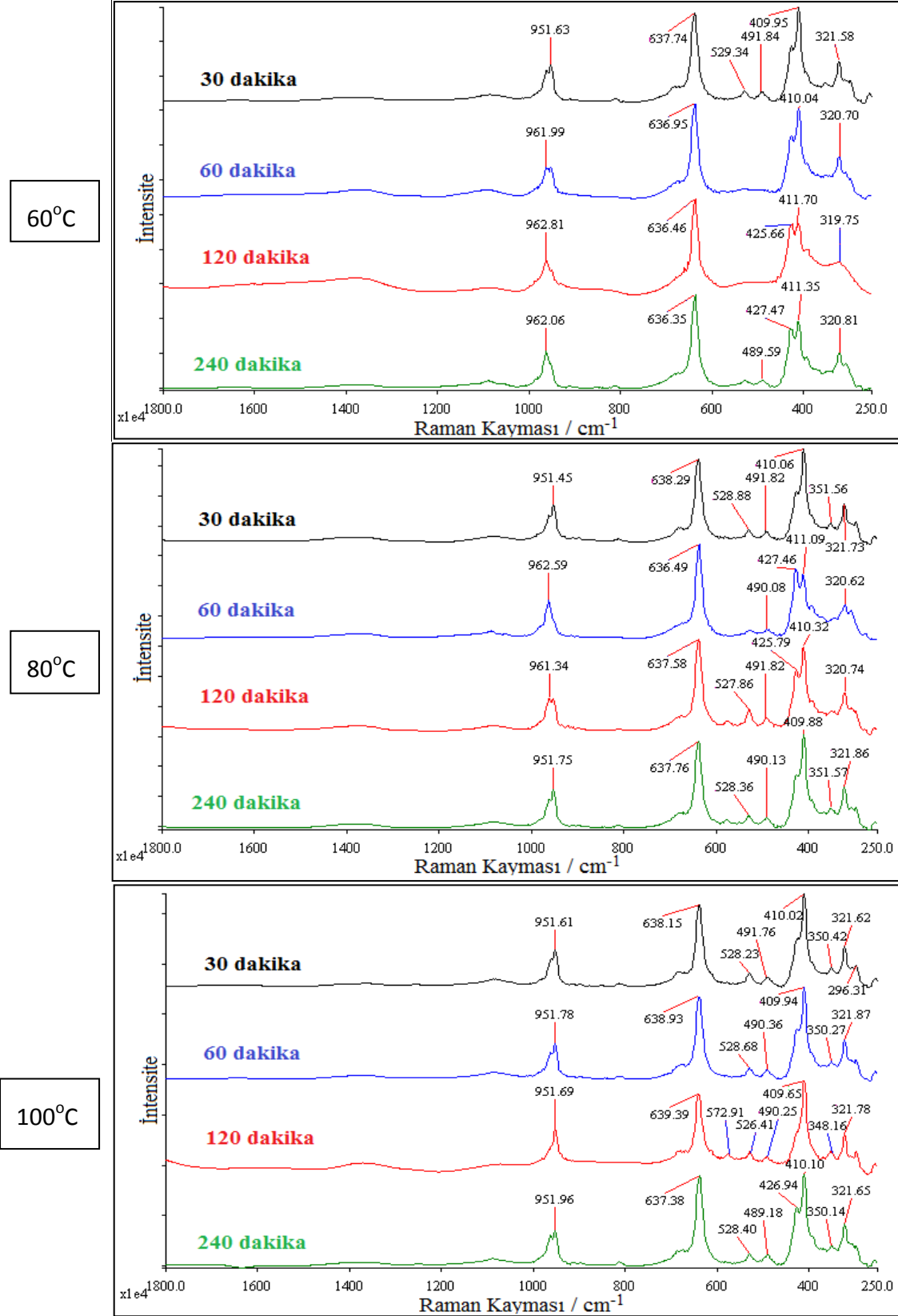
Şekil EK-A. 5 Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)



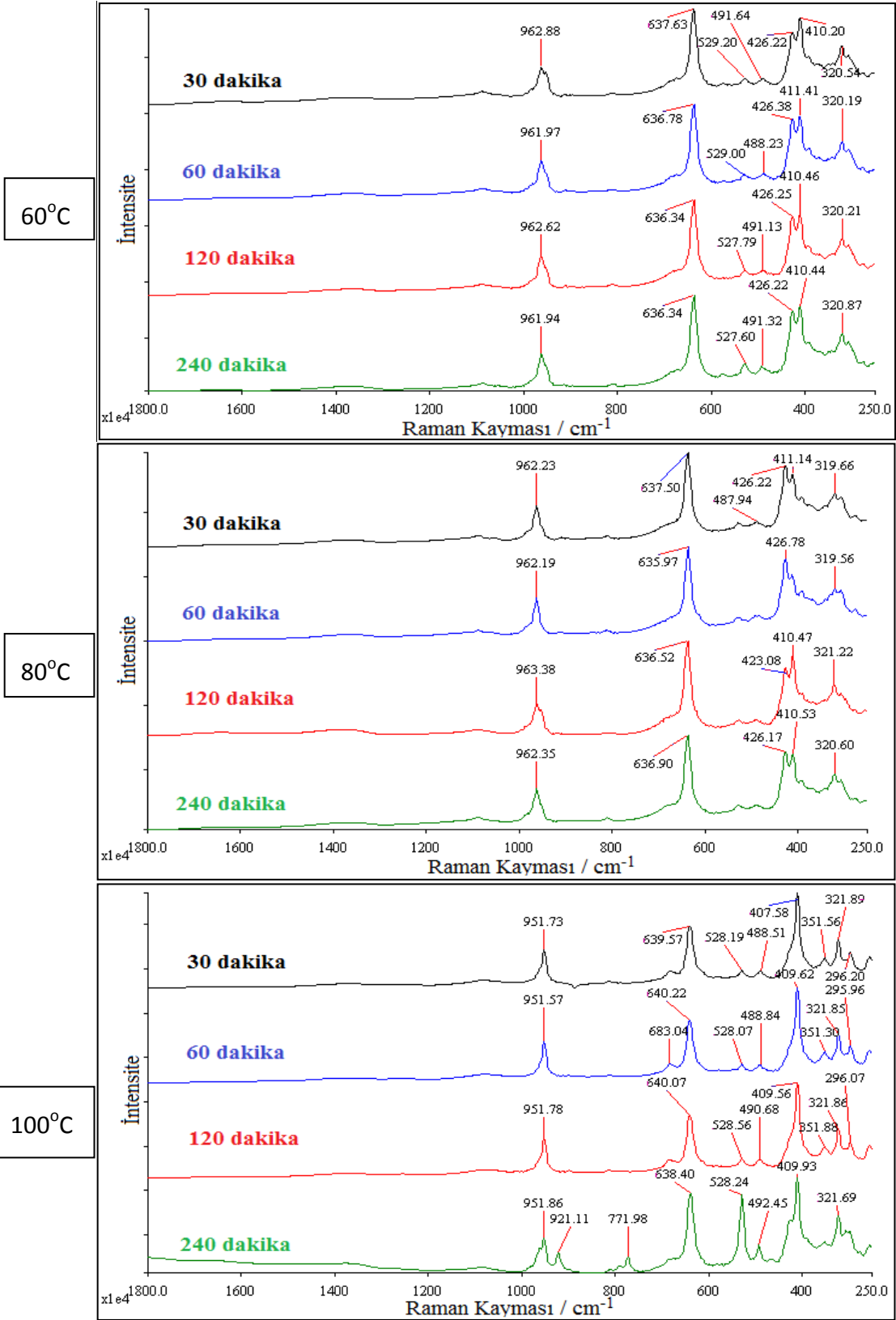
Şekil EK-A. 6 Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)

RAMAN SPEKTRUMLARI

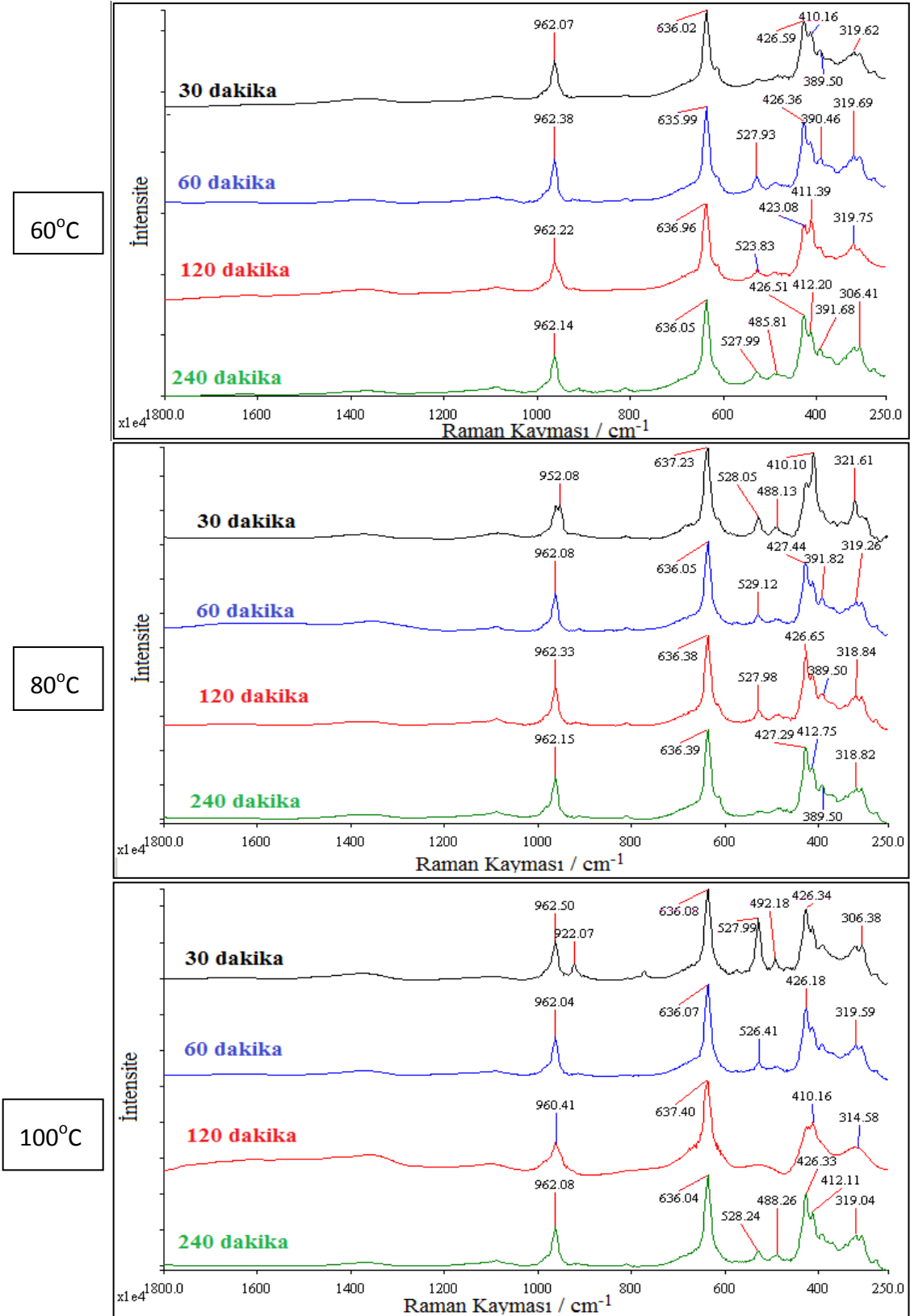
EK-B'de iki farklı yöntemle (Hidrotermal, Manyetik Karıştırma ve Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma) elde edilen tüm minerallerin Raman spektrumları verilmiştir.



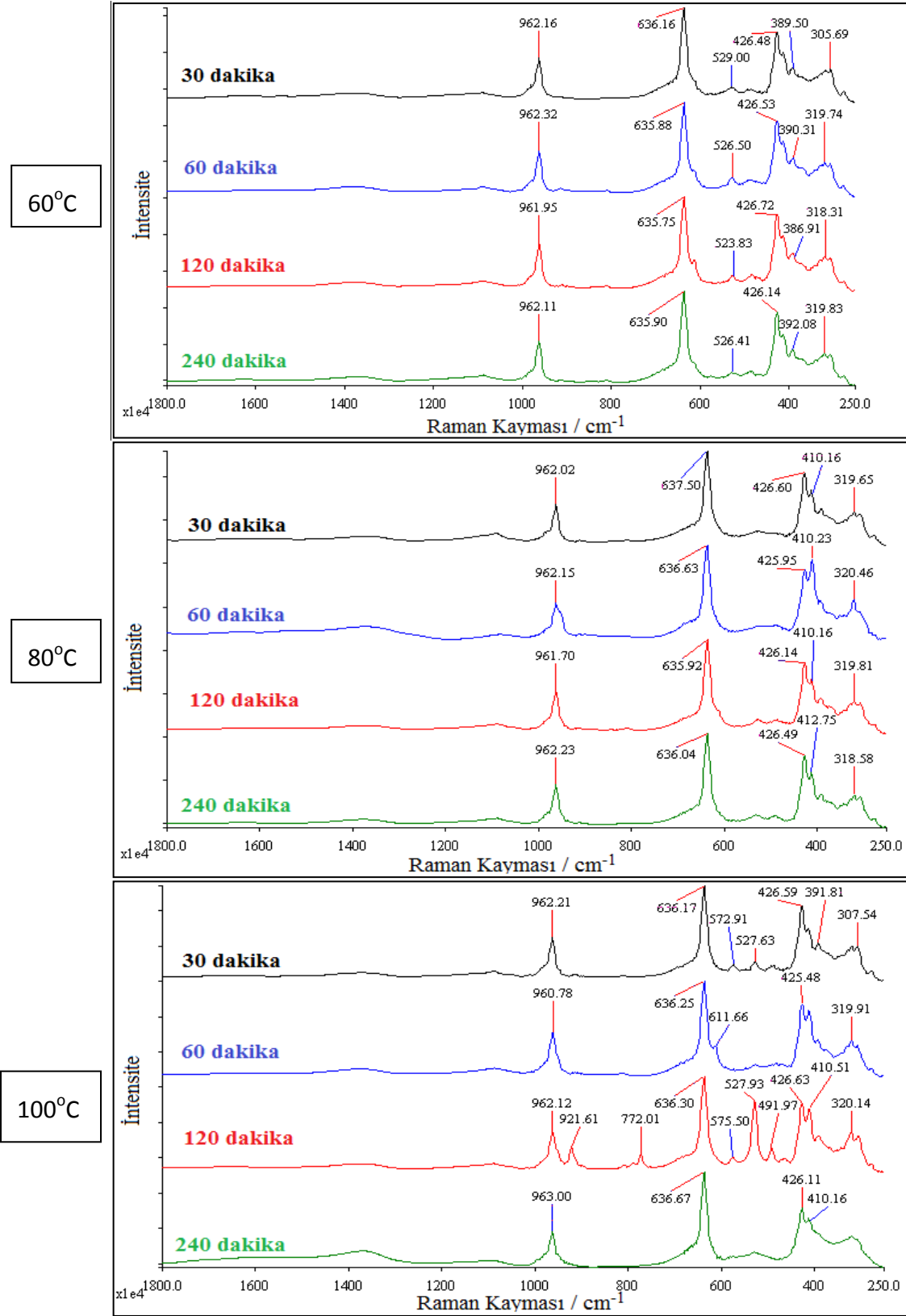
Şekil EK-B. 1 Mc-T-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)



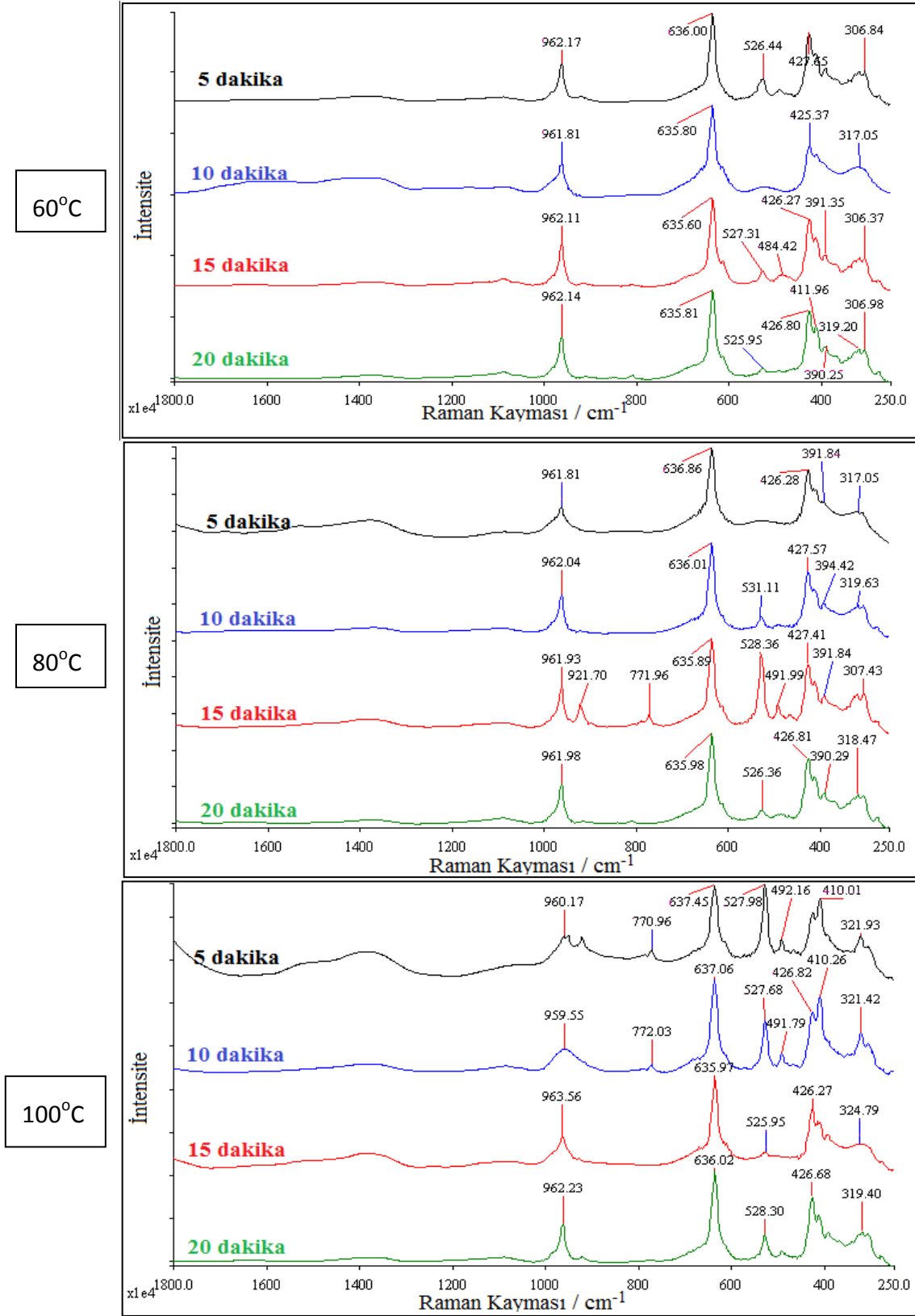
Şekil EK-B. 2 Mc-T-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait FT-IR spektrumları (60, 80, 100°C)



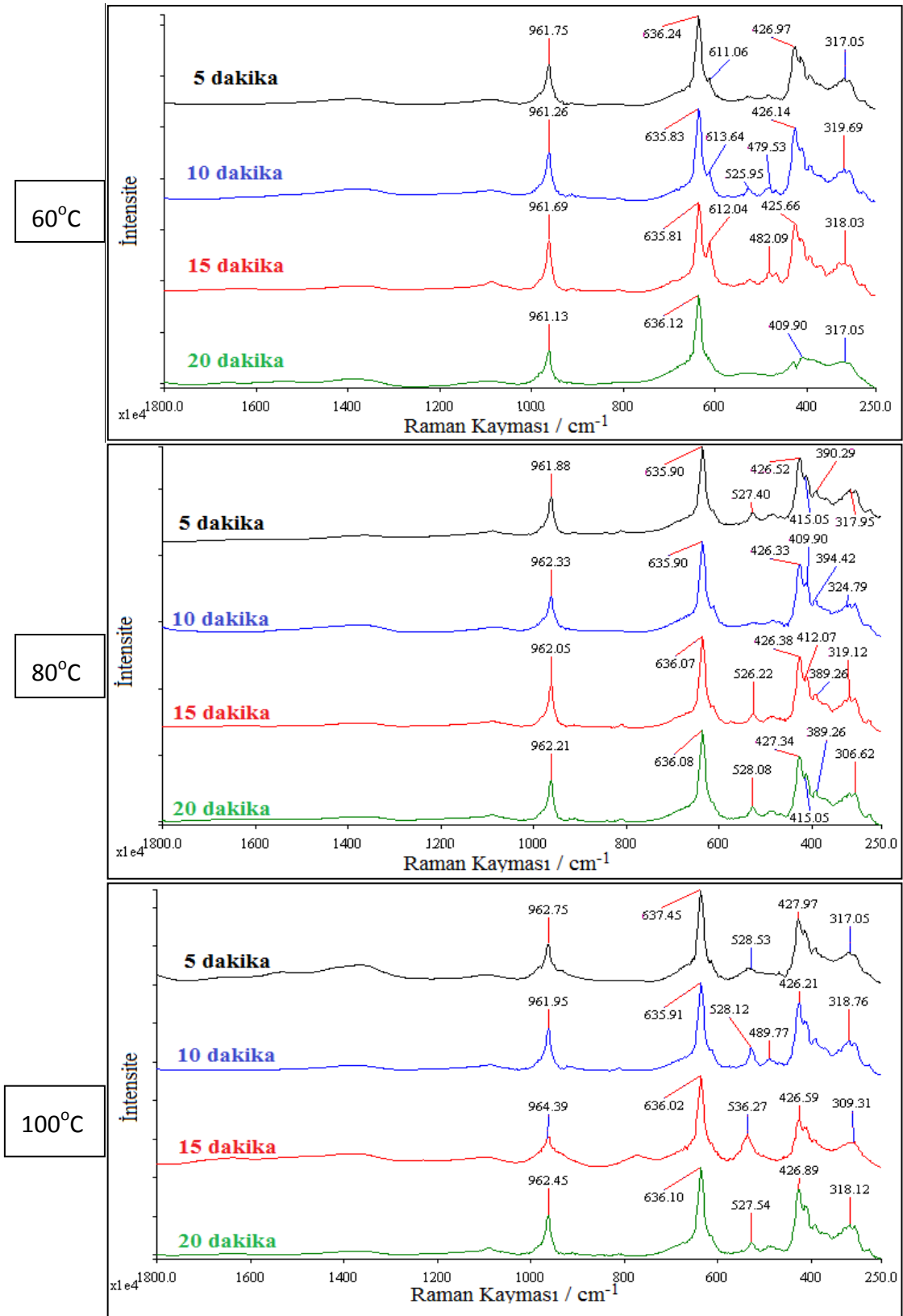
Şekil EK-B.3 Mc-Bx-H varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)



Şekil EK-B. 4 Mc-Bx-B varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)



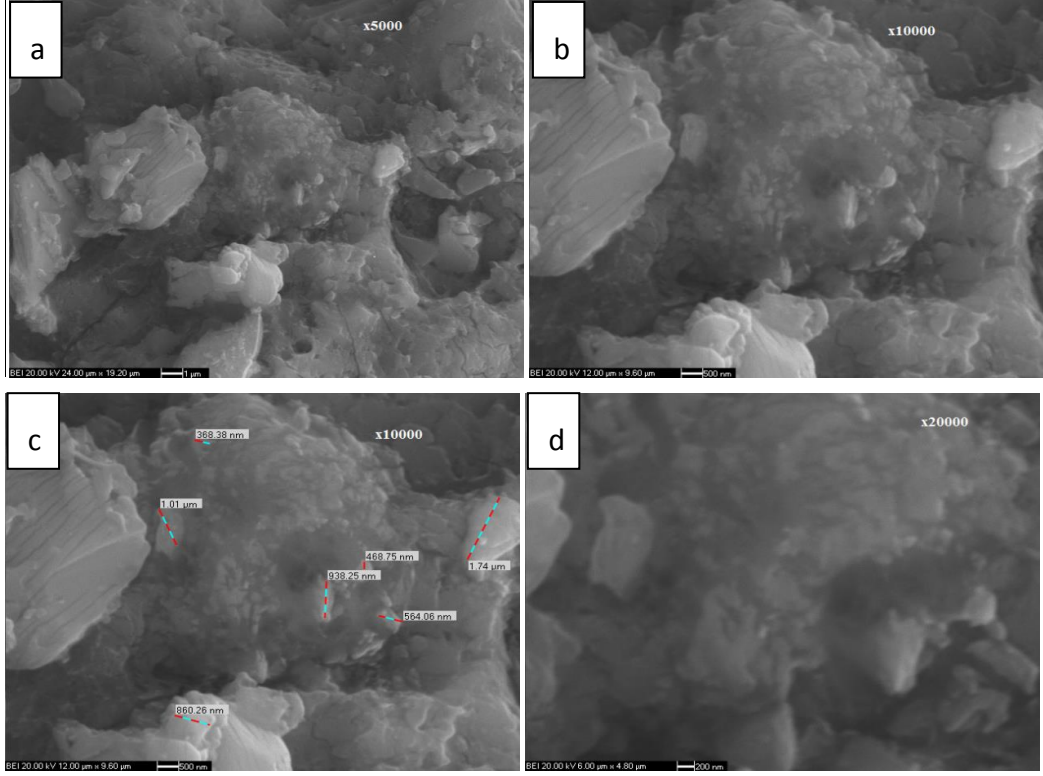
Şekil EK-B. 7 Mc-Bx-H varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)



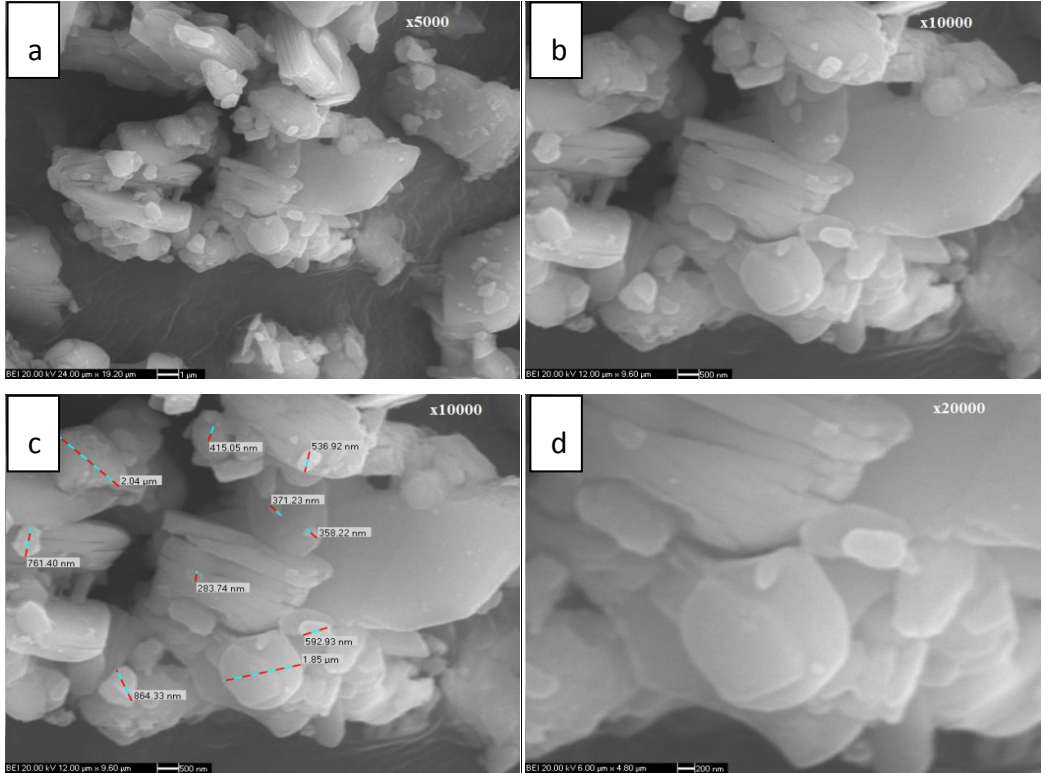
Şekil EK-B. 6 Mc-Bx-B varlığında ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum boratlara ait Raman spektrumları (60, 80, 100°C)

SEM GÖRÜNTÜLERİ

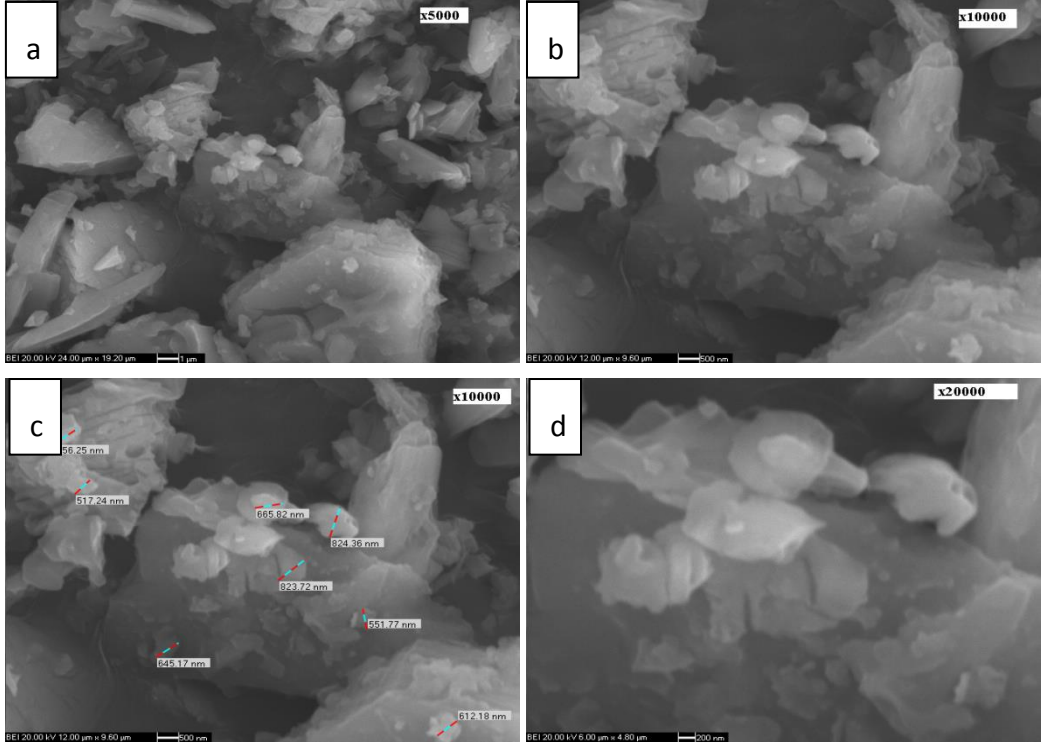
Ek- C’de iki yöntemle (Hidrotermal, Manyetik Karıştırma ve Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma) elde edilen tüm minerallerin SEM görüntüleri verilmiştir.



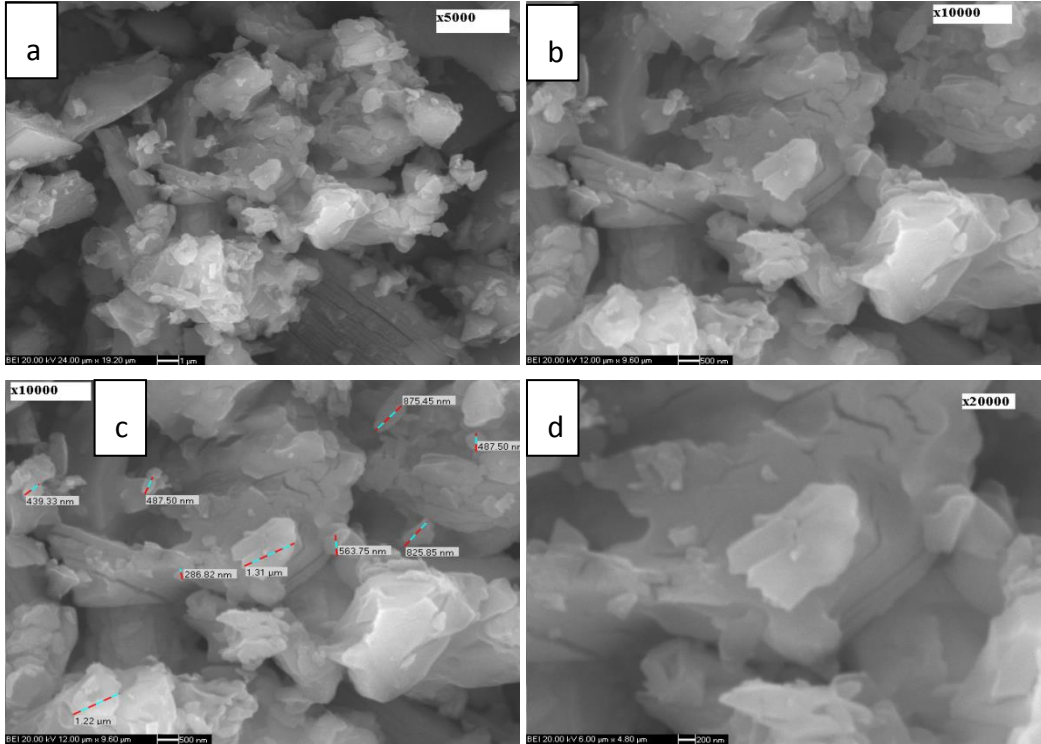
Şekil EK-C.1 Mc-T-H varlığında 80°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



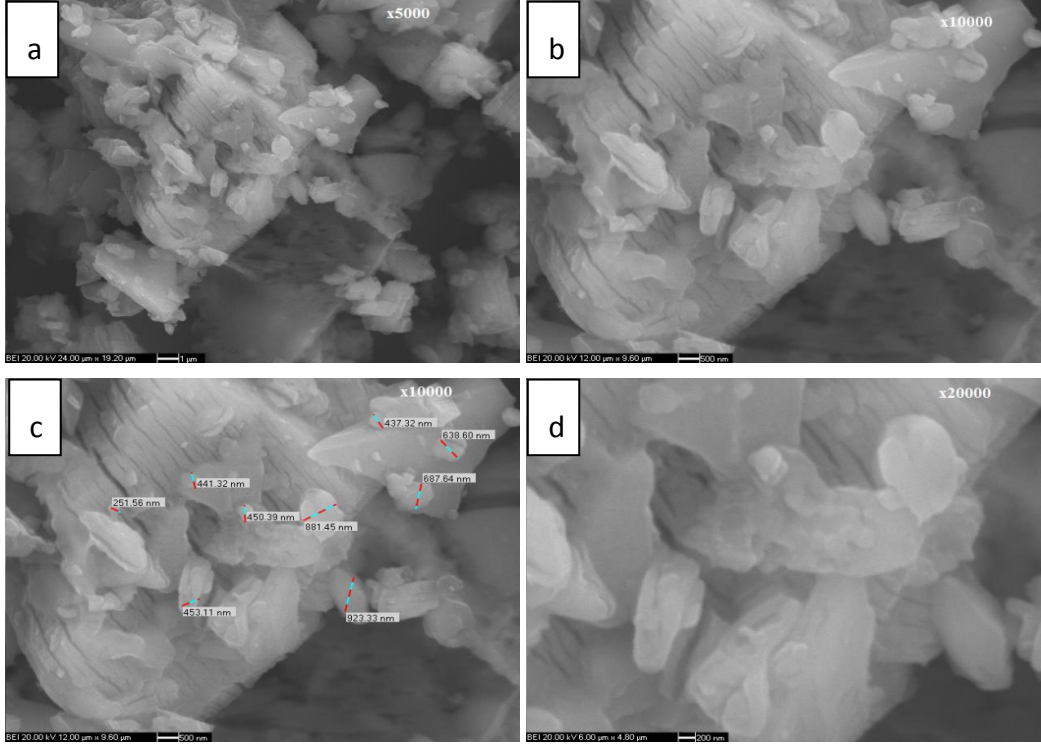
Şekil EK-C.2 Mc-T-B varlığında 80°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



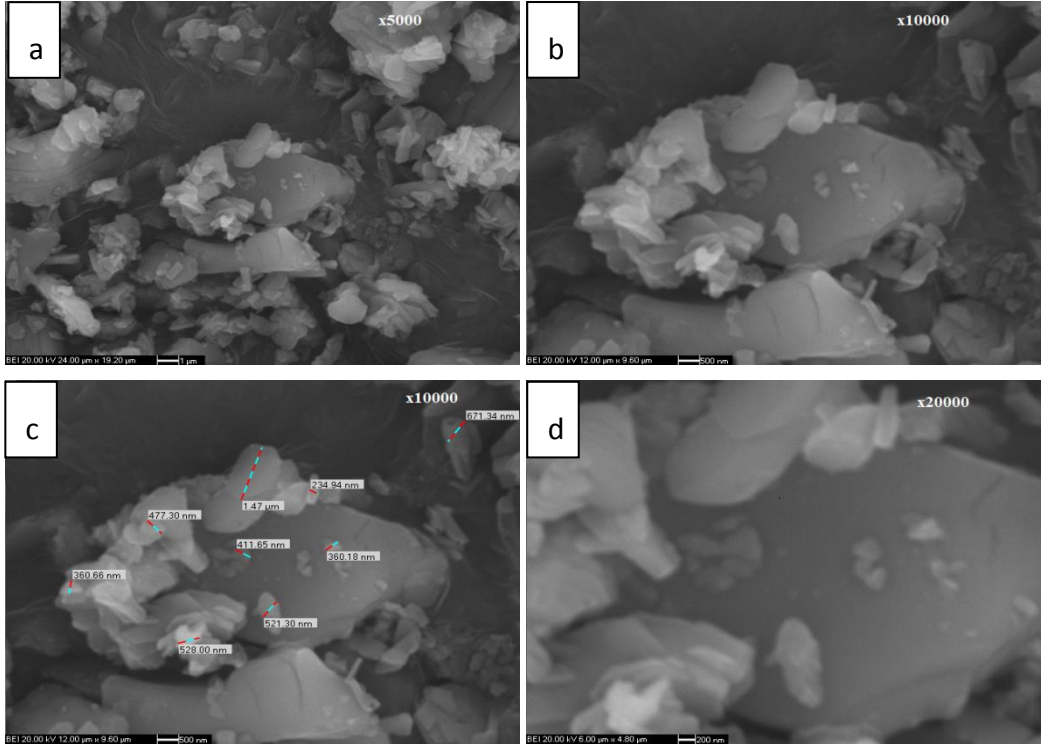
Şekil EK-C.3 Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



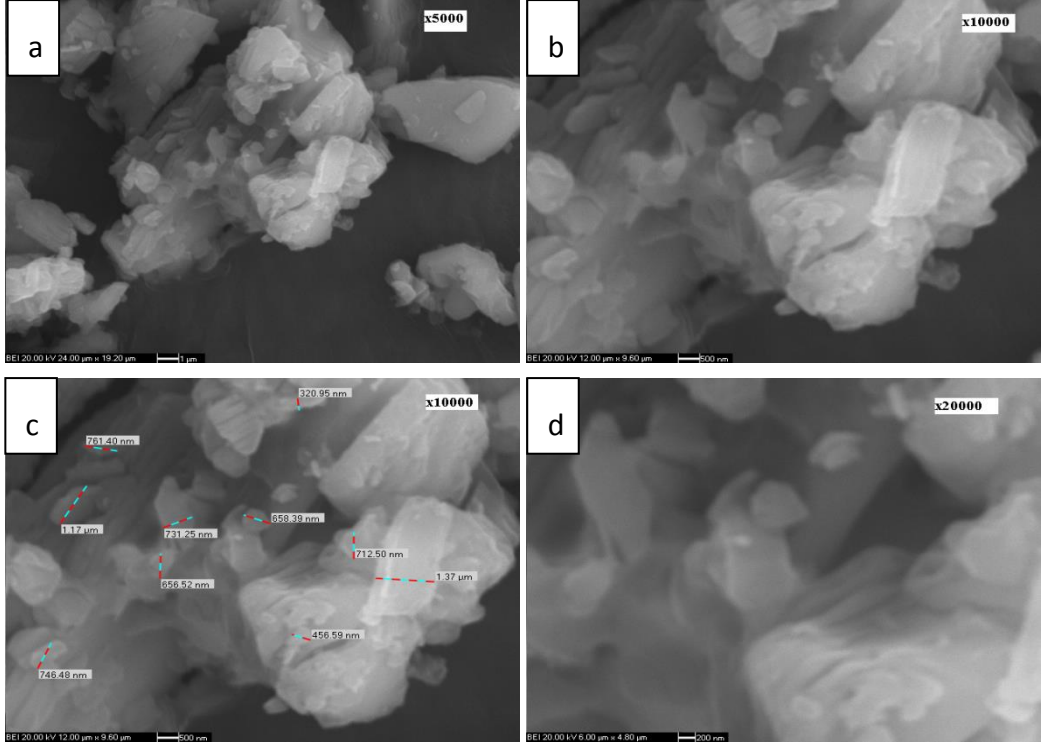
Şekil EK-C.4 Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



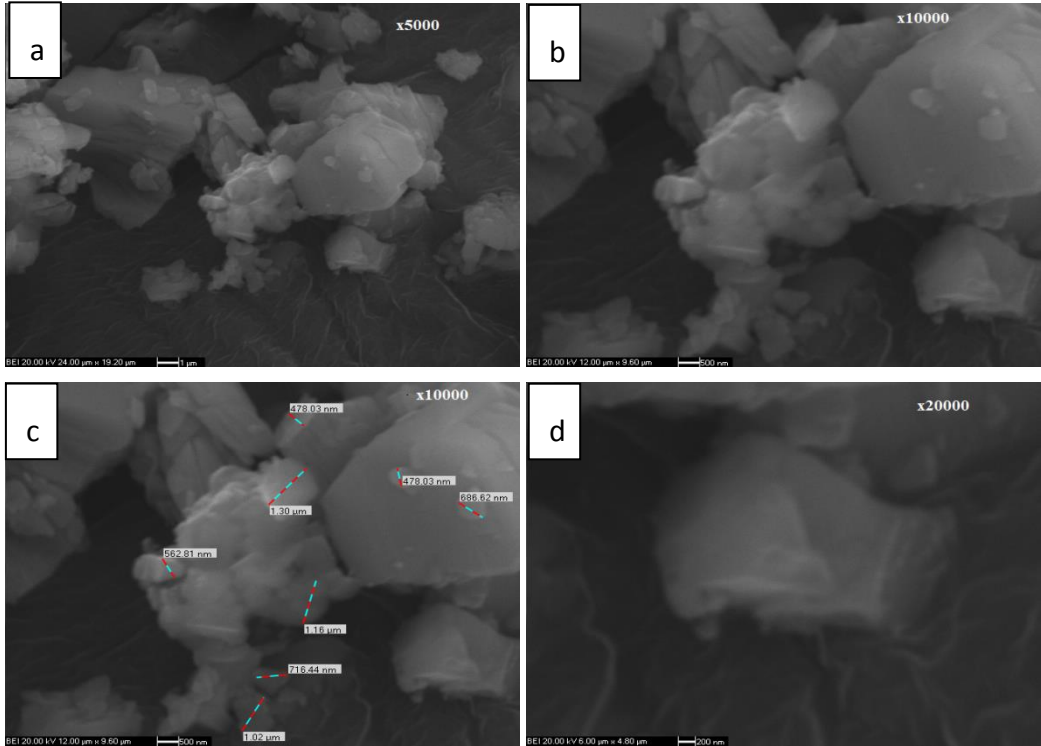
Şekil EK-C.5 Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



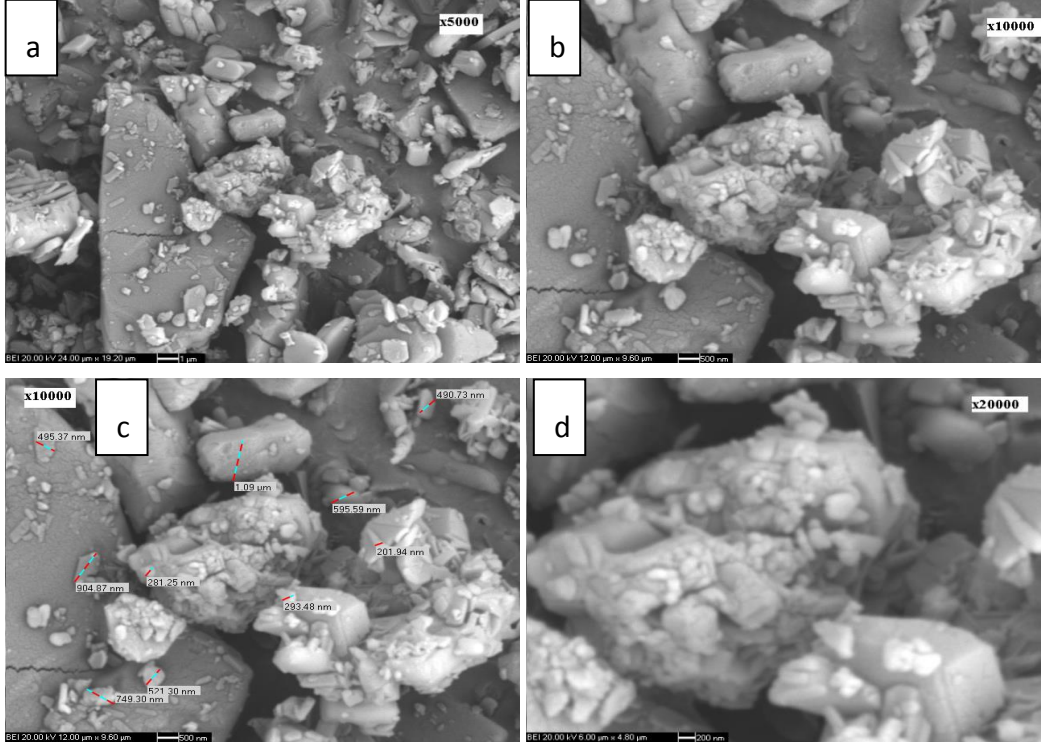
Şekil EK-C.6 Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



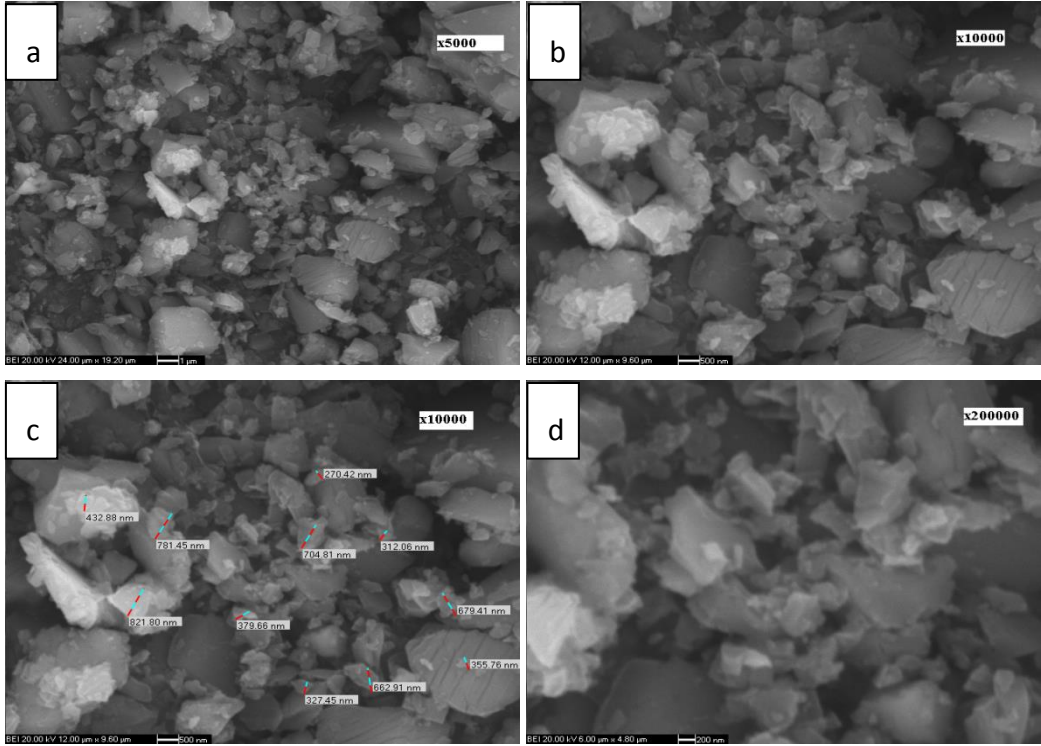
Şekil EK-C.7 Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



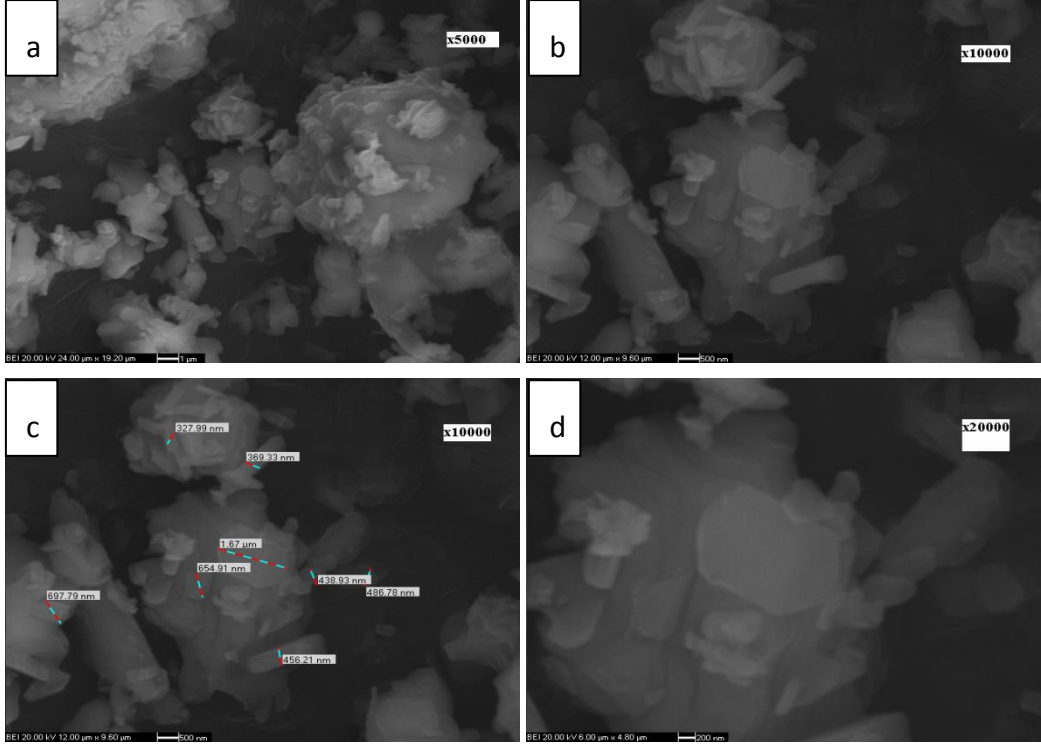
Şekil EK-C.8 Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 120 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



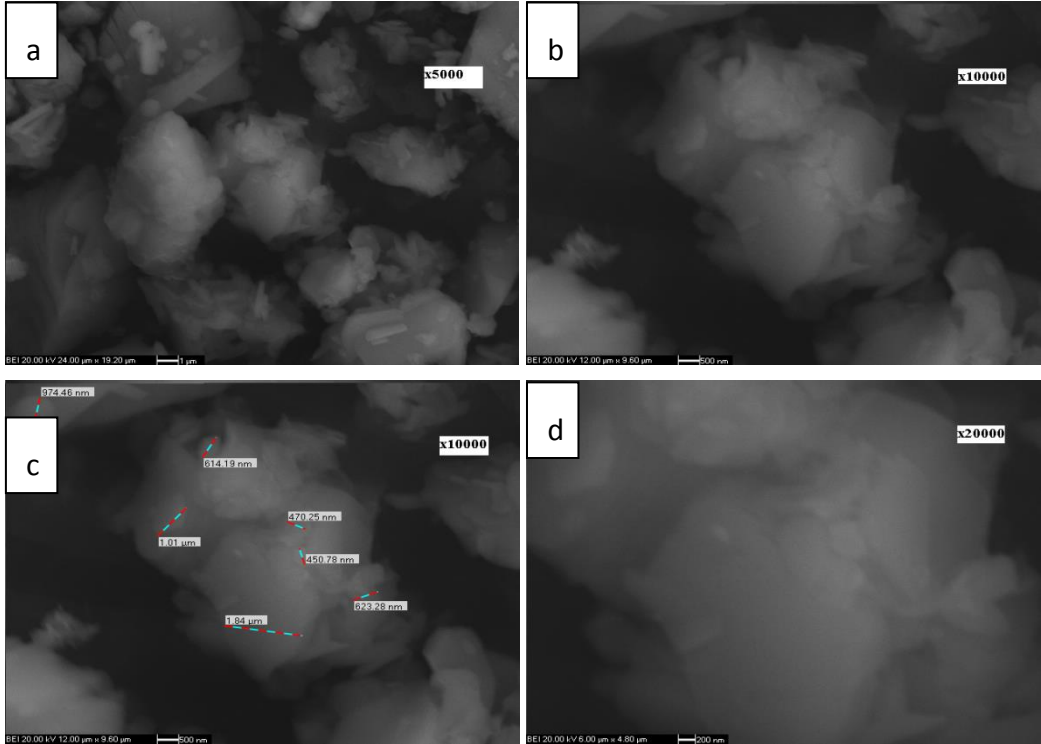
Şekil EK-C.9 Mc-Bx-H varlığında 80°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



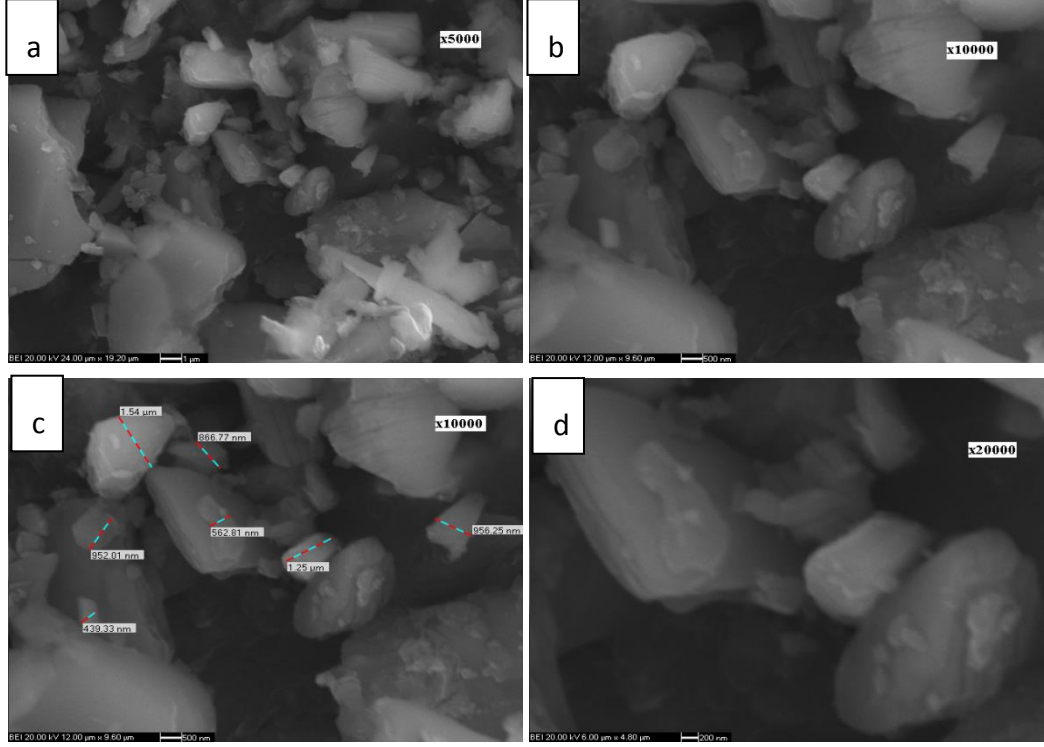
Şekil EK-C.10 Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



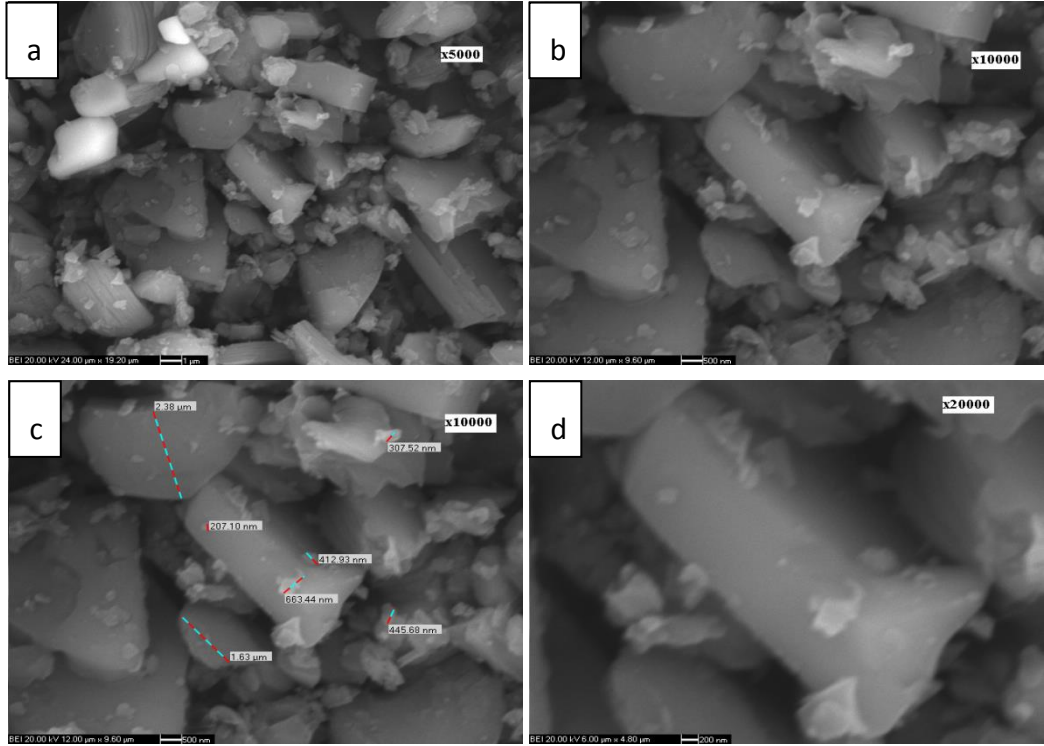
Şekil EK-C.11 Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



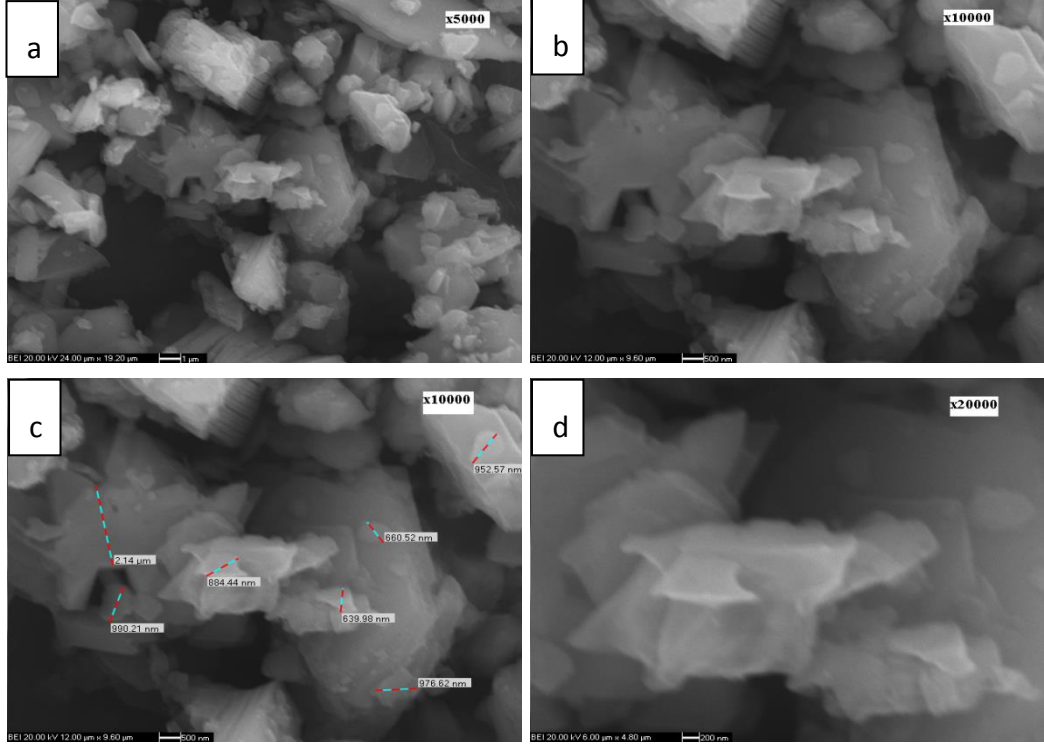
Şekil EK-C.12 Mc-Bx-H varlığında 60°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



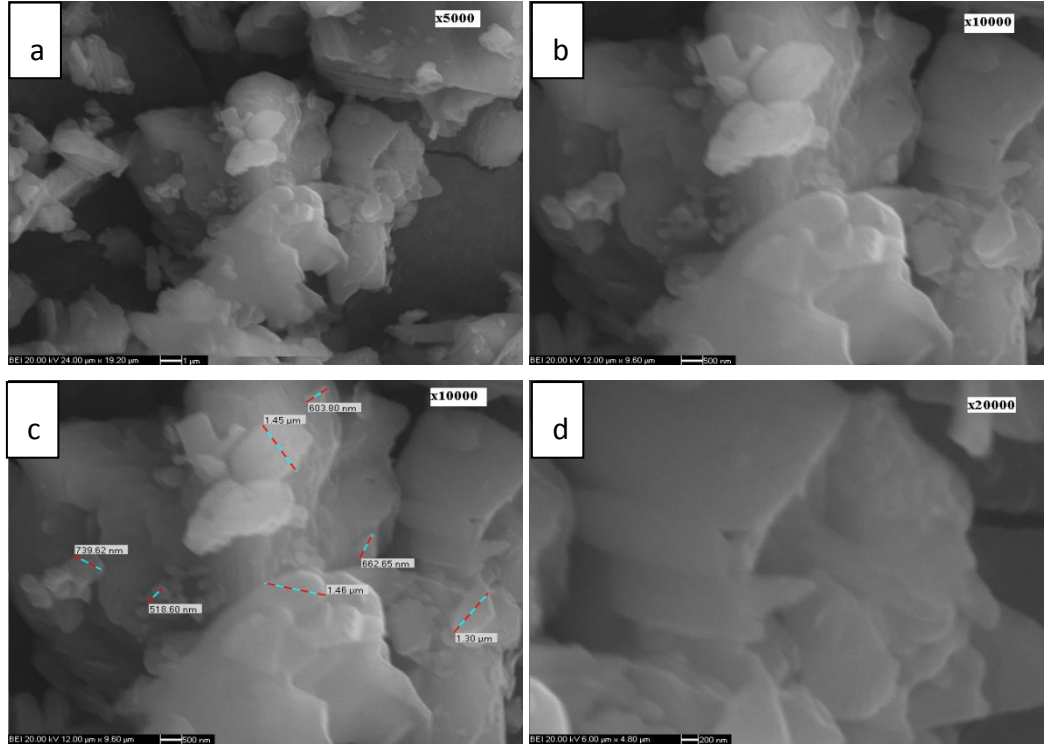
Şekil EK-C.13 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



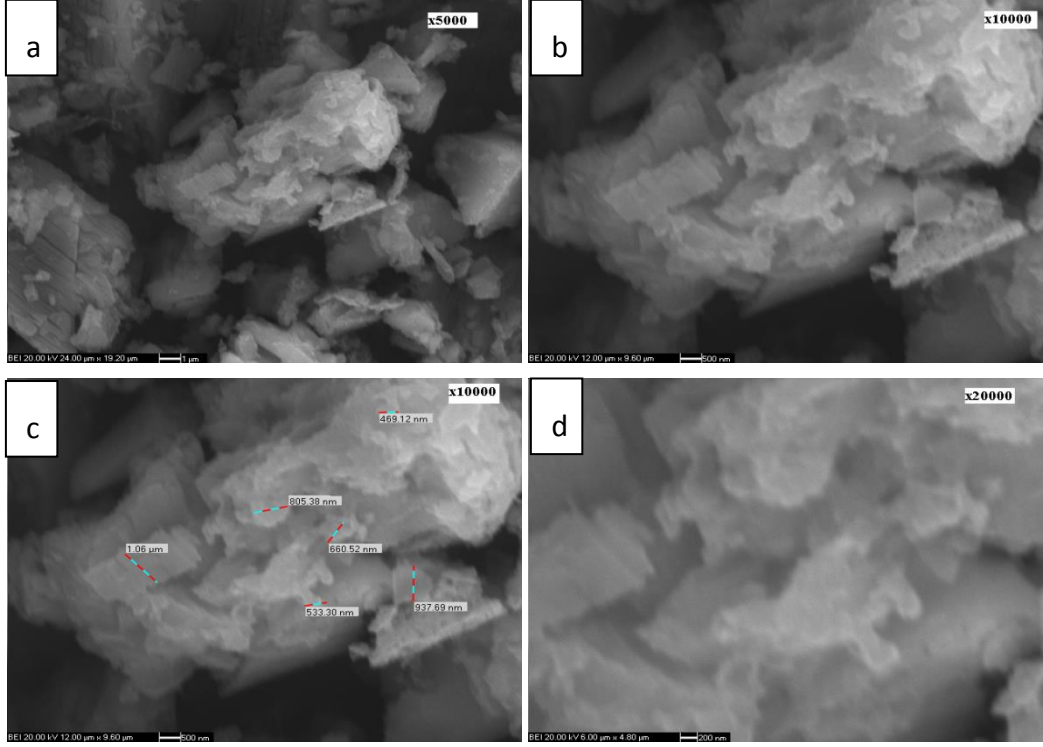
Şekil EK-C.14 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 60 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



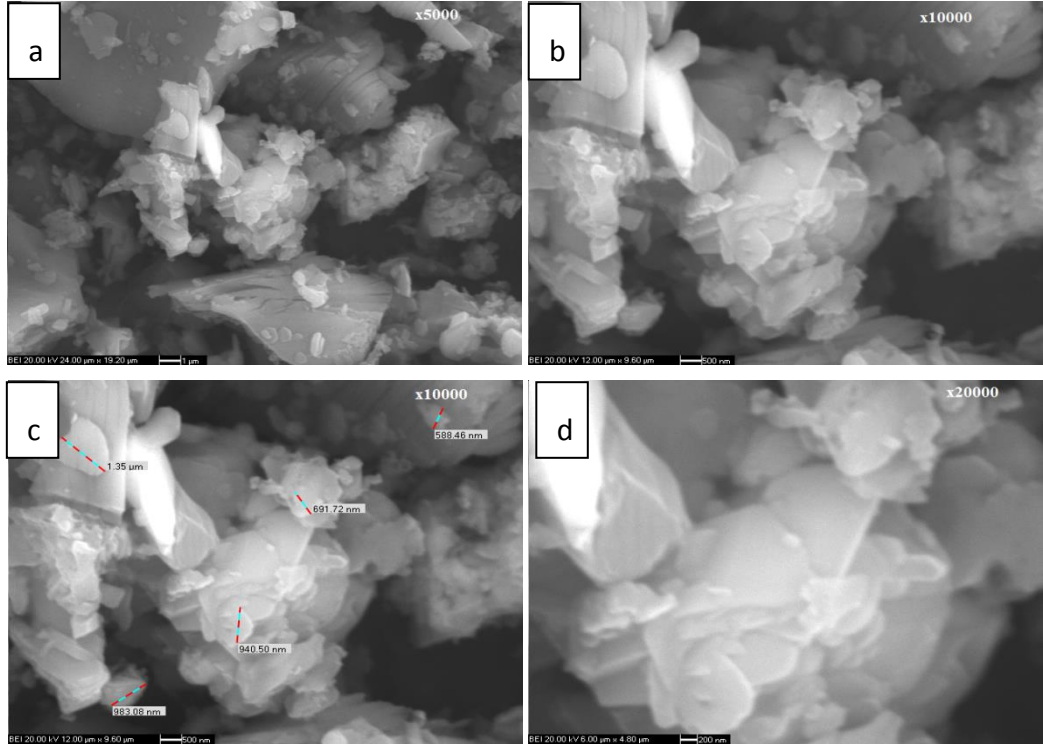
Şekil EK-C.15 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 120 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



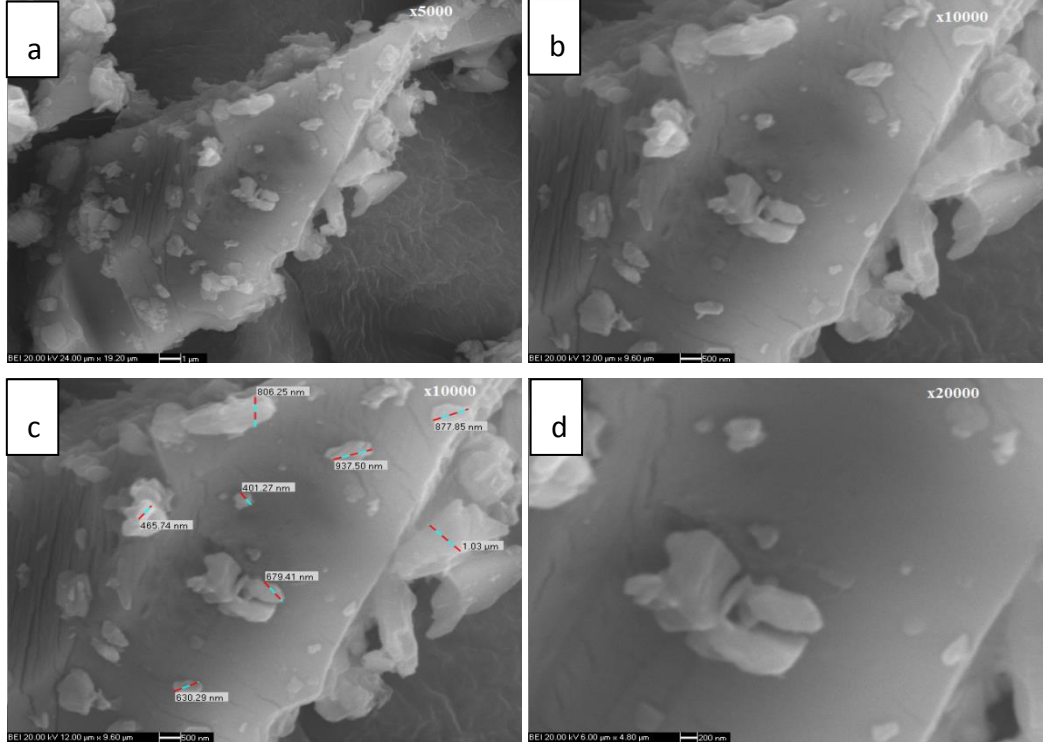
Şekil EK-C.16 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 240 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



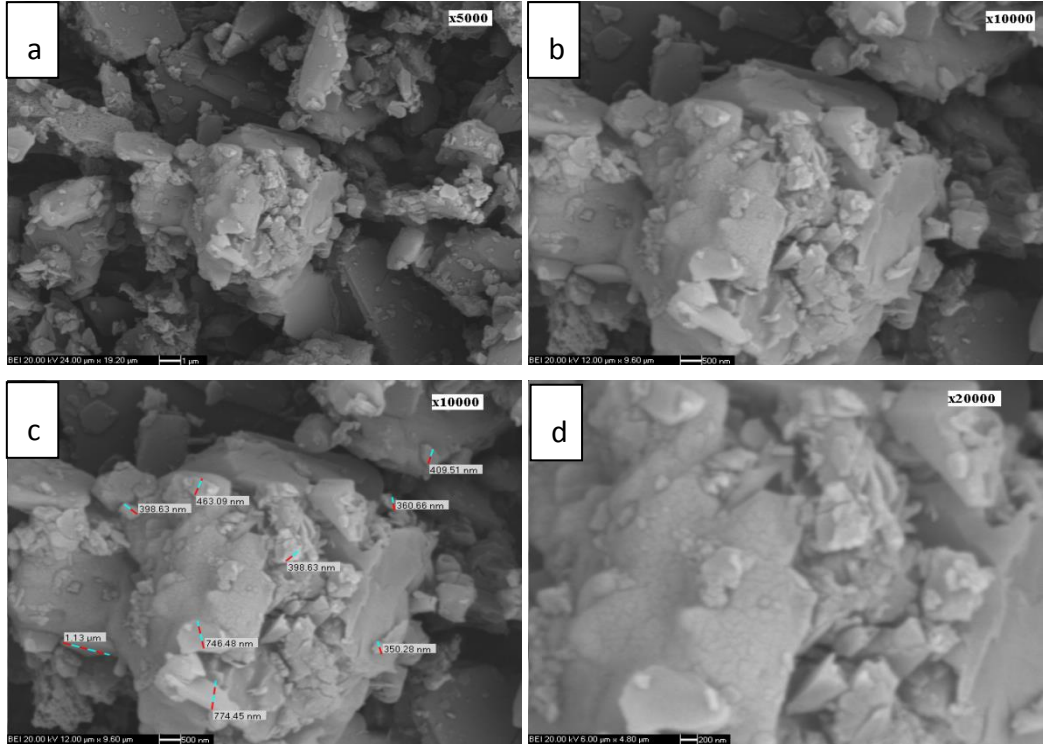
Şekil EK-C.17 Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



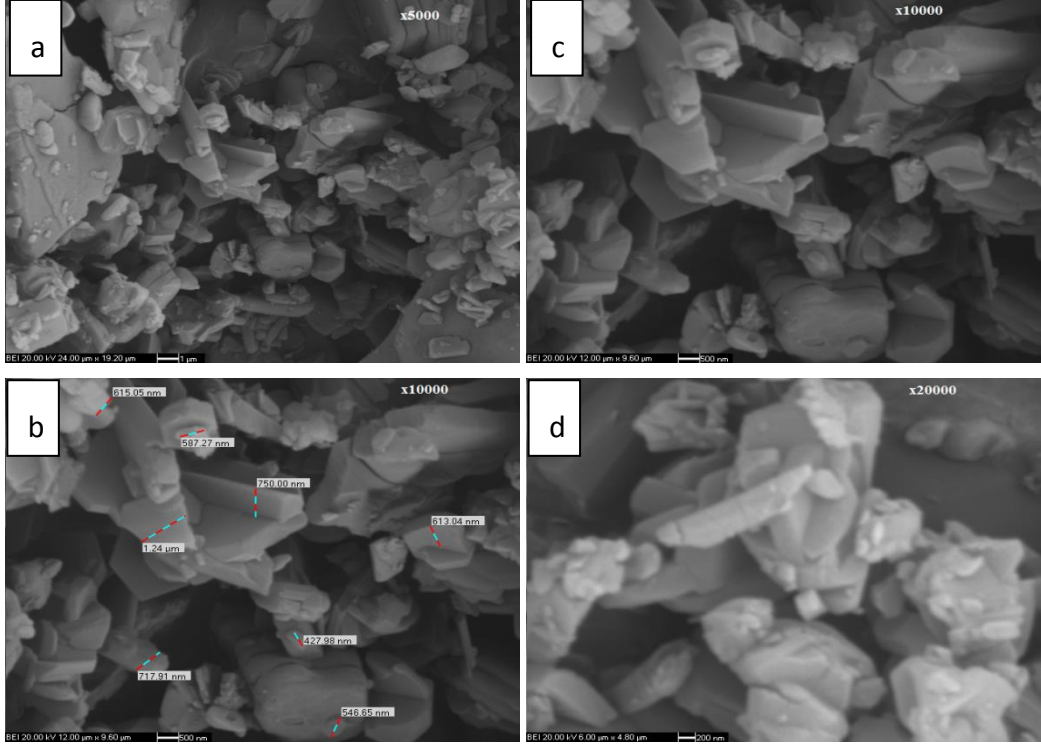
Şekil EK-C.18 Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 120 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



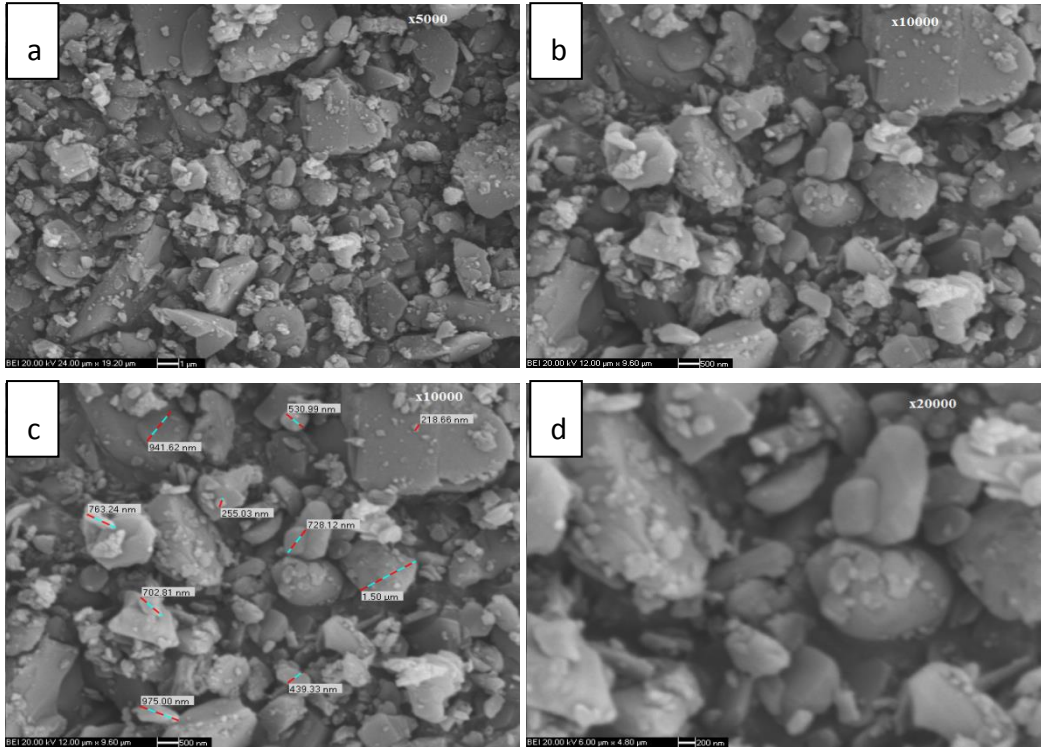
Şekil EK-C.19 Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 30 dakikada manyetik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



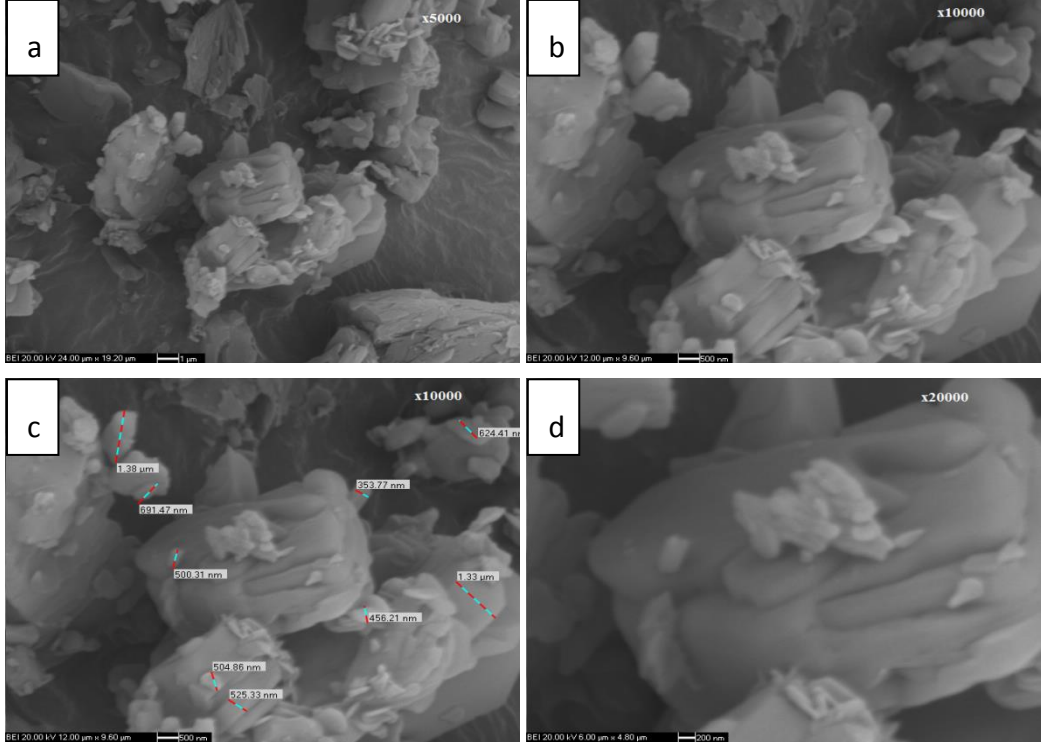
Şekil EK-C.20 Mc-Bx-H varlığında 100°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



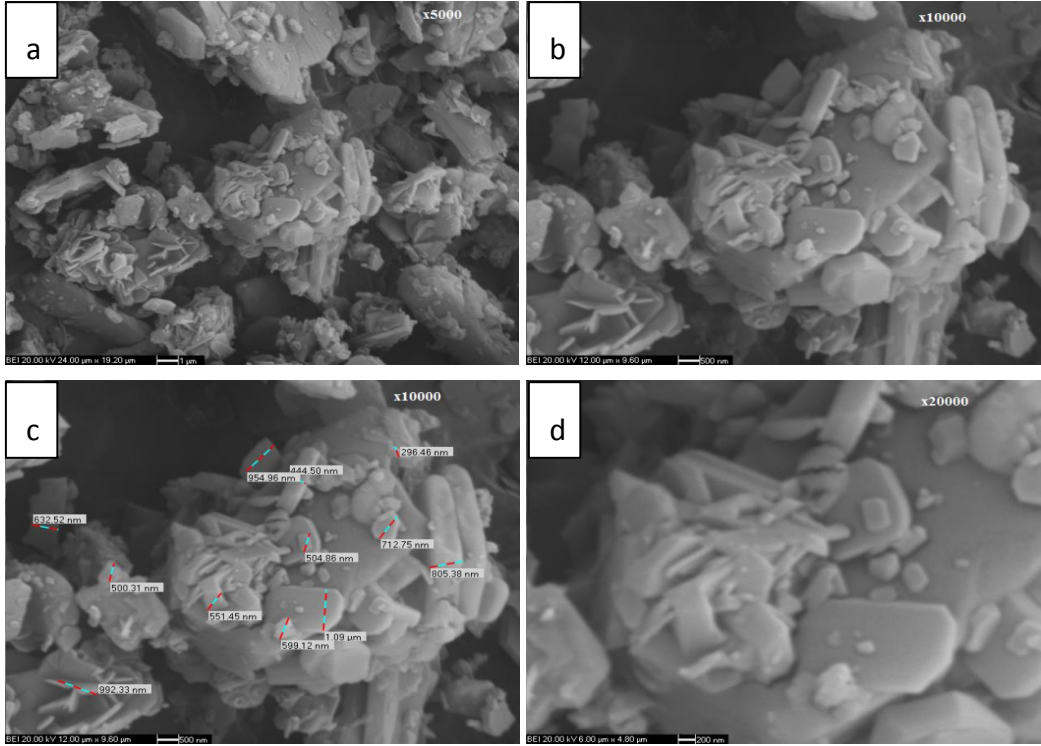
Şekil EK-C.21 Mc-Bx-H varlığında 80°C’de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



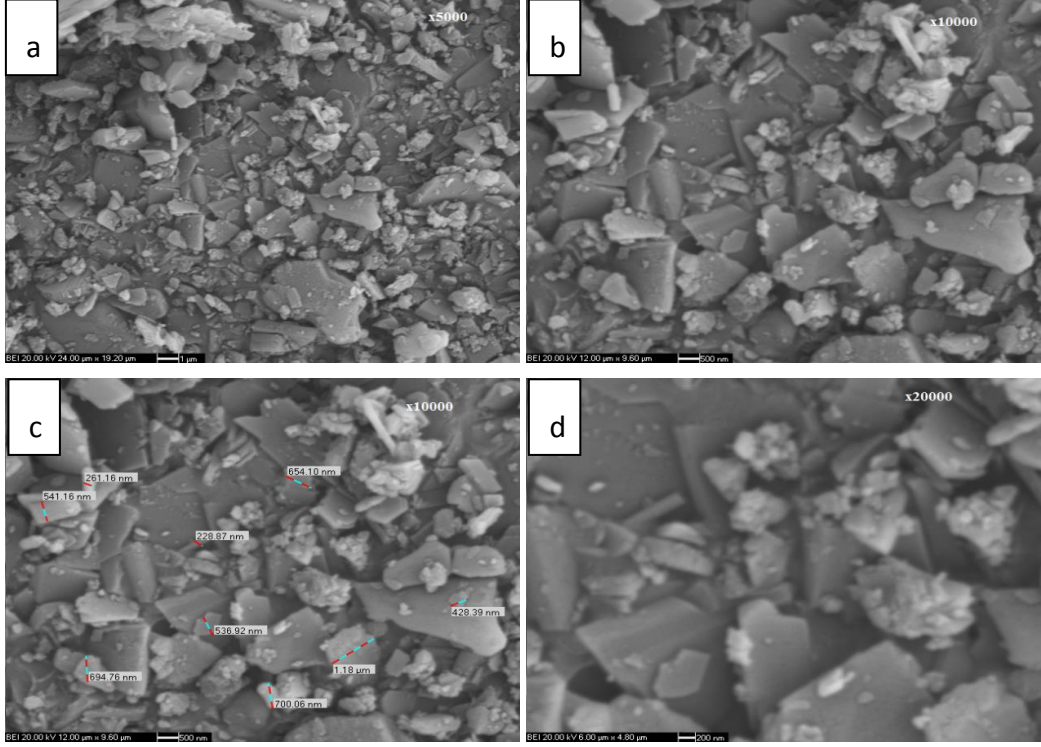
Şekil EK-C.22 Mc-Bx-H varlığında 60°C’de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil EK-C.23 Mc-Bx-B varlığında 100°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil EK-C.24 Mc-Bx-B varlığında 80°C'de 15 dakikada ultrasonik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil EK-C.25 Mc-Bx-B varlığında 60°C'de 20 dakikada ultrasonik karıştırma ile sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Meral YILDIRIM
Doğum Tarihi ve Yeri :01.11.1989/ Diyarbakır
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :meralyildirim21@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Adile Mermerci Anadolu Lisesi	2007

Bildiri

1. Yildirim, M., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., 2013, "Characterization of the Magnesium Borates Hydrothermally Synthesized from $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 and H_3BO_3 at the Boiling Point", 1. International Symposium on Innovative Technologies in Engineering And Science, Basımda, Sakarya.