

**MAGNEZYUM BORAT SENTEZLENMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM  
BORATE**

**MURAT KÖRÜK**

Hacettepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin

MADEN Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Birgül KARAN

Üye(Danışman) :.....  
Prof. Dr. İsmail GİRGIN

Üye :.....  
Prof. Dr. Muammer ÖNER

**ONAY**

Bu tez, ..... /..... / ..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL**  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

# MAGNEZYUM BORAT SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

**Murat Körük**

## ÖZET

Bu çalışmada, boraks dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve magnezyum sülfat heptahidrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılarak, sulu ortamda, magnezyum borat bileşiklerinin sentezlenmesi koşulları belirlenmiştir.  $90^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilen tepkimelere B/Mg mol oranı, pH, çöktürme süresi ve çöktürme sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Elde edilen çöktürmeler üzerinde B, Mg, Na ve XRD analizleri yapılarak oluşan bileşiklerin tanımlanmasına çalışılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda; 3,60 ve 4,80 en uygun B/Mg mol oranları olarak belirlenmiş ve bu mol oranlarında sırasıyla  $0,07\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,51\text{H}_2\text{O}$  ve  $0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,79\text{H}_2\text{O}$  bileşiminde amorf ürünler elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri yüksek olduğu için oda sıcaklığında 1 saatlik çöktürme süresinde tepkime verimleri oldukça düşük olmakta, ancak çöktürmenin daha uzun sürede (4 saat) ve daha düşük sıcaklıkta ( $5^\circ\text{C}$ ) yapılması durumunda ürün miktarında artış sağlanarak toplam verim yaklaşık %39 değerine yükseltilebilmektedir.

Yapılan XRD analizlerinde, ortam pH'inin 9,80'den büyük ve aynı zamanda çöktürme süresinin uzun (48 saat) olması durumunda kristalin faz olarak  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oluşumu dışında, safsızlık olarak başka herhangi bir kristalin faz belirlenmemiştir. Hem tepkime ana ürünü hem de yan ürünlerin sıcaklık, süre ortam pH'ından etkilenmelerinin yanında suda çözünürlük özelliklerinden ötürü, aynı koşullarda bile, tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi oldukça zor olmaktadır.

Ürünler oldukça ince tane boyunda olup, B/Mg mol oranının 3,60 olduğu koşulda sentezlenen ürünün tümü  $80 \mu\text{m}$ 'nin, B/Mg mol oranının 4,80 olduğu koşulda ise sentezlenen ürünün tümü  $30 \mu\text{m}$ 'nin altındadır. Ürünlerin gevsek yığın yoğunlukları  $0,10-0,18 \text{ g/cm}^3$ , sıkı yığın yoğunlukları ise  $0,16-0,25 \text{ g/cm}^3$  değerleri arasında değişmektedir.

**Anahtar Sözcükler:** Magnezyum borat, magnezyum borat hidrat, sentezleme

Danışman: Prof.Dr. İsmail GIRGIN, Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM BORATE

**Murat Körük**

## ABSTRACT

In this work, synthesis conditions of magnesium borate compounds in aqueous medium from borax decahydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) and magnesium sulphate heptahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) were determined. The effects of B/Mg mole ratio, pH, precipitation time and precipitation temperature on the reaction performed at  $90^\circ\text{C}$  were examined. Compounds formed were identified by B, Mg, Na and XRD analyses.

In the experimental work, 3.60 and 4.80 were determined as optimum B/Mg mole ratios and at these mole ratios amorphous  $0.07\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1.27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.51\text{H}_2\text{O}$  and  $0.03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.79\text{H}_2\text{O}$  were obtained respectively. As the water solubilities of the compounds synthesized were high, the recoveries at 1 hour precipitation time were low but, increased of precipitation time (4 hours) and lowering the temperature ( $5^\circ\text{C}$ ) increased the amount of the product which brought the total recovery value to %39.

In the XRD analyses of the products, no crystalline phases as impurities were detected except  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  which was formed at pH values above 9.80 with long precipitation times (48 hours). As both the main reaction product and the possible side products are severely affected from temperature, time, medium pH and due to their solubilities in water, even under the same conditions, reproducible results were difficult to obtain.

The synthesized products were fine sized, the one synthesized at B/Mg mole ratio of 3.60 all below  $80 \mu\text{m}$  and the other synthesized at B/Mg mole ratio of 4.80 all below  $30 \mu\text{m}$ . The loose and packed bulk densities of the products change between  $0.10\text{-}0.18 \text{ g/cm}^3$  and  $0.16\text{-}0.25 \text{ g/cm}^3$ , respectively.

**Keywords:** Magnesium borate, magnesium borate hydrate, synthesis

Advisor: Prof.Dr. Ismail GIRGIN, Hacettepe University, Mining Engineering Department, Mineral Processing Section

## TESEKKÜRLER

Bu alısmada, yakın ilgisi, desteği ve her türlü olanakların sağlanmasında yardımlarından ötürü tez danismani Sayın Prof. Dr. İsmail Girgin'e (H..) sonsuz tesekkrlerimi sunarım.

Arastırma görevlisi Abdullah Obut (H..) ve Arzu Engin'e (H..), deneysel alısmalardaki yardım ve desteklerinden ötürü tesekkür ederim.

Ayrıca, bu alısmasırasındaki manevi desteklerinden ötürü babam Durak Körük ve annem Nebahat Körük'e en içten tesekkrlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TESEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Bor ve Bor Mineralleri .....	3
2.2. Magnezyum Boratlar ve Kullanım Alanları .....	4
2.3. Magnezyum Borat Bileşiklerinin Sentezlenme Yöntemleri .....	5
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	11
3.1. Kullanılan Reaktifler ve Analizler .....	11
3.2. Deneysel Yöntem .....	11
4. DENEYSEL SONUÇLAR .....	13
4.1. Tepkimeye Magnezyum Miktarının Etkisi.....	13
4.2. Tepkimeye pH'ın Etkisi.....	16
4.3. Tepkimeye Çöktürme Süresinin Etkisi .....	18
4.4. Tepkimeye Bor Miktarının Etkisi .....	21
4.5. Çökeltilerin Yıkınması.....	23
4.6. Soğukta Çöktürme Deneyleri .....	23
4.7. Örneklerin Diğer Özelliklerinin Belirlenmesi.....	24
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....	28
KAYNAKLAR .....	31
ÖZGEÇMİŞ .....	34

## SEKILLER DIZINI

### Sayfa

Sekil 4.1. B/Mg Mol Orani 2-4 Arasında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri.....	14
Sekil 4.2. Verim Degerlerinin B/Mg Mol Orani Ile Degisimi.....	15
Sekil 4.3. Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarının B/Mg Mol Orani ile Degisimleri ..	15
Sekil 4.4. Ürün Miktarının pH Artisi Ile Degisimi .....	17
Sekil 4.5. Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarının pH Artisi Ile Degisimleri .....	17
Sekil 4.6. pH=9,80 Kosulunda Sentezlenen Ürünlerin XRD Desenleri .....	18
Sekil 4.7. Çöktürme Süresinin Ürün Miktarına Etkisi.....	19
Sekil 4.8. Çöktürme Süresinin Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarına Etkisi .....	20
Sekil 4.9. 48 Saat Ara Ara Karistirma Deneyi XRD Desenleri ile Tinkalkonit'in Piklerinin Karsilastirilmesi .....	20
Sekil 4.10. Verim Degerlerinin B/Mg Mol Orani Ile Degisimi.....	22
Sekil 4.11. Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarının B/Mg Mol Orani ile Degisimi ....	22
Sekil 4.12. B/Mg Mol Orani 3,60'taki Örneğin TG/ DTA Analizi Sonuçları .....	24
Sekil 4.13. Örneklerin Laser Tane Boyu Dagilimleri.....	25
Sekil 4.14. Örneklerin Elektron Mikroskop Görüntüleri.....	26

## ÇİZELGELER DIZINI

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Ticari Bor Mineralleri .....	3
Çizelge 2.2. Bilinen Mg-borat Mineralleri .....	4
Çizelge 4.1. B/Mg Mol Orani 2-4 ArasındaYapılan Deneylerin Sonuçları .....	13
Çizelge 4.2. B/Mg Mol Orani 3,60'da Gerçekleştirilen Tepkimeye pH'in Etkisi ....	16
Çizelge 4.3. Tepkimeye Çöktürme Süresi Deney Sonuçları .....	19
Çizelge 4.4. B/Mg Mol Orani 4-8 ArasındaYapılan Deneylerin Sonuçları .....	21
Çizelge 4.5. Farklı Çözücüler İle Yapılan Yıkama Deneylerinin Sonuçları .....	23
Çizelge 4.6. 5°C Sıcaklıkta Yapılan Çöktürme Deneylerinin Sonuçları.....	24
Çizelge 4.7. Örneklerin Çözünürlük ve Yığın Yoğunluğu Değerleri .....	27



## 1. GİRİŞ

Kolemanit, üleksit, boraks gibi bor mineralleri kullanılarak boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, susuz borik asit, sodyum perborat vb. çeşitli bor bileşikleri üretilmektedir. Bu tür bileşikler cam, seramik, tarım, metalurji, nükleer sanayi, kimya ve polimerik malzemeler gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Günümüzde, bor konsantre ve rafine ürünleri kullanılarak çeşitli uç ürünler ve ileri teknoloji malzemeleri üretimi konularında çok sayıda araştırmalar yapılmakta ve bu çalışmaların bir bölümü de endüstriyel ölçekte üretime dönüşmektedir. Örneğin; çinko borat, disodyum oktaborat tetrahidrat, magnezyum diborür, bor karbür, bor fiberler, sodyum borhidrür bu konuda verilebilecek tipik örneklerdir (Yılmaz, 2002).

Birçok farklı metal borat bileşiği yalnızca doğal kaynaklardan değil, laboratuvar koşullarında sentezlenerek de elde edilebilmektedir. Bu boratlar, monoborat ya da poliboratlar ( $B_2O_4^{2-}$ ,  $(BO_2)_n^{n-}$ ,  $B_3O_n^{6-2n}$ ) olabilmektedir. Metal boratlardan  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tek kristali doğrusal olmayan optik materyal, LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> tek kristali ise piezoelektrik özelliğinden dolayı hareketli iletişim sistemlerinde kullanılmaktadırlar (Li et al., 1997). Bor bileşikleri arasında magnezyum boratlar da önem arz etmekte ve çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Bu anlamda, doğal olarak elde edilmiş veya çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş farklı bileşimlerde magnezyum borat bileşikleri bulunmaktadır. Örneğin, hidroborasit (CaMgB<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·6H<sub>2</sub>O) ve szaybelyit (Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O) gibi bor mineralleri en fazla oranda Çin'de bulunmakta, bu ülkede ayrıca tuz içeren göllerden kolaylıkla kazanılabilen kloropinnoit (2MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgCl<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O) bileşiği de bulunmaktadır. Özellikle, kloropinnoit kullanılarak çeşitli magnezyum borat bileşikleri eldesi konusunda yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Li et al., 1994; Zhihong et al., 2002a,b; Zhihong and Mancheng, 2003; Zhihong et al., 2004; Zhihong and Mancheng, 2004a,b). Ayrıca, çeşitli magnezyum ve bor içeren bileşiklerin etkileştirilmesi yoluyla yapay magnezyum borat bileşikleri sentezlemesi konusunda da çalışmalar bulunmaktadır (Blair and Jaunarajs, 1964; Carlson, 1986; Li et al., 1994; Karakassides et al., 1996; Swami et al., 1998; Yongzhong et al., 2000; Yutao et al., 2001; Hu et al., 2002; Ma et al., 2003).

Yapay olarak sentezlenen magnezyum boratlar ısı yöntemleri, sulu sistemlerden kloropinoitten faz dönüşümü veya organik-anorganik magnezyum ve bor içeren bileşiklerin etkileştirilmesi yoluyla sentezlenebilmektedir. Yapay olarak üretilen magnezyum boratlar,  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$  gibi çeşitli bileşimlerde olabilmekte ve özelliklerine bağlı olarak farklı kullanım alanları bulabilmektedirler.

Ülkemizdeki zengin bor rezervleri bulunmakla birlikte henüz konsantre ve temel rafine bor bileşikleri dışında herhangi bir üretim yapılmamaktadır. Magnezyum borat bileşikleri dikkate alındığında, boraks ve magnezyum bileşiklerinin etkinleştirilmesi yoluyla sentezleme yapılması yoluna gidilmesi daha uygun görünmektedir. Bu çalışma kapsamında, sodyum tetraborat dekahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) ve magnezyum sülfat heptahidrat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) kullanılarak magnezyum borat bileşiklerinin sulu ortamdan sentezlenmesi koşulları incelenerek sentezlenen bileşiğin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Bor ve Bor Mineralleri

Bor, yerkabuğunda ortalama olarak 10 mg/kg oranında ve genellikle oksijenli bileşikleri (boratlar) halinde bulunmaktadır. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 olan ve çok çeşitli sektörlerde doğrudan veya çeşitli bileşikleri halinde kullanılan bir elementtir.

Doğal olarak oluşmuş 150'den fazla bor minerali bulunmasına rağmen bunlardan yalnızca birkaç tanesi ticari öneme sahiptir. Dünyadaki toplam bor rezervinin (görünür+muhtemel+mümkün) yaklaşık 1 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir (Yılmaz, 2002). Bu rezervin yaklaşık %64'ü Türkiye'de, %11'i Rusya'da ve %9'u da ABD'dedir. Çizelge 2.1.'de ticari bor minerallerinin ülkelere göre dağılımı verilmekte ve bu konuda ülkemizin çok önemli bir doğal kaynak avantajına sahip olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 2.1. Ticari Bor Mineralleri (O'Driscoll, 2001)

Mineralin Adı	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O	Bulunduğu Yer
Boraks	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36,5	47,2	ABD, Türkiye, Arjantin
Tinkalkonit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	47,8	30,9	ABD, Türkiye, Arjantin
Kernit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	51,0	26,4	ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·8H <sub>2</sub> O	43,0	35,6	ABD, Arjantin, Şili, Peru, Tibet, Türkiye
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50,8	21,9	Türkiye, ABD, Meksika
Priseit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> ·7H <sub>2</sub> O	49,8	18,1	Türkiye
Hidroborasit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50,5	26,2	Arjantin, Çin
Szaybelyit	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	41,4	10,7	Çin
Probertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O	49,6	25,6	ABD
Sassolit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,3	43,7	İtalya
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62,2	–	Türkiye

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Türkiye'de önemli tıncal ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) yatakları Kırka'da, önemli kolemanit ( $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır (DPT, 1999). Bu minerallerden konsantre ve temel bor bileşikleri üretimleri yapılmakta ve bu konuda yeterli teknolojik bilgilere ulaşılmış bulunmaktadır.

## 2.2. Magnezyum Boratlar ve Kullanım Alanları

Çoğu kez önemli rezervler oluşturmamakla birlikte doğal halde bulunabilen oldukça fazla sayıda magnezyum borat minerali bulunmaktadır (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Doğal Mg-borat Mineralleri (<http://www.webmineral.com/chem/Chem-names-B.shtml>)

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	% B
Admontit	$\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	17,28
Aksait	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	19,12
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	19,30
Floroborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})_3$	6,41
Halurgit	$\text{Mg}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2\cdot (\text{H}_2\text{O})$	19,25
Hungchaoit	$\text{MgB}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	12,66
İnderit	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	11,59
Kanavesit	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{HBO}_3)\cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	4,18
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	11,35
Kurnakovit	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	11,59
Mcallisterit	$\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{12}\cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	16,88
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	13,19
Preobrazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{11}\text{O}_{15}(\text{OH})_9$	20,33
Shabinit	$\text{Mg}_5(\text{BO}_3)\text{Cl}_2(\text{OH})_5\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	2,65
Suanit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	14,39
Sülfoborit	$\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_8(\text{OH},\text{F})_2$	5,98
Szaybelyit	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	12,85
Wightmanit	$\text{Mg}_5(\text{BO}_3)\text{O}(\text{OH})_5\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	3,41

Magnezyum boratlar, diğ er rafine boratlar veya metal boratların yerine kullanılabilirler. Bu konuda; süperiletken magnezyum diborürün üretilmesinde (Yoshii et al., 2003), yağlarda aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak (Hu et al., 2002; Araki et al., 2004), metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimlerinde (Heimann and Dalton, 2002), ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimlerinde (Endo et al., 1996), boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak (Nagayama and Yokoyama, 2000), deterjan bileşimlerinde (Swami et al., 1998),  $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{MgO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , vb. bileşimlerde alev geciktiricilerde (O'Shaughnessy, 1980; van Bonin and van Gizycki, 1991; Blount, 2002; Tada et al., 2003), kontakt lens yıkama sularında (Asgharian et al., 1996) ve toprağın pestisitlerden arındırılmasında (Yamashita, 1996) kullanılabilirliklerinden söz etmek mümkündür. Ayrıca, Dy, Tm, Mn ve/veya Tb aktivasyonu ile üretilmiş magnezyum borat bileşikleri (Prokić, 1996; Driscoll et al., 1984; Okuno et al., 1984; Furetta et al., 1998; Karali et al., 2002) dozimetrelerde termolüminesans malzeme olarak da kullanılmaktadır.

### **2.3. Magnezyum Borat Bileşiklerinin Sentezlenme Yöntemleri**

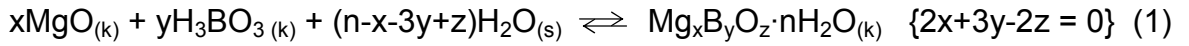
Magnezyum boratların sentezlenme yöntemlerini  $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  çift tuzundan yapılan sentezler ile magnezyum ve bor içeren bileşiklerden yapılan sentezler olmak üzere başlıca iki bölümde incelemek mümkündür.

Çin'de bulunan tuzlu göllerden kolayca kazanılabilen  $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak yapılan sentezleme çalışmaları çoğunlukla Çinli araştırmacılara aittir. Zhihong et al. (2002b) yaptıkları çalışmalarda kloropinnoitin suda çözünürlüğünün az olduğunu belirlemişlerdir. 20-60°C arasındaki faz değişimi çalışmalarında,  $\text{MgCl}_2$  bileşiğinin ayrışmasını takiben amorf yapıda  $\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bileşiğini elde etmişler ve sıcaklığa bağlı olarak  $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bileşimine dönüşümün sağlanabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, yüksek pH nedeniyle ara ürün olarak  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  çökmesine de dikkat çekmişlerdir.

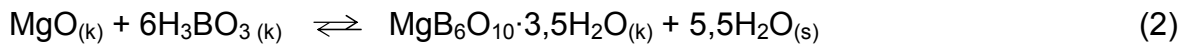
Yapılan başka bir çalışmada,  $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  çift tuzunun  $\text{MgCl}_2$  ve su içeren çözeltilerdeki faz dönüşümü 30°C'de incelenmiştir (Zhihong et al., 2002a). %0-2  $\text{MgCl}_2$  varlığında oluşan ürünün inderit ( $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) ve %2-13,8

MgCl<sub>2</sub> varlığında oluşan ürünün ise pinnoit (MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) olduğu ortaya konmuştur. MgCl<sub>2</sub>'nin %13,8'den fazla olması durumunda ise herhangi bir faz dönüşümü olmadığı anlaşılmıştır.

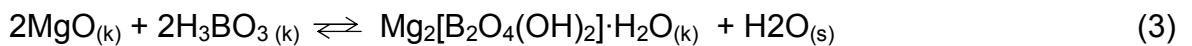
Zhihong et al. (2002b) tarafından yapılan benzer bir çalışmada, 2MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgCl<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O çift tuzunun, borik asit ve su ortamında 24 saat sonundaki faz dönüşümü incelenmiş ve yeni bir bileşik olarak MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O bileşiği elde edilmiştir. Bu çalışmada, 2MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgCl<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O çift tuzu, borik asit ve su 0°C sıcaklıkta 24 saat süreyle etkileştirilmiş ve elde edilen çökelti alkol ve ardından da eter ile yıkanmıştır. Daha sonra, vakumlu kurutucu ile oda sıcaklığında kurutulan örnekler üzerinde yapılan XRD, FTIR, Raman ve TG analizleri ile bu yeni bileşiğin yapısal formülünün Mg[B<sub>2</sub>O(OH)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O olduğu belirlenmiştir. Yapılan kalorimetrik çalışmalar ile de bu bileşiğin standart molar oluşum ısısının Tepkime 1 uyarınca -3135,31±1,68 kJ/mol olduğunu ortaya koymuşlardır.



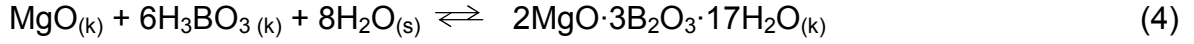
Zhihong and Mancheng (2003) tarafından yapılan çalışmada, kloropinnoit, borik asit ve su karışımından 72 saatte Mg[B<sub>6</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>2</sub>]·2,5H<sub>2</sub>O yapısal formülüne sahip Tepkime 2 uyarınca standart molar oluşum ısısı -5595,02±4,85 kJ/mol olan yeni MgO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3,5H<sub>2</sub>O bileşiğini elde etmişlerdir.



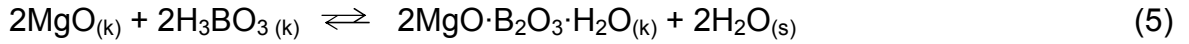
Zhihong et al., (2004) tarafından yapılan bir başka çalışmada, sulu ortamda 2MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgCl<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O çift tuzu ve borik asitten 72 saatlik bir tepkime sonucunda Mg<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O yapısal formülünde yeni bir bileşik sentezlenebileceği ortaya konmuştur. Otoklav koşullarında 120°C'de gerçekleştirilen tepkime sonucunda elde edilen bileşiğin Tepkime 3 uyarınca standart molar oluşum ısısının -3185±1,91 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.



2MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgCl<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O çift tuzu, borik asit ve su ortamında yapılan bir çalışmada (Zhihong and Mancheng, 2004a), tepkime süresi 24 saatten 72 saate çıkarılarak Mg[B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>]·6H<sub>2</sub>O yapısal formülünde yeni bir bileşik sentezlenebileceği ortaya konulmuştur. Tepkime 4 uyarınca bu bileşiğin (β-2MgO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O) standart molar oluşum ısısı ise -10256±4,93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Zhihong and Mancheng (2004b), kloropinnoitten, borik asit ve su ortamında 180°C sıcaklıkta otoklav koşullarında 72 saatlik bir tepkime sonucunda faz dönüşümü ile szaybelyit (2MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) oluşumunu gerçekleştirmişler ve Tepkime 5 dikkate alınarak bu bileşiğin standart molar oluşum ısısının -2884,36±1,82 kJ/mol olduğunu bulmuşlardır.



Li et al. (1997) magnezyum oksit ve borik asit kullanarak yaptıkları kalorimetrik çalışmada, MgB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>·7H<sub>2</sub>O, MgB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>·7,5H<sub>2</sub>O, Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O, Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O, Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·17H<sub>2</sub>O, MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·9H<sub>2</sub>O ve MgB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O bileşiklerinin, molar oluşum ısılarının sırasıyla -6294,70±4,85, -6588,78±4,85, -6735,29±4,85, -9631,90±4,92, -9626,48±4,92, -10272,06±4,93, -5939,21±3,25 ve -2842,68±1,68 kJ/mol değerlerinde olduklarını ortaya koymuşlardır.

Boraks ve MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O çözeltilerinin 70°C'de etkileştirilmesi sonucu çökelen magnezyum borat jeli 120°C'de kurutularak %11,2 oranında bor içeren kristal sulu magnezyum borat bileşiği elde edilmiş ve bu malzemenin nükleer reaktörlerden yayılan nötronları tutabilen koruyucu malzeme özelliğinde olduğu belirlenmiştir (Blair and Jaunaraajs, 1964).

Li et al. (1994), magnezyum sülfat ve sodyum borat bileşiklerinden sulu ortamda, 25°C ve birkaç saatlik tepkime süresi sonucunda 2MgO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O bileşiğini

elde etmişlerdir. Ürün pH'ının ~9-9,2 aralığında, sudaki çözünürlüğünün %0,42 ve yapısal formülünün de  $[B_3O_3(OH)_5] \cdot 6H_2O$  olduğunu belirlemişlerdir.

Yongzhong et al. (2000) tarafından yapılan çalışmada, süperdoygun, ağırlıkça 1:12:37 oranında  $MgO:H_3BO_3:H_2O$  içeren çözeltilerin asitlendirme ve seyreltme sonrasındaki IR davranımları incelenmiştir. Bekletilen doygun çözeltide bir kaç gün içerisinde  $MgB_6O_{10} \cdot 7H_2O$  kristallerinin oluştuğu ancak, farklı su ve asit ile seyreltme oranlarında süperdoygun çözeltilerden farklı bileşimlerde magnezyum boratların kristallenebildikleri gözlemlenmiştir. Hatta, aynı seyreltme veya asitlendirme oranlarında, oda sıcaklığında, aynı çözeltiden farklı zamanlarda farklı magnezyum boratların kristallenebildiği ileriye sürülmüş ve bu değişkenlik çözelti ortamında derişim farkına bağlı olarak oluşan farklı poliborat anyonlarının varlığına dayandırılmıştır.

$MgO - 3B_2O_3 - \%18 MgSO_4 - H_2O$  süperdoygun sisteminin  $20^\circ C$ 'de incelenmesi sonucunda çözeltiden ilk olarak mcallisterit ( $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ ) daha sonra da hungchaoitin ( $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ ) kristallenerek ayrıldığı belirlenmiştir (Yutao et al., 2001).  $MgO - B_2O_3 - \%18 MgCl_2 - H_2O$  süperdoygun sisteminin  $20^\circ C$ 'deki kristallenme davranımını ve bu sistemde oluşan kristalin fazların  $H_3BO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ ,  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ,  $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ ,  $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ ,  $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$  ve  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  olduğu ise Shiyang et al. (2002) tarafından ortaya konmuştur.

Karakassides et al. (1996) tarafından tribütil borat ve magnezyum metoksit kullanılarak yapılan bir çalışmada, alkol ortamında hidrolitik polikondenzasyon yoluyla  $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$  ( $0,42 \leq x \leq 0,80$ ) bileşimindeki magnezyum borat jelleri hazırlanmıştır. Sentezleme çalışmalarında öncelikle magnezyum metali ile metanol etkileştirilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuş magnezyum metoksit elde edilmiştir. Daha sonra, borik asit ile butanol etkileşimi ve susuzlandırma sonucu  $B(OC_4H_9)_3$  bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin birbiri ile karıştırılmaları sonucunda 3-5 gün arasındaki sürelerde jelleşme sağlanmış ve elde edilen jeller  $350-800^\circ C$  sıcaklık aralığında cama dönüştürülmüştür.  $350^\circ C$ 'ye ısıtılan  $0,8MgO \cdot 0,2B_2O_3$  jelinin amorf yapıda olduğu ve aynı jelin  $800^\circ C$ 'ye ısıtılması ile de  $MgO$  ve



magnezyum metaborat ( $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) fazlarının ayrıştığı gözlemlenmiştir.  $0,8\text{MgO}$ 'dan daha fazla magnezyum içeren jellerin ise ısıtma işlemi çok duraylı olduğu ve jellerdeki magnezyumun kolaylıkla magnezyum karbonata dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Swami et al. (1998) tarafından alınan patentte nötr sülfonat içeren magnezyum alkoksit çözeltisi ile borik asit çözeltisi susuz ortam koşullarında tepkimeye sokulmuş ve elde edilen karışımdan damıtma yoluyla çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, yaklaşık bileşimi  $\text{MgO}\cdot 1,36\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  olan bir bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik temizleme-dağıtma performansı yüksek ve hidrolitik-oksidasyon duraylılığı çok iyi olan bir deterjan olarak kullanılabilir. Bu bileşik temizleme-dağıtma performansı yüksek ve hidrolitik-oksidasyon duraylılığı çok iyi olan bir deterjan olarak kullanılabilir.

Hu et al. (2002), etanolde çözülmüş  $\text{MgCl}_2$  çözeltisine şiddetli karıştırma altında damla damla boraks çözeltisi ilave ederek magnezyum borat çöktürmesi yapmışlardır. Elde edilen çökelti alkolle yıkandıktan sonra filtrasyon yoluyla ayrılmasını takiben tekrar alkolle karıştırılarak otoklavda 3 MPa basınç altında yarım saat süreyle işleme tabi tutulmuştur. Alkol ve azot havalandırarak ortamdan uzaklaştırılmış ve elde edilen ürün, etanol süper kritik kurutma tekniği ile kurutulduktan sonra üzerinde TEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Sonuçta, elde edilen ürünün nanoboyutlu ( $\sim 10$  nm) ve amorf yapıda olduğu, yağlarda aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılabilirliği anlaşılmıştır.

Ma et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada, magnezyum buharı ve  $\text{Ar}/\text{O}_2$  atmosferinde Si yüzeyine kaplanan ince amorf bor filminden IR ısıtması ile  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  bileşiminde ve çok çeşitli nanoteknolojik cihazlarda kullanılabilir 200-500 nm boyutlarındaki magnezyum borat nanotüpleri elde edilmiştir.

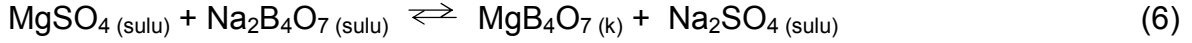
Carlson (1986) tarafından yapılan bir çalışmada magnezyum boratların nükleer reaktörlerden atılan ve borik asit içeren sulu radyoaktif atık çözeltilerinin bertaraf edilmesi konusunda da yararlanılabileceği ortaya konmuştur. Eskiden bu amaçla sadece çimento kullanılmakta iken, bu çalışmada ilk olarak  $\text{MgO}$  veya  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin atık çözeltilere ilavesi ile jelimsi magnezyum borat oluşumu ve bunu takiben oluşan jele çimento ve  $\text{CaO}$  (veya  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ilave edilmektedir. Bu işlem

sonucunda daha az çözünen bir katı elde edildiği için atığın uzun süre depolanması ve nakliyesi kolaylaşmaktadır.

Vishal Chemical Industries firması tarafından magnezyum sülfat ve boraks çözeltilerinin etkileştirilmesi ile 24 saatlik bir süre sonunda magnezyum borat çökmesinin sağlanabileceği ifade edilmektedir. Dekantasyon ve santrifujleme işlemi ile ayrılan çökeltinin sülfattan arınana kadar ılık su ile yıkandığı ve elde edilen ürünün koruyucu, antiseptik ve tarımsal ilaç olarak kullanılabileceği ifade edilmektedir (<http://www.estateindia.net /vishalchemical/product.htm>).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, Vishal Chemical Industries firması (<http://www.estateindia.net/vishalchemical/product.htm>) web sayfasında verilen bilgilerde dikkate alınarak, magnezyum sülfat heptahidrat ve sodyum borat dekahidrat çözeltilerinin etkileştirilmesi sonucunda (Tepkime 6) magnezyum borat bileşiklerinin sentezlenebilmesi koşulları araştırılmıştır.



#### 3.1. Kullanılan Reaktifler ve Analizler

Deneysel çalışmalarda, bor kaynağı olarak Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen %99,5 saflıkta boraks dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve magnezyum kaynağı olarak da %99,5 saflıkta Merck kalitede magnezyum sülfat heptahidrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Ayrıca, deneylerde Merck kalitede sodyum hidroksit, mutlak etanol, aseton, dietil eter ve saf su kullanılmıştır.

Magnezyum analizleri EDTA titrasyonu (Skoog and West, 1963), bor analizleri NaOH titrasyonu (Scott, 1939) ve sodyum analizleri de atomik absorpsiyon spektrofotometre (Varian SpectrAA5) ile ICAP-OES (Iris Intrepid DUO ER/S) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen bileşiklerin tanımlanması amacıyla da x-ışınları kırınımı (RIGAKU, Dmax-2200 x-ray difraktometre,  $\text{CuK}\alpha$ ) yöntemi kullanılmıştır. Tane boyu analizleri Sympatec lazerli tane boyu analiz cihazı, TG/DTA analizleri Setaram Labsys cihazı ve elektron mikroskop görüntüleri de CAMECA (SU-30) ile yapılmıştır.

#### 3.2. Deneysel Yöntem

Tepkime 6 dikkate alınarak B/Mg mol oranı 4 olacak şekilde, 15,00 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve 23,22 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ayrı ayrı 40 ml sıcak saf suda çözülerek 250 ml'lik beherlerde tepkime çözeltileri hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilen magnezyum sülfat çözeltisinin sıcaklığı  $90^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildikten sonra etkili bir karıştırma yapılarak üzerine azar azar sıcak boraks çözeltisi ilave edilmiştir. Tepkimenin tamamlanması için 15 dakika süreyle karıştırma devam ettirilmiş, karışım 1 saat süreyle su banyosunda soğutulmuş ve elde edilen çökelti

vakum altında Whatman 42 filtre kağıdından süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra etüvde 80°C'de 2 saat süreyle kurutulan çöktürmelerde Na, Mg, B ve XRD analizleri yapılmıştır. Aynı işlemler, B/Mg mol oranı 2-8 aralığında olacak şekilde hazırlanan çözeltilerle tekrarlanmıştır.

Yukarıda belirtilen koşullarda yapılan deney sonuçları dikkate alınarak belirlenen optimum koşullarda yapılan deneylerde çöktürme pH'ı, çöktürme süresi ve çöktürme sıcaklığının etkileri ile optimum koşullarda elde edilen çöktürmelerin mutlak etanol, aseton ve dietil eterle yıkanmasının etkileri incelenmiştir.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

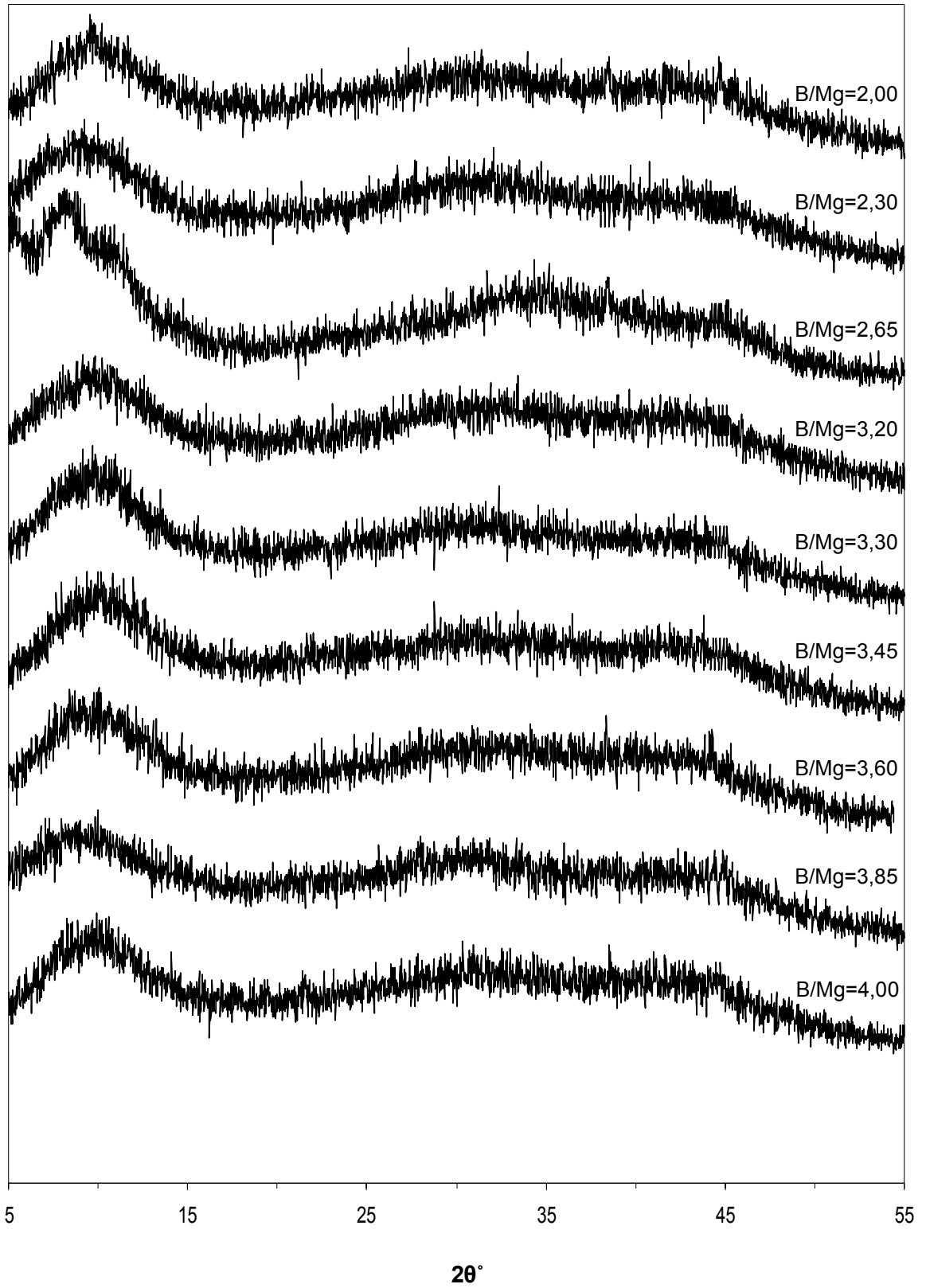
### 4.1. Tepkimeye Magnezyum Miktarının Etkisi

Tepkime 6 dikkate alınarak (B/Mg mol oranı: 4) farklı B/Mg mol oranlarında deneyler yapılmıştır. Yapılan ön denemelerde elde edilen ürünlerin suda oldukça fazla çözüldükleri gözlemlendiği için bu seride yapılan deneylerde elde edilen çöktürmelerin filtrasyonu sırasında su ile herhangi bir yıkama yapılmamıştır. Magnezyum sülfat miktarının artışına bağlı olarak B/Mg mol oranı 2 ile 4 arasında değişen dokuz adet çöktürme deneyi yapılmıştır. Bu deneylerde 15 dakikalık tepkime süresi sonundaki ortam pH'larının 8,0-8,5 arasında değiştiği belirlenmiştir.

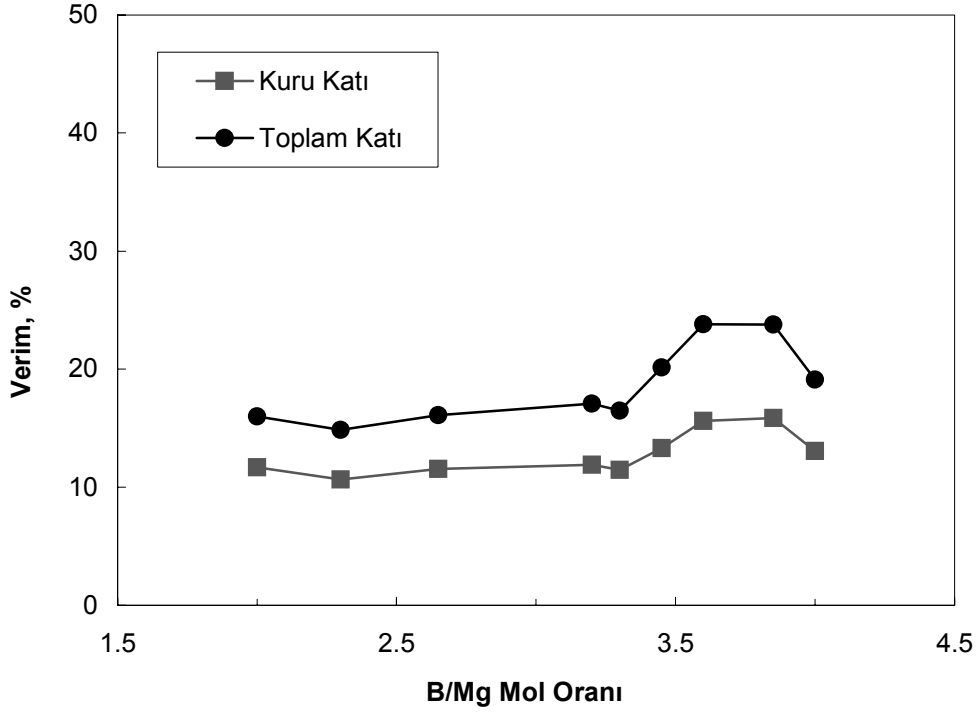
Elde edilen tüm ürünlerin x-ışını kırınım analizlerinde (Şekil 4.1.) herhangi bir pik gözlenmemiş ve ürünlerin amorf yapıda oldukları anlaşılmıştır. Ürün miktarları, ürünler üzerinde yapılan bor, magnezyum ve sodyum analizleri ve bu analizler dikkate alınarak yapılan kimyasal hesaplamalar sonucunda elde edilen molar bileşimler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bor ve magnezyum analiz sonuçları dikkate alınarak ve miktarı oldukça düşük olduğu için sodyum dikkate alınmaksızın kuru ve toplam bazda hesaplanan verimler Şekil 4.2.'de verilmektedir. B/Mg mol oranına bağlı olarak B, Mg ve Na miktarları arasındaki ilişkiler ise Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. B/Mg Mol Oranı 2-4 Arasında Yapılan Deneylerin Sonuçları

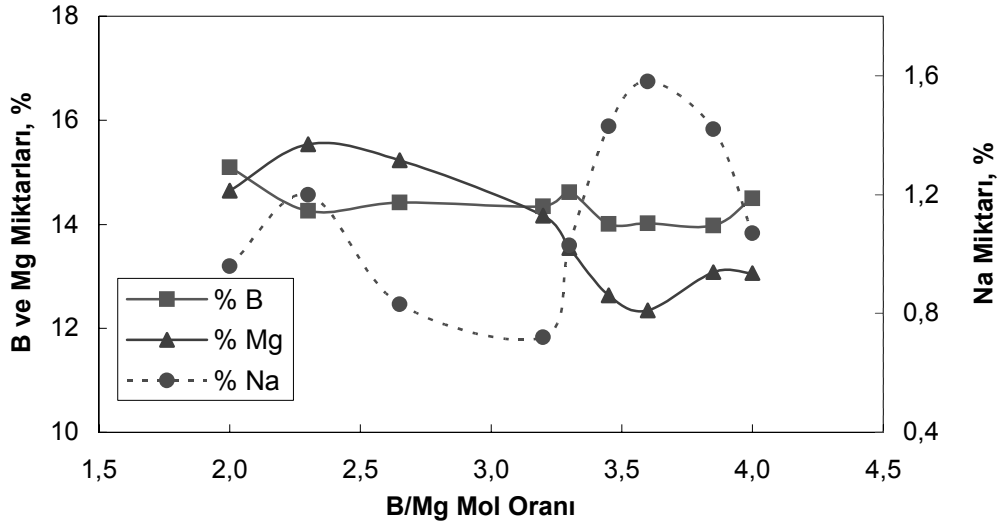
Mol Oranı (B/Mg)	Ürün miktarı (gram)	B (%)	Mg (%)	Na (%)	Bileşim (Hesaplanan)
4,00	2,12	14,50	13,06	1,07	0,04Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,24B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,10H <sub>2</sub> O
3,85	2,68	13,98	13,08	1,42	0,06Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,22H <sub>2</sub> O
3,60	2,72	14,02	12,34	1,58	0,07Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,27B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,51H <sub>2</sub> O
3,45	2,32	14,01	12,63	1,43	0,06Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,42H <sub>2</sub> O
3,30	1,91	14,62	13,55	1,03	0,04Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,21B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,88H <sub>2</sub> O
3,20	1,99	14,35	14,17	0,72	0,03Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,14B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,81H <sub>2</sub> O
2,65	1,98	14,42	15,23	0,83	0,03Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,06B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,41H <sub>2</sub> O
2,30	1,93	14,26	15,54	1,20	0,05Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,03B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,31H <sub>2</sub> O
2,00	2,17	15,10	14,65	0,96	0,03Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,17B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,38H <sub>2</sub> O



Şekil 4.1. B/Mg Mol Oranı 2-4 Arasında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri



Şekil 4.2. Verim Değerlerinin B/Mg Mol Oranı İle Değişimi



Şekil 4.3. Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarının B/Mg Mol Oranı İle Değişimleri

Deneysel verilerden anlaşılacağı gibi B/Mg mol oranı 4 ( $MgO \cdot 2B_2O_3$  oluşumu) ve 2 ( $MgO \cdot B_2O_3$  oluşumu) aralığında yapılan deneylerde elde edilen ürünlerdeki Na miktarı %0,72-1,58 ve B miktarı %15,10-14,01 gibi dar bir aralıkta değişme gösterirken, Mg miktarı %12,34-15,54 gibi daha geniş bir aralıkta değişme göstermektedir. B/Mg oranının azaltılması yani ortama ilave edilen magnezyum miktarının artırılması ile ürünlerin bor içeriklerinde önemli bir değişme olmazken,

magnezyum içeriklerinde önemli bir artış (B/Mg mol oranı 2,30'a kadar) ve sodyum içeriklerinde de dar bir aralıkta dalgalanmalar olmaktadır. Ancak, verimlerde önemli bir değişme olmamakla birlikte, en yüksek kuru ve toplam bazda verim değerlerine 3,60-3,85 B/Mg mol oranı aralığında ulaşılmaktadır.

#### 4.2. Tepkimeye pH'ın Etkisi

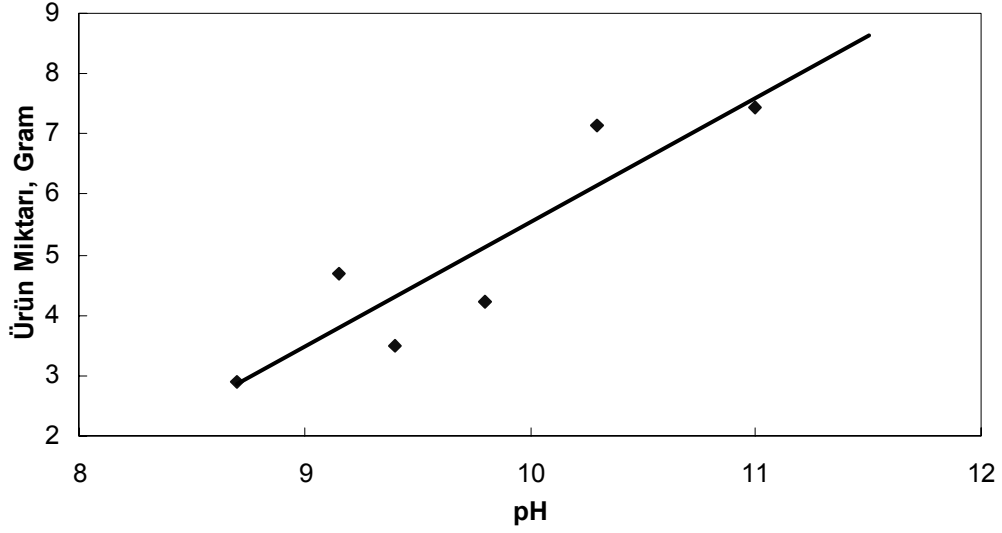
En fazla miktarda ürün elde edilen B/Mg mol oranının 3,60 olduğu koşuldaki deney farklı pH değerlerinde gerçekleştirilerek tepkime üzerinde pH'ın etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, belirli miktarlarda NaOH çözeltisi ilave edilerek ortam pH'ı 8,5-11,0 arasında değişecek şekilde çöktürme deneyleri yapılmış ve elde edilen çöktürmelerin filtrasyonu sırasında herhangi bir yıkama yapılmamıştır.

Elde edilen ürünlerin x-ışını kırınım desenlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ürünlerin kimyasal analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen olası bileşimler Çizelge 4.2.'de verilmiştir. B/Mg mol oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları ile B, Mg ve Na miktarları arasındaki ilişkiler sırasıyla Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

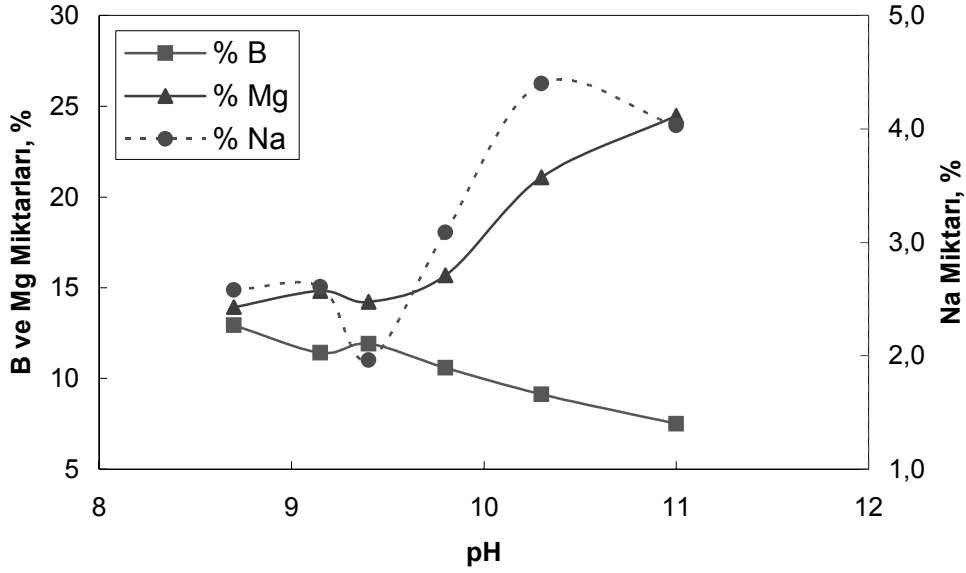
Çizelge 4.2. B/Mg Mol Oranı 3,60'ta Gerçekleştirilen Tepkimeye pH'ın Etkisi

pH	Ürün miktarı (gram)	B (%)	Mg (%)	Na (%)	Bileşim (Hesaplanan)
8,40	2,72	14,02	12,34	1,58	0,07Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,27B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,51H <sub>2</sub> O
8,70	2,90	12,93	13,93	2,58	0,10Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,05B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,10H <sub>2</sub> O
9,17	4,10	11,41	14,83	2,61	0,10Na <sub>2</sub> O · MgO · 0,90B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,20H <sub>2</sub> O
9,40	3,50	11,91	14,23	1,96	0,07Na <sub>2</sub> O · MgO · 0,93B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,34H <sub>2</sub> O
9,80	4,21	10,59	15,70	3,09	0,10Na <sub>2</sub> O · MgO · 0,76B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,07H <sub>2</sub> O
10,30	7,16	9,13	21,08	4,40	0,11Na <sub>2</sub> O · MgO · 0,48B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 1,90H <sub>2</sub> O
11,00	7,45	7,50	24,47	4,03	0,09Na <sub>2</sub> O · MgO · 0,35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 1,66H <sub>2</sub> O





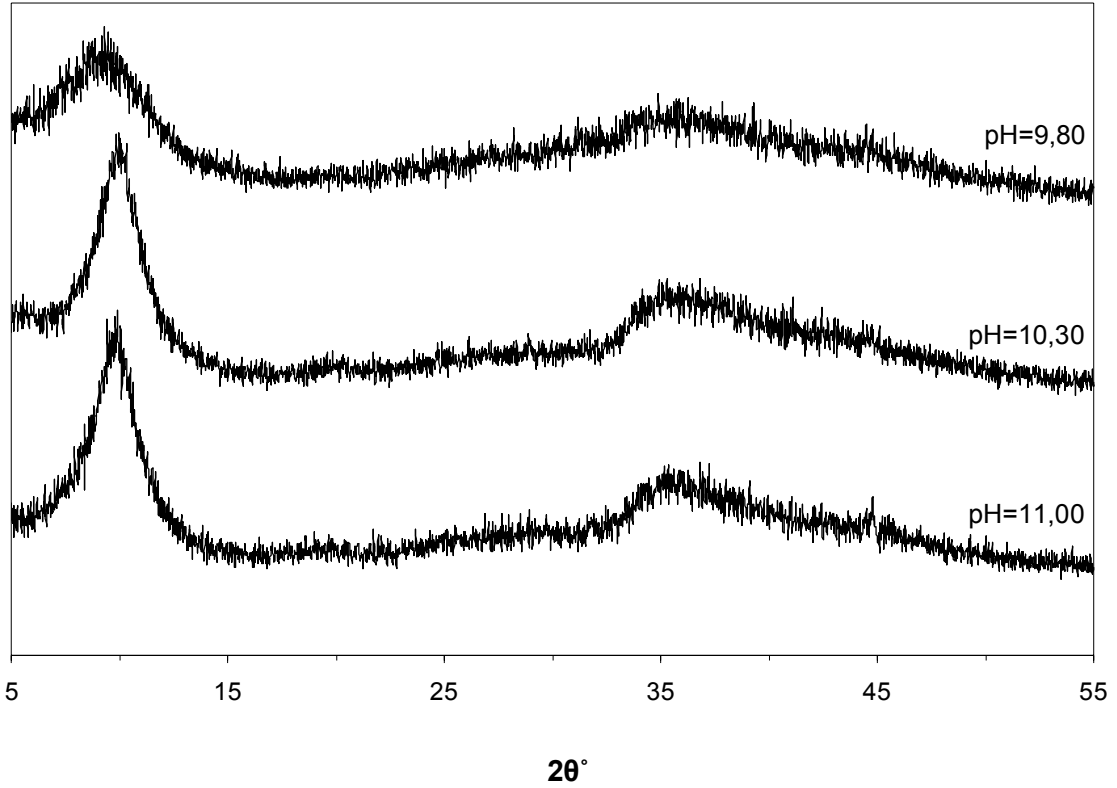
Şekil 4.4. Ürün Miktarının pH Artışı İle Değişimi



Şekil 4.5. Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarının pH Artışı İle Değişimleri

Bu bölümde yapılan deneylerde, pH değerinin artması ile elde edilen ürün miktarında önemli bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 4.4.). pH artışı ile ürünlerdeki magnezyum miktarının sürekli artışına benzer şekilde bor miktarında da sürekli bir azalma olmaktadır (Şekil 4.5.). Ayrıca, pH artışının NaOH kullanılarak yapılması nedeniyle, ürünlerin Na içeriklerinde de bir artış olmaktadır. XRD analizleri pH 8,4-9,8 aralığında gerçekleştirilen deney ürünlerinin amorf yapıda olduklarını göstermekte, ancak daha yüksek pH değerlerinde elde edilen ürün desenlerinde  $2\theta=10^\circ$  bölgesindeki pikte şiddet artışları dikkat çekmektedir (Şekil 4.6.). XRD analizlerinden yüksek pH değerlerinde  $Mg(OH)_2$  oluşumuna ilişkin bir

bilgi alınamamakta ve pik şiddetlerindeki değişmelerin muhtemelen amorf yapıda magnezyum bileşii oluşumu ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.6. pH $\geq$ 9,80 Koşulunda Sentezlenen Ürünlerin XRD Desenleri

Yüksek pH değerlerinde XRD desenlerinde gözlenen değişmeler ve bu koşullarda amorf magnezyum bileşiklerinin çökmesi olasılıkları dikkate alınarak, bundan sonraki deneylerde pH değerinin 9,80'in altında tutulmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

### 4.3. Tepkimeye Çöktürme Süresinin Etkisi

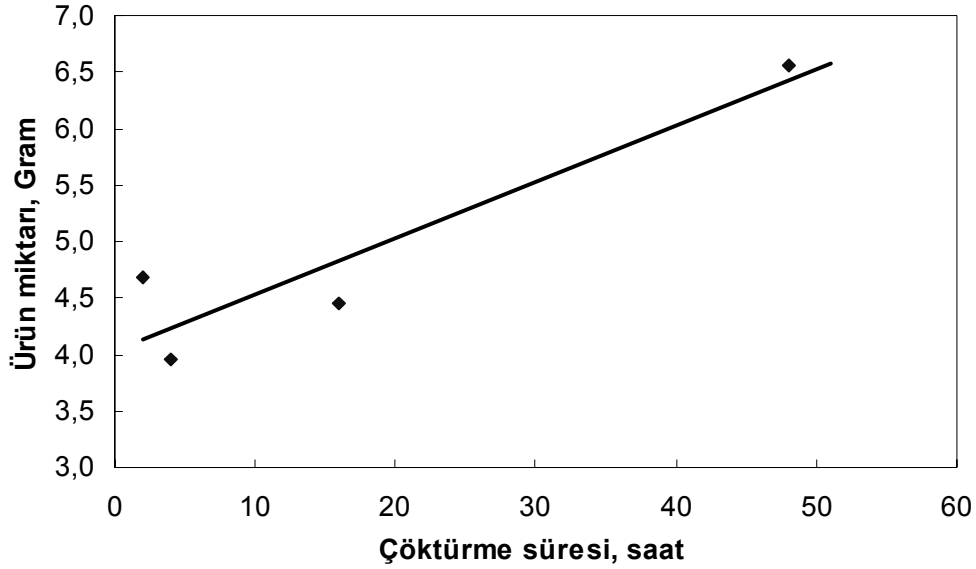
B/Mg mol oranı 3,60 ve pH'ın 9,80'i geçmeyeceği koşullarda yapılan deneylerde 1 saat olan çöktürme süresi 2, 4, 16 ve 48 saat olacak şekilde artırılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen çöktürmelerin filtrasyonu sırasında da herhangi bir yıkama işlemi yapılmamıştır.

Elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde herhangi bir değişme gözlenmemiş ve ürün miktarları ve ürünler üzerinde yapılan bor, magnezyum ve sodyum analizleri dikkate alınarak yapılan değerlendirmeler Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Tepkime

süresine bağlı olarak elde edilen ürün ile B, Mg ve Na miktarlarındaki değişimler ise sırasıyla Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Tepkimeye Çöktürme Süresinin Etkisi Deney Sonuçları

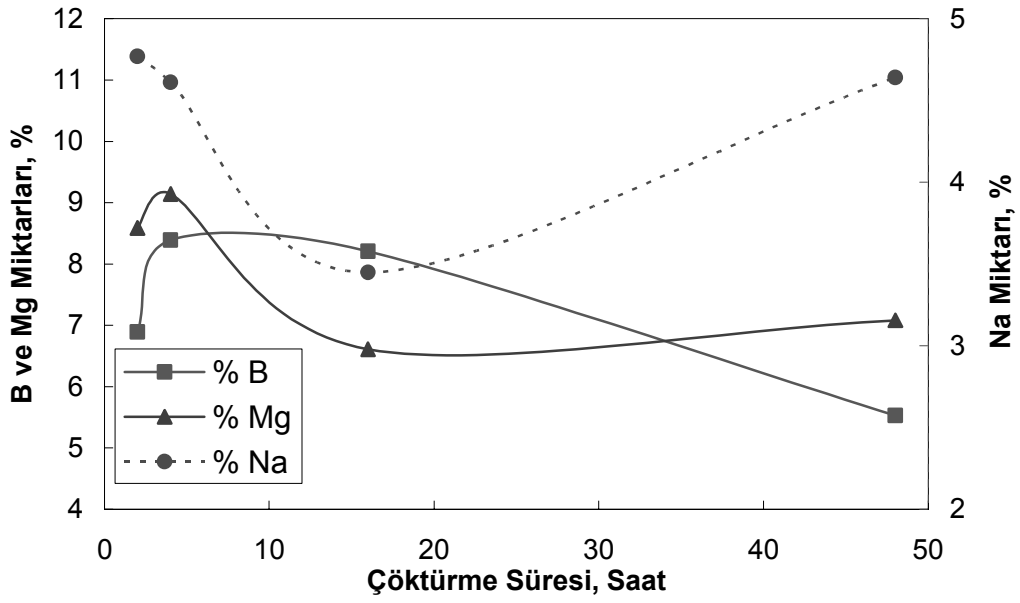
Çöktürme süresi (saat)	Ürün miktarı (Gram)	B (%)	Mg (%)	Na (%)	Bileşim (Hesaplanan)
2	4,67	6,89	8,59	4,77	$0,29\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 0,91\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9,06\text{H}_2\text{O}$
4	3,95	8,39	9,14	4,61	$0,26\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,03\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,60\text{H}_2\text{O}$
16	4,44	8,21	6,61	3,45	$0,27\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,39\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11,80\text{H}_2\text{O}$
48, ara ara karıştırma	6,56	5,53	7,08	4,64	$0,34\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 0,90\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12,31\text{H}_2\text{O}$



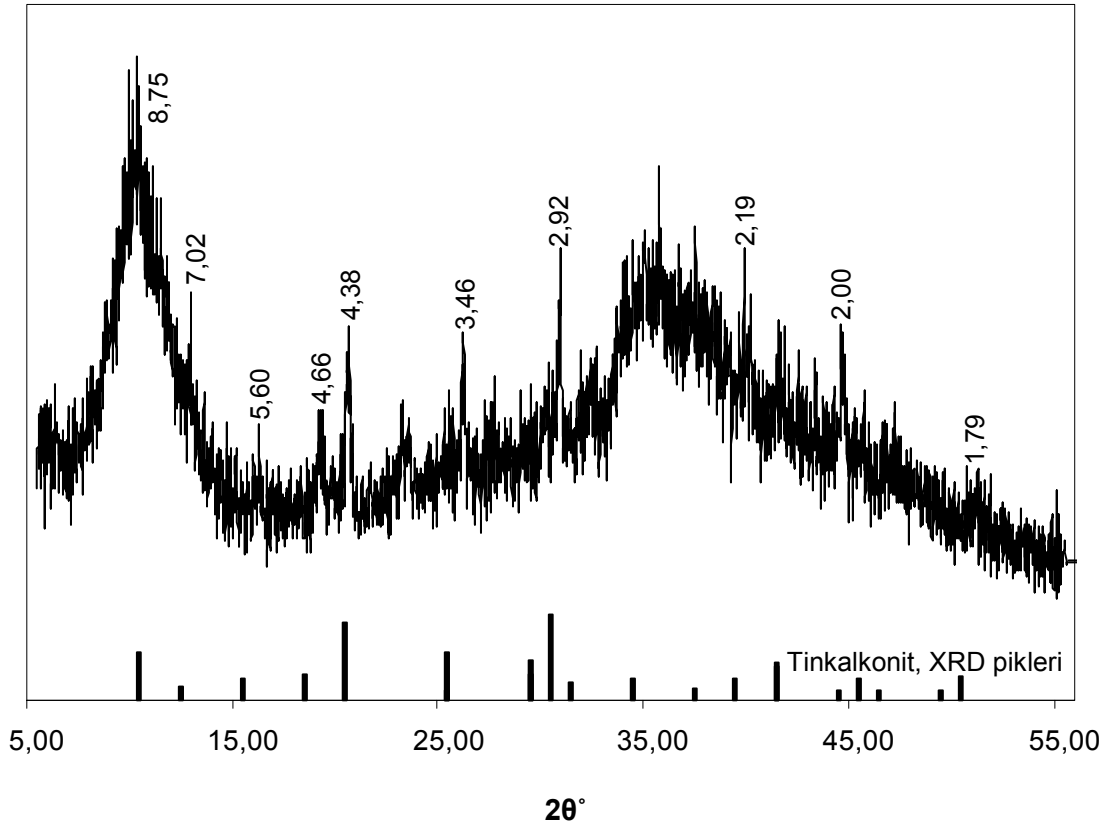
Şekil 4.7. Çöktürme Süresinin Ürün Miktarına Etkisi

Tepkime gerçekleştirildikten sonra çökelmenin tamamlanma süresinin 1 saattten 48 saate çıkarılması ile ürün miktarında önemli bir artış olmakta ve x-ışını kırınım desenlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Ancak, 48 saatlik çöktürme süresinde ara ara karıştırma yapılması durumunda ürün miktarındaki artış yanında XRD deseninde de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bileşiğine ait çok sayıda pik gözlenmektedir (Şekil 4.9.). Çöktürme süresinin artışı ile ürünlerin bor ve magnezyum içeriklerinde

önemli bir değişme olmamakta, sodyum içeriklerinde ise bir artış olduğu (Şekil 4.8.) görülmektedir.



Şekil 4.8. Çöktürme Süresinin Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarına Etkisi



Şekil 4.9. 48 Saat Ara Ara Karıştırma Deneyi XRD Deseni ile Tinkalkonit Piklerinin Karşılaştırması

Çöktürme süresinin artışı ile  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallenmesinin gözlenmesi dikkate alınarak bundan sonraki deneylerde bu sürenin 1 saat olarak devam ettirilmesi uygun görülmüştür.

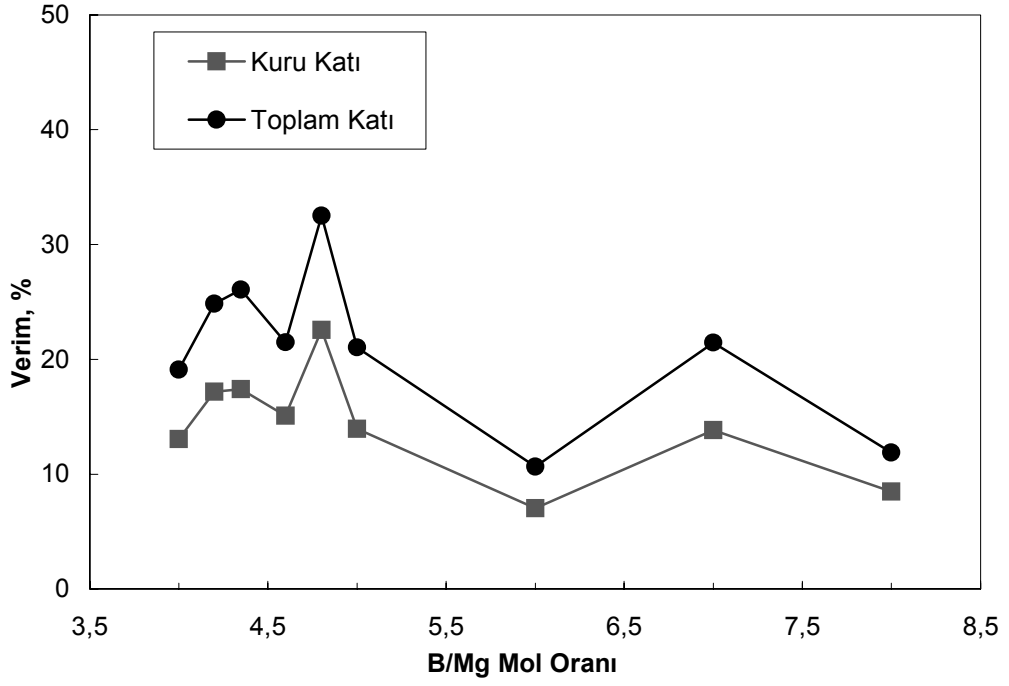
#### 4.4. Tepkimeye Bor Miktarının Etkisi

Tepkimeye stokiyometrik oranın üzerinde kullanılan bor miktarının etkisini araştırmak amacıyla, B/Mg mol oranı 4-8 arasında değişecek şekilde 1 saatlik çöktürme süresinde pH 9,0-9,5 arasında bir dizi deney yapılmış ve çökeltiler yıkama yapılmaksızın toplanmıştır.

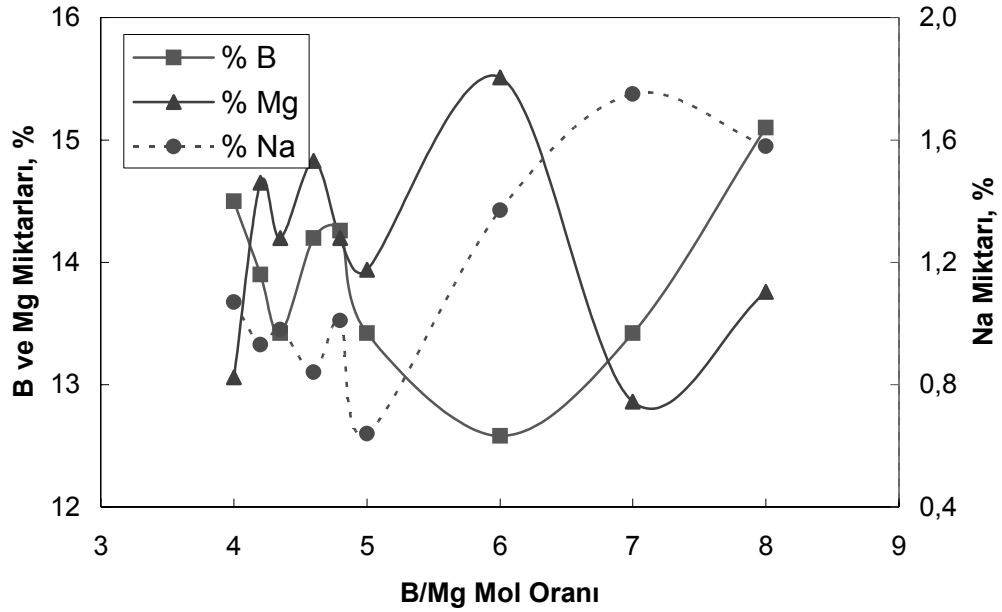
Elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde herhangi bir değişme gözlenmemiştir. Ürün miktarları ve ürünler üzerinde yapılan analiz ve değerlendirme sonuçları Çizelge 4.4.'te verilmektedir. Bor ve magnezyum analiz sonuçları dikkate alınarak ve miktarı oldukça düşük olduğu için sodyum dikkate alınmaksızın kuru ve toplam bazda hesaplanan verimler Şekil 4.10.'da verilmektedir. B/Mg mol oranına bağlı olarak B, Mg ve Na içerikleri arasındaki ilişkiler Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. B/Mg Mol Oranı 4-8 Arasında Yapılan Deneylerin Sonuçları

Mol Oranı (B/Mg)	Ürün miktarı (gram)	B (%)	Mg (%)	Na (%)	Bileşim (Hesaplanan)
4,00	2,12	14,50	13,06	1,07	$0,04\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,10\text{H}_2\text{O}$
4,20	2,86	13,90	14,65	0,93	$0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,06\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,73\text{H}_2\text{O}$
4,35	3,10	13,42	14,20	0,98	$0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,07\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,05\text{H}_2\text{O}$
4,60	2,64	14,20	14,83	0,84	$0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,08\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,59\text{H}_2\text{O}$
4,80	4,15	14,26	14,20	1,01	$0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,79\text{H}_2\text{O}$
5,00	2,76	13,42	13,94	0,64	$0,02\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,09\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,19\text{H}_2\text{O}$
6,00	1,64	12,58	15,51	1,37	$0,04\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 0,80\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$
7,00	3,80	13,42	12,86	1,75	$0,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,17\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,45\text{H}_2\text{O}$
8,00	2,36	15,10	13,76	1,58	$0,05\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 1,23\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,58\text{H}_2\text{O}$



Şekil 4.10. Verim Değerlerinin B/Mg Mol Oranı İle Değişimi



Şekil 4.11. Ürünlerdeki B, Mg ve Na Miktarlarının B/Mg Mol Oranı İle Değişimi

Bu seride yapılan deneylerde, artan B/Mg oranına bağlı olarak ürün miktarı artışında düzensizlikler olduğu, aynı düzensizliğin ürünlerin Na, B, Mg içeriklerine de yansıdığı ve en yüksek verimin B/Mg mol oranının 4,80 olduğu koşulda elde edildiği görülmüştür. Tüm XRD'lerde amorf desenler elde edilmiş ve 1 saatlik

çöktürme süresinde kristalin sodyum borat bileşikleri oluşumuna ilişkin herhangi bir bulgu elde edilememiştir.

#### 4.5. Çökeltilerin Yıkınması

Elde edilen çökeltilerin suda çözünür olma özelliklerinden ötürü su ile yıkama yapılamamış ve bu nedenle ortaya çıkabilecek kirlenmeleri gözlemleyebilmek amacıyla mutlak etanol, aseton ve dietil eter kullanılarak yıkama yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, en uygun koşul olarak kabul edilen 3,60 ve 4,80 B/Mg mol oranlarındaki deneyler tekrarlanarak yıkama yapılmıştır.

Ürünler üzerinde yapılan bor, magnezyum ve sodyum analizleri ve bu analizler dikkate alınarak yapılan kimyasal hesaplamalar sonucunda elde edilen olası bileşimler Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı Çözücülerle Yapılan Yıkama Deneylerinin Sonuçları

Yıkama Çözültisi	B/Mg (Mol Oranı)	B (%)	Mg (%)	Na (%)	Bileşim (Hesaplanan)
Etanol	3,60	12,55	15,36	1,26	0,04Na <sub>2</sub> O · MgO · 0,90B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,75H <sub>2</sub> O
	4,80	15,06	12,86	1,02	0,05Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,31B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,96H <sub>2</sub> O
Aseton	3,60	13,35	9,46	1,30	0,07Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,58B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5,64H <sub>2</sub> O
	4,80	14,35	10,18	1,53	0,08Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,58B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4,62H <sub>2</sub> O
Dietil eter	3,60	15,40	9,82	1,22	0,06Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,76B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4,46H <sub>2</sub> O
	4,80	13,35	10,00	1,15	0,06Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5,25H <sub>2</sub> O

Yıkama deneyleri sonucunda aseton ve dietil eter kullanılması durumunda çökeltilerden önemli oranlarda magnezyumun uzaklaştırılabildiği gözlenmiştir. Örneklerdeki sodyum miktarlarında ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmış ancak herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.6. Soğukta Çöktürme Deneyleri

B/Mg mol oranları 3,60 ve 4,80 olacak şekilde deneyler tekrarlandıktan sonra 4 saat süreyle buzdolabında 5°C sıcaklıkta bekletilmişlerdir. Filtrasyonu takiben elde

edilen çökeltiler üzerinde yapılan kimyasal analiz sonuçları ve hesaplamalar sonucunda elde edilen olası bileşimler Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

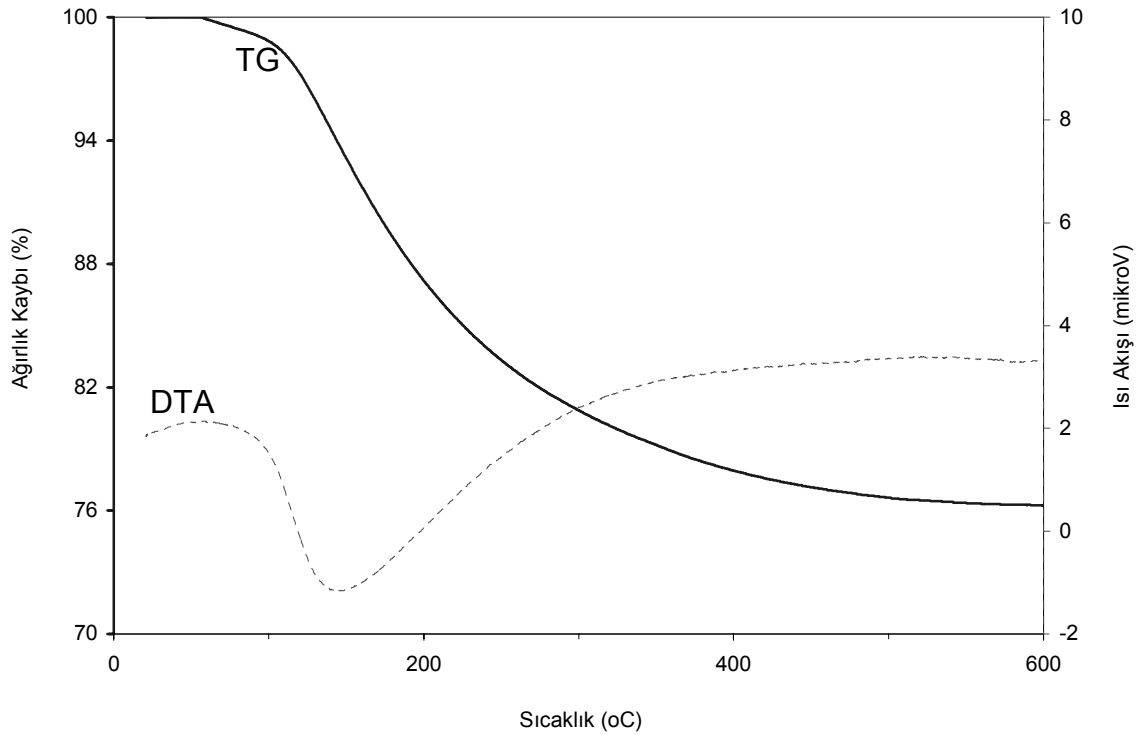
Çizelge 4.6. 5°C Sıcaklıkta Yapılan Çöktürme Deneylerinin Sonuçları

Mol Oranı (B/Mg)	Ürün miktarı (gram)	B (%)	Mg (%)	Na (%)	Bileşim (Hesaplanan)
3,60	3,44	13,97	12,77	1,07	0,04Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,23B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,42H <sub>2</sub> O
4,80	5,04	16,23	11,56	1,25	0,06Na <sub>2</sub> O · MgO · 1,65B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,34H <sub>2</sub> O

Çizelge 4.6.'dan anlaşılacağı gibi oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda çökelti miktarlarında önemli bir artış olmakta, ancak XRD desenlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. B/Mg mol oranının 3,60 olması durumunda toplam verim %23,81'den %30,32'ye, B/Mg mol oranının 4,80 olması durumunda da toplam verim %32,51'den %39,36'ya yükselmektedir.

#### 4.7. Örneklerin Diğer Özelliklerinin Belirlenmesi

B/Mg mol oranı 3,60 olan koşulda elde edilen örnek üzerinde kızdırma kaybı ve TG/DTA (Şekil 4.12.) analizleri yapılmıştır.

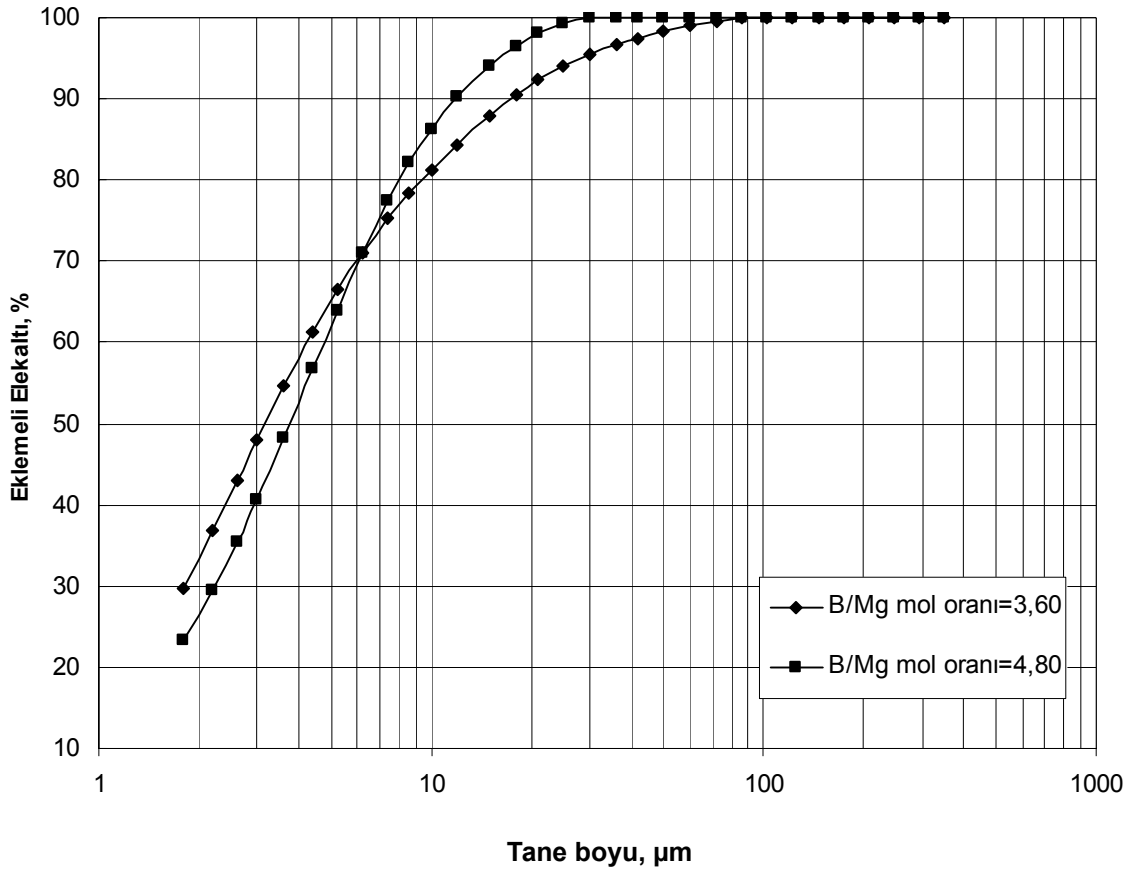


Şekil 4.12. B/Mg Mol Oranı 3,60'taki Örneğin TG/DTA Analizi Sonuçları



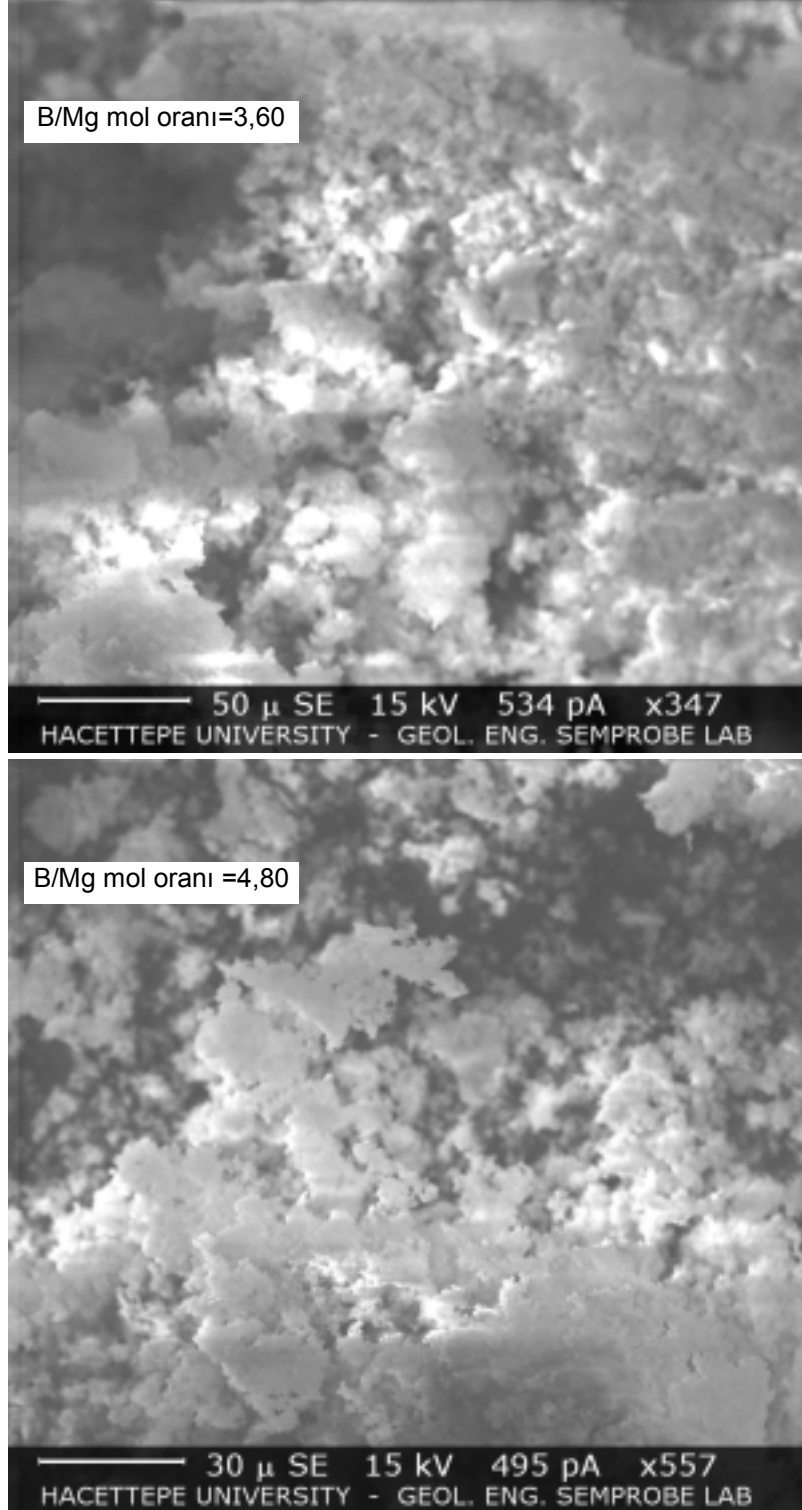
TG eğrisinden anlaşılacağı gibi numunede yaklaşık 600°C sıcaklığa kadar %24,00 dolayında ağırlık azalması olmaktadır. 1000°C sıcaklıkta yapılan kızdırma kaybı deneyinde elde edilen ağırlık azalması ise %29,80 olarak belirlenmiştir. Kızdırma kaybı ve 600°C sıcaklıkta gözlenen ağırlık azalmaları arasındaki %5,80 'lik fark numunedeki sodyum, bor ve geri kalan suyun uzaklaşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

B/Mg mol oranı 3,60 ve 4,80 koşullarında elde edilen örneklerde yapılan yapılan tane boyutu analiz sonuçları Şekil 4.13.'te, elektron mikroskop görüntüleri Şekil 4.14.'te, suda çözünürlük (%2 ağırlık/hacim oranında) ve yığın yoğunluğu analiz sonuçları da Çizelge 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Örneklerin Laser Tane Boyu Dağılımları

Şekil 4.13.'ten anlaşılacağı gibi B/Mg mol oranının 3,60 olduğu koşulda sentezlenen ürünün %80'i 10 ve tümü 80 µm'nin altındadır. B/Mg mol oranının 4,80 olduğu koşulda sentezlenen ürünün ise %80'i 8 ve tümü 30 µm'nin altındadır.



Şekil 4.14. Örneklerin Elerktron Mikroskop Görüntüleri

Çizelge 4.7. Örneklerin Çözünürlük ve Yiğın Yoğunluğu Değerleri

Mol Oranı (B/Mg)	Çözünürlük (%)	Gevşek Yiğın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Sıkı Yiğın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
3,60	36,4	0,10	0,16
4,80	44,8	0,18	0,25

B/Mg mol oranının 3,60 olduğu koşulda sentezlenen ürünün sudaki çözünürlüğü ve yiğın yoğunluğu değerleri daha düşük olurken, B/Mg mol oranının 4,80 olduğu koşulda sentezlenen ürünün sudaki çözünürlüğü ve yiğın yoğunluğu değerleri daha yüksek olmaktadır.

## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tepkime 6 dikkate alınarak yapılan bu çalışmada başlangıç maddelerini çözelti fazında tutabilmek için tepkime yaklaşık 90°C sıcaklıkta başlatılmıştır. Tepkimeye B/Mg mol oranının etkisi belirlemek için 2 ile 8 gibi oldukça geniş ve stokiyometrik olarak  $MgO \cdot B_2O_3$  ve  $MgO \cdot 4B_2O_3$  bileşimlerinde ürünlerin oluşabileceği mol aralığında çalışılmıştır. Bu mol aralığında oluşan bileşiklerin  $MgO \cdot 0,80-1,27B_2O_3 \cdot 2,21-3,45H_2O$  kimyasal bileşiminde ve tümünün amorf yapıda oldukları anlaşılmıştır.

Normal olarak 90°C sıcaklıkta 15 dakika karıştırma ve su banyosunda oda sıcaklığında bir saat süreyle çöktürülerek yapılan ve çalışma pH aralığı 8,0-9,5 olan bu deneylerde elde edilen bileşiklerin yaklaşık kompozisyonları dikkate alındığında, stokiyometrik olarak sodyum tetraborat dekahidrat veya magnezyum sülfat heptahidrat'ın fazla olduğu koşullarda elde edilen çökeltilerde magnezyum, bor ve sodyum miktarlarında önemli değişimler olmadığı görülmektedir. Ayrıca, ürünlerin XRD desenlerinde safsızlık olarak oluşan herhangi bir kristalin faz da gözlenmemiştir. Söz konusu çalışma aralığında en yüksek toplam katı verimi değerlerine 3,60 ve 4,80 mol oranlarında ulaşılarak sırasıyla %23,81 ve %32,51 değerleri elde edilmiştir. Verim değerlerinin düşük olmasının en önemli nedeni ise tepkime ürünlerinin sudaki çözünürlüklerinin oldukça yüksek (Çizelge 4.7.) olmasıdır.

Tepkime üzerinde ortam pH'ı önemli olmakta ve NaOH kullanılarak pH değeri 9,80'nin üzerine çıkartılması durumunda (B/Mg mol oranı: 3,60) elde edilen çökeltilerin bor içerikleri azalırken sodyum ve özellikle de magnezyum içeriklerinde önemli artışlar olmaktadır. Yüksek pH değerleri  $Mg(OH)_2$  çökmesi için uygun ortam yaratmakla birlikte (Zhihong et al., 2002b) XRD desenleri yeni bir kristalin faz oluşumunu göstermemektedir. Ancak, XRD desenlerinde  $2\theta=10^\circ$  bölgesindeki karakteristik pik şiddetindeki artışları (Şekil 4.6.) amorf özellikte magnezyum hidroksit oluşumu ile açıklamak mümkündür. Sodyum miktarlarındaki artışın nedeni ise, yine amorf karakterde veya az miktarda olduğu için gözlenemeyen sodyum borat bileşiklerinin çökmesi olasılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çökeltinin elde edilmesinde çöktürme süresi oldukça önemli olmaktadır. Sürenin bir saatten 48 saate çıkarılması durumunda ürün ve ürünlerdeki sodyum miktarlarında artışlar olmaktadır. Sodyum miktarı artışına bağlı olarak çökelti miktarındaki artışların sürenin uzamasına bağlı olarak  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallenmesinden kaynaklanmakta ve bu durum XRD deseninde çok açık olarak görülebilmektedir (Şekil 4.9.).

B/Mg mol oranı 3,60 ve 4,80 koşullarındaki tepkimeler normal olarak gerçekleştirildikten sonra çöktürmenin daha uzun bir sürede (4 saat) ve daha düşük sıcaklıkta ( $5^\circ\text{C}$ ) yapılması durumlarında ürün miktarlarında önemli artışlar olmakta ve toplam verimler sırasıyla %30,32 ve %39,36 değerlerine yükselmektedir. XRD analizleri herhangi bir kristalin faz oluştuğunu göstermemekte, ürünlerin sodyum ve magnezyum içeriklerinde artışlar olmadığı için de amorf sodyum borat ve/veya magnezyum hidroksit bileşikleri oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, çöktürme işleminin soğukta yapılmasının tepkime verimini artırmada önemli bir katkı sağlayacağı açıktır.

Çöktürme sonucunda elde edilen çökelti, suda çok çözünür oldukları için filtrasyon sırasında önemli oranlarda ürün kaybına neden olduğu için su ile yıkama yapılamamıştır. 3,60 ve 4,80 B/Mg mol oranlarında hazırlanan örnekler filtrasyon sırasında mutlak etanol, aseton ve dietil eter ile yıkanmışlardır. Bu yıkama çözeltileri sodyumu uzaklaştırmada etkili olmamakta, aseton ve dietil eterle yıkamada ise magnezyum değerleri azalmaktadır. Benzer bileşiklerin filtrasyonu sırasında yıkama amacıyla hem etanol hem de eter kullanılması yoluna gidildiği gibi (Zhihong and Mancheng, 2003) yıkama işleminin tek bir yıkama çözeltisi ile etkili olarak yapılamayacağını söylemek mümkündür.

B/Mg mol oranı 3,60 olan koşulda sentezlenen ürün üzerinde yapılan kızdırma kaybı deneyinden örnekte %29,80'lik bir ağırlık azalmasının olduğu görülmektedir. TG analizinde  $600^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar %24,00 dolayında bir ağırlık azalması olduğu görülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda örneklerdeki sodyum, bor ve az miktarda suyun,  $600^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda uzaklaşma eğiliminde olma olasılığı bulunmaktadır.

Sonuç olarak, magnezyum sülfat ve boraks dekahidrat sulu ortamda 3,60 ve 4,80 B/Mg mol oranlarında sırasıyla 8,40 ve 9,00 doğal pH değerlerinde etkileştirilerek  $0,07\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 1,27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,51\text{H}_2\text{O}$  ve  $0,03\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 1,14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2,79\text{H}_2\text{O}$  bileşiminde amorf ürünler elde edilebilmektedir. Mevcut verilerle bu ürünlerdeki sodyumun bünyede mi yoksa safsızlık olarak mı bulunduğunu söylemek mümkün değildir. Sentezlenen bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça yüksek olduğu için sulu ortam koşullarında yüksek verimlerle elde edilememektedirler. Hem tepkime ana ürünü hem de yan ürünlerin sıcaklık, süre, ortam pH'ından çok etkilenmeleri ve suda çözünürlük özelliklerinden ötürü, aynı koşullarda bile, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi mümkün olamamaktadır. Bu kararsızlıklar Yongzhong et al. (2000) tarafından yapılan çalışmada karşılaşılan zorluklarla benzerlikler göstermektedir.

Ürünler oldukça ince tane boyunda olup, B/Mg mol oranının 3,60 olduğu koşulda sentezlenen ürünün tümü  $80\ \mu\text{m}$ 'nin, B/Mg mol oranının 4,80 olduğu koşulda sentezlenen ürünün ise tümü  $30\ \mu\text{m}$ 'nin altındadır. Ürünlerin gevşek yığın yoğunlukları  $0,10\text{-}0,18\ \text{g/cm}^3$ , sıkı yığın yoğunlukları ise  $0,16\text{-}0,25\ \text{g/cm}^3$  değerleri arasında değişmektedir.

## KAYNAKLAR

- Araki, T., Tanaka, Y., Kumegawa, M., Oka, N., Sanemasa, H. and Shimizu, T., 2004, Composite material having sliding property, US6677044.
- Asgharian, B., Chowhan, M. and Stach, P., 1996, Saline solution for treating contact lenses, US5494937.
- Blair, L.R. and Jaunarajs, K.L., 1964, Hydrated borate products, US3126352.
- Blount, D.H., 2002, Urea and borates for fire and termite control, US6423251.
- Carlson, J.E., 1986, Solidification of aqueous radioactive waste using insoluble compounds of magnesium oxide, US4620947.
- DPT, 1999, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Driscoll, C.M.H., Francis, T.M. and Richards, D.J., 1984, The response of thermoluminescent materials to beta radiation, Radiation Protection Dosimetry, 9, 295-298.
- Endo, N., Sawahara, Y., Nagae, N., Ogata, S., Kiyonari, T., Takimoto, Y., Taheshi, H., Takimoto, Yasui, T. and Kawakami, K., 1996, Laser printing apparatus for laser printing a heat-sensitive color developing ink layer of the label, US5528280.
- Furetta, C., Kitis G., Weng P.S. and Chu, T.C., 1998, Thermoluminescence characteristics of  $MgB_4O_7:Dy,Na$ , Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A, 420, 441-445.
- Heimann, R.L. and Dalton, W.L., 2002, Coating compositions for electronic components and other metal surfaces, and methods for making and using the compositions, US6455100.
- Hu, Z.S., Lai, R., Lou, F., Wang, L.G., Chen, Z.L., Chen, G.X. and Dong, J.X., 2002, Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive, Wear, 252, 370-374.
- Karakassides, M.A, Petridis, D., Mousdis, G., Trapalis, C. and Kordas, G., 1996, Preparation and infrared study of magnesium borate gel with a wide composition range, Journal of Non-Crystalline Solids, 202, 198-202.
- Karali, T., Rowlands, A.P., Prokić, M., Townsend, P. D. and Halmagean, E., 2002, Thermoluminescent spectra of rare earth doped  $MgB_4O_7$  dosimeters, Radiation Protection Dosimetry, 100, 333-336.
- Li, J., Shiyang, G, Shuping, X., Bing, L. and Rongzu, H., 1997, Thermochemistry of hydrated magnesium borates, Journal of Chemical Thermodynamics, 29, 491-497.

- Li, J., Peng-Sheng, S. and Bai, S., 1994, Synthesis and properties of Dimagnesium hexaborate heptadecahydrate, *Thermochimica Acta*, 233, 211-218.
- Ma, R., Bando, Y., Golberg, D. and Sato, T., 2003, Nanotubes of magnesium borate, *Angewandte Chemie International Edition Communications*, 42, 1836-1838.
- Nagayama, T. and Yokoyama, M., 2000, Rust-preventive pigment composition and rust-preventive paints containing the same, US6139616.
- Okuno, J.M., Harris, S.J. and Stewart, J.C., 1984, Magnesium borate: Some advantages and disadvantages for practical dosimetry, *Radiation Protection Dosimetry*, 8, 257-260.
- O'Driscoll, 2001, Borates-The Turk of the town, *Industrial minerals*, March, 30-45.
- O'Shaughnessy, J.D., 1980, Fire retardant agent, US3897387, Reissued 30193.
- Prokić, M. S., 1996, Optimization of magnesium borate thermoluminescent material for radiation protection dosimetry, in IRPA9 International Congress on Radiation Protection, Vienna, Austria, pp. 296-298.
- Scott, W.W., 1939, Scott's Standart Methods Of Chemical Analysis, Vol 1, 5<sup>th</sup>, Furman N.H. (ed), D.Van Nostrand Comp., Inc., Princeton, pp. 162-187.
- Shiyang, G., Lixia, Z., Zhixian, H. and Shuping, X., 2002, Chemistry of borate in Salt lake brine (XXXIV), *Science in China Series B*, 45, 5, 541-550.
- Skoog, .A. and West, D.M., 1963, Fundamentals Of Analytical Chemistry, 2<sup>th</sup>, Rinehart and Winston Inc., U.S.A., pp. 354-357
- Swami, K.K., Gupta, A.A., Parkash, S., Mohan Rai, M. and Bhatnagar, A.K., 1998, Method for producing magnesium borate overbased metallic detergent and to a hydrocarbon containing said detergent, US5854182.
- Tada, Y., Yabuhara, Q., Nakano, S., Kameshima, T., Nishioka, Y. and Takase, H., 2003, Powdery flame retardant, US6627122.
- van Bonin, W. and van Gizycki, U., 1991, Fire retardant elements, US4992481.
- Yamashita, T.T., 1996, Detoxification of soil, US5582627.
- Yılmaz, A. , 2002, Her Derde Deva Hazinemiz Bor, *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, Mayıs, 38-48.
- Yongzhong, J., Shiyang, G., Shuping, X. and Jun, L., 2000, FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate, *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1291-1297.
- Yoshii, K., Junichiro, M., Abe, H., Kitazawa, H. and Matsushita, A., 2003, Method for electrochemical synthesis for superconducting boron compound MgB<sub>2</sub>, US Patent Application Publication 0150744A1.



- Yutao, M., Shuping, X. and Shiyang, G., 2001, Crystallization kinetics of Mg-borates from  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18%  $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  supersaturated solution, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 17, 11, 1021-1026.
- Zhihong, L. and Mancheng, H., 2004a, Synthesis, characterization and thermochemistry of  $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , *Thermochimica Acta*, 414, 215-218.
- Zhihong, L. and Mancheng, H., 2003, Synthesis and thermochemistry of  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , *Thermochimica Acta*, 403, 181-184.
- Zhihong, L. and Mancheng, H., 2004b, New synthetic method and thermochemistry of szaibelyite, *Thermochimica Acta*, 411, 27-29.
- Zhihong, L., Mancheng, H. and Gao, S., 2004, Studies on synthesis, characterization and thermochemistry of  $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75, 73-78.
- Zhihong, L., Mancheng, H. and Shiyang, G., 2002a, Phase-equilibrium of  $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at 30°C, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 18, 12, 1116-1119.
- Zhihong, L., Shiyang, G., Mancheng, H. and Shuping, X., 2002b, Synthesis and thermodynamic properties of  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Chinese Journal of Chemistry*, 20, 1519-1522.
- ....., 2003, Manufacturing process, products of magnesium borate, <http://www.estateindia.net/vishalchemical/product.htm>
- ....., 2005, Doğal magnezyum borat bileşikleri, <http://www.webmineral.com/chem/Chem-names-B.shtml>

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat KÖRÜK

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1977

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1992 -1995 : Mimar Kemal Lisesi

Lisans 1996-2002 : Hacettepe Üniv. Müh. Fak. Maden Müh. Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi: 2002'den itibaren Başak Tekstil Pazarlama Müdürlüğü