

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

**MANGAN SÜLFAT MONOHİDRAT VE BORİK ASİTTEN HİDROTERMAL VE
KATI-HAL KOMBİNE YÖNTEMİ İLE SUSUZ MANGAN BORAT ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

EBRU FIRAT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANGAN SÜLFAT MONOHİDRAT VE BORİK ASİTTEN HİDROTERMAL VE
KATI-HAL KOMBİNE YÖNTEMİ İLE SUSUZ MANGAN BORAT ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ebru FIRAT tarafından hazırlanan tez çalışması 23/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

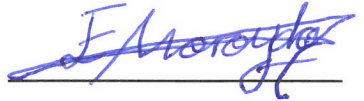
Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi



ÖNSÖZ

“Mangan Sülfat Monohidrat ve Borik Asitten Hidrotermal ve Katı-Hal Kombine Yöntemi ile Susuz Mangan Borat Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tez çalışmamda bana her türlü desteği vererek yol gösteren değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL’a

Tez çalışmam ile ilgili katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’a

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

Deneylerimde ve analizlerimde bana yardımcı olan meslektaşlarım ve arkadaşlarımdan başta Kimya Yüksek Mühendisi Aylin ÇAKIRSOY ve Funda DEMİR ile Kimya Mühendisleri olan Demet KARAPINAR ve Merve ÖZYILMAZ’a,

Hayatım boyunca verdiğim her kararda arkamda olan ve eğitim hayatımda boyunca benden desteklerini esirgemeyen anneme, babama, kardeşlerime ve teyzeme teşekkür etmek isterim.

Ekim, 2017

Ebru FIRAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Mangan.....	1
1.1.1.1 Mangan sülfat monohidrat	3
1.1.2 Bor	4
1.1.3 Dünya’da ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu	6
1.1.4 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları.....	7
1.1.4.1 Sodyum boratlar	7
1.1.4.2 Kalsiyum boratlar	8
1.1.4.3 Sodyum/Kalsiyum boratlar	9
1.1.4.4 Magnezyum boratlar.....	9
1.1.4.5 Mangan boratlar	10
1.1.5 Mangan Boratların Özellikleri.....	10
1.1.6 Mangan Boratların Üretim Yöntemleri.....	11
1.2 Tezin Amacı	13
1.3 Hipotez	13
BÖLÜM 2	
DENEYSEL YÖNTEM.....	14
2.1 Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması	14

2.2	Hidrotermal ve Katı-hal Kombine Yöntemi ile Mangan Borat Sentezi	15
2.3	Sentezlenen Mangan Boratların Karakterizasyon Çalışmaları	16
BÖLÜM 3		
DENEYSEL SONUÇLAR		18
3.1	Hammaddelerin XRD Sonuçları	18
3.2	Sentezlenen Mangan Boratların XRD Sonuçları	19
3.2.1	Kalsinasyon Sıcaklığı	19
3.2.2	Kalsinasyon Süresi	23
3.2.3	Hidrotermal Sıcaklık	26
3.2.4	Hidrotermal Süre	30
3.2.5	Su Miktarı	34
3.3	Sentezlenen Mangan Boratların FT-IR Sonuçları	38
3.4	Sentezlenen Mangan Boratların Raman Sonuçları	41
3.5	Sentezlenen Mangan Boratların SEM Görüntüleri	42
3.5.1	Kalsinasyon Sıcaklığı	42
3.5.2	Kalsinasyon Süresi	44
3.5.3	Hidrotermal Sıcaklık	47
3.5.4	Hidrotermal Süre	50
3.5.5	Su Miktarı	53
BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER		56
KAYNAKLAR		58
EK-A		
FT-IR SPEKTRUMLARI		61
EK-B		
RAMAN SPEKTRUMLARI		89
ÖZGEÇMİŞ		95

SİMGE LİSTESİ

cm	Santimetre
dk	Dakika
GPa	Gigapascal
g	Gram
K	Kelvin
kV	Kilovolt
µm	Mikrometre
mA	Miliamper
ml	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece

KISALTMA LİSTESİ

BEI	Geri Şaçınımlı Elektron Dedektörü (Back Scattered Electron)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
pdf	XRD Mineral Kodu (Powder Diffraction File)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscope)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Mangan..... 1
Şekil 1.2	Mangan sülfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 3
Şekil 1.3	a. Tinkalkonit, b. Kernit c. Boraks 8
Şekil 1.4	a. Kolemanit b. Pandemit..... 8
Şekil 1.5	a. Üleksit, b. Probertit..... 9
Şekil 1.6	a. Kurnakovit, b. İnderit..... 10
Şekil 1.7	a. Jimboite, b. Süsseksit..... 10
Şekil 1.8	MnB_4O_7 'nin kristal yapısı 11
Şekil 2.1	Kullanılan ekipmanlar, a. Retsch marka agat havan, b. Fritsch marka elek 14
Şekil 2.2	X-Işını Kırınımı cihazı 15
Şekil 2.3	a. Manfredi OL57 hidrolik pres b. Pelet haline getirilmiş örnek 16
Şekil 2.4	Protherm yüksek sıcaklık fırını..... 16
Şekil 2.5	a. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı, b. Raman cihazı.. 17
Şekil 2.6	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..... 17
Şekil 3.1	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 'in XRD paternleri 19
Şekil 3.2	700°C'de kalsine edilen mangan boratların XRD paternleri..... 21
Şekil 3.3	800°C'de kalsine edilen mangan boratların XRD paternleri..... 22
Şekil 3.4	900°C'de kalsine edilen mangan boratların XRD paternleri..... 22
Şekil 3.5	800°C, 30 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri 24
Şekil 3.6	800°C, 60 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri 25
Şekil 3.7	800°C, 120 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri 25
Şekil 3.8	800°C, 240 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri 26
Şekil 3.9	30°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri..... 28
Şekil 3.10	50°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 28
Şekil 3.11	70°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 29
Şekil 3.12	90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 30
Şekil 3.13	90°C, 30 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 32
Şekil 3.14	90°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 32
Şekil 3.15	90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 33
Şekil 3.16	90°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 34
Şekil 3.17	25 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 36
Şekil 3.18	50 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 36
Şekil 3.19	75 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 37

Şekil 3.20	100 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	38
Şekil 3.21	800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları...	39
Şekil 3.22	800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları	41
Şekil 3.23	700°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)	42
Şekil 3.24	800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)	43
Şekil 3.25	900°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)	44
Şekil 3.26	800°C, 30 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)	45
Şekil 3.27	800°C, 120 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)	46
Şekil 3.28	800°C, 240 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)	47
Şekil 3.29	30°C, 120 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:3000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	48
Şekil 3.30	50°C, 120 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:2000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	49
Şekil 3.31	70°C, 120 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	50
Şekil 3.32	90°C, 30 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:6 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	51
Şekil 3.33	90°C, 60 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	52
Şekil 3.34	90°C, 240 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	53
Şekil 3.35	90°C, 120 dk ve 50 ml su ile sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	54
Şekil 3.36	90°C, 120 dk ve 75 ml su ile sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme).....	55
Şekil EK-A.1	K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 700°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	62
Şekil EK-A.2	K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 900°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	64
Şekil EK-A.3	K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 30 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	65

Şekil EK-A.4	K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 120 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	67
Şekil EK-A.5	K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 240 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	69
Şekil EK-A.6	K3: 25 ml su ile 30°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	71
Şekil EK-A.7	K3: 25 ml su ile 50°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	73
Şekil EK-A.8	K3: 25 ml su ile 70°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	75
Şekil EK-A.9	K4: 25 ml su ile 90°C, 30 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	77
Şekil EK-A.10	K4: 25 ml su ile 90°C, 60 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	79
Şekil EK-A.11	K4: 25 ml su ile 90°C, 240 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	81
Şekil EK-A.12	K5: 50 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	83
Şekil EK-A.13	K5: 75 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	85
Şekil EK-A.14	K5: 100 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları	87
Şekil EK-B.1	K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 700, 800 ve 900°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları	90
Şekil EK-B.2	K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de, 30, 120 ve 240 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları	91
Şekil EK-B.3	K3: 25 ml su ile 30, 50 ve 70°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları	92
Şekil EK-B.4	K4: 25 ml su ile 90°C, 30, 60 ve 240 dk reaksiyon sürelerinde sentezlenip, 800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları	93
Şekil EK-B.5	K5: 50, 75 ve 100 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları.	94

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1	Manganın özellikleri 2
Çizelge 1.2	Mangan sülfat monohidratın özellikleri 4
Çizelge 1.3	Mineral bazında Türkiye bor rezervleri 7
Çizelge 3.1	Hammaddelerin XRD sonuçları 18
Çizelge 3.2	Farklı kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen mangan boratların XRD sonuçları 20
Çizelge 3.3	Farklı sürelerde kalsine edilen mangan boratların XRD sonuçları 23
Çizelge 3.4	Farklı Hidrotermal sıcaklıklarda sentezlenen mangan boratların XRD sonuçları 27
Çizelge 3.5	Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen mangan boratların XRD sonuçları 31
Çizelge 3.6	Farklı su miktarlarıyla sentezlenen mangan boratın XRD sonuçları 35

MANGAN SÜLFAT MONOHİDRAT VE BORİK ASİTTEN HİDROTHERMAL VE KATI-HAL KOMBİNE YÖNTEMİ İLE SUSUZ MANGAN BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ebru FIRAT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Eşsiz fizikokimyasal özelliklerinden dolayı bilimsel, endüstriyel ve ticari açıdan önemli kimyasal maddeler olan bor bileşikleri, 500'den fazla kullanım alanına sahiptir. Dünya'da en önemli bor rezervleri Türkiye, ABD, Rusya ve Güney Amerika'da bulunmaktadır. Türkiye'de en önemli bor rezervleri, Batı Anadolu'da, Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Bursa-Kestelek ve Balıkesir-Bigadiç bölgelerinde bulunmaktadır.

Bor minerallerinin alt gruplarından biri olan mangan boratlar, suda ve organik çözücülerde çözünmeyen, kuru yağ ve verniklerin üretiminde kullanılan kırmızımsı-beyaz renğinde tozlardır. MnB_4O_7 , oda sıcaklığında paramanyetik olup, 210.21 g/mol formül ağırlığına sahiptir.

Mangan borat sentezi, genellikle yüksek sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda ve uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleşmektedir. Elde edilen mangan borat bileşikler kristal yapıdadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında mangan borat bileşiği, hidrotermal ve katı-hal kombine yöntemiyle sentezlenmiş, hammadde olarak mangan sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve sodyum hidroksit ($NaOH$) kullanılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, hidrotermal ve katı-hal kombine yöntemiyle 01-070-2045 XRD pdf kodlu mangan borat bileşiği üretildiği ortaya konmuştur.

Hidrotermal ve katı-hal kombine yöntemiyle elde edilen ürünlerin FT-IR, Raman spektroskopisi, SEM analizleri yardımıyla karakterizasyonu yapılmıştır. Ürünlerin karakterizasyonu sonucunda elde edilen spektrumlar benzer yapıdadır

Anahtar Kelimeler: Mangan borat, mangan sülfat monohidrat, borik asit, hidrotermal sentez, katı-hal sentez, XRD, FT-IR, RAMAN, SEM



ABSTRACT

ANHYDROUS MANGANESE BORATE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION USING THE RAW MATERIALS OF MANGAN SULFATE MONOHYDRATE AND BORIC ACID BY THE COMBINE METHOD OF LIQUID-STATE AND SOLID-STATE

Ebru FIRAT

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Nurcan TUGRUL

Boron and its compounds form an important class of chemical substances of great scientific, industrial and commercial importance, that have more than 500 usage areas due to their unique physicochemical properties. The most important boron reserves of the world are located in Turkey, USA, Russia and South America. The most important boron reserves in Turkey are found in Western Anatolia, Eskisehir-Kirka, Kutahya-Emet, Bursa-Kestelek and Balikesir-Bigadic regions.

Manganese borate which is sub-kind of boron, is reddish-white powder used in the production of dry oils and varnishes that is insoluble in water and organic. MnB_4O_7 is paramagnetic at room temperature and has a formula weight of 210.21 g/mole.

Manganese borate synthesis generally takes place at high temperatures, high pressures and long reaction times. The manganese borate compounds are obtained as crystalline.

In this study, the combine of hydrothermal, solid-state reaction of manganese borates were studied using manganese sulfate monohydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH), and boric acid (H_3BO_3) raw materials.

From the experimental studies, "01-070-2045" XRD pdf coded manganese borate is produced with the combine of hydrothermal, solid-state reaction.

In both of these methods, characterization analyses, which are FT-IR, Raman and SEM, are applied after the production process. At the end of the characterization stage, similar spectrums are obtained.

Keywords: Manganese borate, manganese sulfate monohydrate, boric acid, hydrothermal synthesis, solid-state synthesis, XRD, FT-IR, RAMAN, SEM



1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Mangan

Mangan (Mn), kayalarda yaygın olarak bulunan sert, kırılgan, grimsi-beyaz bir metaldir (Şekil 1.1). Özellikleri krom ve demir arasında bulunan ve bir geçiş elementi olan manganın atom numarası 25 ve atom ağırlığı 54.938'dir. Tek kararlı izotopu Mangan-55'tir. Manganın birkaç farklı karmaşık yapıli kristal formu bulunmaktadır. Bu formlar 1100°C'nin altında kararlıdır ve genellikle kırılgan ve işlenmezler [1]. Mangan, Scheele, Bergman ve diğeri tarafından bir element olarak tanınmış ve 1774'te Gahn tarafından karbon dioksitin indirgenmesi ile izole edilmiştir [2].



Şekil 1.1 Mangan [3]

Manganın bazı özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir [4].

Çizelge 1.1 Manganın özellikleri [4]

Molekül ağırlığı (g/mol)	54.938
Yoğunluk (g/cm ³)	7.43
Erime noktası (°C)	1244
Kaynama noktası (°C)	2150
Sertlik derecesi (Mohs)	5
Sıkıştırılabilirlik	8,4 x 10 ⁻⁷
Kristal yapısı	Kompleks Kübik

Mangan biyosferde en çok bulunan 12. element olarak kabul edilmektedir. Yerkabuğundaki konsantrasyonu %0.098'e kadar ulaşmaktadır. Mangan, doğada serbest metal olarak görülmez. Çeşitli sülfidler, oksitler, karbonatlar, silikatlar, fosfatlar ve boratları içeren 100'den fazla mineralde bulunmaktadır. En sık rastlanan mangan içeren mineraller, manganit (MnO(OH)), piroluzit (MnO₂), rodokrozit (MnCO₃), rodonit (MnSiO₃), hausmanit (Mn₃O₄), psilomelan (BaMn₉O₁₆(OH)₄) ve brounitter (3(Mn,Fe)₂O₃·MnSiO₃) [5].

Manganın büyük çoğunluğu Ukrayna, Brezilya, Avusturya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Gabon, Çin ve Hindistan'da bulunan cevherlerden elde edilmektedir [2]. Mangan cevherleri, genellikle cevherin mangan içeriğine dayalı olarak 3 derecede sınıflandırılmaktadır. Yüksek dereceli cevherler %44-48 Mn içerirken, orta ve düşük dereceli cevherler sırasıyla %35-44 ve %25-35 Mn içermektedir. Mangan eklenmediği takdirde kaliteli çelik üretilmediği için, üretilen mangan cevherinin yaklaşık %95'i, çelik üretiminde demir-mangan alaşımları oluşturmak üzere tüketilmektedir. Çelikte, kükürt giderici ajan olarak çeliğin kalitesini arttırmak için kullanılmaktadır [6].

Mangan bileşiklerinin elektronik yapısı, Mn⁺, Mn⁺², Mn⁺³, Mn⁺⁴, Mn⁺⁵, Mn⁺⁶ ve Mn⁺⁷ olarak görülebilen geniş valans değerlerinden dolayı uzun süredir inceleme konusu olmuştur. Bazı mangan bileşikleri paramanyetiktir. Birden çok valans ve paramanyetik özelliklerinin ikisi de manganın 3d orbitalindeki dolmamış elektronlarla ilgilidir. Bu

elektronlar bağı kurmada kullanılırlar ve çeşitli elementlerle kararlı komplekslerin oluşumuna katkıda bulunurlar. Manganın boş orbitallerdeki elektronları kabul etme yeteneği nedeniyle mangan bileşikleri çoğunlukla katalitik özelliklere sahiptir [7].

Mangan bileşikleri çeşitli endüstrilerde kullanılır. Başlıca metalürjik mangan formu olan ferromangan, dökme demir ve süper alaşımlar ile birlikte, sertlik ve kıvamı artırmak için çelik üretiminde kullanılır. Mangan dioksit, kuru pil, havai fişek, kibrit, porselen ve cam yapıştırma malzemelerinin üretiminde kullanılır. Mangan sülfat gübrelerde, hayvancılıkta, verniklerde, seramiklerde ve mantar önleyici kimyasallarda bulunmaktadır. Mangan klorür, organik bileşiklerin klorlanması ve kuru pillerin üretiminde katalizör olarak kullanılır. Permanganat, oksidasyon özelliği nedeniyle atık suların ve organik bileşiklerden suyun arındırılması için kullanılır. Ek olarak, su arıtma sürecini hızlandırmak için katalitik filtrelerin bir parçası olan MnO_2 de kullanılır [8].

1.1.1.1 Mangan sülfat monohidrat

Mangan sülfat, soluk pembe renğinde monohidrat, tetrahidrat, pentahidrat ve heptahidrat gibi hidratlar oluşturur. Mangan sülfatın en yaygın hidratı monohidrattır (Şekil 1.2). Nemli bir katı olan mangan sülfat monohidrat, ticari önem taşıyan mangan tuzudur ve $MnSO_4 \cdot H_2O$ formülü ile gösterilir. Mangan sülfat monohidrat ve diğer türevleri, bitkinin mangan iz element ihtiyacını karşılamada önemli bir yer tutar [9].



Şekil 1.2 Mangan sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) [10]

Mangan sülfat monohidratın bazı özellikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir [9].

Çizelge 1.2 Mangan sülfat monohidratın özellikleri [9]

Molekül ağırlığı (g/mol)	169.01
Yoğunluk (g/cm ³)	2.95
Erime noktası (°C)	700
Kaynama noktası (°C)	850
Renk	Pembe veya Kırmızı
Koku	Kokusuz
Fiziksel Görünüm	Kristal

Mangan sülfat monohidrat; porselen, sır, seramik, ilaç sanayinde, tekstil boyalarında, mantar gidericilerde, boya ve vernik kurutucularda, gıdalarda, maden cevheri yüzdürmede kullanılır [10].

1.1.2 Bor

Periyodik tabloda III A Grubu elementi olan bor, yerkabuğunda boratlar ve borosilikatlar olarak bulunmaktadır. Kimyasal sembolü B olan bor, 1808'de Fransız Kimyager Gay Lussac ve İngiliz Kimyager Humphrey Davey tarafından keşfedilmiştir [11]. Nükleer reaktörlerden süper sert, termoelektrik ve yüksek enerjili malzemelere geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan bor elementi, periyodik tablodaki en kompleks elementtir [12].

Bor, kaya, toprak ve suda bulunan yaygın bir elementtir. Yüksek derecede konsantre bor mineralleri, daima oksijene bağlı bileşik formundadır ve genellikle volkanizma veya hidrotermal aktivite geçmişi olan kurak bölgelerde bulunur. Borun değişken ve önemli kimyasında, boratların trigonal ve tetrahedral bağlanma modeli oluşturma yeteneği ve birçok biyolojik önemi olan organik fonksiyonel gruplarla kompleks oluşturmaları hakimdir [13]. Yüksek iyonizasyon potansiyeline bağlı olarak, borun bağlanma karakteri yüksek derecede kovalenttir. Küçük boyutu nedeniyle bor, boratlarda oksijen ile trigonal veya tetrahedral koordinasyonda bulunabilir [14].

Bor, yaklaşık 2300°C'de erir ve bu sıcaklıkta uçuculuğu çok azdır. Bor, atmosfer koşullarında oksijen ile ısıtıldığında kıvılcımla yanar ve borontrioksit (B_2O_3) oluşturur; fakat havada oksijen ve nitrür karışımı oluşturarak yanar. Bor bileşikleri, genellikle üç valans bağına sahip ametal karakteristikleri göstermektedir [15].

Tamamen oksijenli bor bileşikleri olan boratlar, ticari olarak üretilen ve dünya çapında kullanılan bor bileşiklerinin %99'unu temsil eder. Doğal olarak oluşan bor, öncelikle alkali metal veya alkalın toprak tuzları olarak oksijenle birleşik mineraller olarak bulunmaktadır. Bundan dolayı, endüstriyel bor kimyasının büyük çoğunluğu B-O bileşikleriyle ilgilidir. Boratların kimyasal reaksiyonları, doğrudan bor atomu ile değil, oksijen atomlarının etkileşimi ile karakterize edilmektedir [15].

Bor elementsel formda çok sık gerekli değildir, fakat erimiş tuzların elektroliziyle, B_2O_3 'ün elektropozitif metallerle veya bir halidin dihidrojenle indirgenmesiyle elde edilebilir. Son yöntem en saf boru verir [16].

3A grubundaki tek ametal element olan borun güçlü bir kovalent bağ yapma eğilimi vardır. Benzersiz şekilde karmaşık yapısal kimyası, valans kabuğundaki orbitallerin sayısından daha az valans elektronu veren $(2s)2(2p)1$ konfigürasyonundan kaynaklanmaktadır [16]. Bor sadece 3 valans elektronuna sahiptir ve valans kabuğunda p orbitali boş kalmıştır. Bu genellikle bor bileşiklerinin 3 merkezli, 2 elektronlu bağ yapması ile sonuçlanır. Bu tür bağlanma, özellikle hidrit türevlerinde (boranlar) yaygındır [17].

Doğada tespit edilen borat mineralleri 230 farklı kristal yapısına sahiptir ve doğada yeni boratların bulunabileceği düşünülmektedir. Boratlar doğada potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum vb. gibi metallerin katyonları ile birlikte oksit formunda bulunmaktadır [18]. Başlıca bor mineralleri, boraks, kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve üleksittir ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$). Ticari önemi yüksek yukarıdaki minerallerin yanı sıra sassolit (H_3BO_3), doğal borik asit ve borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) daha az öneme sahip iki mineraldir [18-19].

1.1.3 Dünya’da ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu

Dünya’da en büyük bor rezervine sahip olan ve en yüksek miktarda bor bileşiklerini üreten ülke Türkiye'dir. Türkiye dışındaki en önemli bor rezervleri ABD, Rusya ve Güney Amerika'da bulunmaktadır [20]. Dünya bor rezervlerinin % 72.5'i Türkiye’de, %7.7’si Rusya’da ve % 6.2’si ABD’de bulunmaktadır [21].

Dünya ticari bor rezervleri, 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 olmak üzere 4 bölgede toplanmaktadır. Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Sırbistan
- Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı Mojave Desert, Kaliforniya
- Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Tincalayu, Arjantin
- Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Asya Bor Yatakları
- Rusya Bor Yatakları [21].

Türkiye’de bilinen en önemli bor rezervleri, Batı Anadolu’da, Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Bursa-Kestelek ve Balıkesir-Bigadiç bölgelerinde bulunmaktadır [19]. Türkiye’de en önemli bor mineralleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir. Bu mineraller farklı miktarlarda B_2O_3 içerirler. Boraks, borik asit ve sodyum perborat gibi ürünler bu minerallerden elde edilmektedir. Türkiye’de bor operasyonları Eti Maden tarafından yürütülmektedir [22]. Türkiye’deki mineral bazında rezerv miktarları Çizelge 1.3’te verilmektedir [23].

Çizelge 1.3 Mineral bazında Türkiye bor rezervleri [23]

Mineral Tipi	Toplam Rezerv (Milyon Ton)	Mineral Tipinin Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)
Kolemanit (Bigadiç)	591.6	18.0
Üleksit (Bigadiç)	45.5	1.39
Tinkal (Kırka)	832.7	25.3
Kolemanit+Propertit +Üleksit (Emet)	1815.3	55.3
Toplam	3285.1	100

1.1.4 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları

Bor bileşikler, eşsiz fiziko kimyasal özelliklerinden dolayı bilimsel, endüstriyel ve ticari açıdan önemli kimyasal maddeler sınıfını oluşturlar [24]. Bor; nükleer, yakıt, askeri, cam, elektronik ve bilgisayar, enerji cihazları, fotoğrafçılık, tıp, kozmetik, inşaat, iletişim, kağıt, kauçuk, plastik, kimya, yüzey koruma malzemeleri, makine, metalurji, otomotiv, seramik, tarım, tekstil, uzay ve havacılık endüstrilerini içeren geniş kullanım alanı bulmaktadır [18].

Bor mineralleri genel olarak 5 başlık altında gruplandırılabilir. Bunlar;

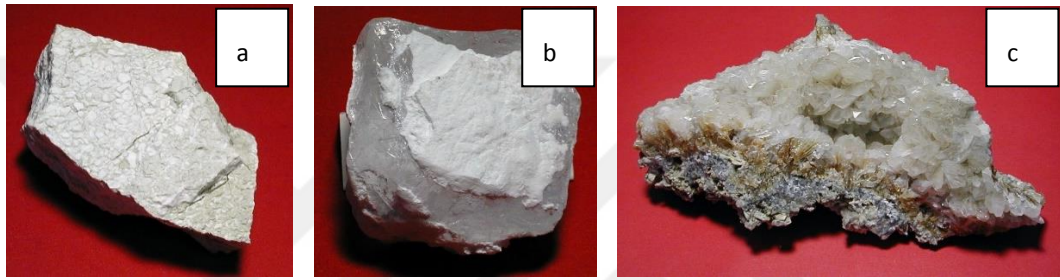
- Sodyum Boratlar
- Kalsiyum Boratlar
- Sodyum/Kalsiyum Boratlar
- Magnezyum Boratlar
- Mangan Boratlar

1.1.4.1 Sodyum boratlar

•**Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Beyaz toz görünümüne sahip tinkalkonit trigonal kristal yapıdadır (Şekil 1.3a). Mohs sertliği 2, özgül ağırlığı 1.88 g/cm^3 'tür. Özellikle Kalifornia, Nevada ve Eskişehir'de bulunur [25].

•**Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** Özgöl ağırlığı 1.95, mohs sertliği 3 olan kernit, renksiz, saydam beyaz ve iğne şeklinde kristaller halinde bulunur (Şekil 1.3b). B_2O_3 içeriği %51'dir ve atmosferik koşullarda tinkalkonite dönüşür. Suda yavaş çözünür. Türkiye'de Kırka'da, dünyada Arjantin ve ABD'de bulunur [26].

•**Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):** Sertliği 2-2.25, özgül ağırlığı 1.7 olan boraks, renksiz ve saydam olmasına rağmen bileşimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle sarımsı, pembe ve gri renklerde bulunabilir (Şekil 1.3c). B_2O_3 içeriği %36.5 olan boraks çabuk bozunur ve suyunu kaybederek tinkalkonite dönüşebilir. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır [26].



Şekil 1.3 a. Tinkalkonit, b. Kernit c. Boraks [27]

1.1.4.2 Kalsiyum boratlar

•**Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Mohs sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 olan kolemanitin (Şekil 1.4a) B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Monoklinik sistemde kristalleşir. Suda yavaş, HCl'de hızlı çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada ise ABD'de bulunur [28].

•**Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):** Pandermit beyaz renklidir ve kireçtaşına benzer (Şekil 1.4b). Türkiye'de Sultançayır ve Bigadiç yataklarında bulunur. B_2O_3 içeriği %49'dur [28].

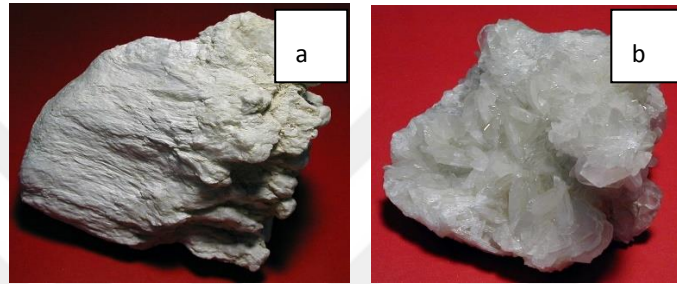


Şekil 1.4 a. Kolemanit b. Pandermit [27]

1.1.4.3 Sodyum/Kalsiyum boratlar

•**Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$):** Safken beyaz renginde olan üleksitin B_2O_3 içeriği %43'tür. Doğada masif karnabahar şeklinde, lifsi veya sütun şeklinde bulunur (Şekil 1.5a). Genelde kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte oluşmuştur. Türkiye'de Kırka'da, Bigadiç ve Emet ilçelerinde dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [28].

•**Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Lifsi kristal halinde bulunan probertit açık sarı veya kirli beyaz renginde olabilir (Şekil 1.5b). B_2O_3 içeriği %49'dur. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir [28].



Şekil 1.5 a. Üleksit, b. Probertit [27]

1.1.4.4 Magnezyum boratlar

•**Kurnakovit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$):** Adını kendisini keşfeden Rus mineralog N.S.Kurnakov'dan alan kurnakovit toplu kristaller olarak bulunur. Kristal sistemi monokliniktir. Sertliği 3, yoğunluğu $1,85 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Beyaz renktedir ve camsı parlaklık gösterir (Şekil 1.6a). Magnezyum borat hidratı olup, kimyasal analizi %15.46 MgO, %37.58 B_2O_3 , %47.09 H_2O verir. Suda erimez, sıcak asitlerde erir. Kazakistan'da Inder boraks yataklarında bulunur [28].

•**İnderit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$):** Adını bulunduğu Kazakistan'daki Inder borasit yataklarından alan inderitin (Şekil 1.6b) kristal sistemi trikliniklidir. Sertliği 3, yoğunluğu $1,86$ 'dır. Camsı parlaklık gösterir. Kristalleri renksiz ve saydamdır. Magnezyum borat hidratı olup kimyasal bileşimi %14.34 MgO, %35.60 B_2O_3 ve %48.20 H_2O 'dur. 600°C 'de ergir. Soğuk ve sıcak suda erimez. Seyreltik sıcak asitlerde çözünür [28].

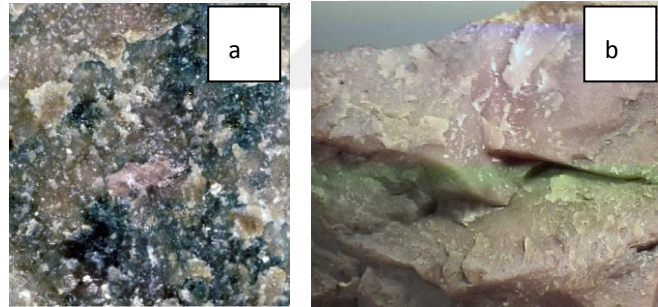


Şekil 1.6 a. Kurnakovit [29], b. İnderit [27]

1.1.4.5 Mangan boratlar

•**Jimboite ($Mn_3B_2O_6$)**: Koyu kırmızı-kahverenginde olan jimboit ortorombik kristal yapısındadır (Şekil 1.7a). Mohs sertliği 5.5'tir. Japonya'nın Kanto bölgesinde bulunur [30].

•**Süsseksit ($MnBO_2(OH)$)**: Beyaz veya pembe renginde olan süsseksit metamorfik bir borat mineralidir (Şekil 1.7b). Mohs sertliği 3-3.5, özgül ağırlığı 3.1-3.3 arasındadır. Ortorombik kristal yapısındadır. ABD'de Chicago ve New Jersey Madeni'nde, İsviçre'de Gonzen Madeni'nde bulunur [31].

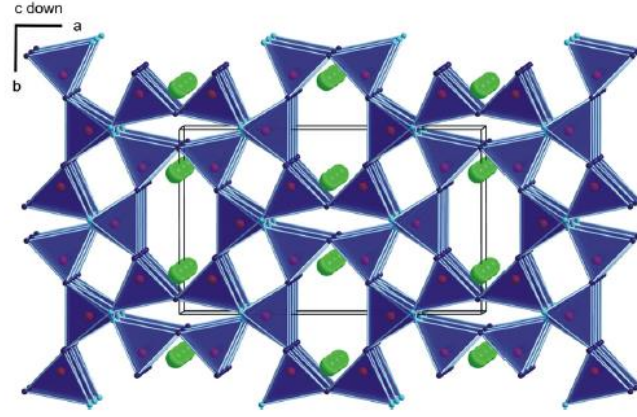


Şekil 1.7 a. Jimboite [30], b. Süsseksit [31]

1.1.5 Mangan Boratların Özellikleri

Mangan boratlar, suda ve organik çözücülerde çözünmeyen, kuru yağ ve verniklerin üretiminde kullanılan kırmızımsı-beyaz renginde tozlardır [32,33]. MnB_4O_7 , oda sıcaklığında paramanyetik olup, 210.21 g/mol formül ağırlığına sahiptir [34].

Mangan boratlar için yapılan literatür araştırması, ortam basıncında α - MnB_4O_7 'nin α - ZnB_4O_7 ve CdB_4O_7 'ye izotipik olan düzlemsel $(BO_3)^{3-}$ ve dört yüzlü koordine metal katyonlarını göstermektedir [35].



Şekil 1.8 MnB_4O_7 'nin kristal yapısı [35]

Şekil 1.8, tüm bor atomlarının dört oksijen atomuna koordine olduğu $\text{b-MnB}_4\text{O}_7$ 'nin yapısını göstermektedir. Bu polihedralar, BO_4 tetrahedra'nın üç boyutlu ağını oluşturmak üzere köşe paylaşımı yoluyla birbirine bağlanır [35].

1.1.6 Mangan Boratların Üretim Yöntemleri

Literatürde mangan borat üretimiyle ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları şöyledir;

Neumair vd., 6.5 GPa ve 1100°C yüksek basınç/yüksek sıcaklık koşullarında, 2:1 mol oranında MnO_2 ve B_2O_3 hammaddelerini kullanarak mangan borat üretmişlerdir. Mangan borat bileşiğini sentezlemek için, başlangıç malzemeleri 6.5 GPa'a sıkıştırılmış ve 3 saat boyunca bu basınçta bekletilmiştir. Isıtma süresi boyunca sıcaklık 30 dakika içinde 1100°C'ye yükseltip 10 dakika bu sıcaklıkta kalınmıştır, sonra 15 dakika içinde 450°C'ye düşürülmüştür. Daha sonra, ısıtma kapatılıp numune oda sıcaklığına soğutulup 9 saatlik basınç azaltma işlemi uygulamışlardır. Mangan borat bileşiğini, kahverengimsi ve hava dirençli kristal formunda elde etmişlerdir [36].

Diğer bir çalışmada Abraham vd., B_2O_3 , Bi_2O_3 ve Mn_2O_4 hammaddelerini platin kroze ile kaplayarak 1350K'e ısıtmışlardır. İçerik 3 gün bu sıcaklıkta bekletildikten sonra 1,5K/saat hızıyla 875K'e soğutulmuştur. Numune oda sıcaklığına geldiğinde fırın kapatılmıştır ve akı sıcak asetik asitle yıkanarak mangan borat kristallerini uzaklaştırmışlardır [34].

Knyrim vd., mangan borat sentezi için B_2O_3 ve MnO_2 başlangıç malzemelerini 210 dakika içinde 7.5 GPa'a sıkıştırmış ve ilerleyen 10 dakika içinde sabit basınçta $1000^{\circ}C$ 'ye ısıtmışlardır. Numune 5 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra 15 dakika içinde $650^{\circ}C$ 'ye soğutulmuştur. Daha sonra, ısıtıcı kapatılarak numune oda sıcaklığına soğutulup 9 saat boyunca basınç azaltma işlemi uygulamışlardır. Kristal katı halinde, hava ve suya dayanıklı mangan borat bileşikleri elde edilmiştir [35].

Yang ve arkadaşları Başlangıç malzemeleri olarak ağırlıkça %50'lik $Mn(NO_3)_2$ çözeltisi ve $H_2C_2O_4$ 'ü herhangi bir ön işlem uygulamadan teflon otoklava koyduktan sonra 2 gün boyunca $150^{\circ}C$ 'ye ısıtmışlardır. Numuneyi soğuttuktan sonra, katı ürünü distile su ile yıkayarak tüm çözünür içerikleri uzaklaştırmışlardır. Daha sonra kalan katı numuneyi H_3BO_3 ile karıştırıp teflon otoklava koymuşlar ve 3 gün boyunca $220^{\circ}C$ 'ye ısıtmışlardır. Nihai ürün $50^{\circ}C$ 'de suyla yıkanıp $60^{\circ}C$ 'de kristallendirilerek renksiz mangan borat bileşiğini elde etmişlerdir [37].

Svirko ve Boiko sodyum tetraborat ve mangan klorür bileşiklerini kullanarak mangan borat üretmişlerdir. Başlangıç malzemelerini $450^{\circ}C$ 'de dehidrasyona uğratarak ürünü elde etmişlerdir [38].

Norrestam vd., bor oksit (B_2O_3) varlığında $800^{\circ}C$ 'deki havada mangan oksiti (Mn_2O_3) termal olarak ayrıştırarak mangan borat hazırlamışlardır. Mn_2O_3 ve B_2O_3 karışımını $800^{\circ}C$ 'de 4 gün süreyle tavladıktan sonra oda sıcaklığına soğutmuşlardır, toz haline getirdikten sonra 4 gün daha tavlamışlardır. Bu muameleden sonra ürün halen reaksiyona girmemiş Mn_2O_3 içermektedir. Başlangıç malzemesi olarak $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve H_3BO_3 kullanarak alternatif hazırlama yolu ile, stokiyometrik oranı 2:1 olan karışım 3 gün boyunca $700^{\circ}C$ 'de tavlendiğinde hemen hemen saf mangan borat elde edilebilir [39].

Literatür incelendiğinde günümüze kadar yapılan mangan borat sentezi çalışmalarının birçoğu yüksek sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda ve uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleştirildiği görülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Mangan borat mineralleri ile ilgili Dünya’da ve ülkemizde pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında mangan sülfat monohidrat, borik asit ve sodyum hidroksit reaktifleri hammadde olarak kullanılarak mangan borat üretimi ve üretimi etkileyen faktörler incelenerek sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Literatür incelendiğinde günümüze kadar yapılan mangan borat sentezi çalışmalarının birçoğunun yüksek sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda ve uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleştirildiği görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, 90°C ve daha düşük sıcaklıklarda ve literatürde yer alan reaksiyon sürelerinden daha kısa sürelerde, yüksek kristallikte mangan borat bileşiğinin elde edilmesidir. Mangan borat üretilirken hidrotermal yöntem ve katı-hal yöntemi birlikte kullanılacaktır. Öncelikle farklı mol oranında hammaddeler kullanılarak hidrotermal yöntemle ürünler sentezlenecek ve sentezlenen ürünler pelet haline getirilerek yüksek sıcaklık fırınında kalsine edileceklerdir. Her iki aşamada da reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri değiştirilerek ürün üzerine etkisi incelenecektir.

Sentezlenen mangan boratlar XRD (X Işını Kırınımı), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), Raman Spektroskopisi ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazları kullanılarak karakterize edilecektir.

1.3 Hipotez

Birçok kullanım alanına sahip olması nedeniyle stratejik olarak önemli olan bor mineralleri hakkında çalışmalar günümüzde giderek artmaktadır. Türkiye’nin bor rezervleri bakımından Dünya’da önemli bir paya sahip olması dikkatleri üzerine çekmektedir. Türkiye bor rezervleri incelendiğinde mangan boratların yok deneyecek kadar az olması nedeniyle bu çalışmayla mangan borat üretiminin Türkiye’de ve Dünya’da yaygınlaşması hedeflenmektedir. Ayrıca hidrotermal ve katı-hal kombine yöntemi kullanılarak literatürdeki çalışmalara oranla reaksiyonların daha kısa süre ve daha düşük basınç ve sıcaklıklarda gerçekleşmesi hedeflenerek hem enerji hem de zaman tasarrufu sağlanacaktır.

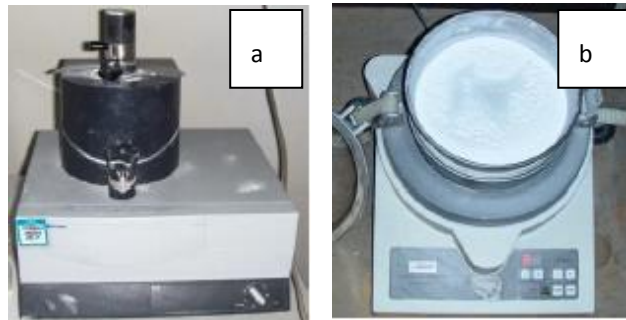
BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda bor kaynağı borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Borik asit EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiş ve sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu $75\ \mu m$ altı olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 2.1’de bor kaynaklarının hazırlanması sırasında kullanılan cihazlar gösterilmiştir.

Sodyum hidroksit ($NaOH$) ve mangan kaynağı olarak kullanılan mangan sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) Merck (99,9%) kalitesinde temin edilmiş ve çalışmalarda herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Kullanılan ekipmanlar, a. Retsch marka agat havan, b. Fritsch marka elek

Sentezlerde kullanılacak hammaddelerin kimlik tespitleri Philips Pananalytical X-Işını Kırınım (XRD) cihazında (45 kV ve 40 mA parametreleri, Cu-K α tüpü) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).



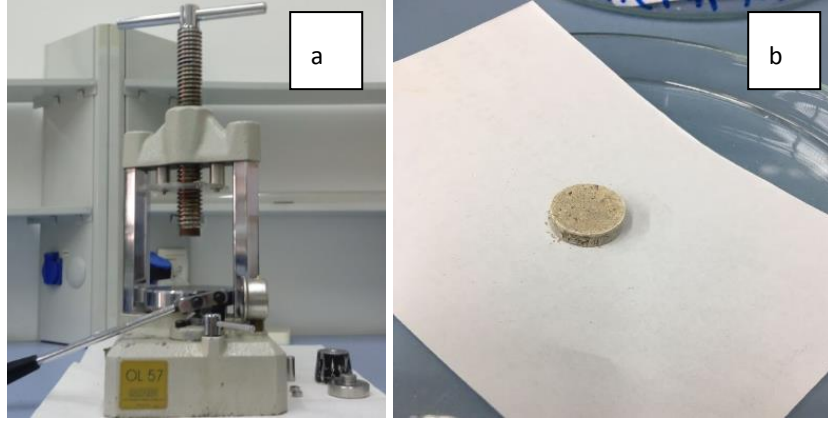
Şekil 2.2 X-Işını Kırınımı cihazı

2.2 Hidrotermal ve Katı-hal Kombine Yöntemi ile Mangan Borat Sentezi

Isıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal yöntemle mangan borat sentezlerinde deneylere başlanmadan önce en iyi verim ve XRD kristal skorunun alınabileceği mol oranlarının (Mn:B) belirlenmesi adına ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Mn:B oranı olarak 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 ön denemeler sonucunda dört farklı reaksiyon süresi (30, 60, 120, 240 dakika), 4 farklı hidrotermal sıcaklık (30, 50, 70 ve 90°C), 3 farklı kalsinasyon sıcaklığı (700, 800 ve 900°C) , 4 farklı kalsinasyon süresi (30, 60, 120, 240 dakika), 4 farklı su miktarı (25, 50, 75 ve 100 ml) ile çalışılarak bu değişen parametrelerin ürün üzerine etkileri incelenmiştir.

Deneylerde H_3BO_3 saf suda çözündürülmüştür. Reaktör içindeki karışım reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklığa ulaştığında sodyum hidroksit ve mangan sülfat monohidrat ilavesi yapılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı termokupl kullanılarak kontrol altında tutulmuştur. Reaksiyon süresi bittiğinde reaksiyona girmemiş borik asit ve sodyum hidroksitin fazlasının uzaklaştırılması için reaksiyon kabındaki ürünler saf su kullanılarak vakum pompası ile filtre edilmiş ve filtre kâğıdından geçen kısım 40°C'lik etüvde suyu uzaklaşana kadar bekletilmiştir. Elde edilen ürün seramik havanda öğütüldükten sonra Manfredi marka OL57 model pres cihazında (Şekil 2.3a) 100 bar basınç altında 2 dakika boyunca tutulmuş ve pelet (Şekil 2.3b) haline getirilmiştir.



Şekil 2.3 a. Manfredi OL57 hidrolik pres b. Pelet haline getirilmiş örnek

Karışımlar pelet haline getirildikten sonra, iç yüzeyleri alümina toz ile kaplanmış seramik krozelere yerleştirilmiş ve Protherm marka, Mos 180/4 model yüksek sıcaklık fırınında belirlenen sıcaklık ve sürelerde reaksiyona tabi tutulmuştur (Şekil 2.4).



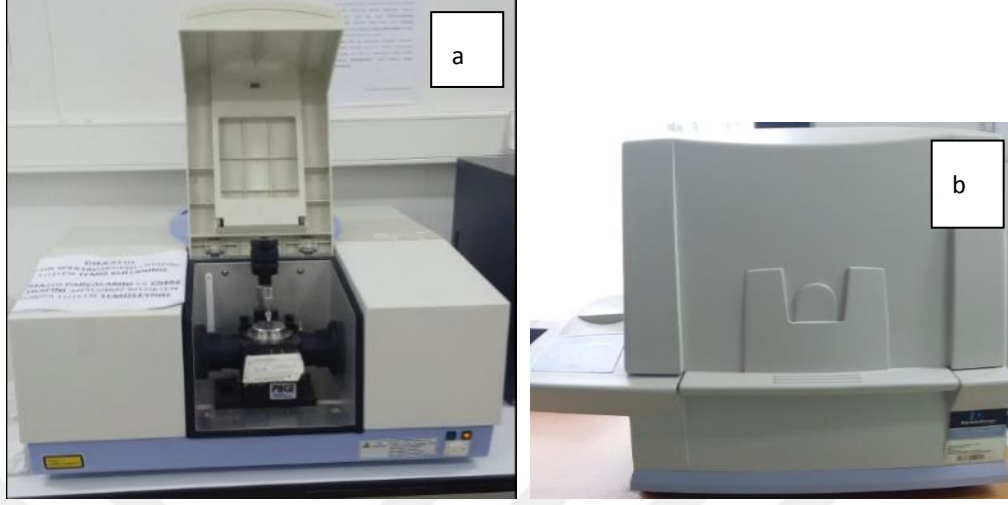
Şekil 2.4 Protherm yüksek sıcaklık fırını

2.3 Sentezlenen Mangan Boratların Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen mangan borat numunelerinin karakterizasyonları XRD, FT-IR, Raman cihazları kullanılarak yapılmıştır. XRD analizi hammadde tanımlama analizlerindeki koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Shimadzu IRPrestige21 marka Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi (FT-IR) cihazı (Şekil 2.5a) ile $1600-600\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında üretilen ürünlerin kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçlarını kuvvetlendirmek için aynı numuneler Raman spektroskopi tekniği ile Perkin Elmer Raman Station 400F, Raman spektroskopi cihazında (Şekil 2.5b) 4 saniye deney süresi

ve 4 deney tekrarı ile $1600-250\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında analiz edilmiş ve görünür bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir.



Şekil 2.5 a. Fourier Dönüştürümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı, b. Raman cihazı

Karakterizasyon çalışmalarının son basamağı olarak üretilen mangan boratların yüzey morfolojilerini belirlemek ve tane boyutu analizi yapmak için Hitachi TM3030Plus marka Field-Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmış (Şekil 2.6) ve analizler 15 kV'de gerçekleştirilmiştir. Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron-BEI) cihazı detektör olarak seçilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde 1000, 5000, 10000 oranlarında büyütme yapılarak 10000 büyütmede tane boyutu analizi yapılmıştır.



Şekil 2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR

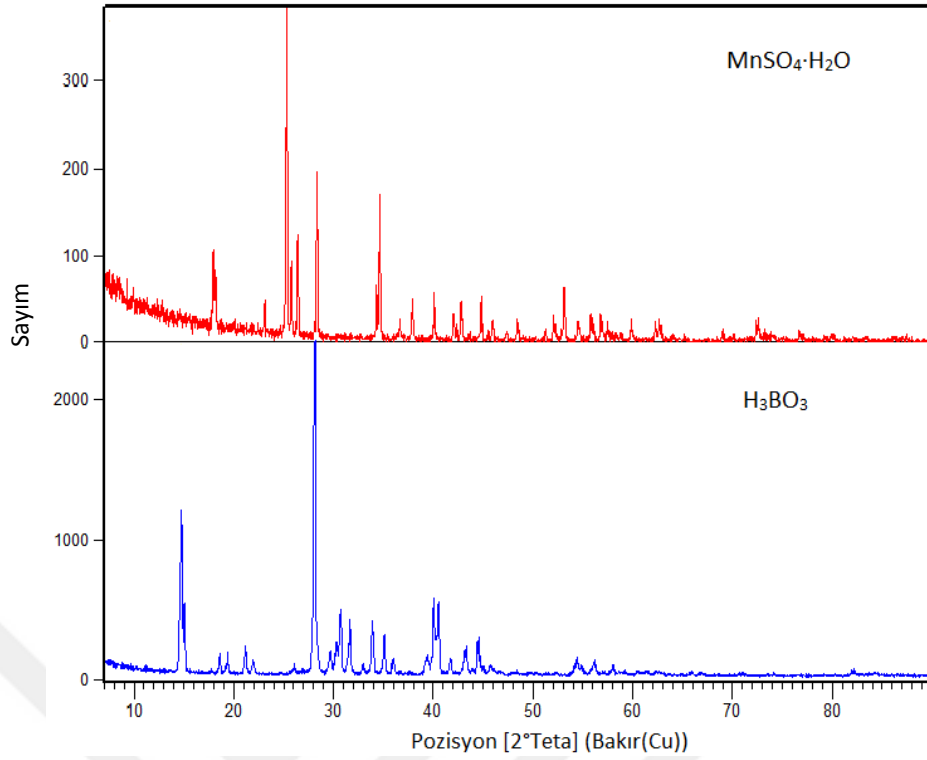
3.1 Hammaddelerin XRD Sonuçları

Kullanılan hammaddelerin XRD sonuç ve paternleri sırası ile Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1’de yer almaktadır.

Çizelge 3.1 Hammaddelerin XRD sonuçları

Hammadde	CAS Numarası	Referans Kodu	Mineral ismi	Mineral Formülü
Mangan sülfat monohidrat	14168-73-1	00-033-0906	Szmikite	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borik asit	10043-35-3	01-073-2158	Sassolit	H_3BO_3

Kullanılan mangan kaynağı mangan sülfat monohidratın “00-033-0906” referans kodu ile “szmikite” olduğu belirlenmiştir. XRD sonucuna göre borik asit, “01-073-2158” numaralı “sassolit” olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 'in XRD paternleri

3.2 Sentezlenen Mangan Boratların XRD Sonuçları

Yapılan bütün çalışmalarda 01-070-2045 pdf kodlu MnB_4O_7 formülüyle gösterilen mangan borat bileşiği üretilmiştir.

3.2.1 Kalsinasyon Sıcaklığı

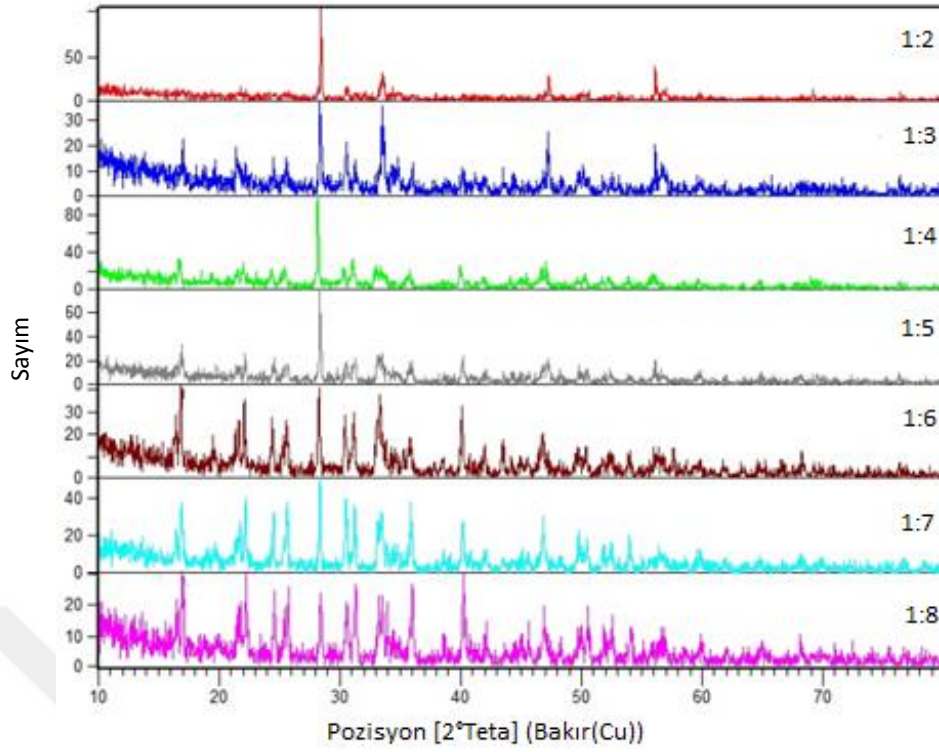
Hidrotermal metotla 25 ml su ile, 90°C, 120 dk'da sentezlenip, 700, 800 ve 900°C'lerde 60 dk kalsine edilen numunelerin XRD sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. 800°C'de kalsine edilen numunelerin daha yüksek XRD skorlarında olduğu gözlemlendiğinden çalışmalara bu kalsinasyon sıcaklığıyla devam edilmesi uygun görülmüştür.

Çizelge 3.2 Farklı kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen mangan boratların XRD sonuçları (hidrotermal sıcaklık, hidrotermal süre, kalsinasyon süresi ve su miktarı sabit)

Hidrotermal				Kalsinasyon		XRD Skor	Y _D (%)
T (°C)	t (dk)	V (mL)	R (B:Mn)	T (°C)	t (dk)		
90	120	25	2	700	60	-	-
			3			-	-
			4			20	64.15
			5			22	40.20
			6			35	31.17
			7			37	29.26
			8			38	19.41
90	120	25	2	800	60	-	-
			3			-	-
			4			34	63.90
			5			44	40.03
			6			46	30.91
			7			47	28.35
			8			49	19.40
90	120	25	2	900	60	-	-
			3			-	-
			4			-	-
			5			-	-
			6			-	-
			7			23	27.88
			8			37	17.72

T: Sıcaklık, t: Süre, V: Su Miktarı, R: Oran, Y_D: Reaksiyon Verimi

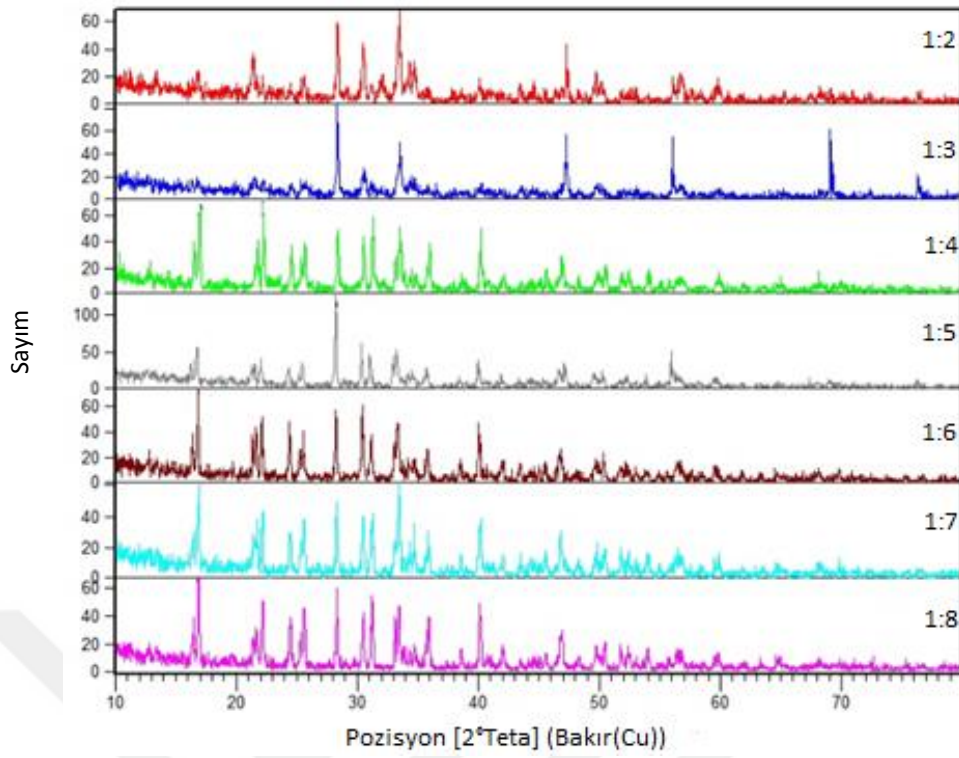
700°C'de kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.2'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 oranında 38 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %64.15 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.



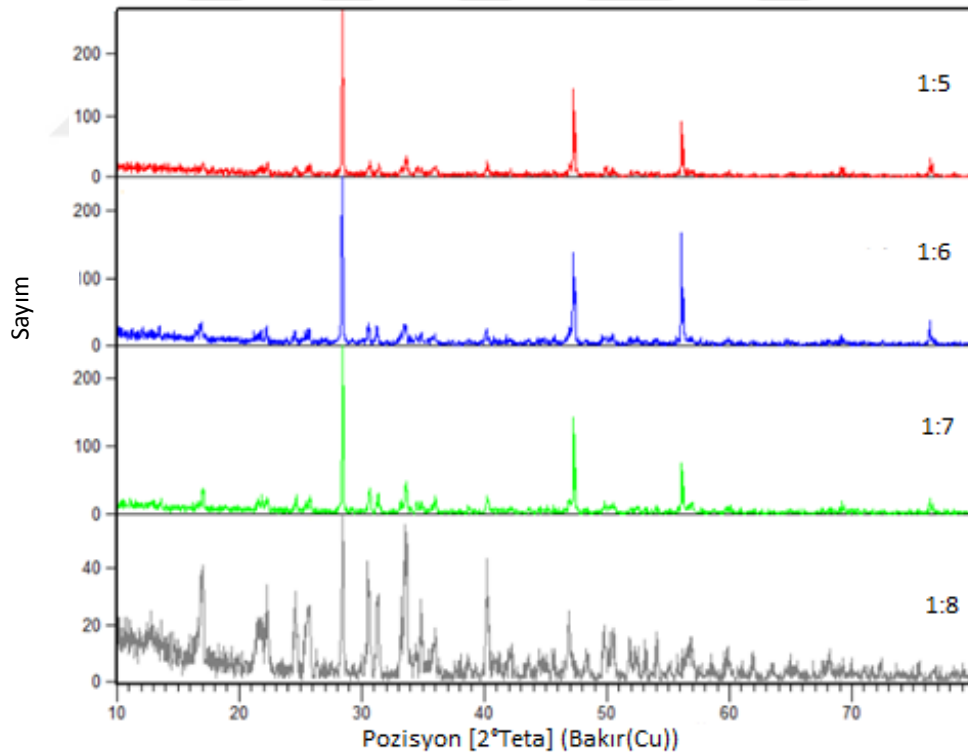
Şekil 3.2 700°C’de kalsine edilen mangan boratların XRD paternleri

800°C’de kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.3’te verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 49 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.90 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

900°C’de kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.4’te verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:7 and 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2, 1:3 ve 1:4 oranındaki ürünler seramik krozede eridiği için XRD ile analiz edilememiştir. 1:5 ve 1:6 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 37 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %27.88 olarak 1:7 mol oranında hesaplanmıştır.



Şekil 3.3 800°C’de kalsine edilen mangan boratların XRD paternleri



Şekil 3.4 900°C’de kalsine edilen mangan boratların XRD paternleri

1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmediğinden çalışmalarda bu oranların taranmasına devam edilmemiştir.

3.2.2 Kalsinasyon Süresi

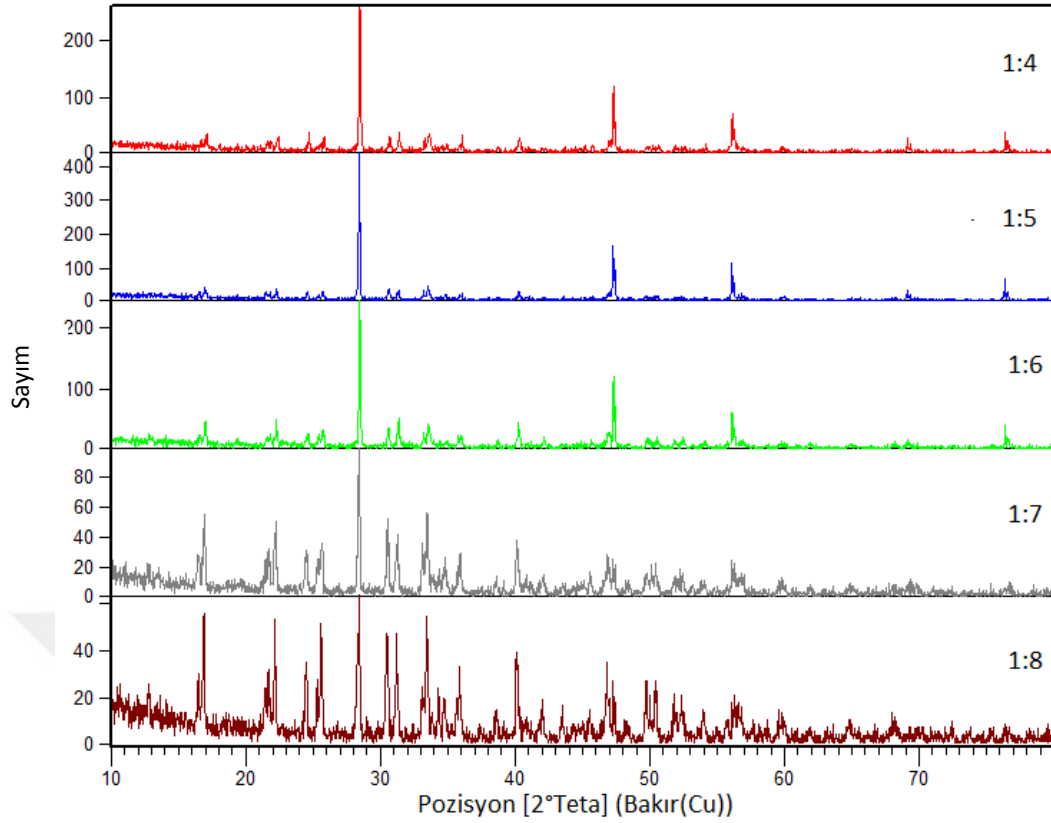
Hidrotermal methodla 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C kalsinasyon sıcaklığında 30, 60, 120 ve 240 dk olmak üzere 4 farklı sürede kalsine edilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 3.3'te verilmiştir. En yüksek XRD skorları 60 dakika kalsine edilen ürünlerde elde edildiğinden çalışmalara bu kalsinasyon süresiyle devam edilmesi uygun görülmüştür.

Çizelge 3.3 Farklı sürelerde kalsine edilen mangan boratların XRD sonuçları (hidrotermal sıcaklık, hidrotermal süre, kalsinasyon sıcaklığı ve su miktarı sabit)

Hidrotermal				Kalsinasyon		XRD Skor	Y _D (%)
T (°C)	t (dk)	V (mL)	R (B:Mn)	T (°C)	t (dk)		
90	120	25	4	800	30	20	50.37
			5			22	35.36
			6			33	28.66
			7			42	24.36
			8			46	13.99
90	120	25	4	800	60	34	63.90
			5			44	40.03
			6			46	30.91
			7			47	28.35
			8			49	19.40
90	120	25	4	800	120	15	63.70
			5			33	34.64
			6			33	27.48
			7			36	26.93
			8			38	15.35
90	120	25	4	800	240	13	63.14
			5			24	34.33
			6			26	29.35
			7			29	25.27
			8			-	-

T: Sıcaklık, t: Süre, V: Su Miktarı, R: Oran, Y_D: Reaksiyon Verimi

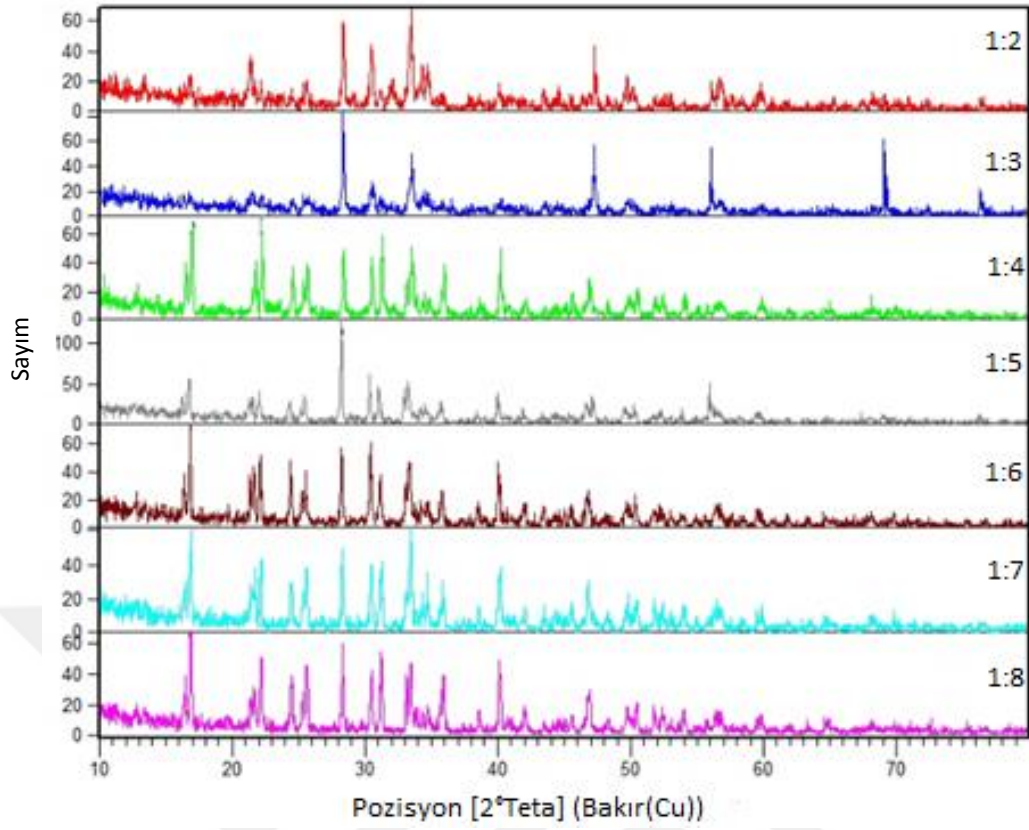
30 dakika kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.5'te verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 oranında 46 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %50.37 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.



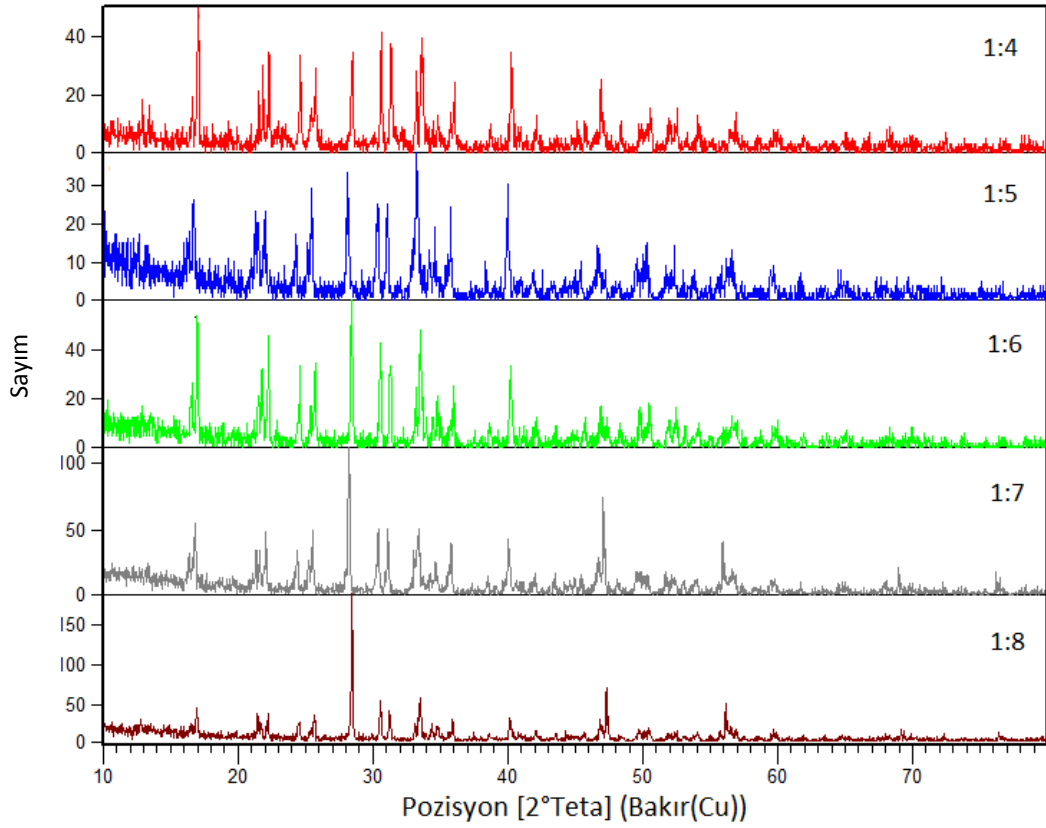
Şekil 3.5 800°C, 30 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri

60 dakika kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.6'da verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 49 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.90 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

120 dakika kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.7'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 oranında 38 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.70 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

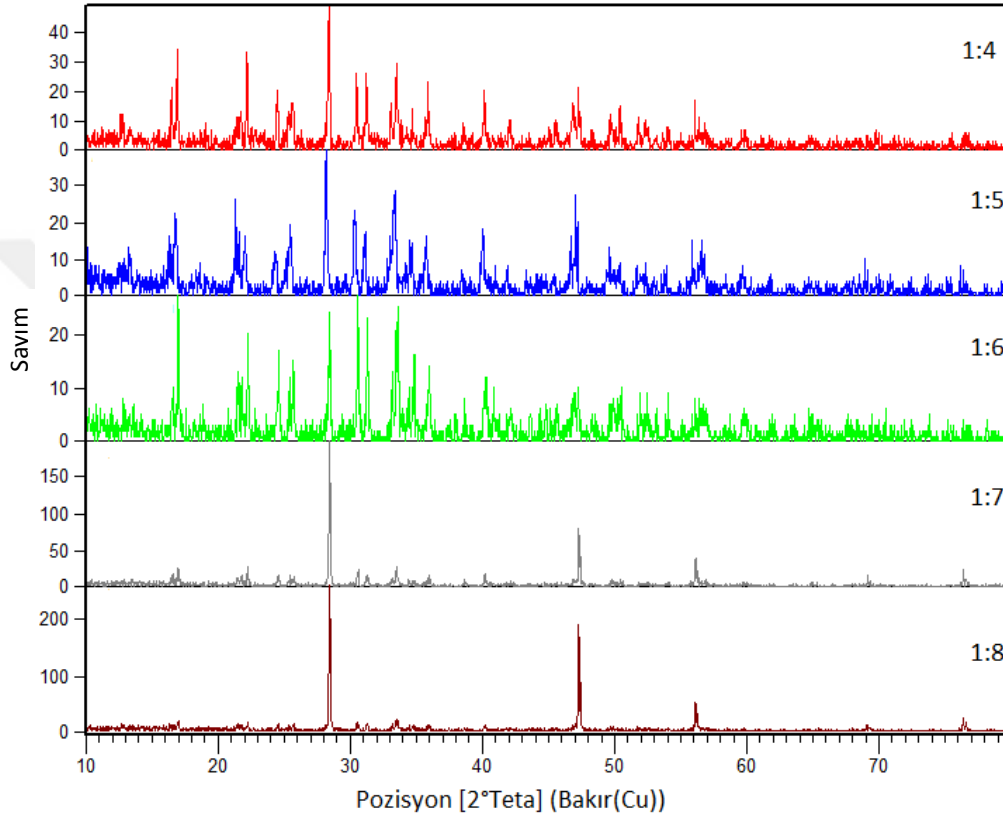


Şekil 3.6 800°C, 60 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.7 800°C, 120 dk'da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri

240 dakika kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.8’de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6 ve 1:7 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:8 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:7 oranında 29 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.14 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.



Şekil 3.8 800°C, 240 dk’da kalsine edilen ürünlerin XRD paternleri

3.2.3 Hidrotermal Sıcaklık

Hidrotermal methodla 30, 50, 70 ve 90°C’de 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip 800°C, 60 dk’da kalsine edilen numunlerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 3.4’te verilmiştir. En yüksek XRD skorları 90°C’de sentezlenen ürünlerde elde edildiğinden çalışmalara bu sıcaklıkla devam edilmesi uygun görülmüştür.

Çizelge 3.4 Farklı Hidrotermal sıcaklıklarda sentezlenen mangan boratların XRD sonuçları (hidrotermal süre, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi ve su miktarı sabit)

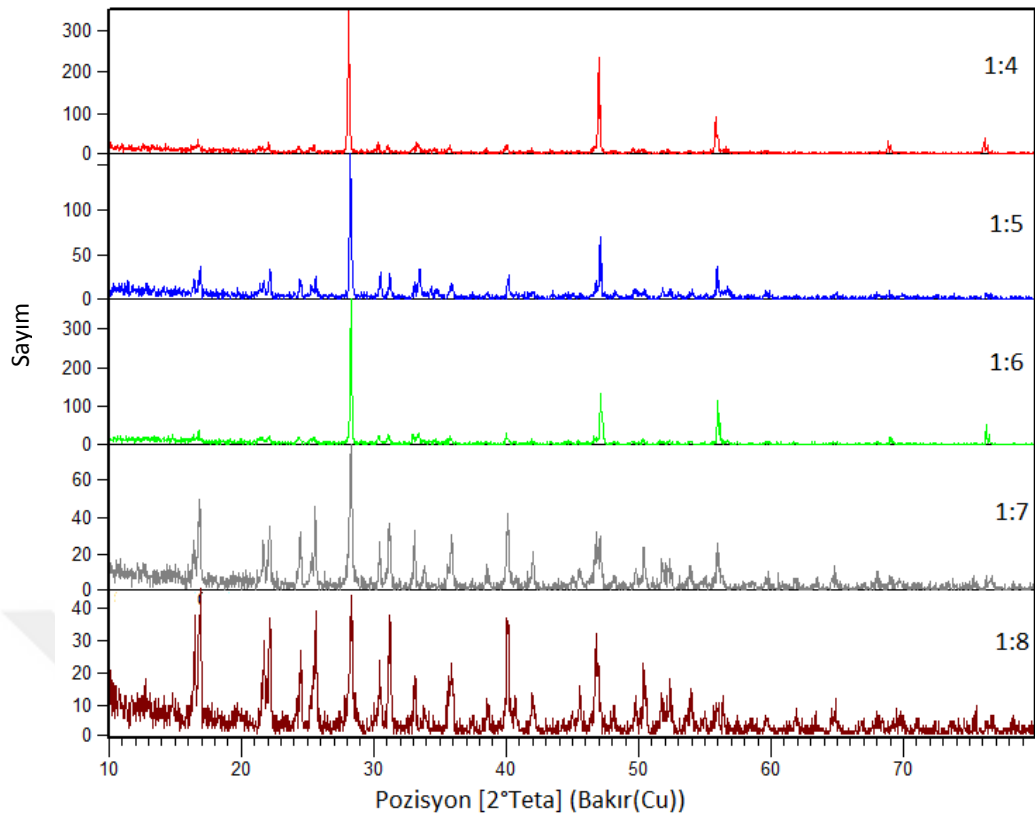
Hidrotermal				Kalsinasyon		XRD Skor	Y _D (%)
T (°C)	t (dk)	V (mL)	R (B:Mn)	T (°C)	t (dk)		
30	120	25	4	800	60	17	47.01
			5			24	38.29
			6			29	27.13
			7			34	25.46
			8			42	18.08
50	120	25	4	800	60	18	60.12
			5			29	38.95
			6			32	27.40
			7			37	26.53
			8			44	18.63
70	120	25	4	800	60	23	61.26
			5			30	39.59
			6			33	30.44
			7			38	28.10
			8			45	19.14
90	120	25	4	800	60	34	63.90
			5			44	40.03
			6			46	30.91
			7			47	28.35
			8			49	19.40

T: Sıcaklık, t: Süre, V: Su Miktarı, R: Oran, Y_D: Reaksiyon Verimi

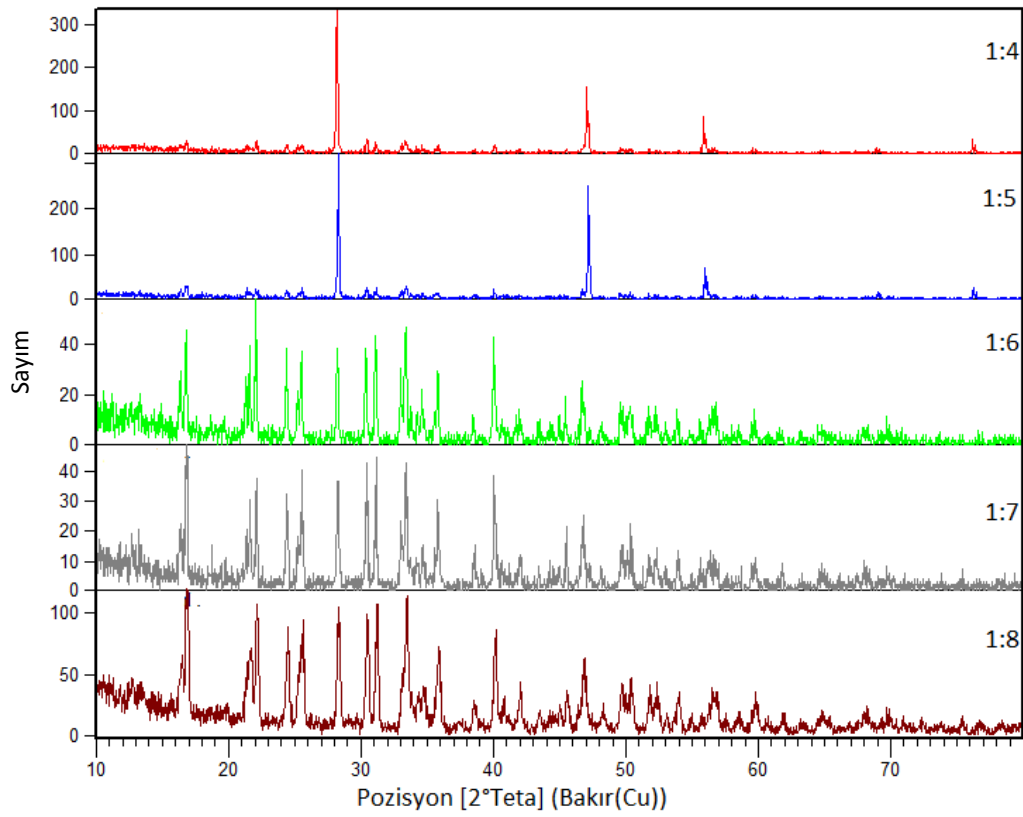
30°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.9’da verilmiştir. 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 42 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %47.01 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

50°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.10’da verilmiştir. 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 44 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %60.12 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

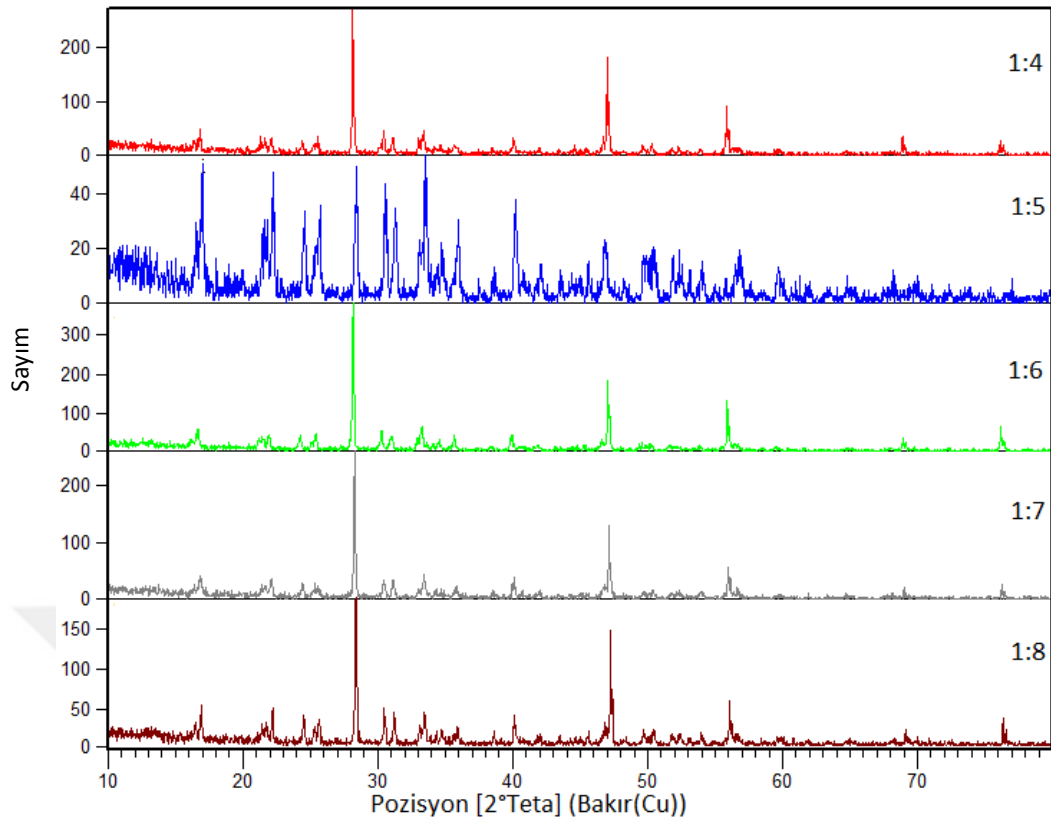
70°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.11’de verilmiştir. 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 45 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %61.26 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 30°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

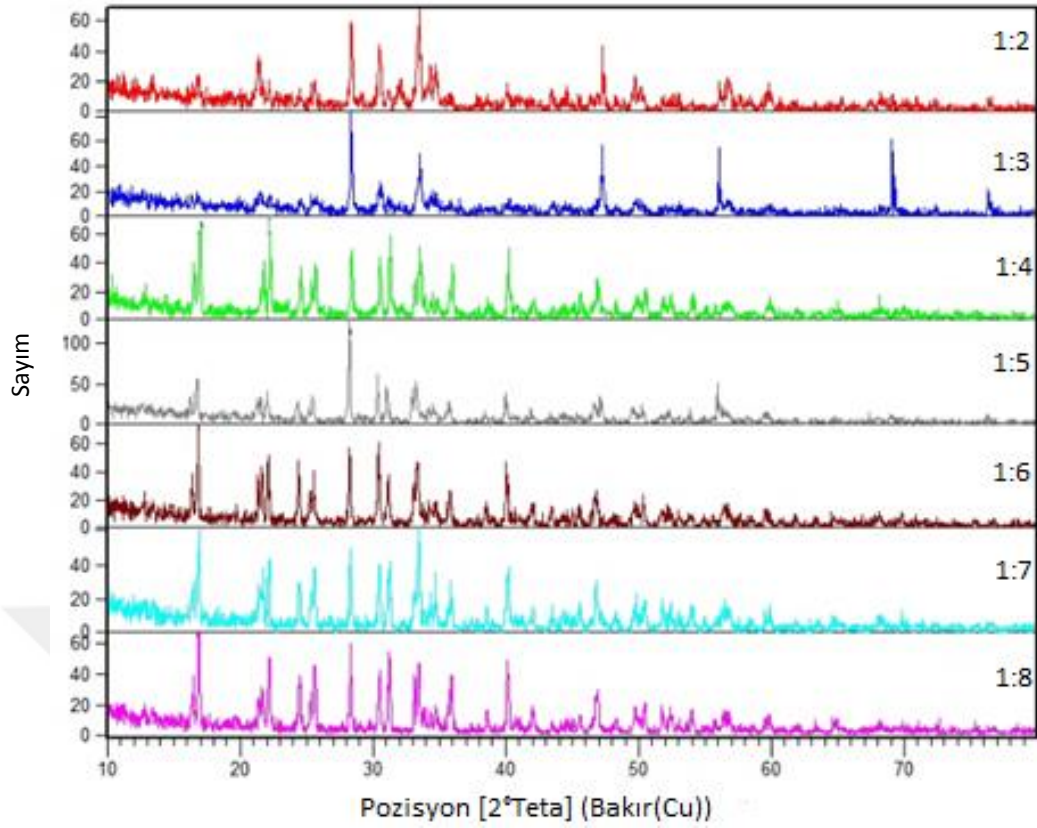


Şekil 3.10 50°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3.11 70°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.12'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 49 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.90 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.



Şekil 3. 12 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.4 Hidrotermal Süre

Hidrotermal metodla 25 ml su ile 90°C'de 30, 60, 120 ve 240 dk olmak üzere 4 farklı reaksiyon sıcaklığında sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 3.5'te verilmiştir. En yüksek XRD skorları 120 dakikada sentezlenen ürünlerde elde edildiğinden çalışmalara bu reaksiyon süresiyle devam edilmesi uygun görülmüştür.

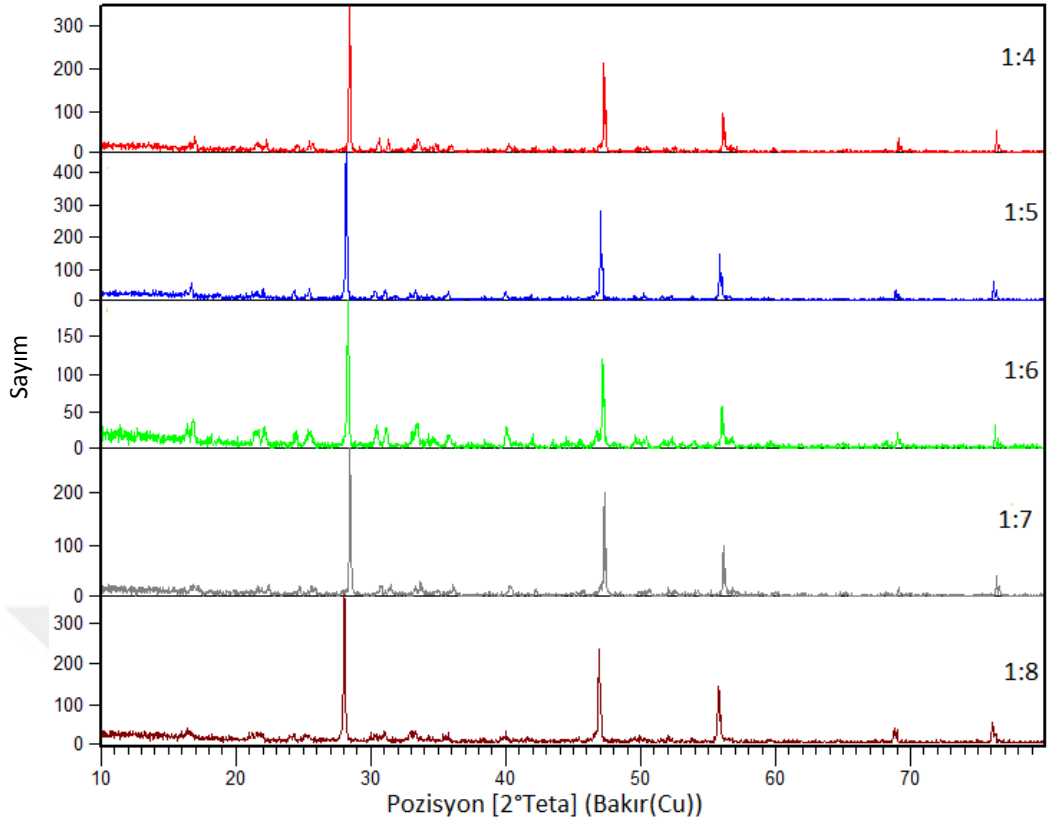
Çizelge 3.5 Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen mangan boratların XRD sonuçları (hidrotermal sıcaklık, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi ve su miktarı sabit)

Hidrotermal				Kalsinasyon		XRD Skor	Y _D (%)
T (°C)	t (dk)	V (mL)	R (B:Mn)	T (°C)	t (dk)		
90	30	25	4	800	60	13	57.84
			5			17	33.07
			6			27	28.96
			7			-	-
			8			-	-
90	60	25	4	800	60	-	-
			5			18	37.86
			6			28	29.53
			7			39	19.44
			8			-	-
90	120	25	4	800	60	34	63.90
			5			44	40.03
			6			46	30.91
			7			47	28.35
			8			49	19.40
90	240	25	4	800	60	-	-
			5			-	-
			6			30	34.46
			7			31	32.30
			8			32	21.10

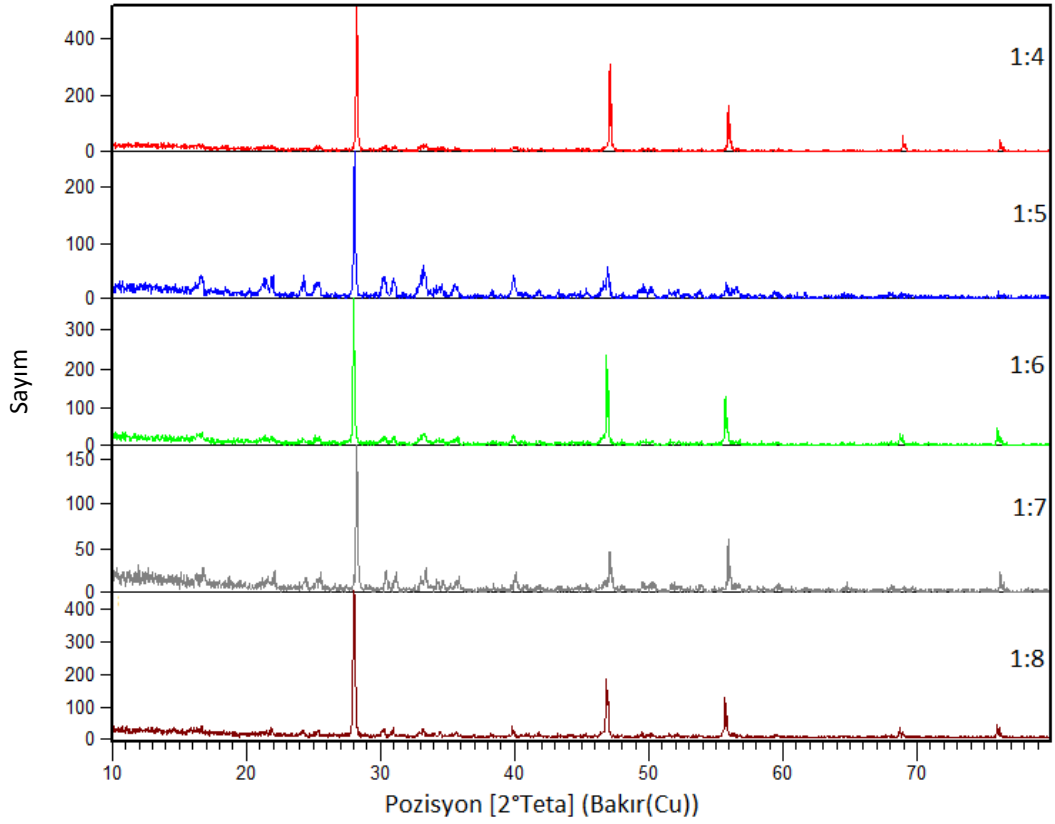
T: Sıcaklık, t: Süre, V: Su Miktarı, R: Oran, Y_D: Reaksiyon Verimi

90°C, 30 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.13'te verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5 ve 1:6 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:6 oranında 27 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %57.84 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

90°C, 60 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.14'te verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:5, 1:6 ve 1:7 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:4 ve 1:8 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:7 oranında 39 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %37.86 olarak 1:5 mol oranında hesaplanmıştır.

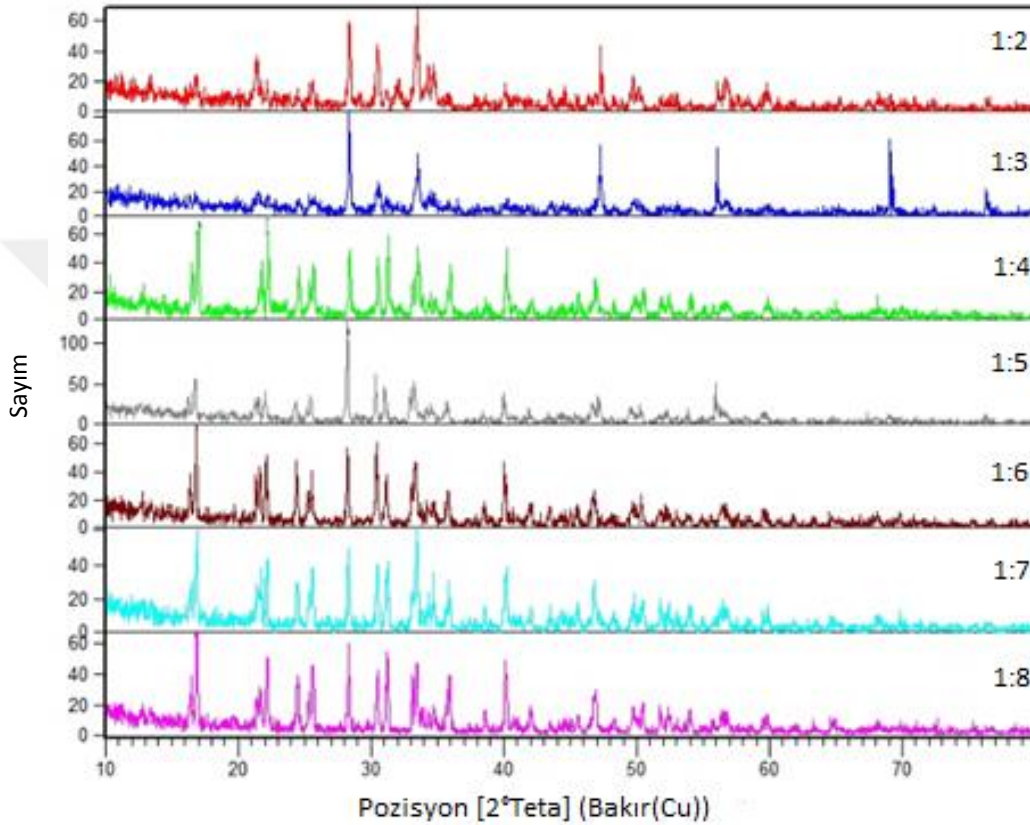


Şekil 3.13 90°C, 30 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



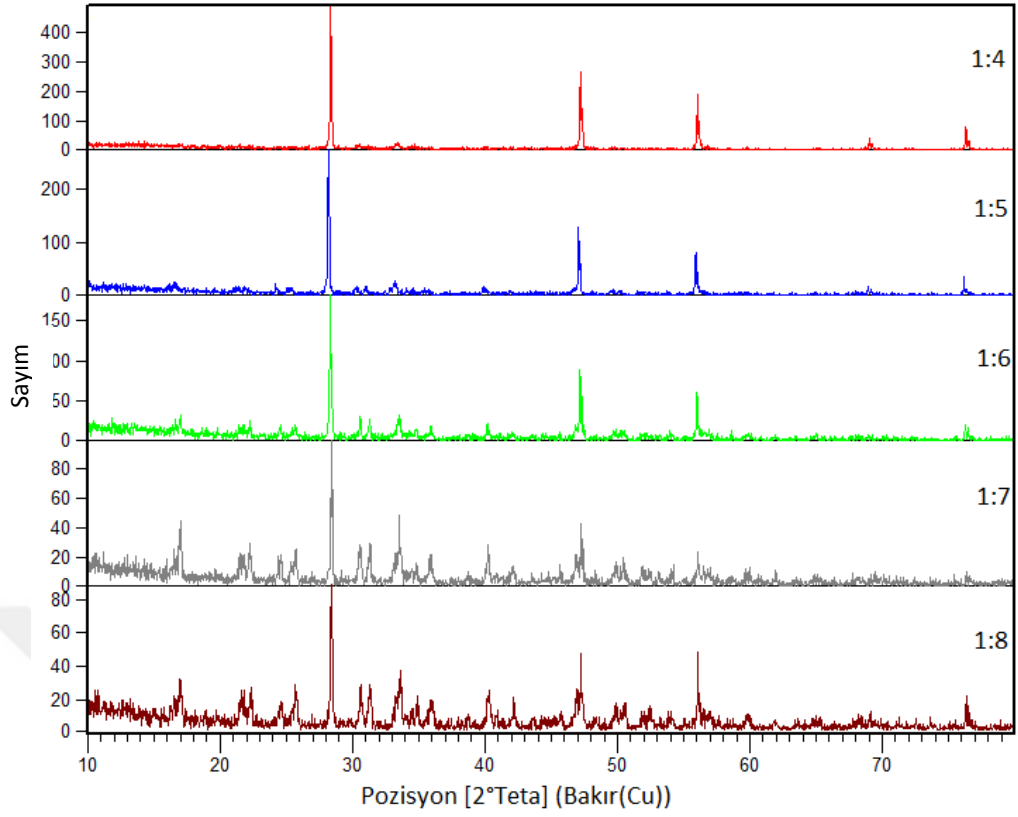
Şekil 3.14 90°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

90°C, 120 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.15'te verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 49 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.90 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.



Şekil 3.15 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

90°C, 240 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.16'da verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:4 ve 1:5 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 oranında 32 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %34.46 olarak 1:6 mol oranında hesaplanmıştır.



Şekil 3.16 90°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.5 Su Miktarı

90°C, 120 dk reaksiyon süresinde 25, 50, 75 ve 100 mL olmak üzere 4 farklı su miktarıyla sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 3.6'te verilmiştir. 01-070-2045 pdf kodlu MnB_4O_7 formülüyle gösterilen mangan borat bileşiği sentezlenmiştir. En yüksek XRD skorları 25 mL hacimde sentezlenen ürünlerde elde edilmiştir.

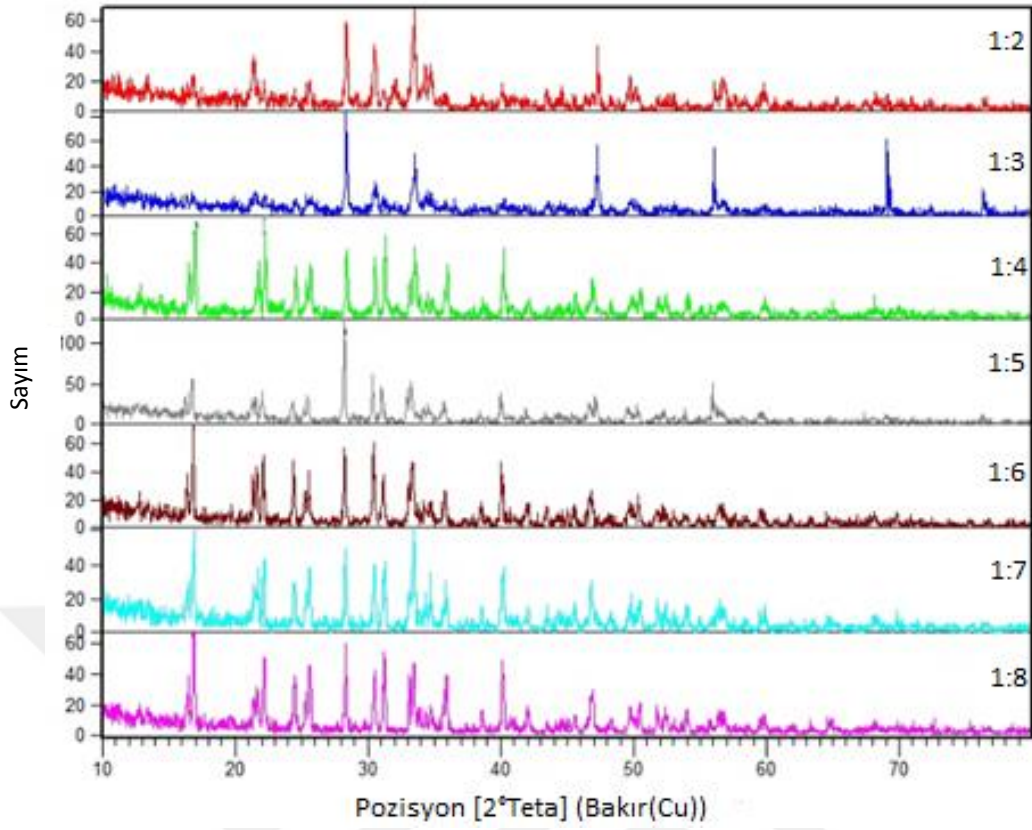
Çizelge 3.6 Farklı su miktarlarıyla sentezlenen mangan boratın XRD sonuçları (hidrotermal sıcaklık, hidrotermal süre kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi sabit)

Hidrotermal				Kalsinasyon		XRD Skor	Y _D (%)
T (°C)	t (dk)	V (mL)	R (B:Mn)	T (°C)	t (dk)		
90	120	25	4	800	60	34	63.90
			5			44	40.03
			6			46	30.91
			7			47	28.35
			8			49	19.40
90	120	50	4	800	60	-	-
			5			11	31.83
			6			15	30.47
			7			23	27.98
			8			-	-
90	120	75	4	800	60	-	-
			5			-	-
			6			-	-
			7			19	26.50
			8			-	-
90	120	100	4	800	60	-	-
			5			-	-
			6			-	-
			7			-	-
			8			-	-

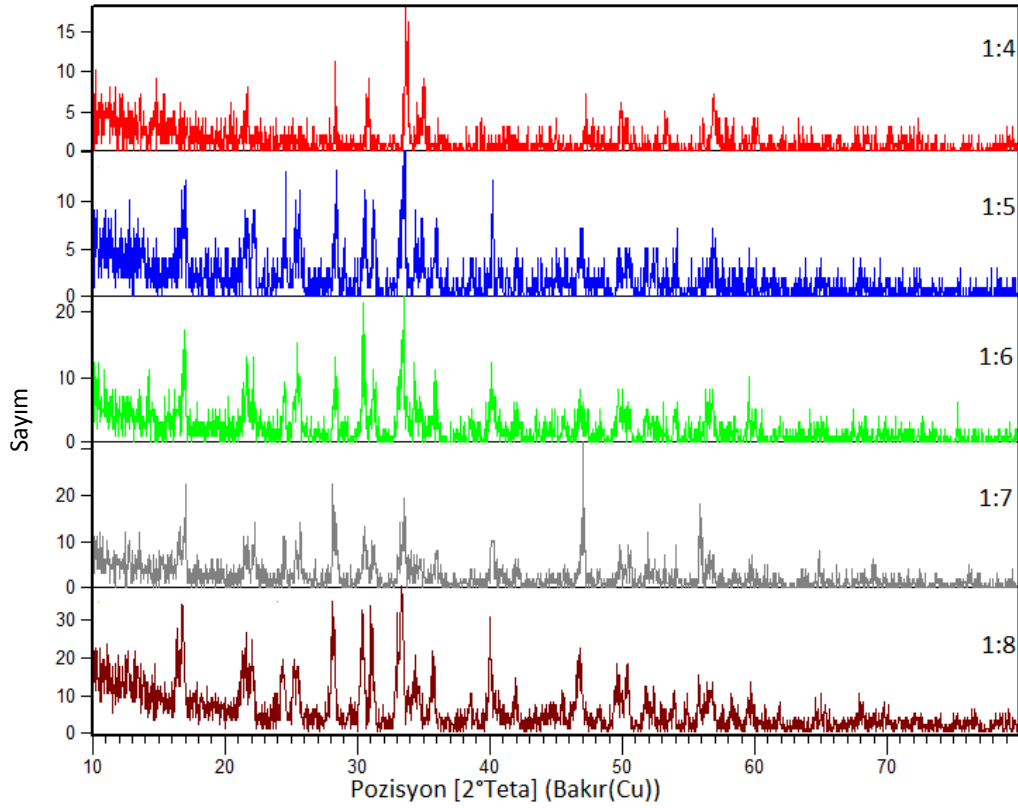
T: Sıcaklık, t: Süre, V: Su Miktarı, R: Oran, Y_D: Reaksiyon Verimi

25 ml su ve 90°C, 120 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.17'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:2 ve 1:3 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:8 mol oranında 49 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %63.90 olarak 1:4 mol oranında hesaplanmıştır.

50 ml su ve 90°C, 120 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.18'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 1:5, 1:6 ve 1:7 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:4 ve 1:8 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Mol oranının artmasıyla XRD skorları artmıştır ve en yüksek XRD skoru 1:7 oranında 23 olarak elde edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi %31.83 olarak 1:5 mol oranında hesaplanmıştır.

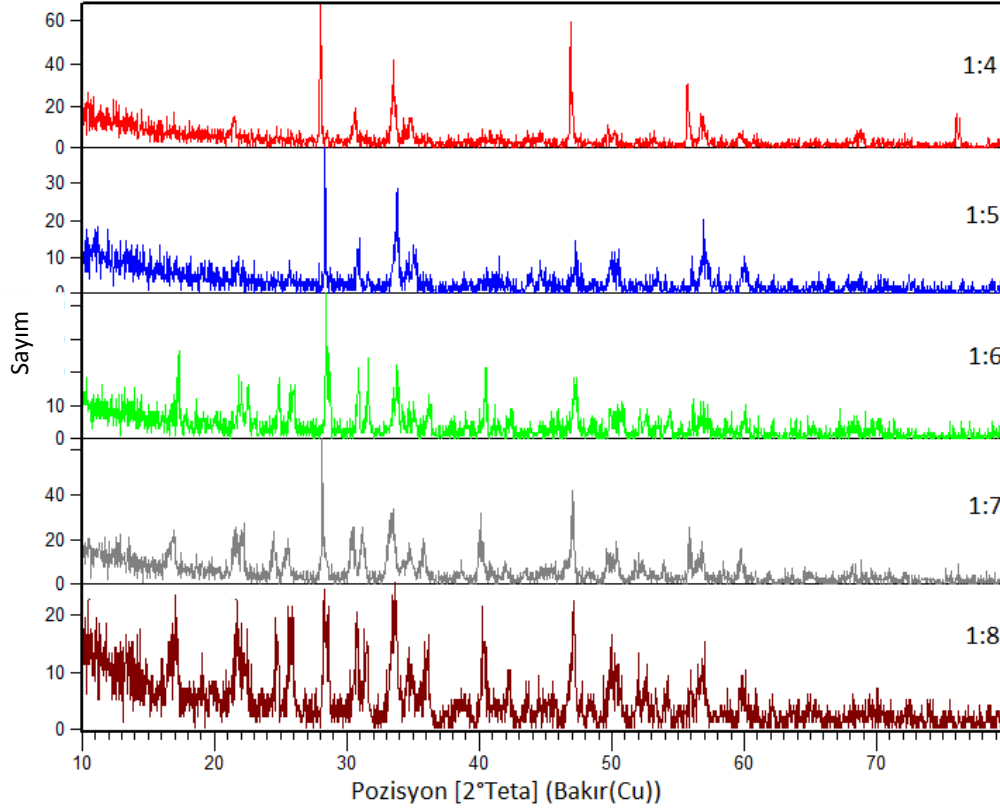


Şekil 3.17 25 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



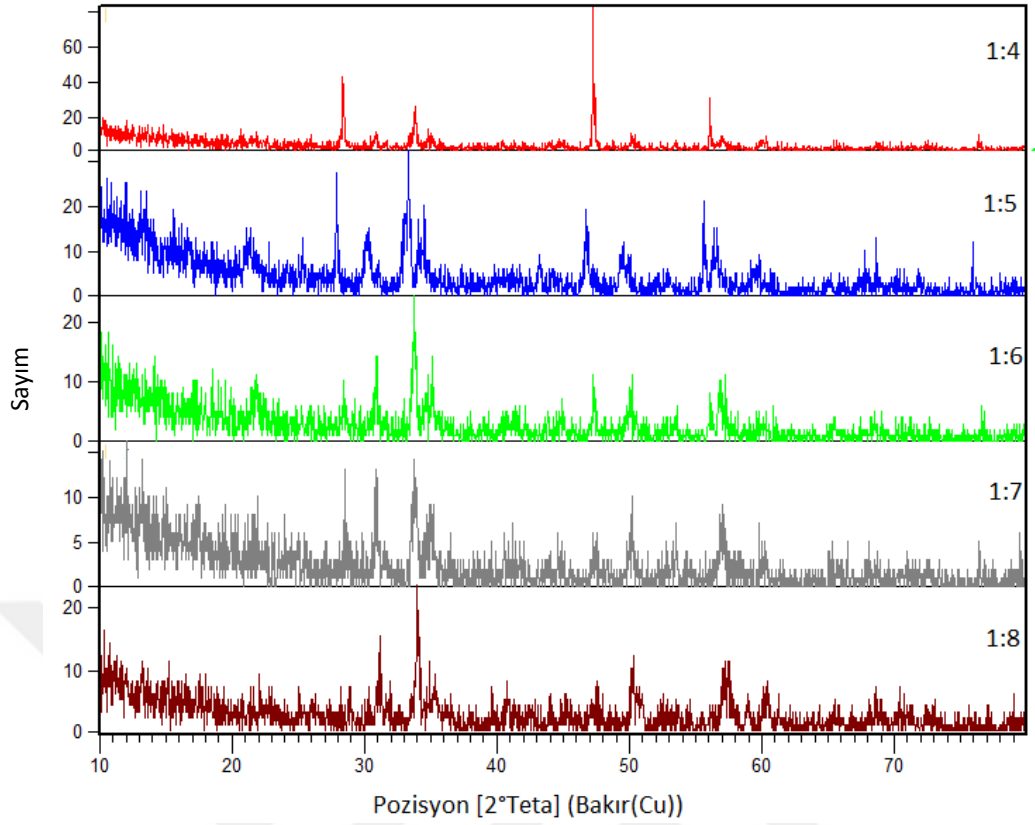
Şekil 3.18 50 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

75 ml su ve 90°C, 120 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.19’da verilmiştir. XRD sonuçlarına göre sadece 1:7 mol oranında mangan borat başarıyla sentezlenmiştir. 1:4, 1:5, 1:6 ve 1:8 mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir. Sentezlenen mangan boratın XRD skoru 23 olarak okunmuştur. Reaksiyon verimi %31.83 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.19 75 ml su ile 90°C, 120 dk’da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

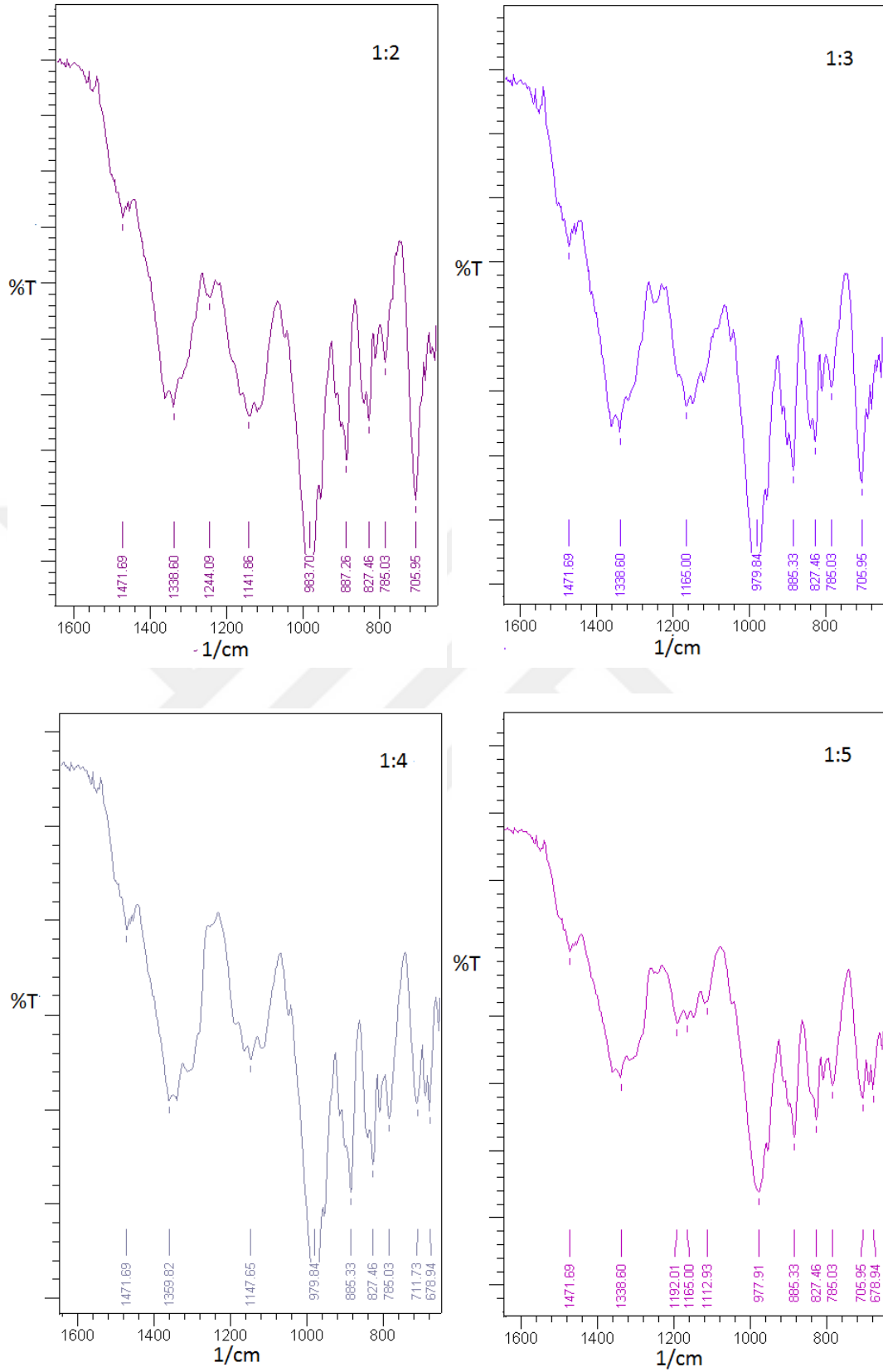
100 ml su ve 90°C, 120 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.20’de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre hiçbir mol oranında mangan borat oluşumu gözlemlenmemiştir.



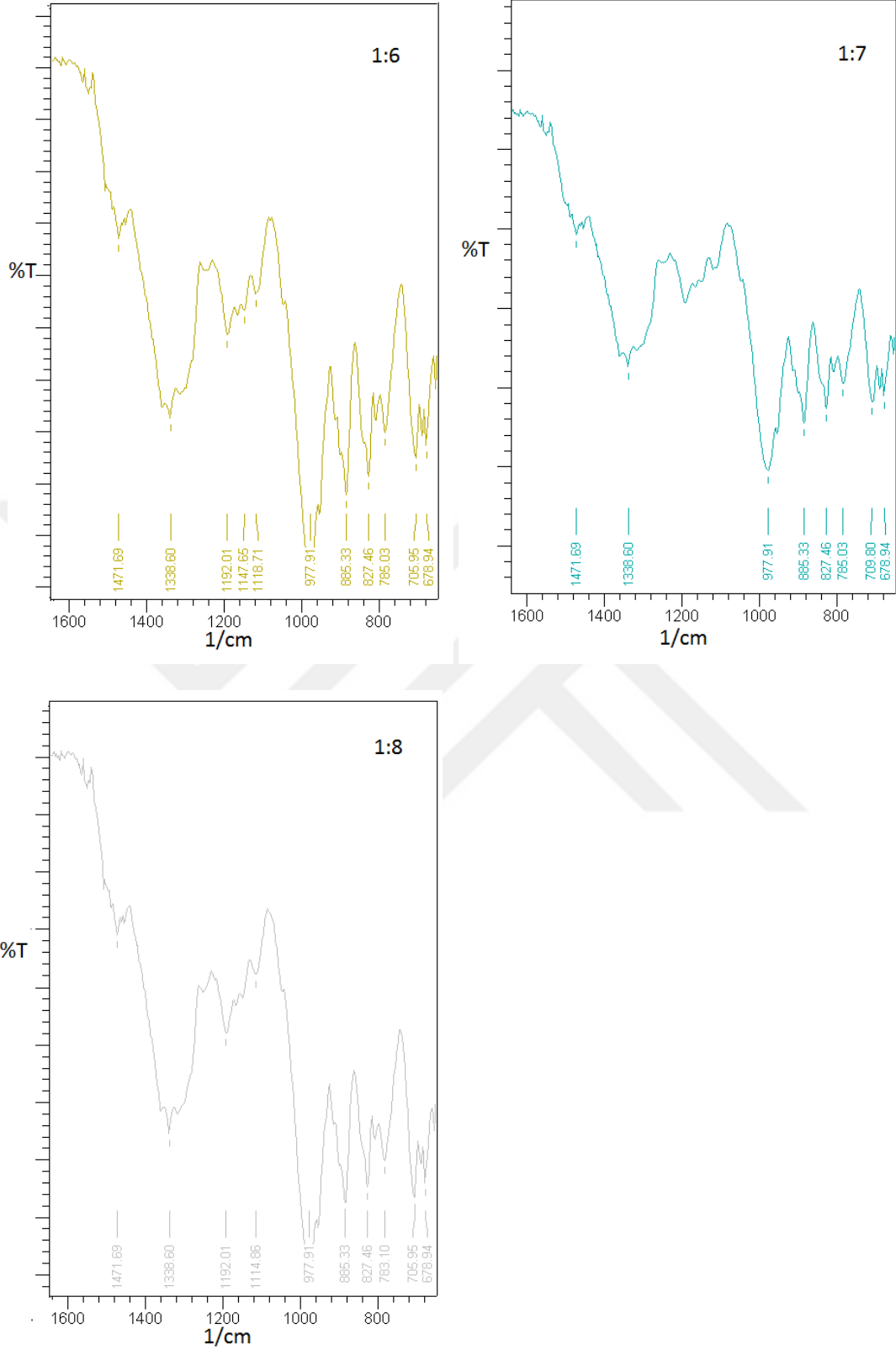
Şekil 3.20 100 ml su ile 90°C, 120 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.3 Sentezlenen Mangan Boratların FT-IR Sonuçları

Hidrotermal yöntemle 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenen ve 800°C'de 60 dk boyunca kalsine edilen mangan boratların yapısı birbirlerine benzemektedir. Şekil 3.21'de mangan sülfat monohidrat, borik asit ve sodyum hidroksit hammaddeleri kullanılarak 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenen ve 800°C'de 60 dk boyunca kalsine edilerek elde edilen mangan boratların FT-IR spektrumları verilmiştir. Üretilen tüm mangan boratların FT-IR spektrumları EK-A'da sunulmuştur.



Şekil 3.21 800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları

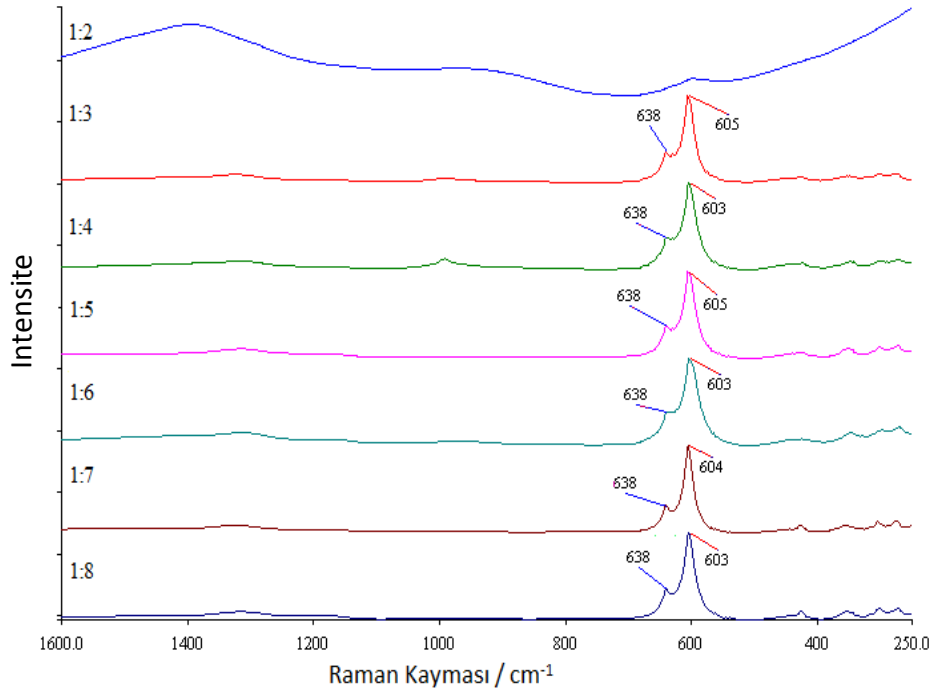


Şekil 3.21 800°C’de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)

1600 cm^{-1} üzerinde herhangi bir pik bulunmadığı için tüm FT-IR spektrumları 1600-600 cm^{-1} arasında sunulmuştur. Spekturumlarda pikler genel olarak 1500 cm^{-1} 'den itibaren ortaya çıkmaya başlamıştır. 1471-1359 cm^{-1} arasında üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{O}$) asimetric gerilmesi görülmüştür. 1359-1147 cm^{-1} arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi ve 1147-977 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{O}$) asimetric gerilmesi oluşmuştur. 977-885 cm^{-1} arasında $\text{B}_{(3)}\text{O}$ simetric gerilme ile 885-678 cm^{-1} arasında düzlem dışı OH^{-1} eğilmesi gözlemlenmiştir.

3.4 Sentezlenen Mangan Boratların Raman Sonuçları

Hidrotermal yöntemle 90°C'de sentezlenen ve 800°C'de kalsine edilen mangan boratlar birbirlerine benzer yapıdadır. Bu sebeple Raman spektrumları benzer bantlar içermektedir. Şekil 3.22'de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, borik asit ve sodyum hidroksit hammaddeleri kullanılarak elde edilen ürünlerin Raman spektrumları yer almaktadır. Diğer Raman spektrumları EK-B'de sunulmuştur.



Şekil 3.22 800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile elde edilen ürünlerin, Raman spektrum sonuçları da FT-IR spektrum sonuçları gibi birbirlerine yakın olarak elde edilmiştir.

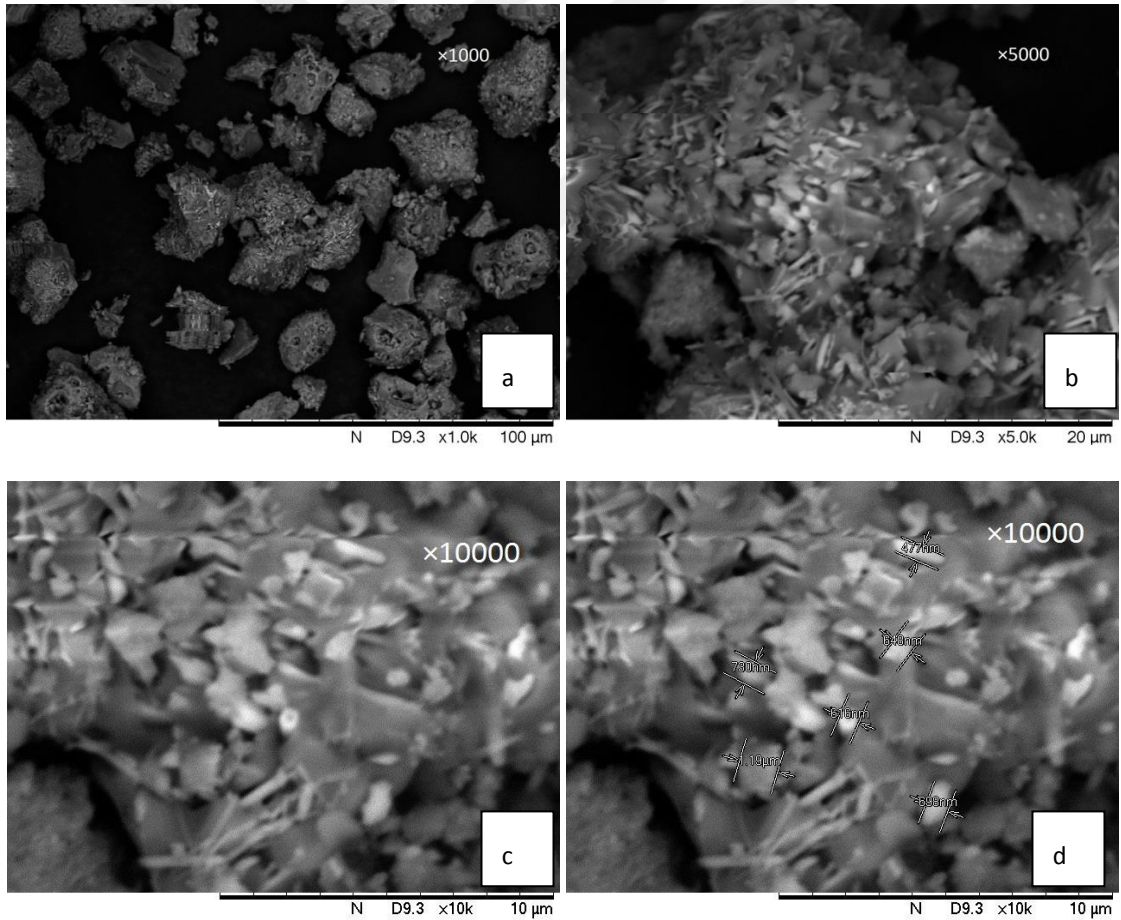
Raman spektrumlarında 640 cm^{-1} civarındaki band $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ve $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ un simetrik gerilmesidir.

3.5 Sentezlenen Mangan Boratların SEM Görüntüleri

Hidrotermal-Katı hal kombine yöntemiyle üretilen mangan boratların her sette en yüksek XRD skoruna sahip olan numunelerin yüzey özellikleri ve tane boyutları SEM analizi ile incelenmiştir.

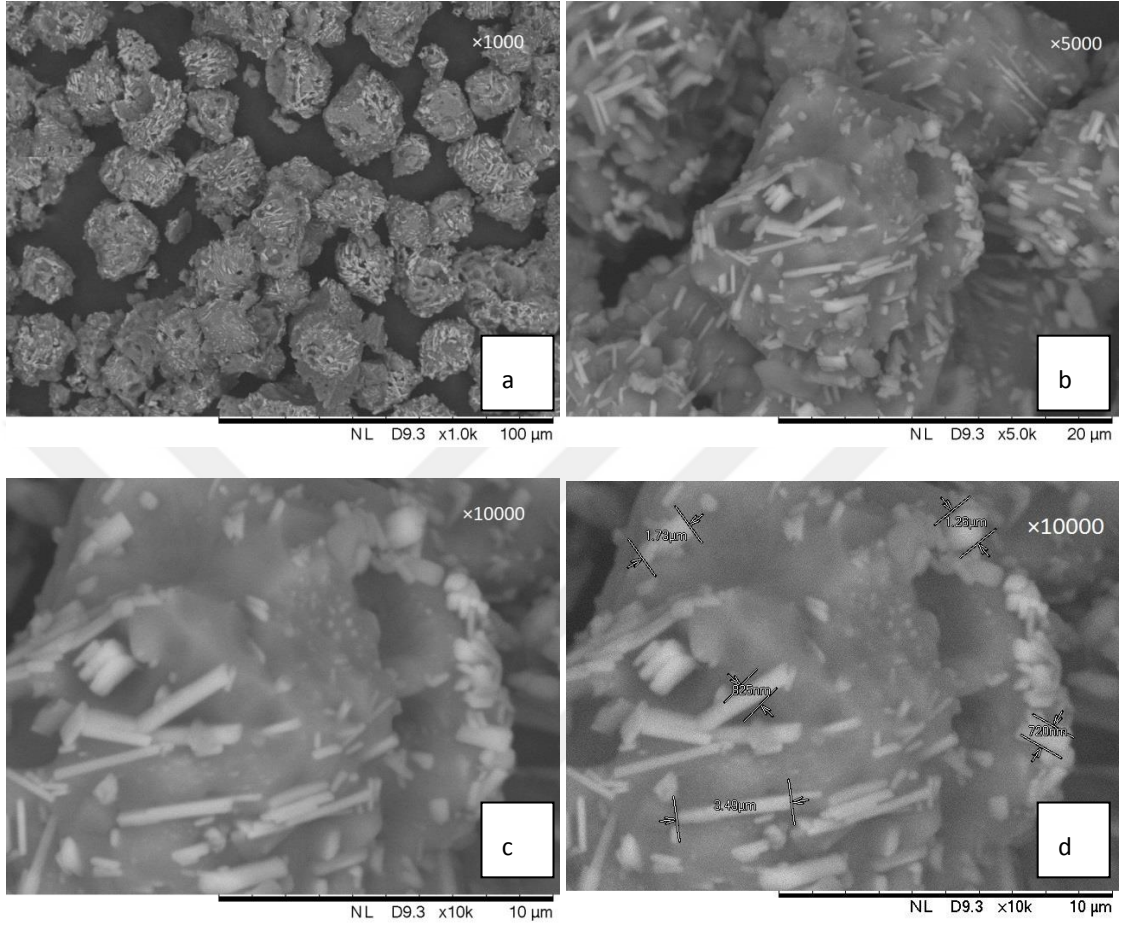
3.5.1 Kalsinasyon Sıcaklığı

Hidrotermal-Katı hal kombine yöntemiyle, 25 ml su ile 90°C , 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenen 700 , 800 ve 900°C 'de 60 dk kalsine edilen mangan boratların SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'te verilmiştir.



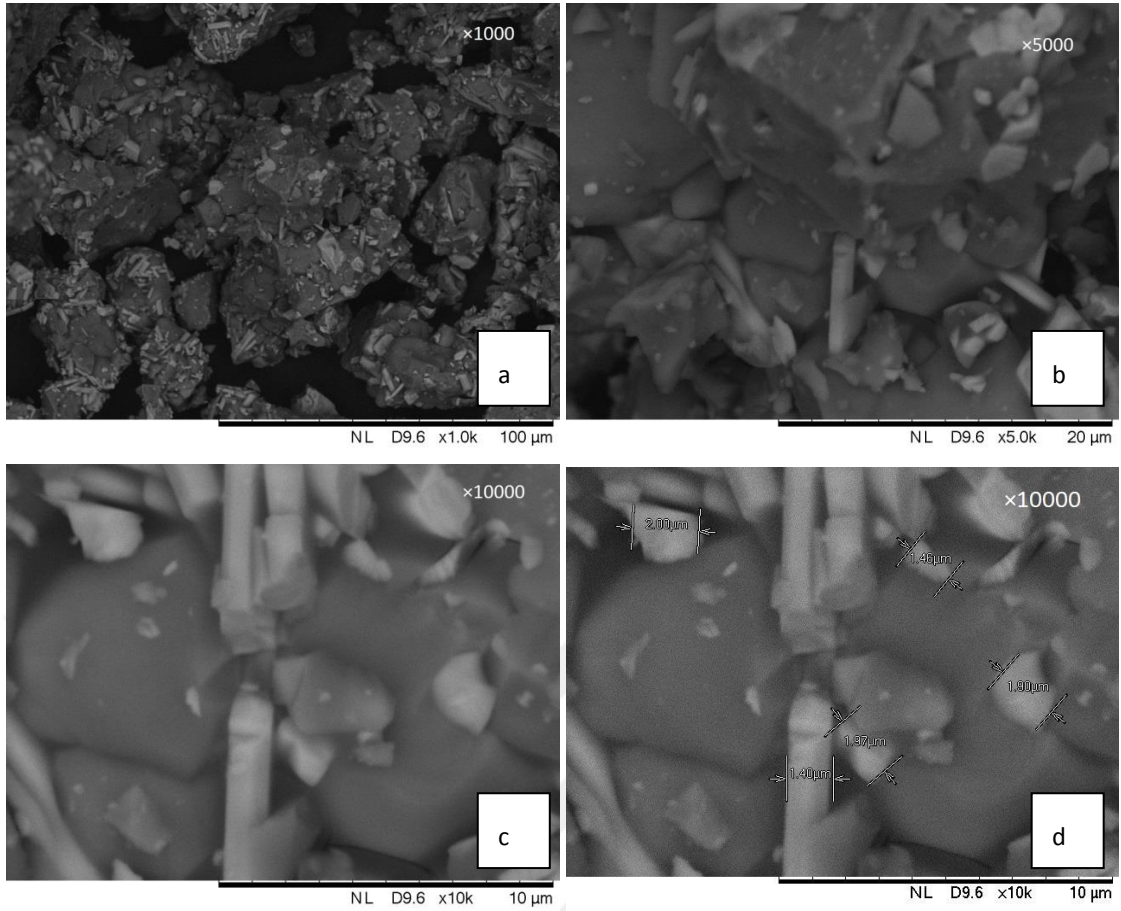
Şekil 3.23 700°C , 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.23'te de görüldüğü gibi 700°C'de 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.19 μm ile 730 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.24 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.24'te SEM görüntüleri verilen 800°C'de 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.26 μm ile 825 nm arasında değişmektedir.

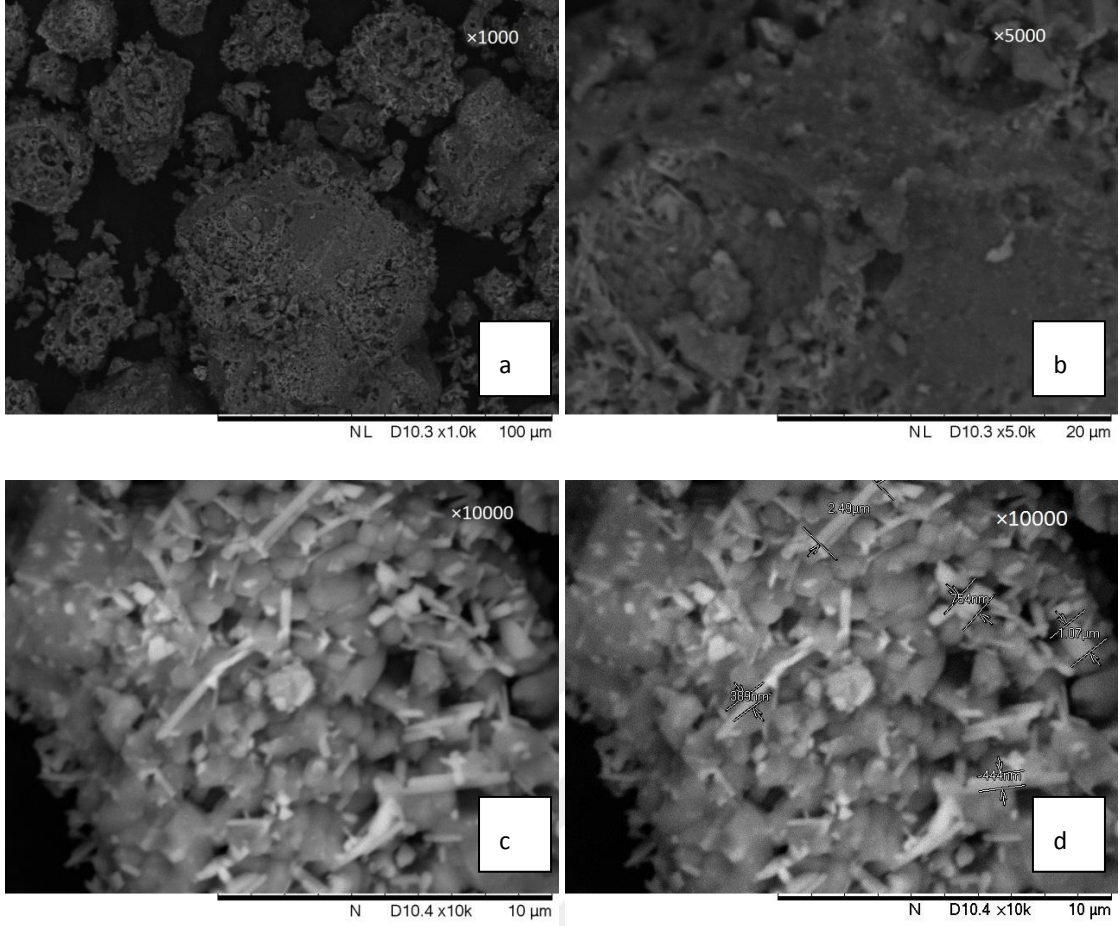


Şekil 3.25 900°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.25'te SEM görüntüleri verilen 900°C'de 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat gri, yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.46 μm ile 2 μm arasında değişmektedir.

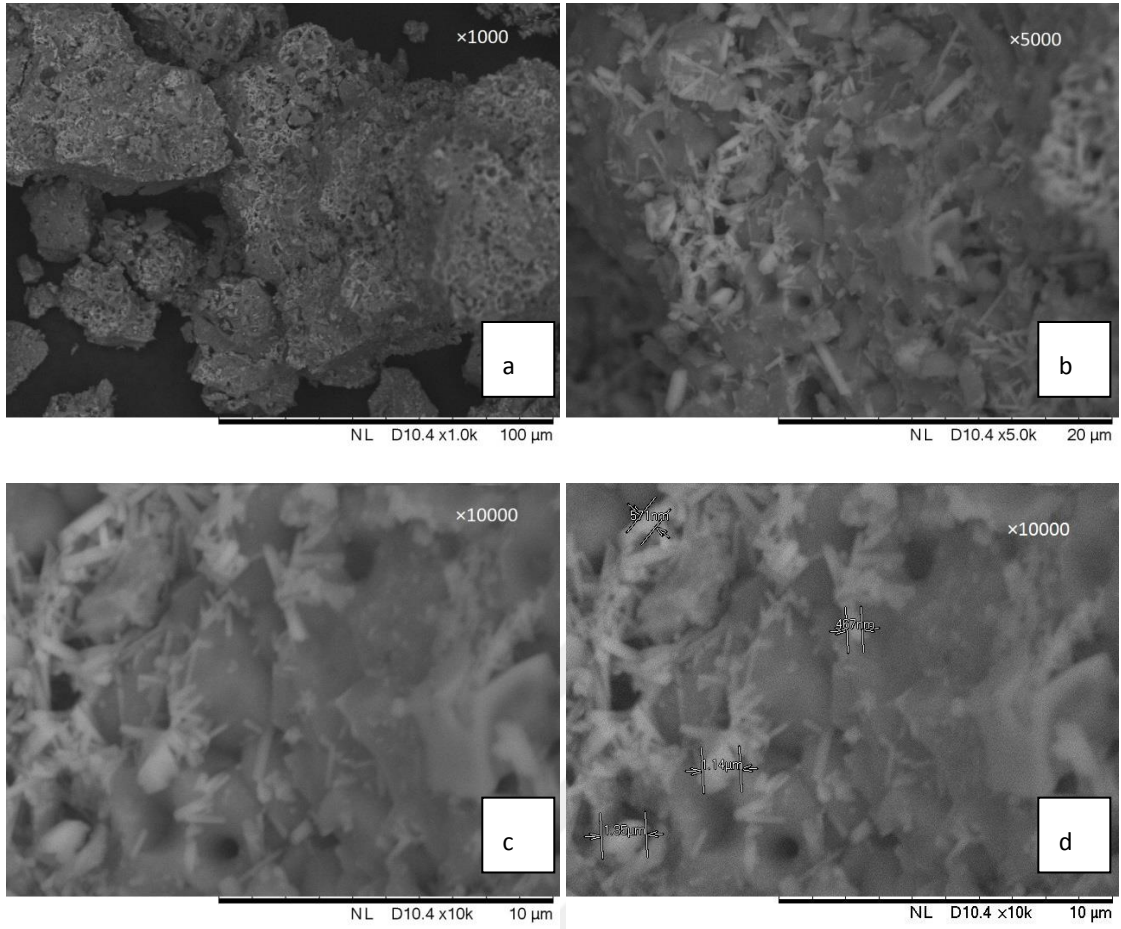
3.5.2 Kalsinasyon Süresi

Hidrotermal-Katı hal kombine yöntemiyle, 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenen 800°C'de 30, 120 ve 240 dk kalsine edilen mangan boratların SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de verilmiştir.



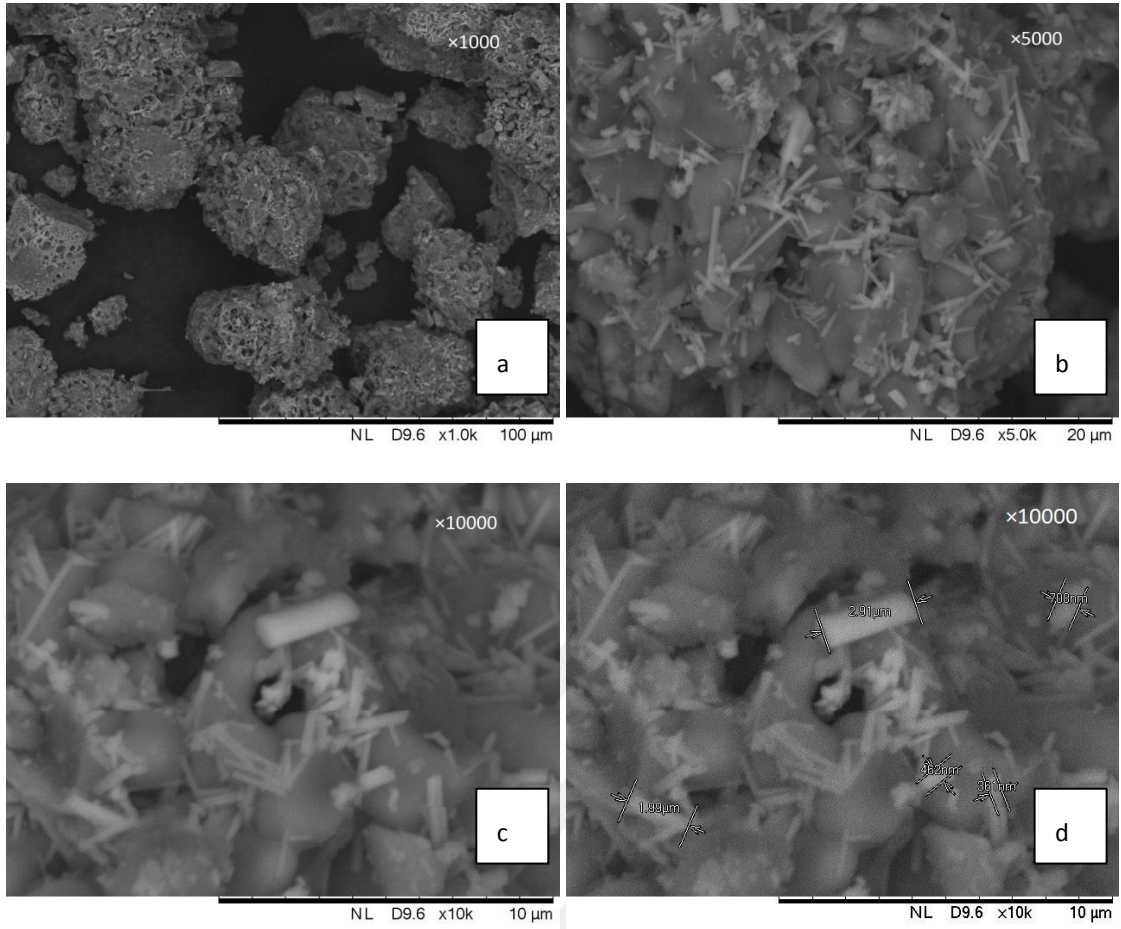
Şekil 3.26 800°C, 30 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.26'da görüldüğü gibi 800°C'de 30 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk ve üçgen şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.07 μm ile 754 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.27 800°C, 120 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.27'de SEM görüntüleri verilen 800°C'de 120 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk ve üçgen şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.14 µm ile 571 nm arasında değişmektedir.

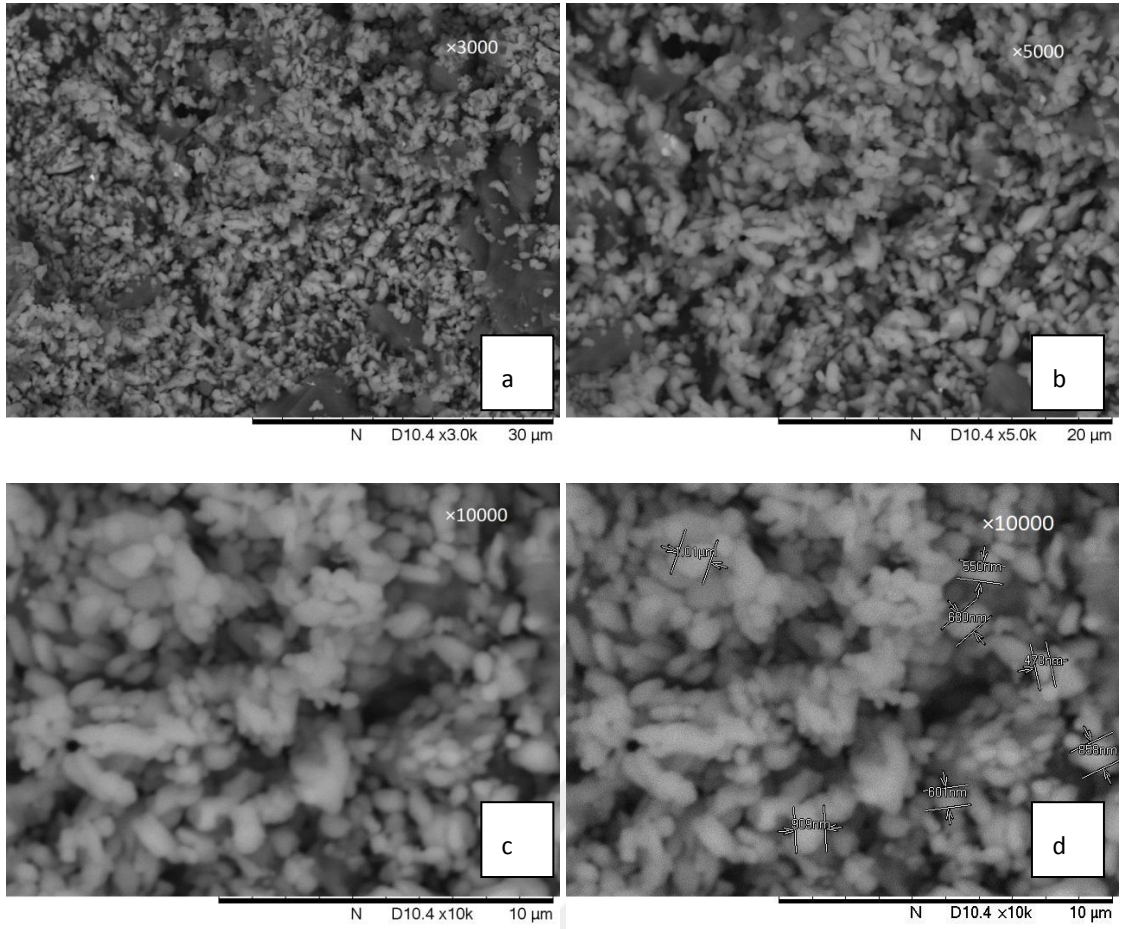


Şekil 3.28 800°C, 240 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.28'de SEM görüntüleri verilen 800°C'de 240 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.99 μm ile 708 nm arasında değişmektedir.

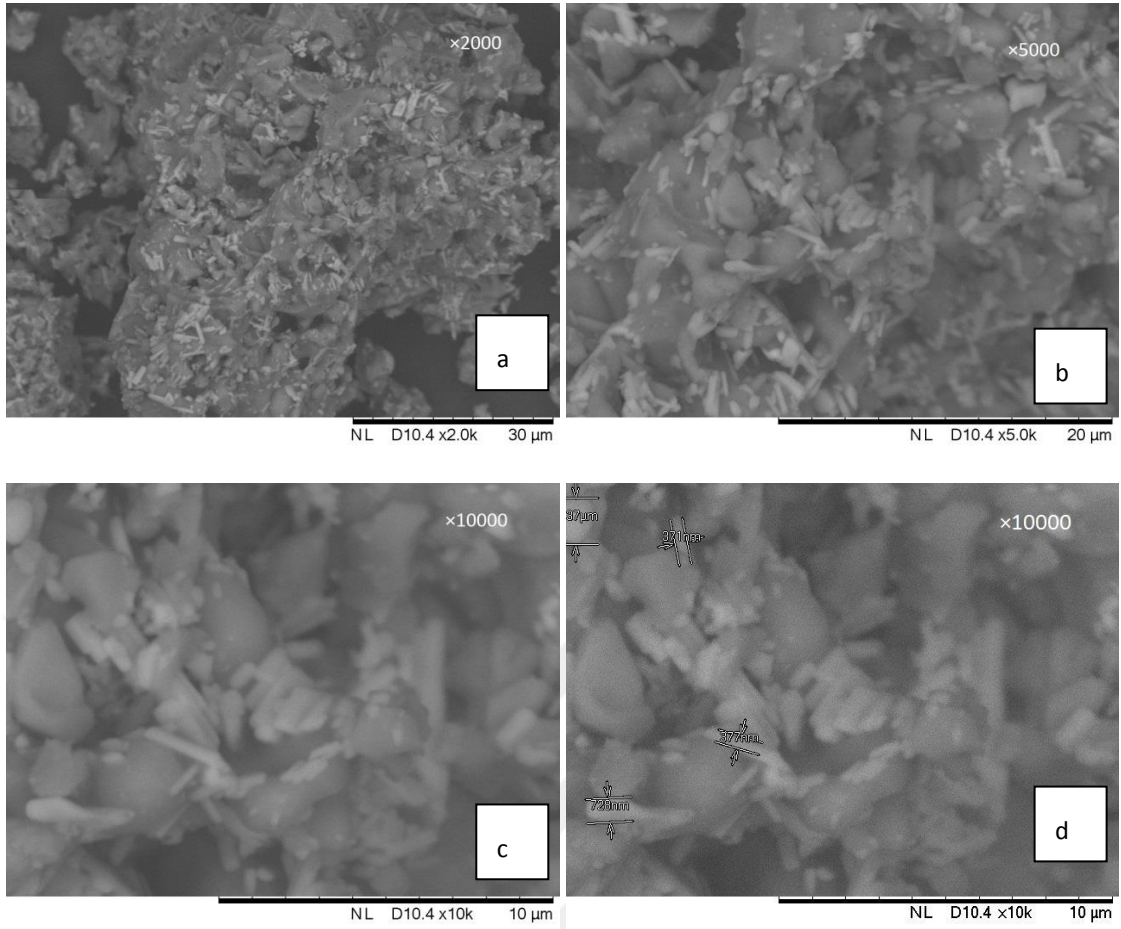
3.5.3 Hidrotermal Sıcaklık

Hidrotermal-Katı hal kombine yöntemiyle, 30, 50 ve 70°C'de, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenen 800°C'de 60 dk kalsine edilen mangan boratların SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.29, Şekil 3.30 ve Şekil 3.31'de verilmiştir.



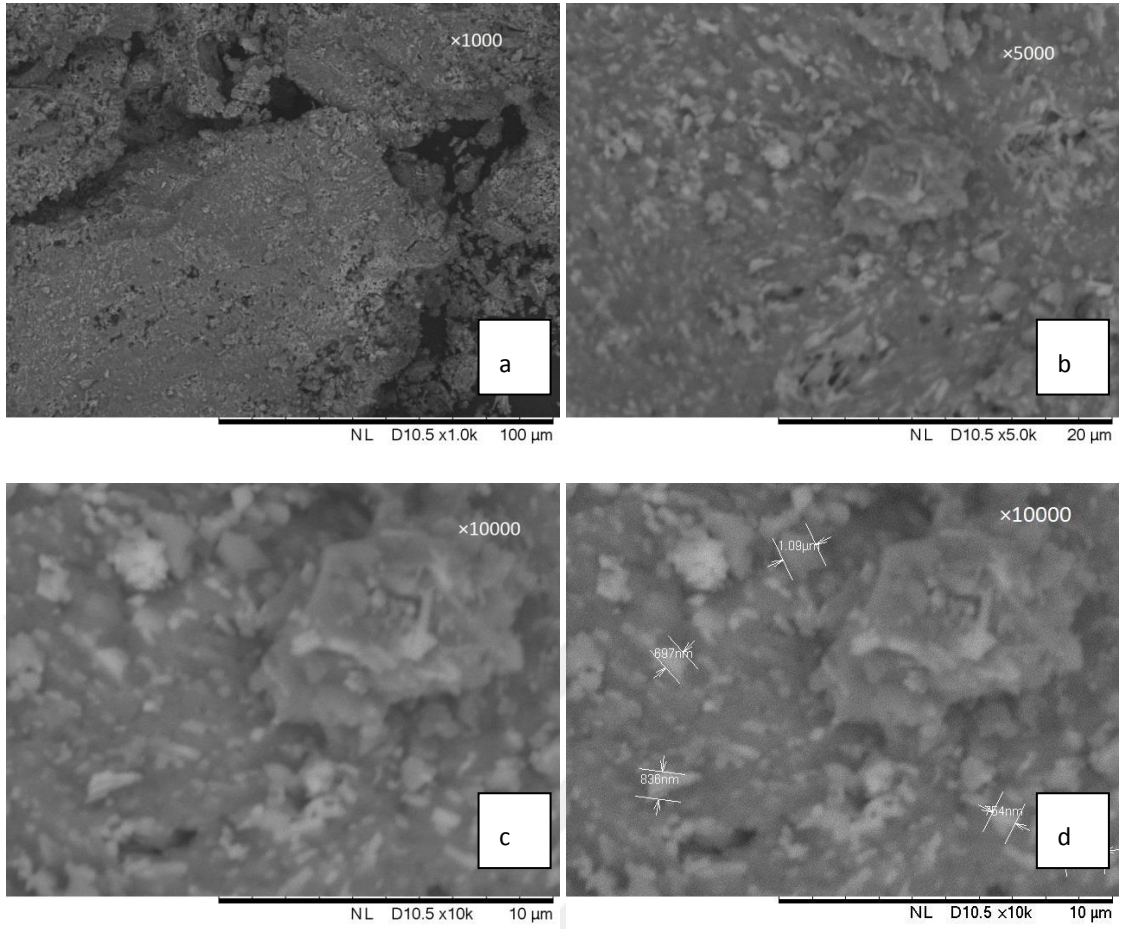
Şekil 3.29 30°C, 120 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:3000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.29'da görüldüğü gibi 30°C'de 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip 800°C, 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat küçük tane boyutlu, kısa çubuksu ve topaklaşmış yapıdadır. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.01 µm ile 909 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.30 50°C, 120 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:2000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.30'da SEM görüntüleri verilen 50°C'de 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de 30 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 37 µm ile 728 nm arasında değişmektedir.

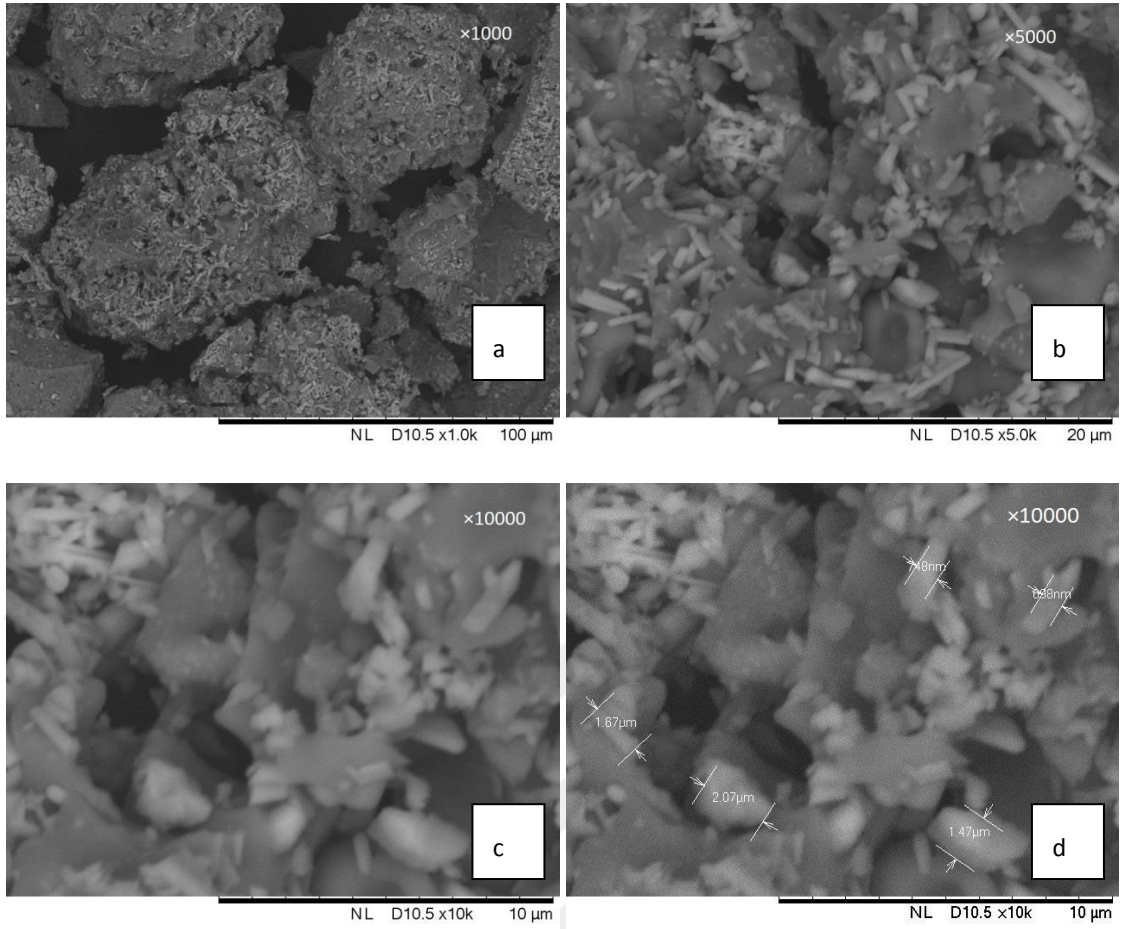


Şekil 3.31 70°C, 120 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:8 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.31'de SEM görüntüleri verilen 70°C'de 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de 30 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.09 μm ile 836 nm arasında değişmektedir.

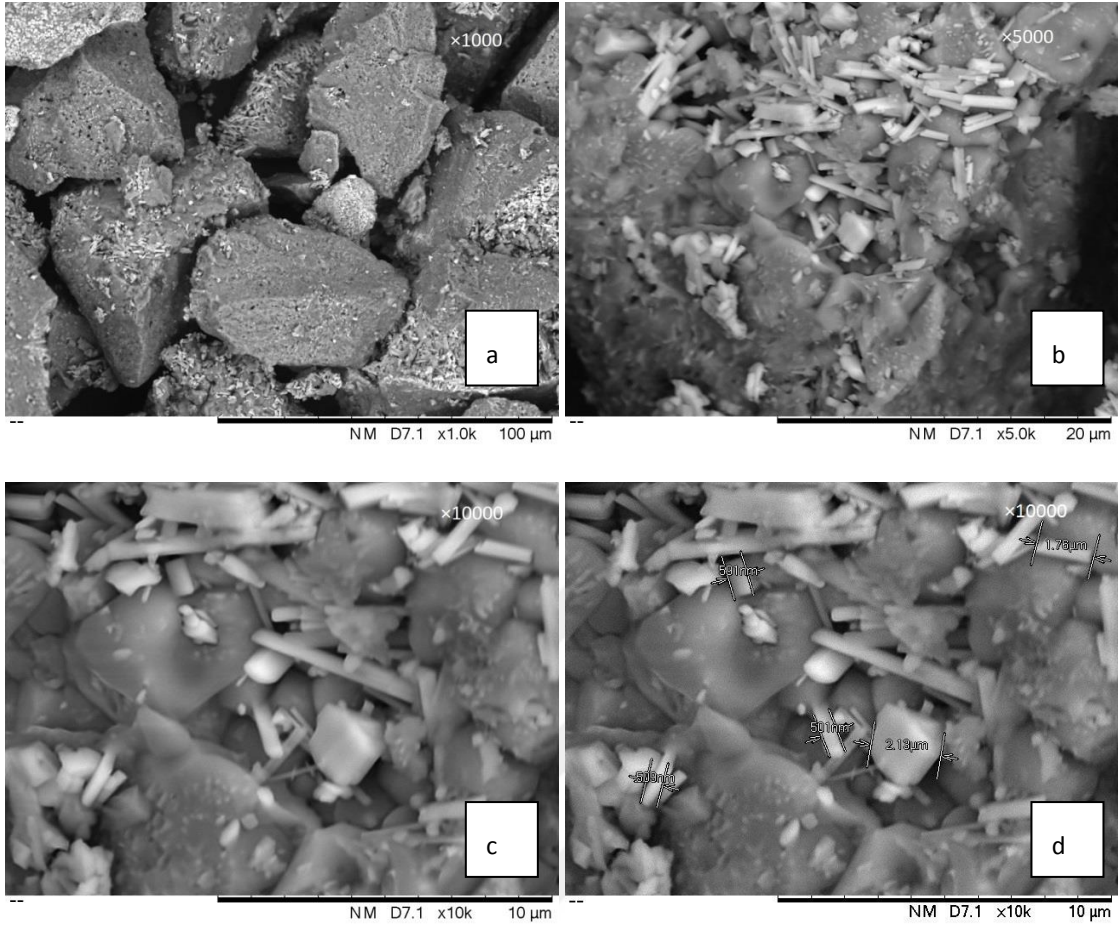
3.5.4 Hidrotermal Süre

Hidrotermal-Katı hal kombine yöntemiyle, 90°C'de, 30, 60 ve 240 dk reaksiyon süresinde sentezlenen 800°C'de 60 dk kalsine edilen mangan boratların SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.32, Şekil 3.33 ve Şekil 3.34'te verilmiştir.



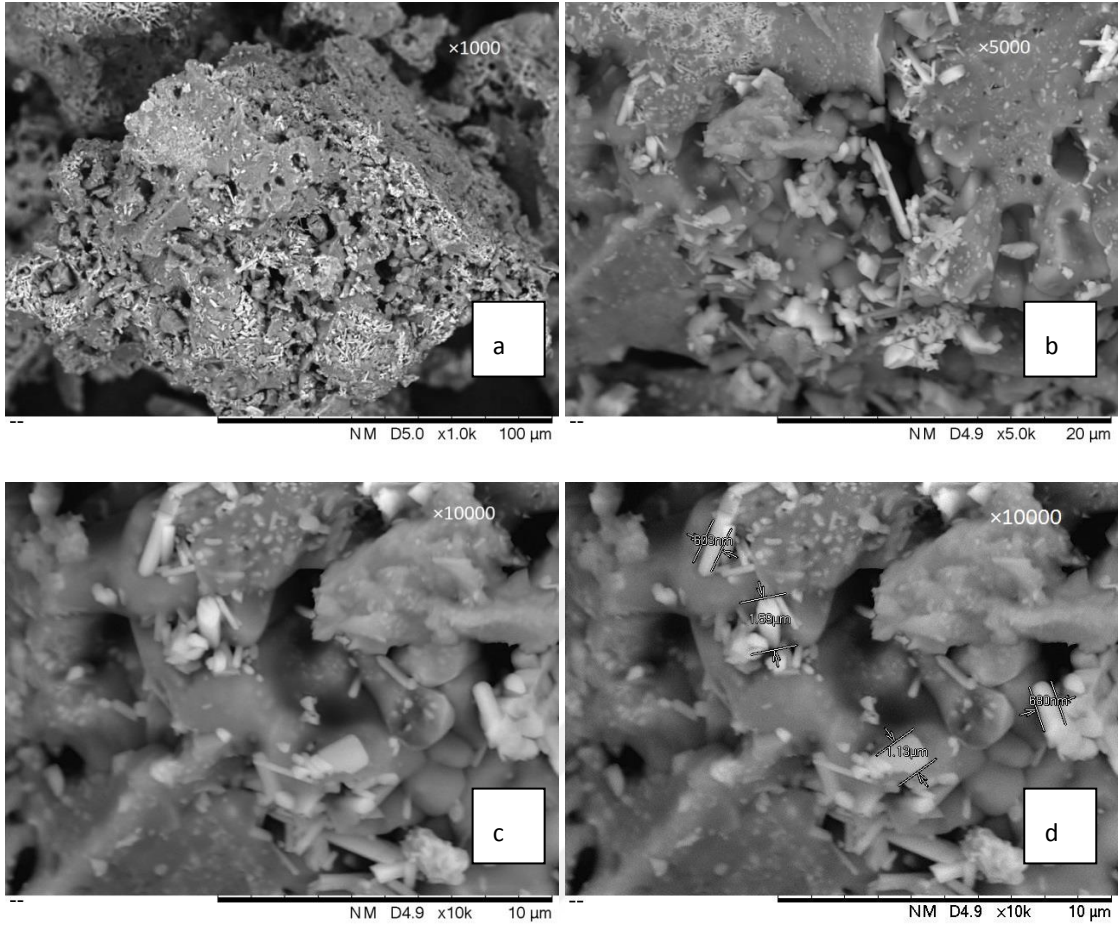
Şekil 3.32 90°C, 30 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:6 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.32'de görüldüğü gibi 90°C'de 30 dk reaksiyon süresinde sentezlenip 800°C, 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.47 μm ile 748 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.33 90°C, 60 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.33'te SEM görüntüleri verilen 90°C'de 60 dk reaksiyon süresinde sentezlenip 800°C, 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.76 μm ile 591 nm arasında değişmektedir.

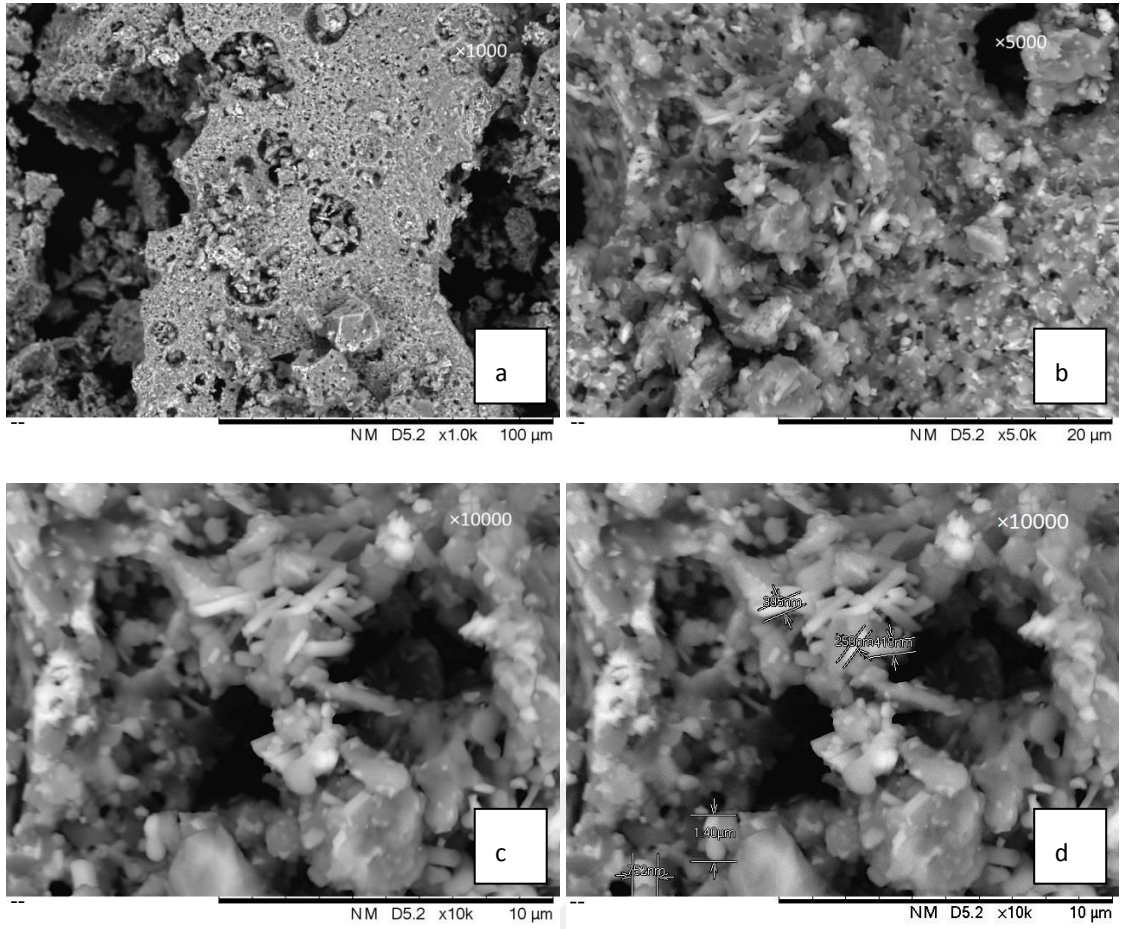


Şekil 3.34 90°C, 240 dk'da sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.34'te SEM görüntüleri verilen 90°C'de 240 dk reaksiyon süresinde sentezlenip 800°C, 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat yuvarlak köşeli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde beyaz, çubuk ve yuvarlak köşe şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.13 µm ile 680 nm arasında değişmektedir.

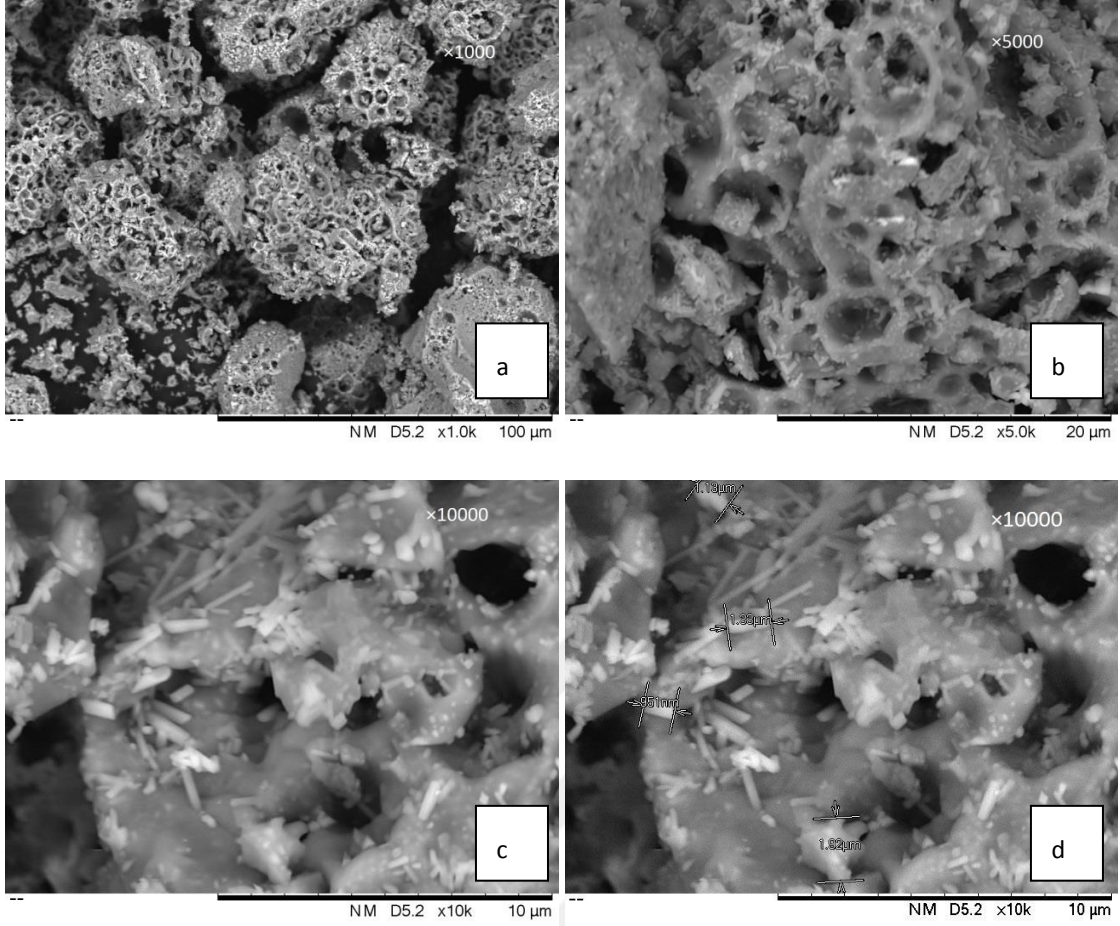
3.5.5 Su Miktarı

Hidrotermal-Katı hal kombine yöntemiyle, 90°C'de, 120 dk reaksiyon süresinde 50 ve 75 ml su ile sentezlenen 800°C'de 60 dk kalsine edilen mangan boratların SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da verilmiştir. 100 ml su denemesinde mangan borat sentezlenemediği için SEM analizi yapılmamıştır.



Şekil 3.35 90°C, 120 dk ve 50 ml su ile sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.35'te görüldüğü gibi 90°C'de 120 dk reaksiyon süresinde 50 ml su ile sentezlenip 800°C, 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat köşeli, gözenekli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.40 μm ile 752 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.36 90°C, 120 dk ve 75 ml su ile sentezlenip, 800°C, 60 dk'da kalsine edilen 1:7 mol oranındaki numunenin yüzey görüntüleri (a:1000, b:5000, c:10000, d:10000 büyütme)

Şekil 3.36'da SEM görüntüleri 90°C'de 120 dk reaksiyon süresinde 75 ml su ile sentezlenip 800°C, 60 dk kalsine edilerek elde edilen mangan borat köşeli, gözenekli ve topaklaşmış yapıdadır. Köşeli yapıların üzerinde çubuk şeklinde yapılar görülmektedir. Mangan borat minerallerinin tane boyutları 1.13 μm ile 951 nm arasında değişmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında mangan borat üretimi amacıyla hidrotermal ve katı-hal kombine yöntemi kullanılmıştır. Üretim yapılırken farklı sıcaklık, reaksiyon süresi, mol oranı ve su miktarının ürün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Üretim prosesi hidrotermal ve katı-hal yöntemleri birlikte kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle hidrotermal metot için sıvı ortam olarak su seçilmiş ve 30, 50, 70 ve 90°C’de ve 30, 60, 120 ve 240 dk gibi kısa sürelerde deneyler yapılmıştır. Katı-hal metodu için 700, 800 ve 900°C kalsinasyon sıcaklıkları 30, 60, 120 ve 240 dk kalsinasyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. 25, 50, 75 ve 100 ml su miktarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Tüm denemeler 1:4:8 mol oranında gerçekleştirilmiştir.

Daha önce yapılan çalışmaların aksine daha düşük reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri ile mangan borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu da enerji maliyeti bakımından düşünüldüğünde daha az enerji gerektirdiğinden büyük bir avantajdır.

Hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminin en önemli avantajları yüksek reaksiyon verimlerinde ürün eldesi ve reaksiyon süresinin kısa olması ve süzme işleminde su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen hammaddelerin üründen uzaklaştırılması ile saf mangan borat elde edilmesidir.

Uygulanan bu yöntemle susuz mangan borat bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon verimleri seçilen mol oranlarında %64’e, kristal skorları ise 49’a kadar çıkmaktadır. Tane boyutlarının, 1-3µm arasında değiştiği görülmekle birlikte 950nm’ye kadar düştüğü görülmektedir. Yapılan FT-IR ve Raman analizleri sonucunda elde edilen spektrumlarda önemli değişiklikler gözlemlenmemiştir.

Sonuç olarak hidrotermal, katı-hal kombine yöntemin kullanıldığı mangan borat sentezlerinde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, hacim ve reaktiflerin mol oranı gibi parametreler değiştirilerek istenen özelliklerde ürün elde edilebildiği ortaya konmuştur. Bu tez çalışması, daha düşük enerji maliyetine sahip mangan borat üretim proseslerine yol gösterecektir.



KAYNAKLAR

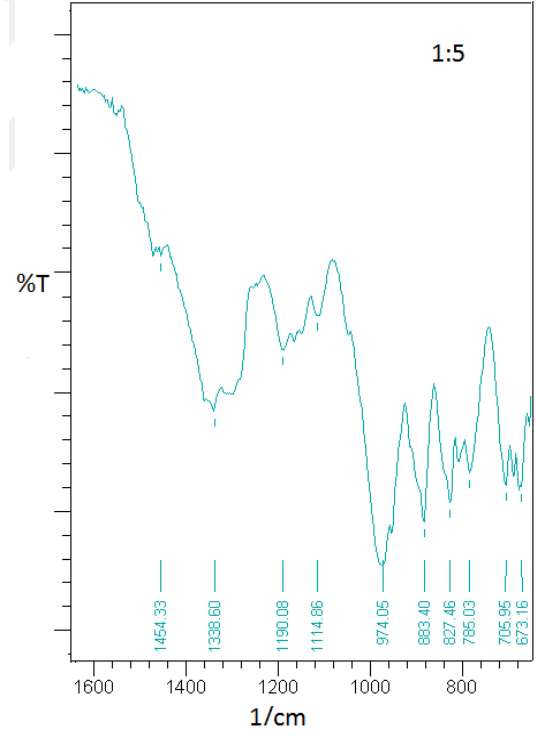
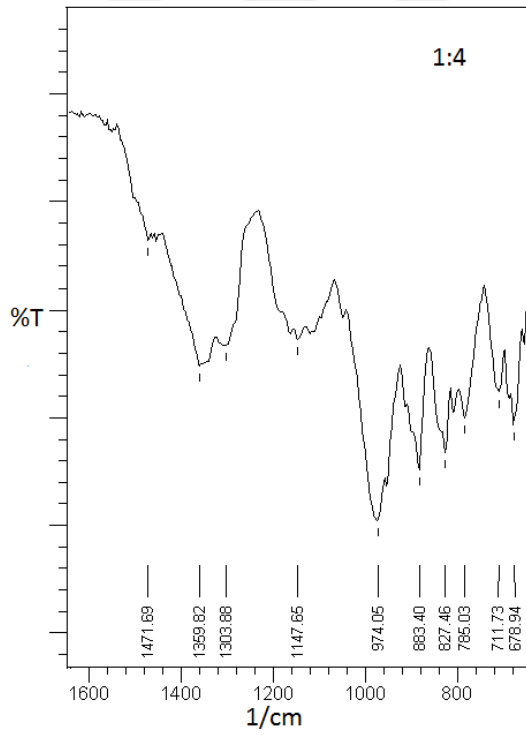
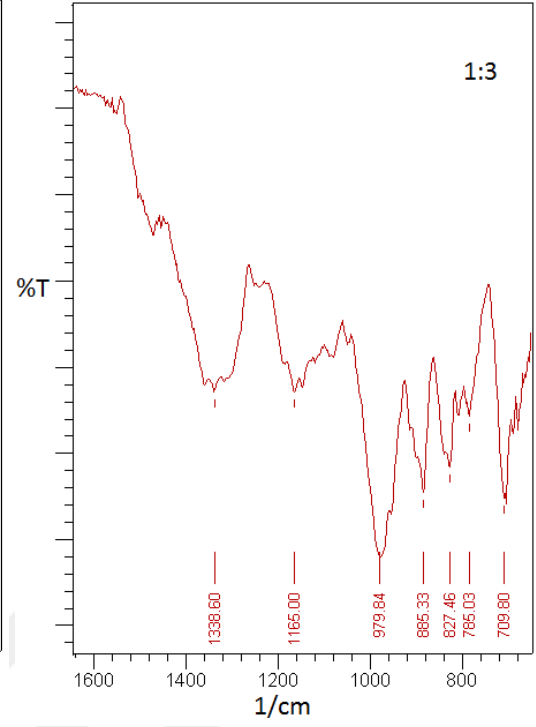
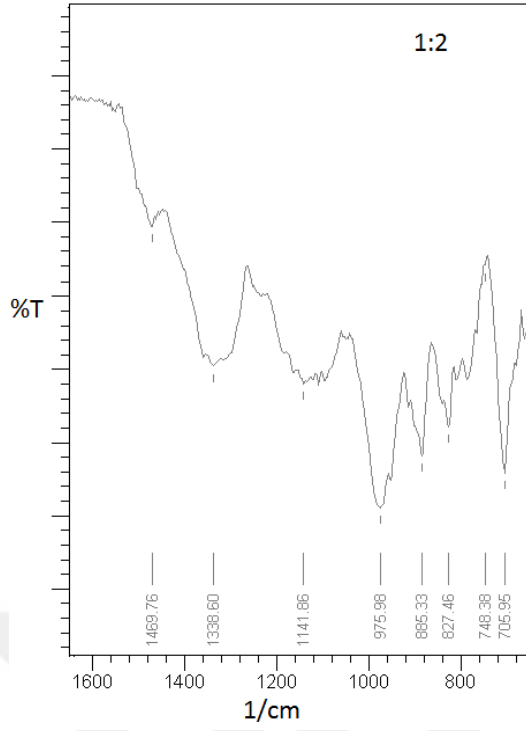
- [1] U.S. Environmental Protection Agency, Locating And Estimating Air Emissions from Sources of Manganese, <https://www3.epa.gov/ttnchie1/le/manganes.pdf>, 5 Eylül 2017.
- [2] Haynes, W. M. (Ed.), (2014). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, CRC press, New York.
- [3] Mangan Elementi, <https://www.dersimiz.com/bilgibankasi/MANGANEZ-YA-DA-MANGAN-ELEMENTI-VE-KULLANIM-ALANLARI-HAKKINDA-BILGI-377.html>, 5 Eylül 2017.
- [4] Kılıçaslan, E., (2014). Elektrolitik Mangan Üretiminde Kullanılan Mangan Sülfat Çözeltisinin Yüksek Karbonlu Ferromanganın Liçi Yoluyla Eldesi ve Proses Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Nádaská, G., Lesny, J. ve Michalik, I., (2010). "Environmental Aspect of Manganese Chemistry", Health and Environment Journal (HEJ), 100702-A, 1-16.
- [6] Das, A.P., Sukla, L.B., Pradhan, N. ve Nayak, S., (2011). "Manganese Biomining: A Review", Bioresource technology, 102: 7381-7387.
- [7] Nietubyc, R., Sobczak, E. ve Attenkofer, K.E., (2001). "X-ray Absorption Fine Structure Study of Manganese Compounds", Journal of Alloys and Compounds, 328: 126-131.
- [8] Grygo-Szymanko, E., Tobiasz, A. ve Walas, S. (2016). "Speciation Analysis and Fractionation of Manganese: A Review", Trends in Analytical Chemistry, 80: 112-124.
- [9] Mangan Sülfat Monohidrat, <http://www.solverkimya.com/site/makaleler/tarim-hammadde-makaleleri.html/mangan-sulfat-monohidrat-nedir-fiziksel-ozellikleri-kullanimi.html>, 6 Eylül 2017.
- [10] Mangan Sülfat Monohidrat, <http://www.ekmekciogullari.com.tr/Urunler/mangan-sulfat-monohidrat/18>, 6 Eylül 2017.
- [11] Önal, G. ve Burat, F., (2008). "Boron Mining and Processing in Turkey", Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 24(3): 49-60.

- [12] Oganov, A.R. ve Solozhenko, V.L. (2009). "Boron: A Hunt for Superhard Polymorphs", *Journal of Superhard Materials*, 31: 285-291.
- [13] Woods, W.G., (1994). "An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry", *Environmental Health Perspectives*, 102(Suppl 7): 5-11.
- [14] Emme, H., Valldor, M., Pöttgen, R. ve Huppertz, H., (2005). "Associating Borate and Silicate Chemistry by Extreme Conditions: High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the New Borates $RE_3B_5O_{12}$ (RE= Er- Lu)", *Chemistry of Materials*, 17: 2707-2715.
- [15] Vidanović, N., Dimitrijević, B. ve Tokalić, R., (2004). "Deposits of Borate Raw Materials and Their Industrial Use", *Underground Mining Engineering*, 14: 157-162.
- [16] Cox, P.A., (2004). "Inorganic Chemistry", Second Edition, BIOS Scientific Publishers, Oxford.
- [17] Power, P.P. ve Woods, W.G., (1997). "The Chemistry of Boron and Its Speciation in Plants", *Plant and Soil*, 193: 1-13.
- [18] Korkmaz, M., Fil, B.A., Özmetin, C. ve Yaşar, Y., (2014). "Full Factorial Design of Experiments for Boron Removal from Colemanite Mine Wastewater Using Purolite S 108 Resin", *Bulgarian Chemical Communication*, 46(3): 594-601.
- [19] Indian Mineral Industry & National Economy, (2015). *Indian Minerals Yearbook 2013 (Part- I: GENERAL REVIEWS)*, 52nd Edition, Nagpur.
- [20] Republic of Turkey Ministry of Energy and Natural Resources, Boron, <http://www.enerji.gov.tr/en-US/Pages/Boron>, 8 Eylül 2017.
- [21] Boren, Reserves, <http://www.boren.gov.tr/en/boron/reserves>, 8 Eylül 2017.
- [22] Kavas, T., (2006). "Use of Boron Waste as a Fluxing Agent in Production of Red Mud Brick", *Building and Environment*, 41: 1779-1783.
- [23] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Türkiye Bor Rezervleri, <http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/uretim-turkiye-bor-rezervleri>, 8 Eylül 2017.
- [24] Ivanovskii, A.L., (1997). "Boron and Its Compounds with Nonmetals: Chemical Bonding and the Electronic Properties" *Russian Chemical Reviews*, 66(6): 459-482.
- [25] Yıldırım M., (2013). Sodyum Boratlardan Magnezyum Borat Üretiminin Araştırılması ve Üretim Parametrelerini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Sarıhan, E., (2006). Bor Sektör Profili, <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-15.pdf>, 28 Eylül 2017.
- [27] Boratlar, <http://www.maden.itu.edu.tr/muze/Borlar1.htm>, 9 Eylül 2017.
- [28] Atalay, Ö., (2012). Magnezyum Borat Sentezi ve Alev Geciktirici Pigment Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

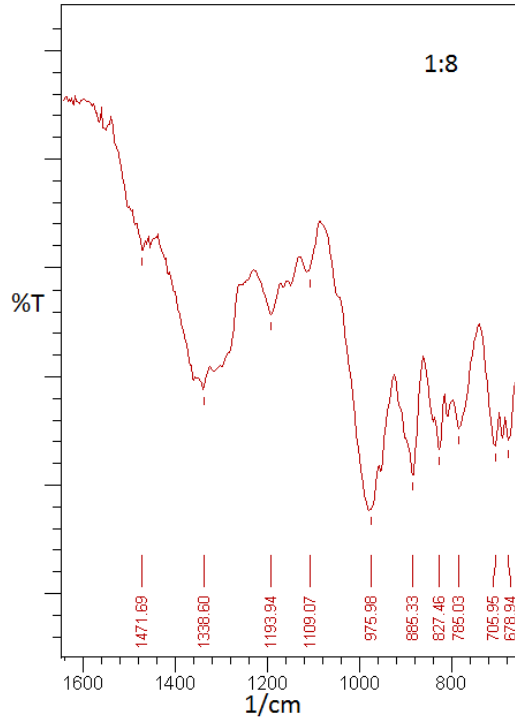
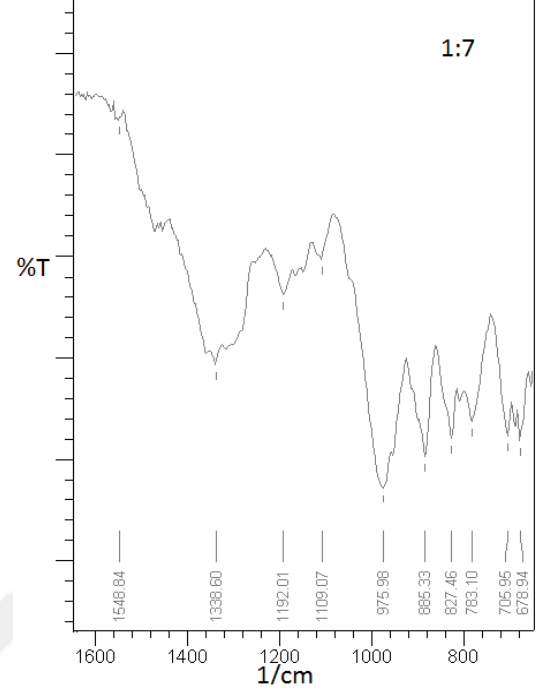
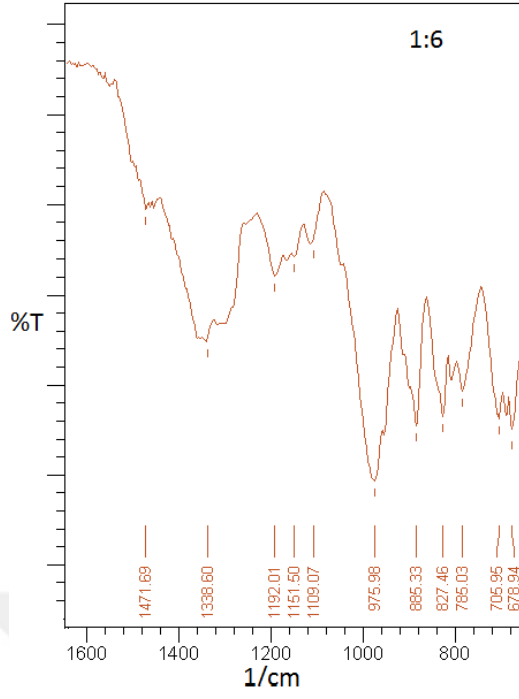
- [29] Mineralienatlas, Kurnakovit, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Kurnakovit>, 9 Eylül 2017.
- [30] Mindat, Jimboite, <https://www.mindat.org/min-2095.html>, 13 Eylül 2017.
- [31] THE MINERAL SUSSEXITE, <http://www.galleries.com/Sussexite>, 13 Eylül 2017.
- [32] Lewis, R.A., (2016). Hawley's Condensed Chemical Dictionary, John Wiley & Sons.
- [33] Milne, G.W., (2005). Gardner's Commercially Important Chemicals: Synonyms, Trade Names, and Properties. John Wiley & Sons.
- [34] Abrahams, S.C., Bernstein, J.L., Gibart, P., Robbins, M. ve Sherwood, R.C., (1974). "Manganese Diborate: Crystal Structure, Magnetization, and Thermal Extinction Dependence", The Journal of Chemical Physics, 60: 1899-1905.
- [35] Knyrim, J.S., Friedrichs, J., Neumair, S., Roelßner, F., Floredo, Y., Jakob, S., Johrendt, D., Glaum, R. ve Huppertz, H., (2008). "High-pressure Syntheses and Characterization of the Transition Metal Borates β -MB₄O₇ (M=Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)", Solid State Sciences, 10: 168-176.
- [36] Neumair, S.C., Perfler, L. ve Huppertz, H., (2011). "Synthesis and Characterization of the Manganese Borate α -MnB₂O₄", Zeitschrift für Naturforschung B, 66: 882-888.
- [37] Yang, D., Cong, R., Gao, W. ve Yang, T., (2013). "Boric Acid Flux Synthesis, Structure and Magnetic Property of MB₁₂O₁₄(OH)₁₀ (M= Mn, Fe, Zn)", Journal of Solid State Chemistry, 201: 29-34.
- [38] Svirko, L.K. ve Boiko, V.F., (1973). "The Infrared Absorption Spectra of Finely Divided Manganese Borate", Journal of Applied Spectroscopy, 19: 1208-1210.
- [39] Norrestam, R., Kritikos, M. ve Sjödin, A., (1995). "Manganese(II,III) Oxyborate, Mn₂OBO₃: A Distorted Homometallic Warwickite—Synthesis, Crystal Structure, Band Calculations, and Magnetic Susceptibility", Journal of Solid State Chemistry, 114: 311-316.

FT-IR SPEKTRUMLARI

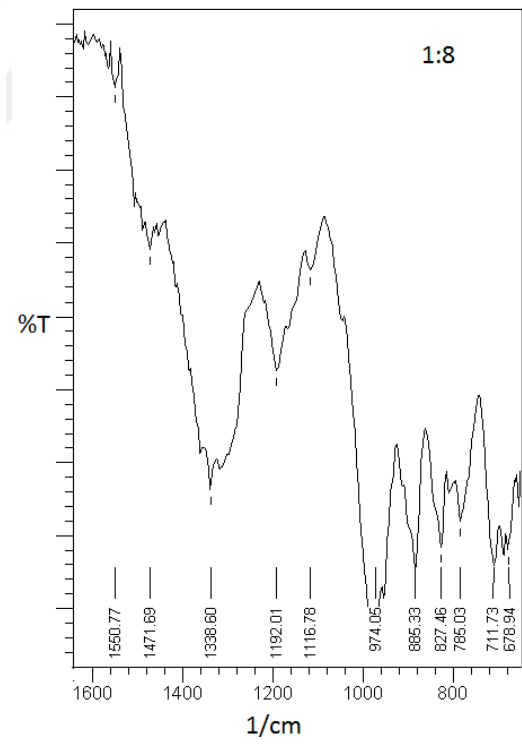
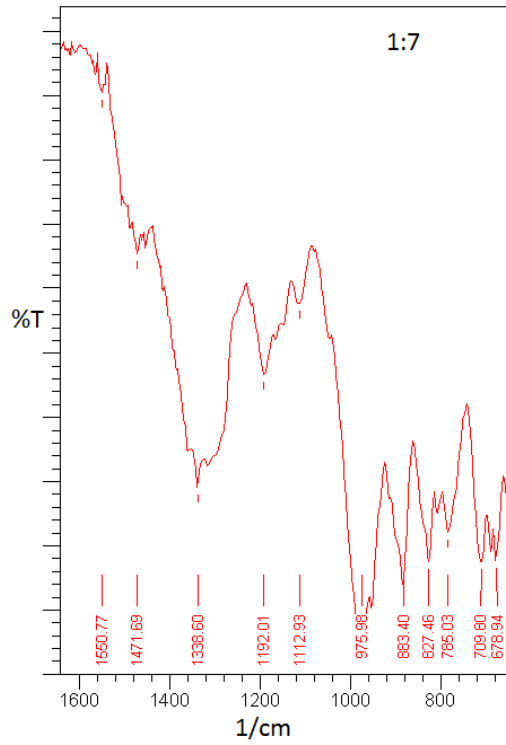
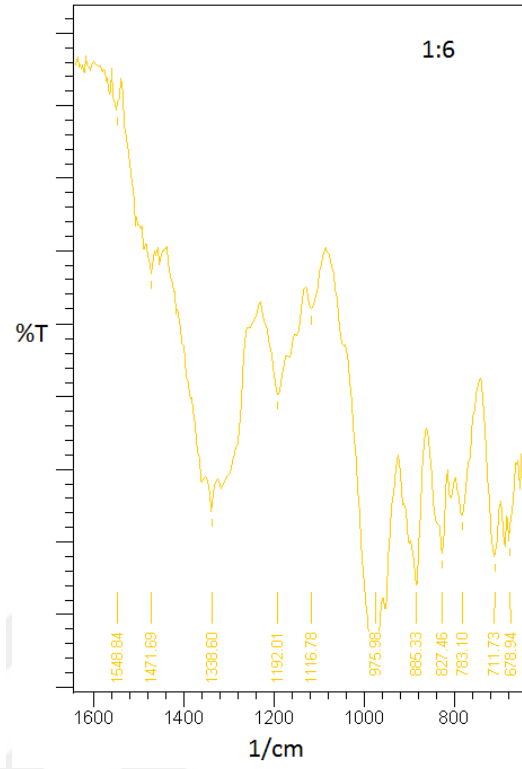
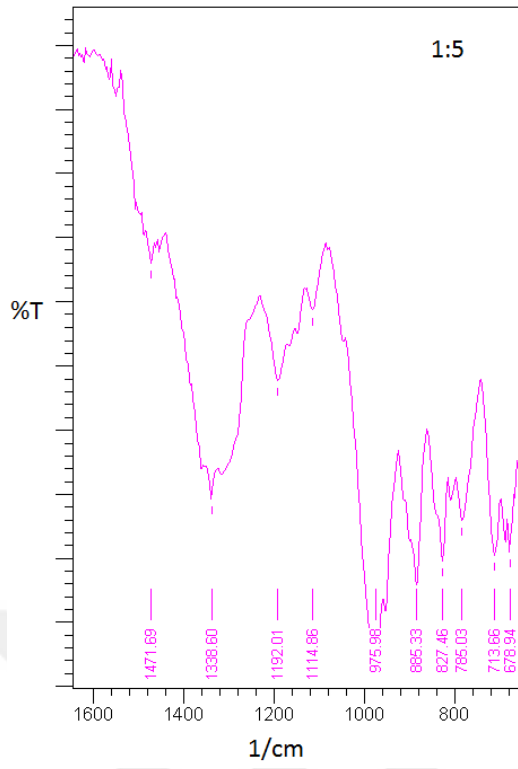
EK-A'da beş farklı sette (K1: Kalsinasyon sıcaklığı, K2: kalsinasyon süresi, K3: hidrotermal sıcaklık, K4: hidrotermal süre, K5: su miktarı) elde edilen mangan boratların FT-IR spektrumları verilmiştir.



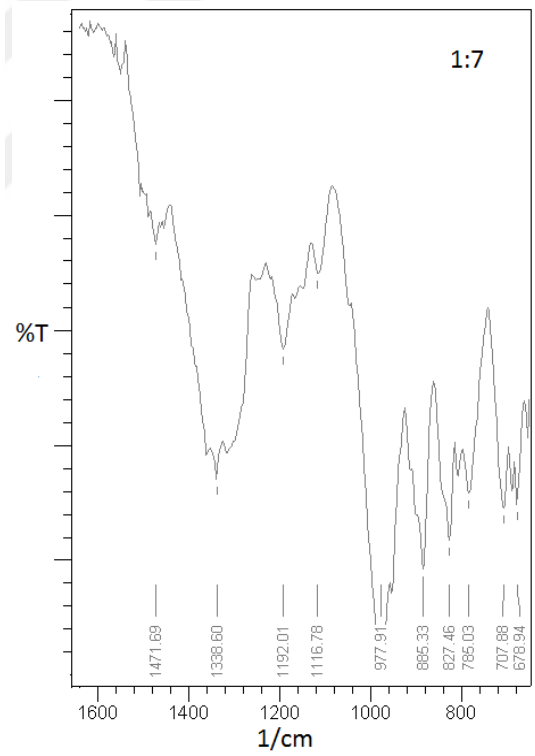
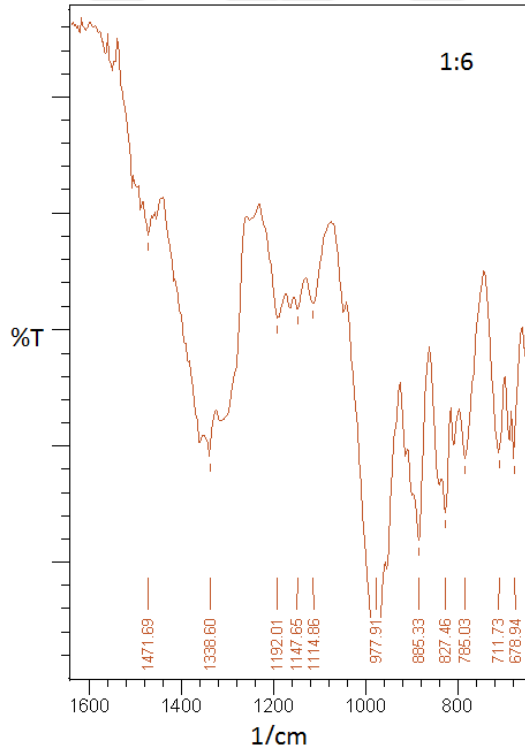
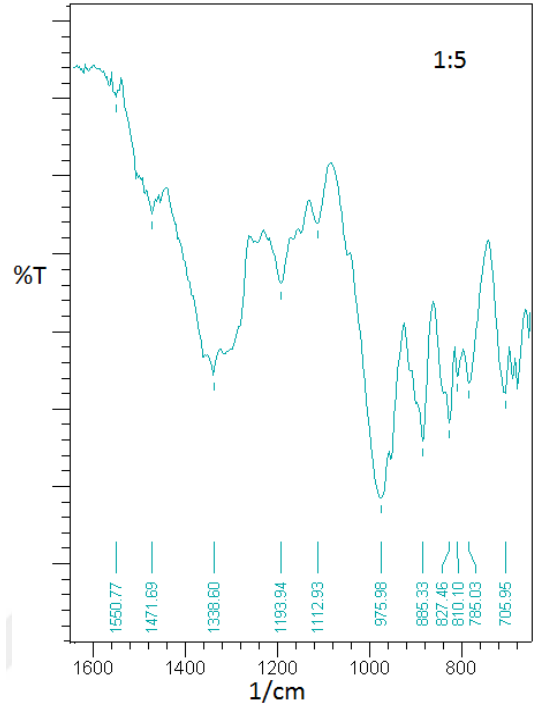
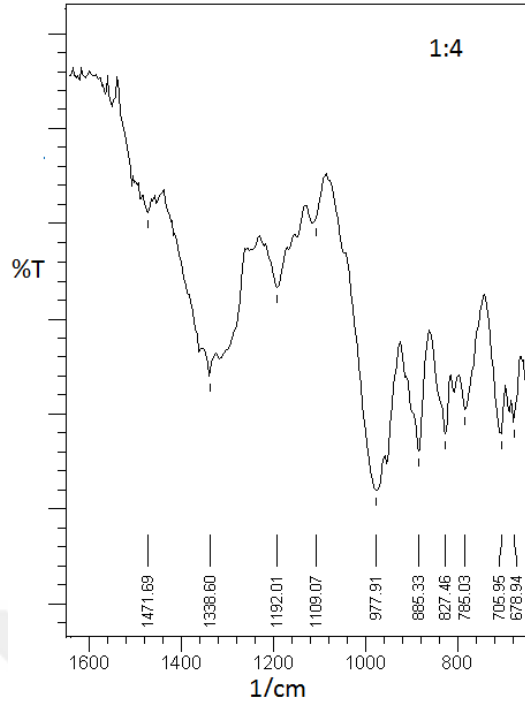
Şekil EK-A.1 K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 700°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



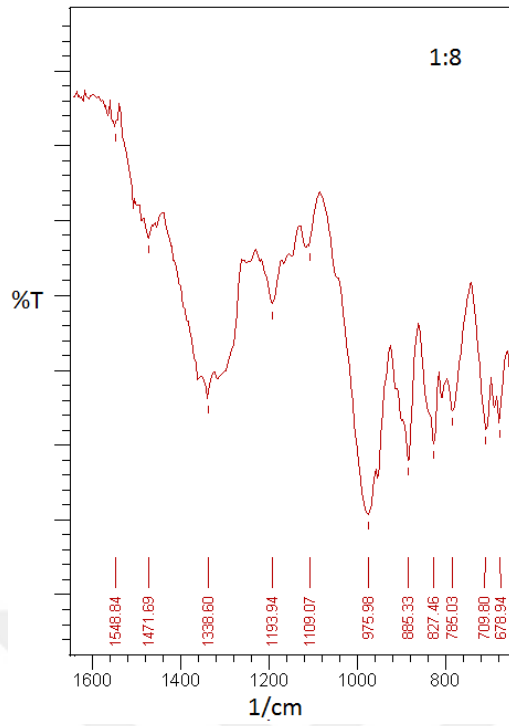
Şekil EK-A.1 K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 700°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



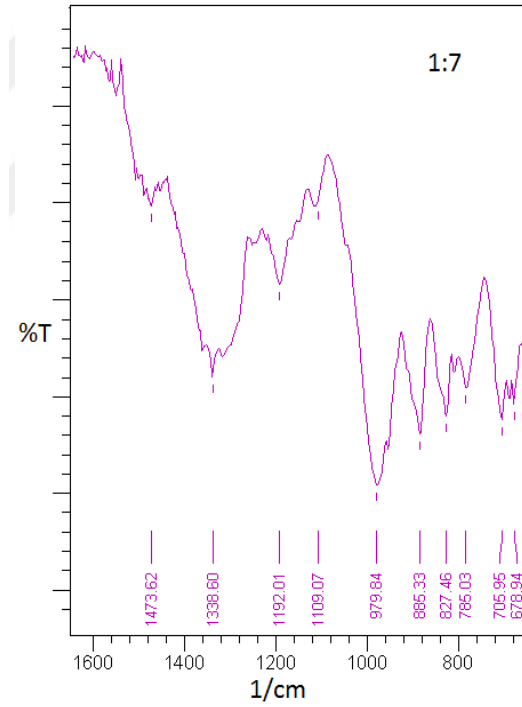
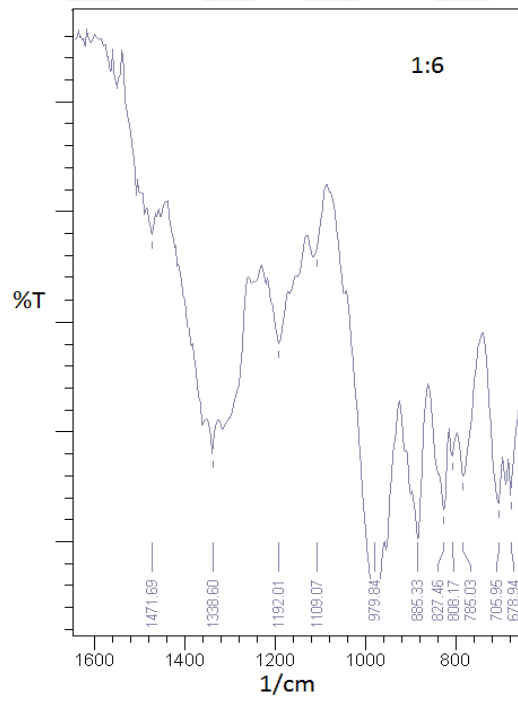
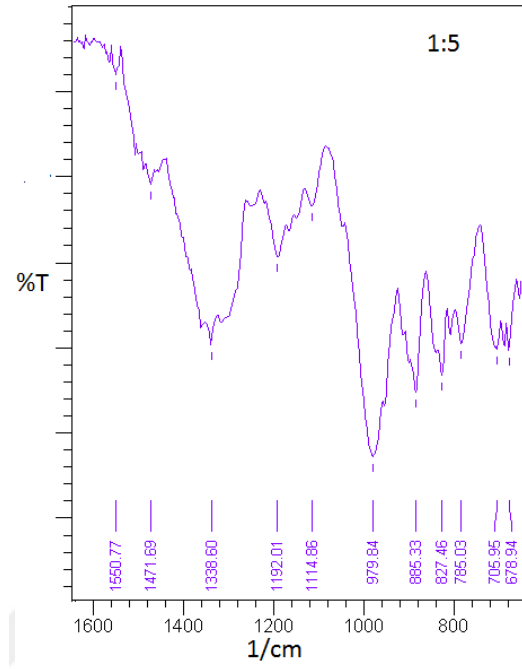
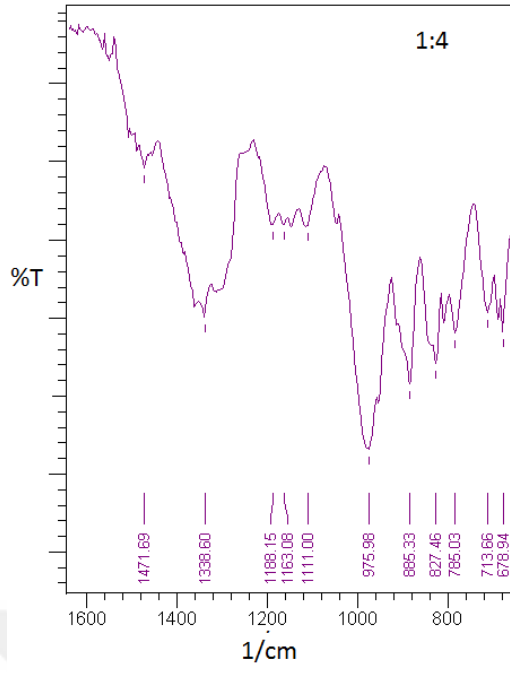
Şekil EK-A.2 K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 900°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



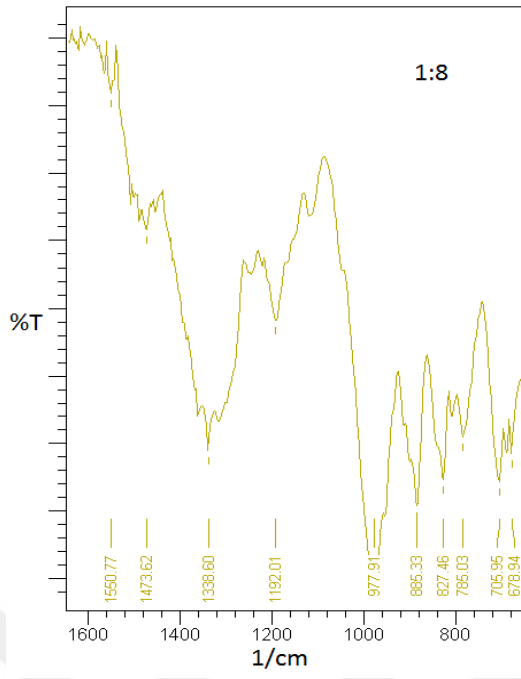
Şekil EK-A.3 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 30 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



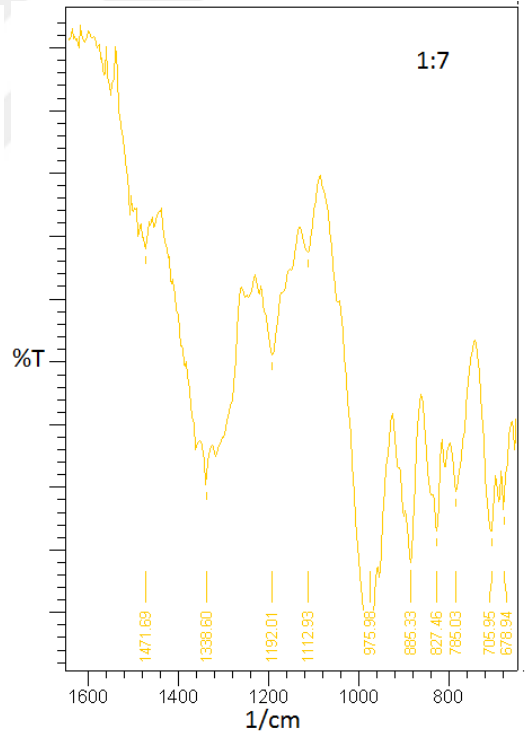
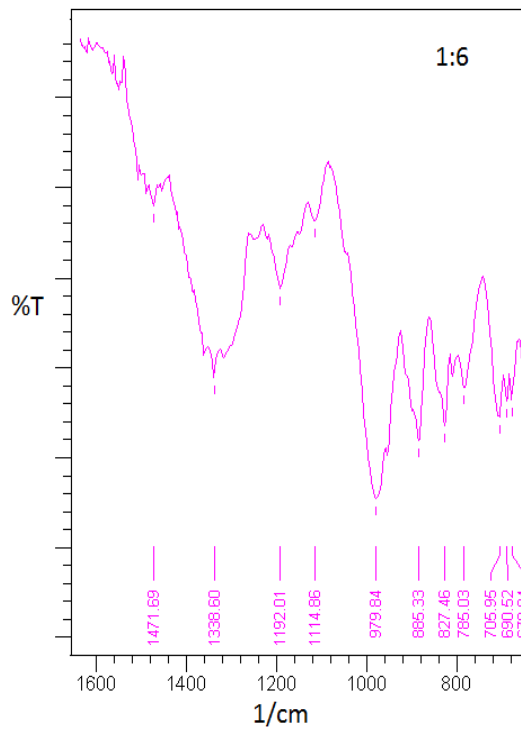
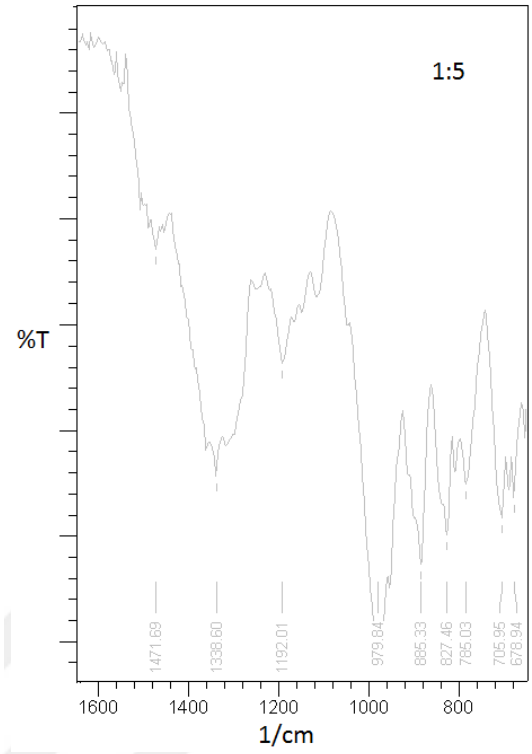
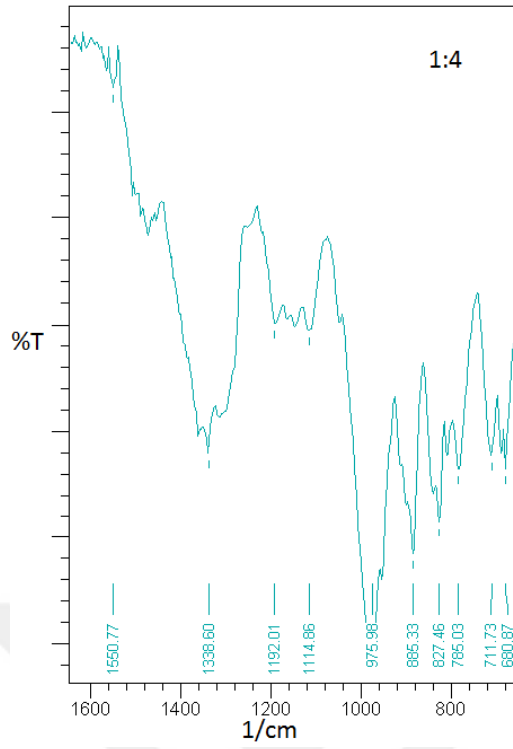
Şekil EK-A.3 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 30 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



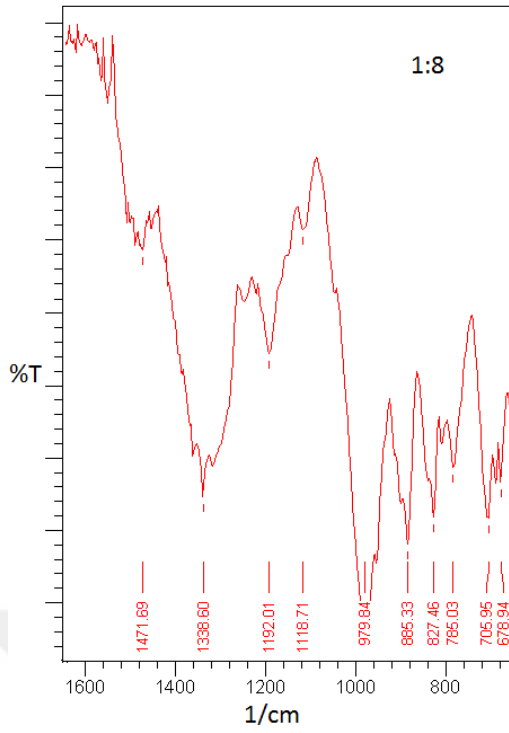
Şekil EK-A.4 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 120 dk kalsine edilen mangane boratların FT-IR spektrumları



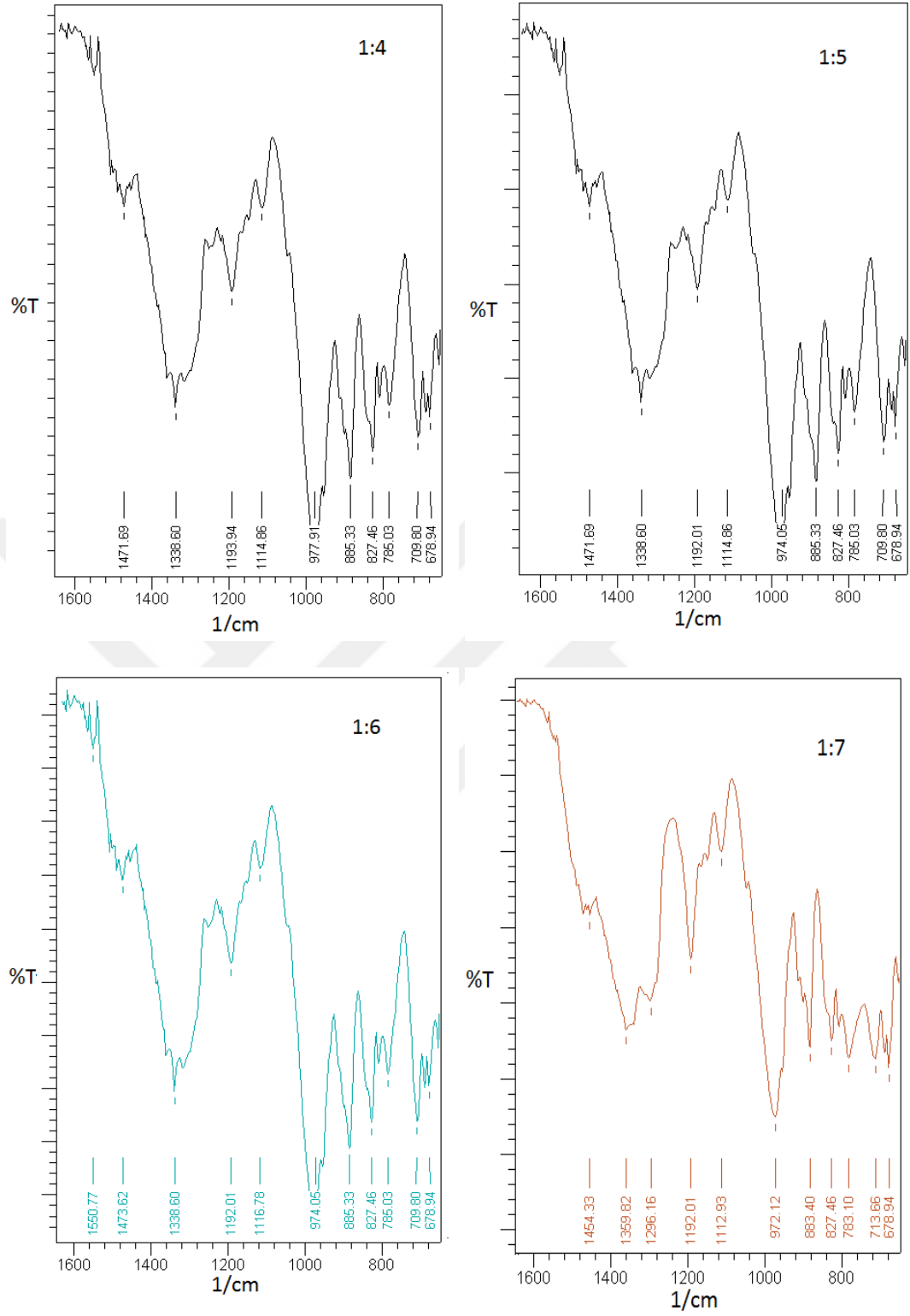
Şekil EK-A.4 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 120 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



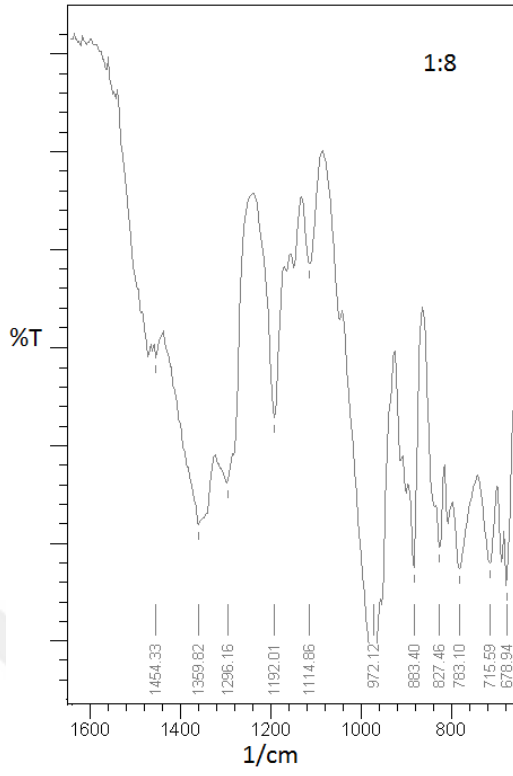
Şekil EK-A.5 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 240 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



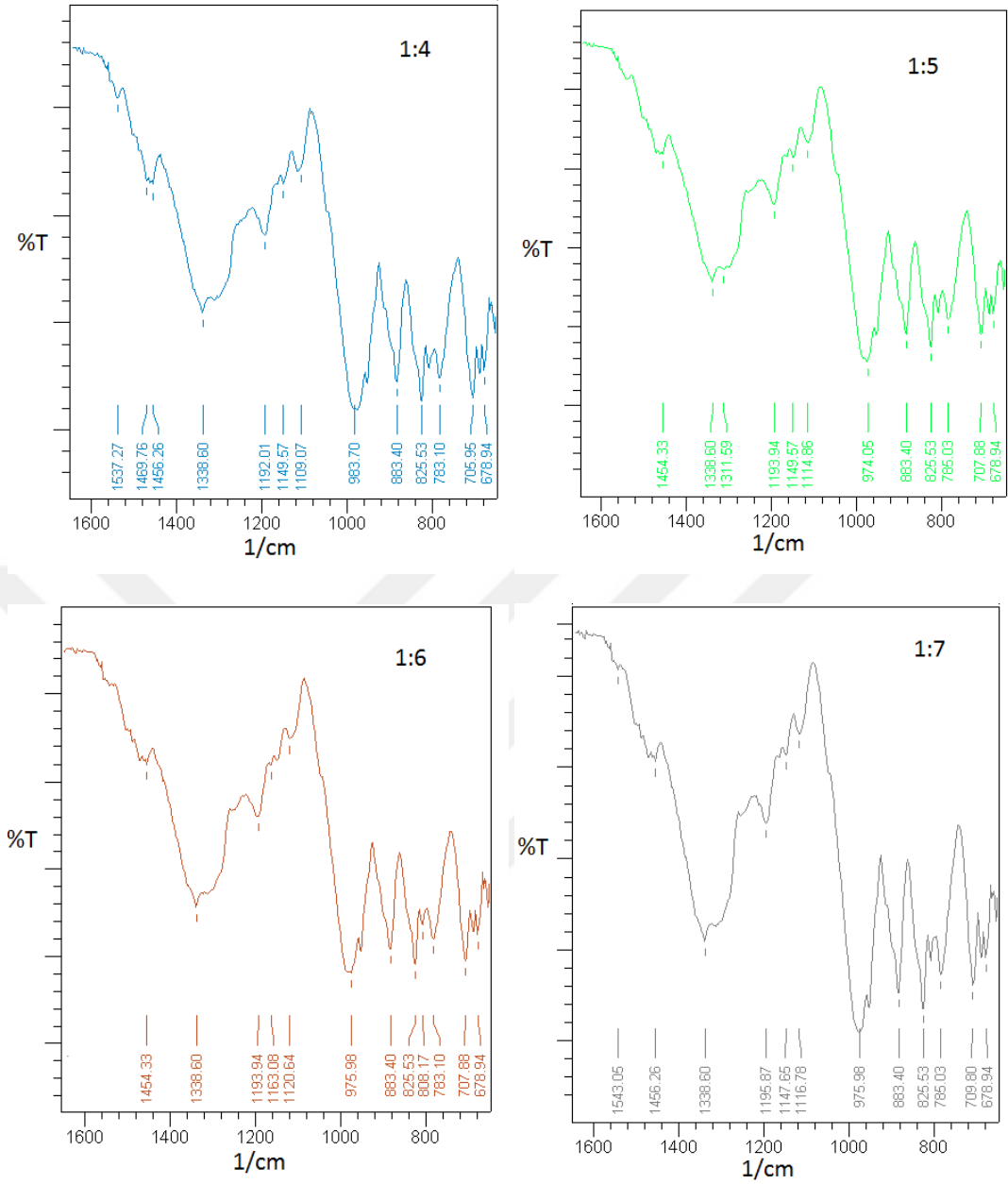
Şekil EK-A.5 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 240 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



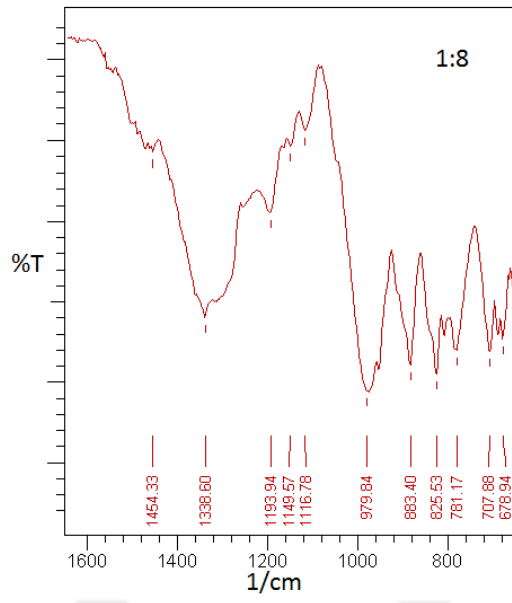
Şekil EK-A.6 K3: 25 ml su ile 30°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



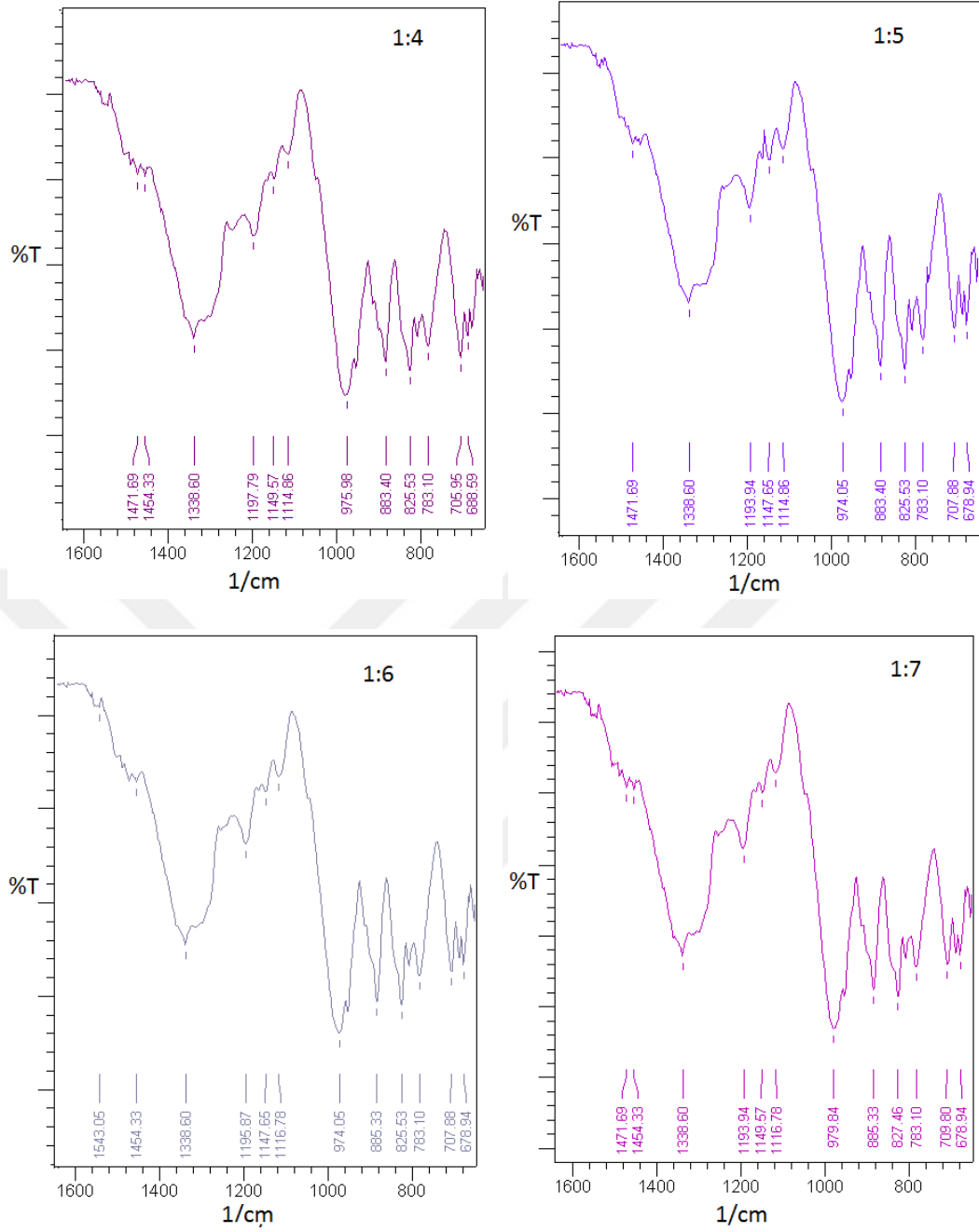
Şekil EK-A.6 K3: 25 ml su ile 30°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



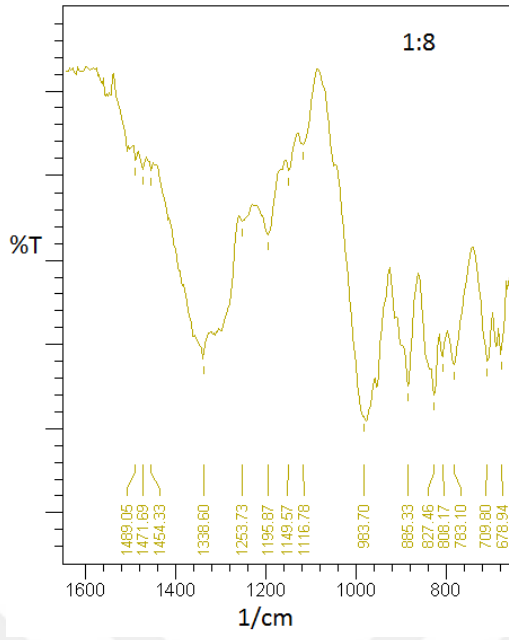
Şekil EK-A.7 K3: 25 ml su ile 50°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



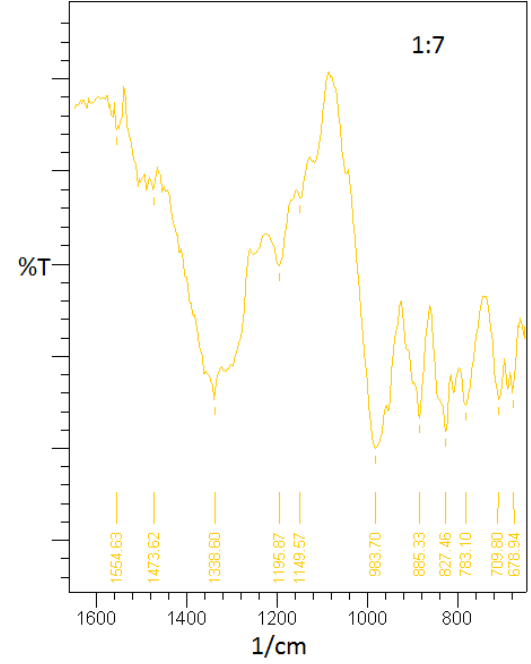
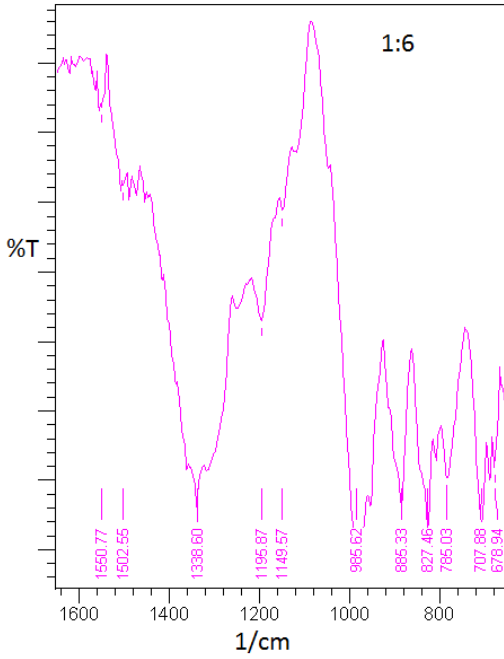
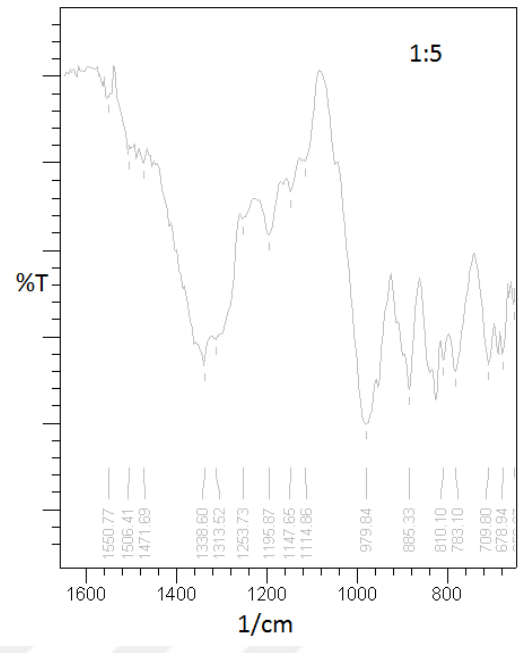
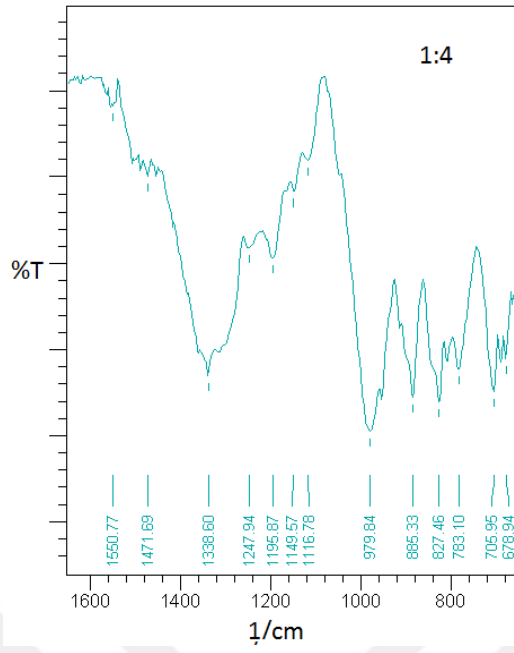
Şekil EK-A.7 K3: 25 ml su ile 50°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



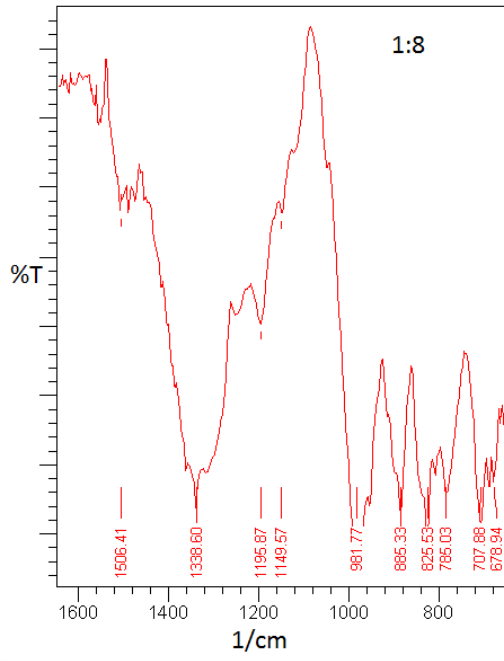
Şekil EK-A.8 K3: 25 ml su ile 70°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



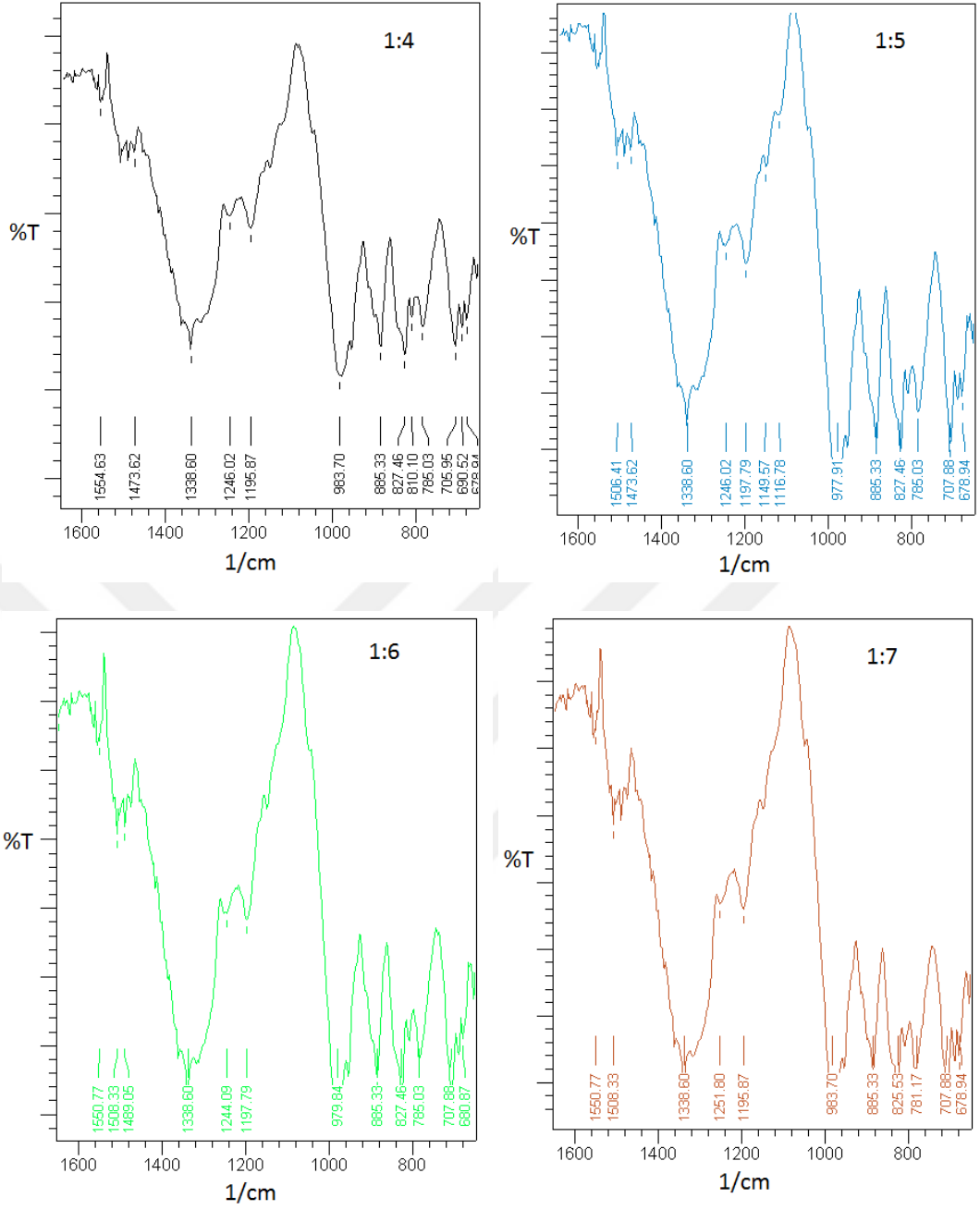
Şekil EK-A.8 K3: 25 ml su ile 70°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



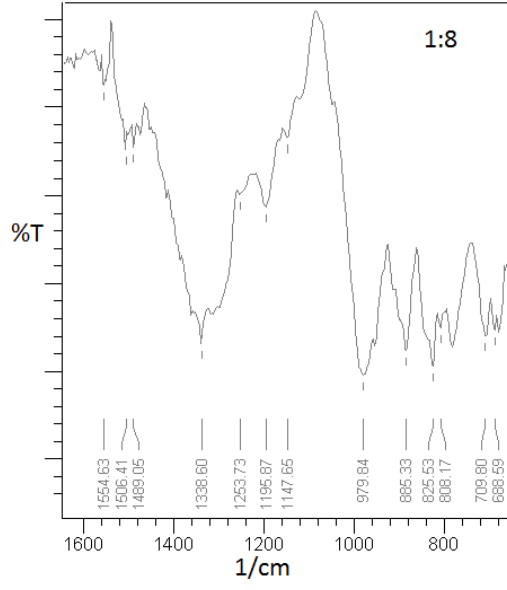
Şekil EK-A.9 K4: 25 ml su ile 90°C, 30 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



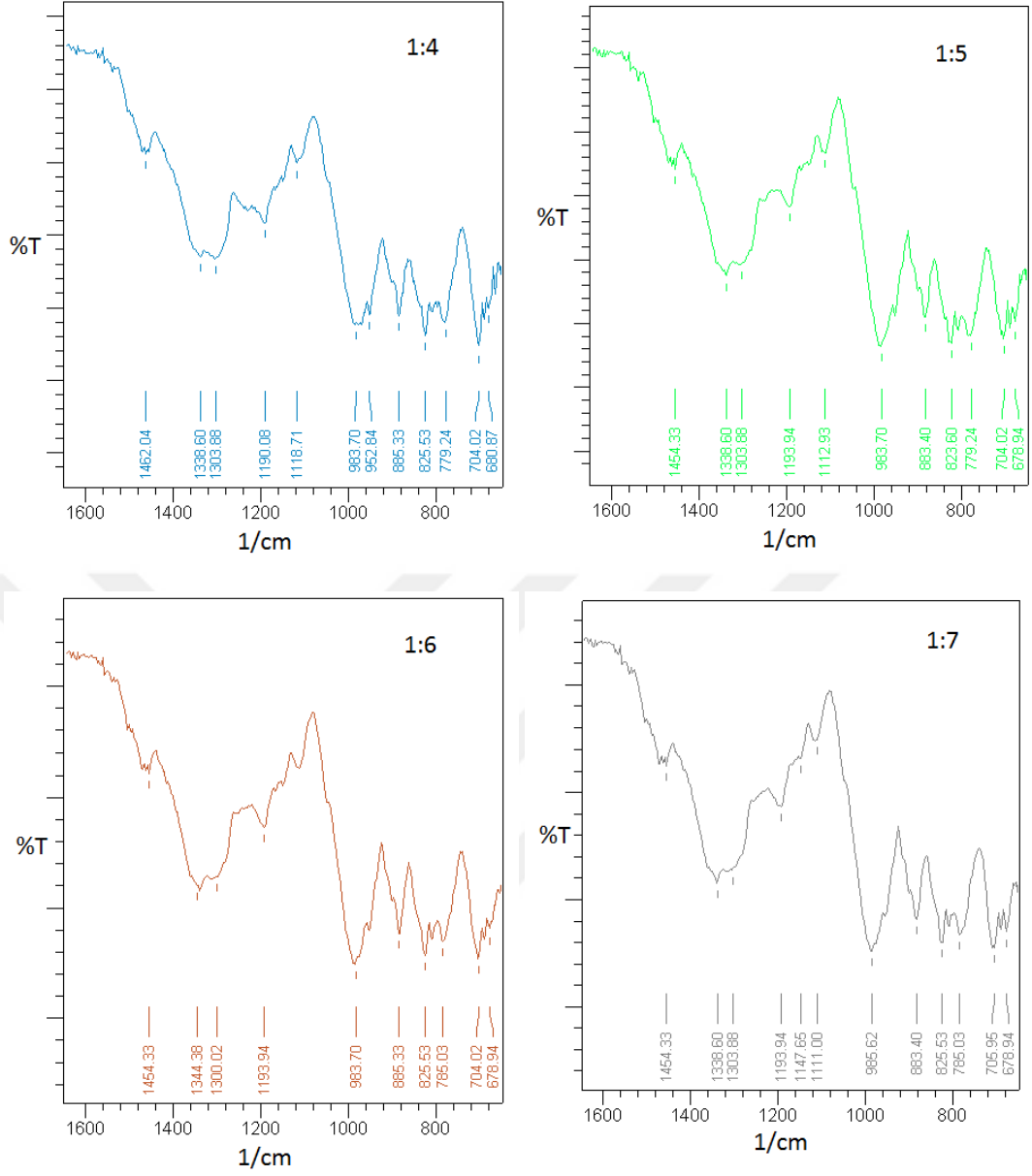
Şekil EK-A.9 K4: 25 ml su ile 90°C, 30 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



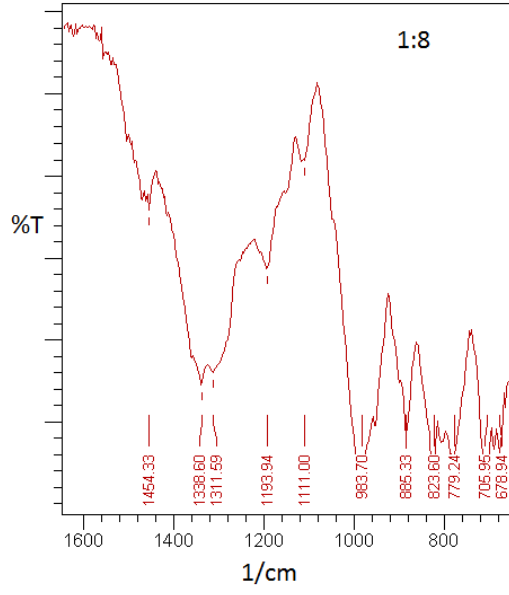
Şekil EK-A.10 K4: 25 ml su ile 90°C, 60 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



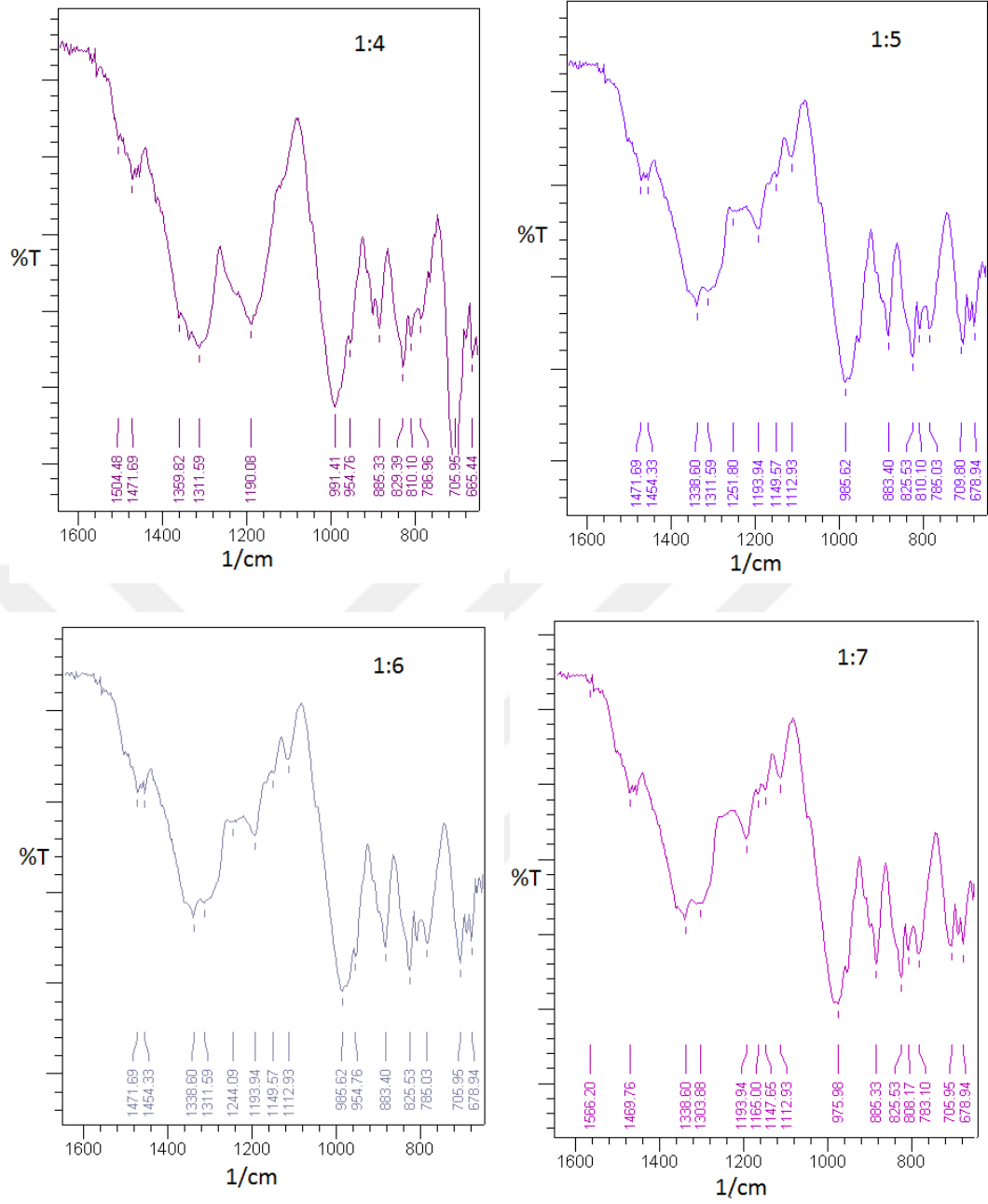
Şekil EK-A.10 K4: 25 ml su ile 90°C, 60 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



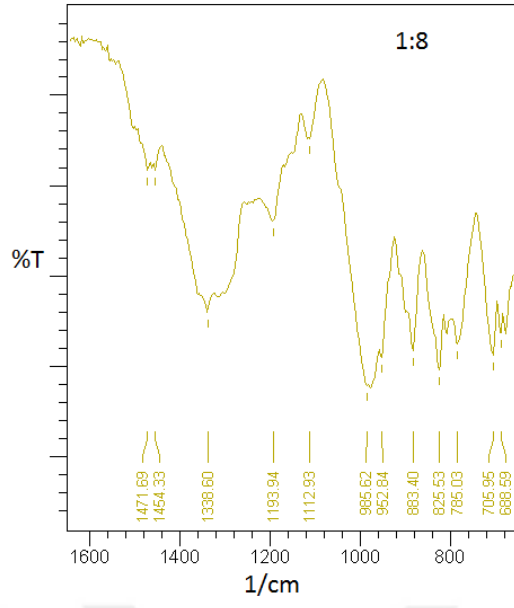
Şekil EK-A.11 K4: 25 ml su ile 90°C, 240 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



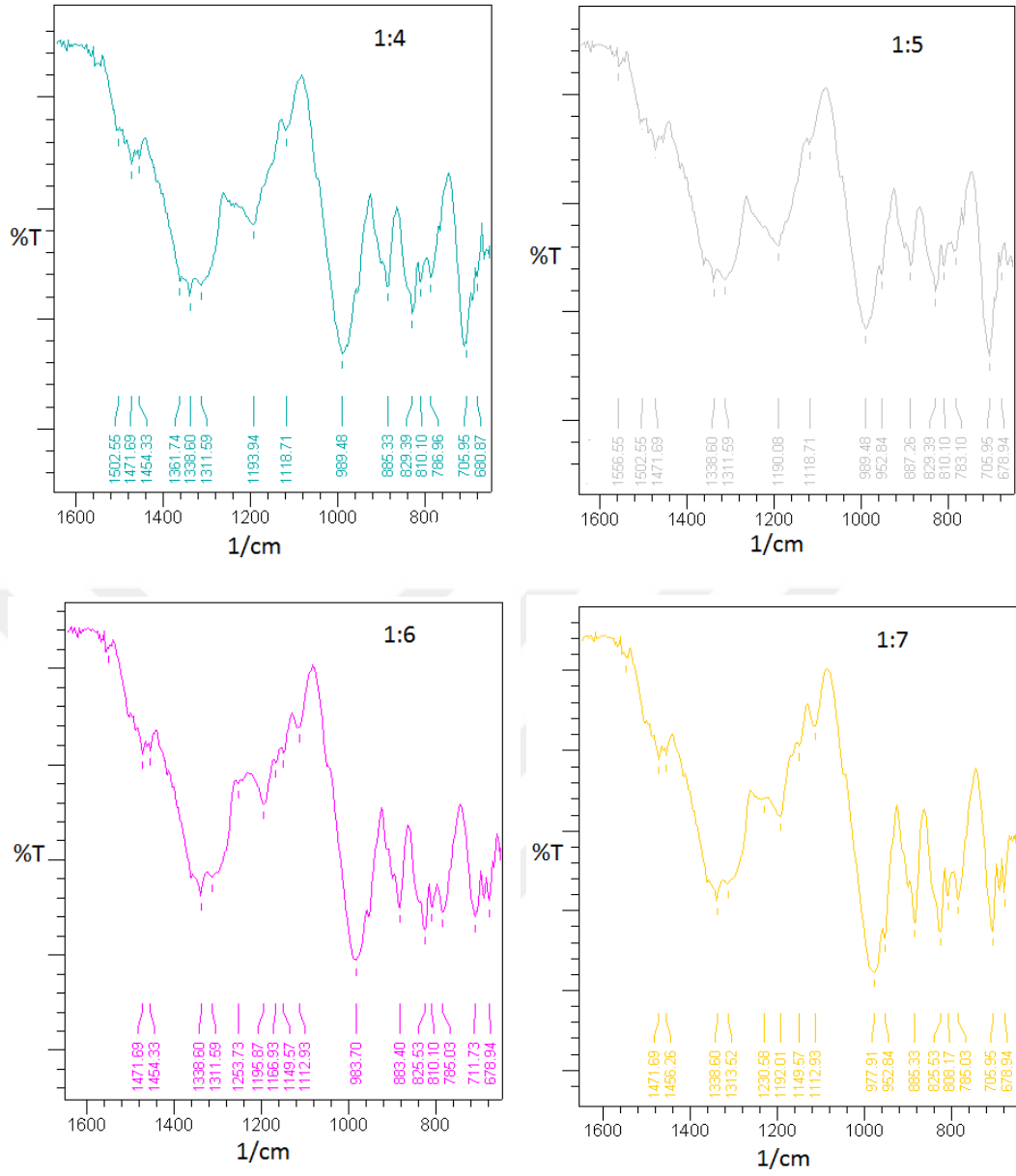
Şekil EK-A.11 K4: 25 ml su ile 90°C, 240 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



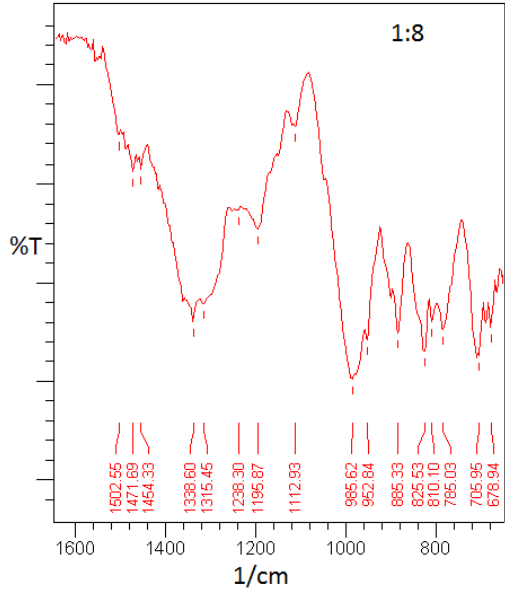
Şekil EK-A.12 K5: 50 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



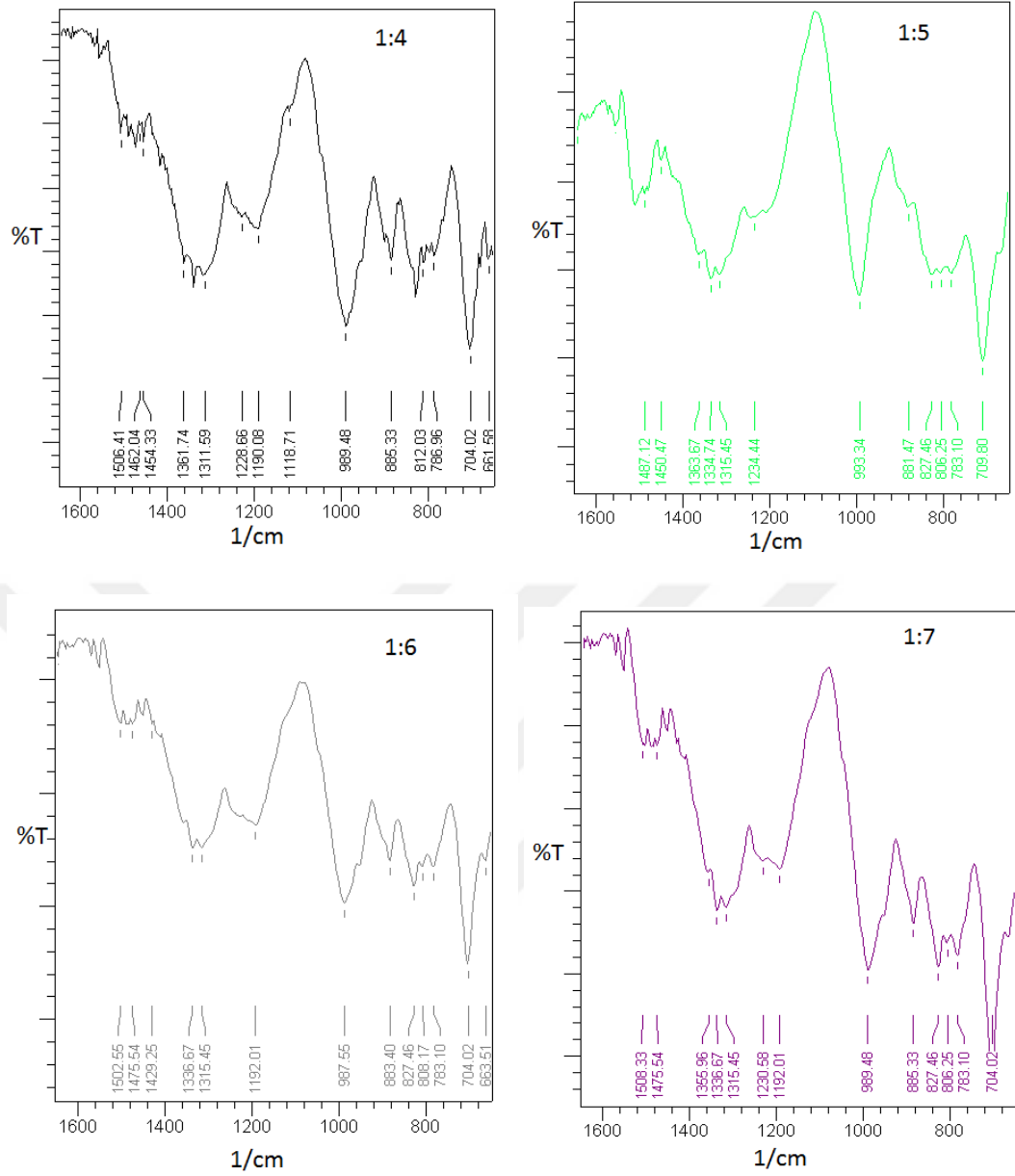
Şekil EK-A.12 K5: 50 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



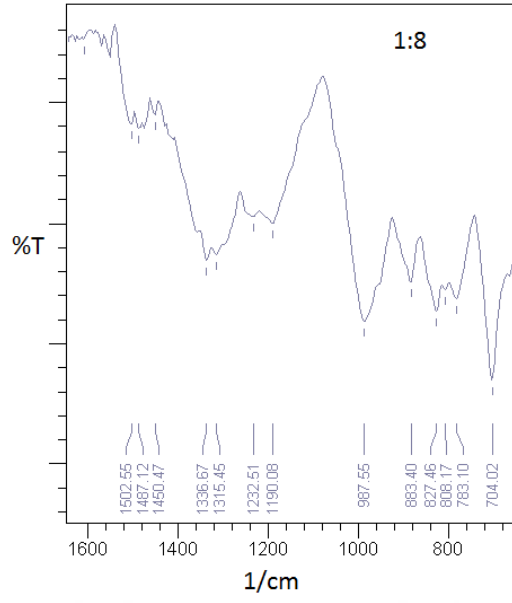
Şekil EK-A.13 K5: 75 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



Şekil EK-A.13 K5: 75 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)



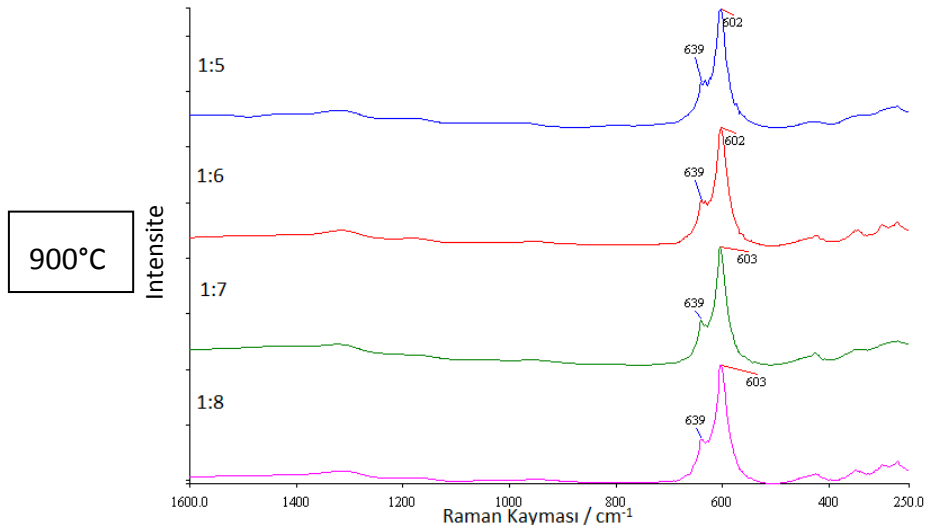
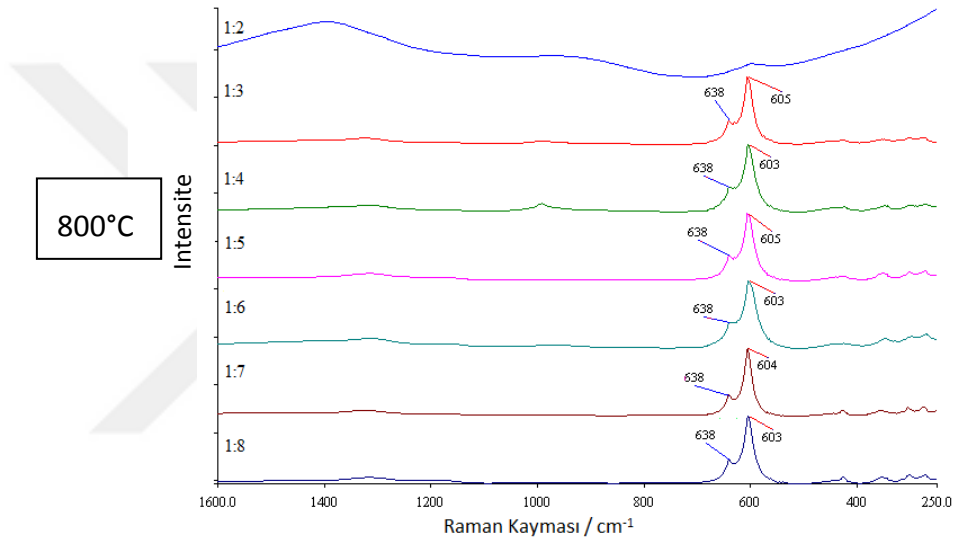
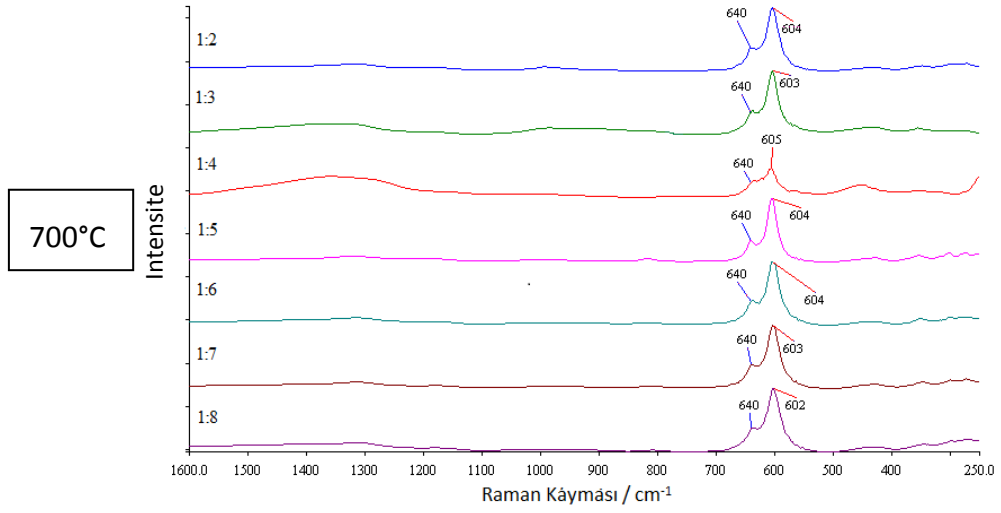
Şekil EK-A.14 K5: 100 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları



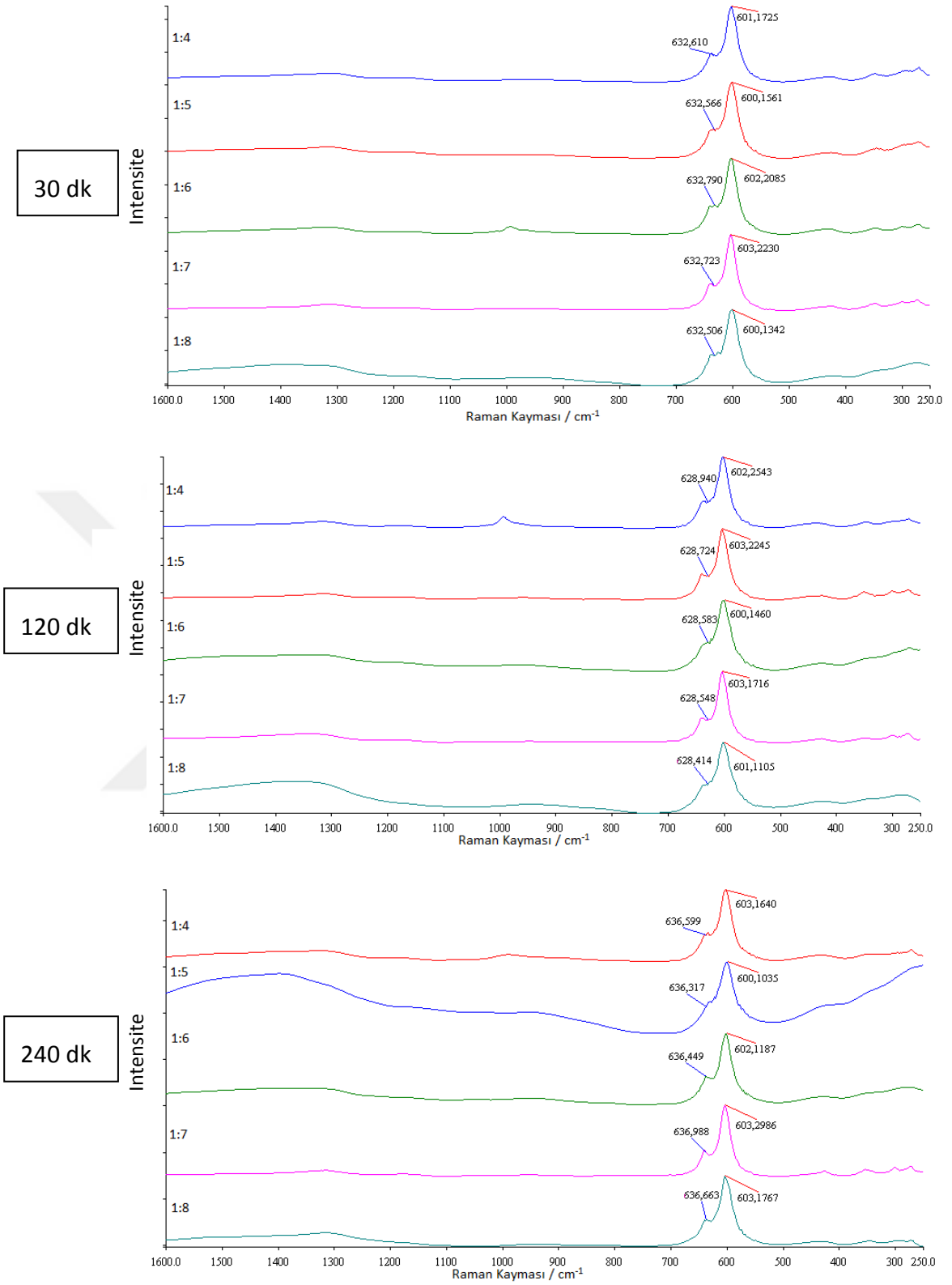
Şekil EK-A.14 K5: 100 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C, 60 dk kalsine edilen mangan boratların FT-IR spektrumları (devamı)

RAMAN SPEKTRUMLARI

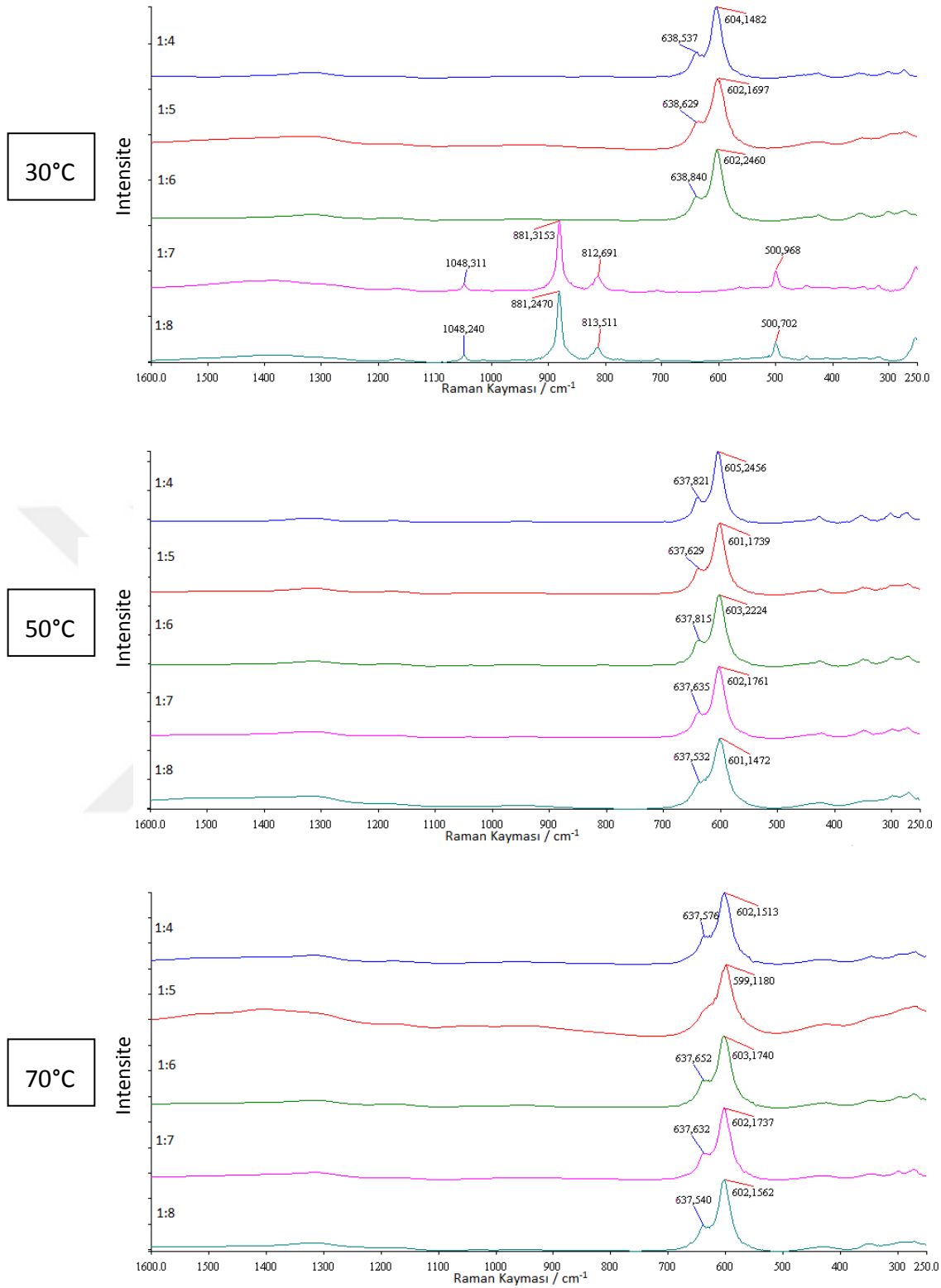
EK-A'da beş farklı sette (K1: Kalsinasyon sıcaklığı, K2: kalsinasyon süresi, K3: hidrotermal sıcaklık, K4: hidrotermal süre, K5: su miktarı) elde edilen mangan boratların Raman spektrumları verilmiştir.



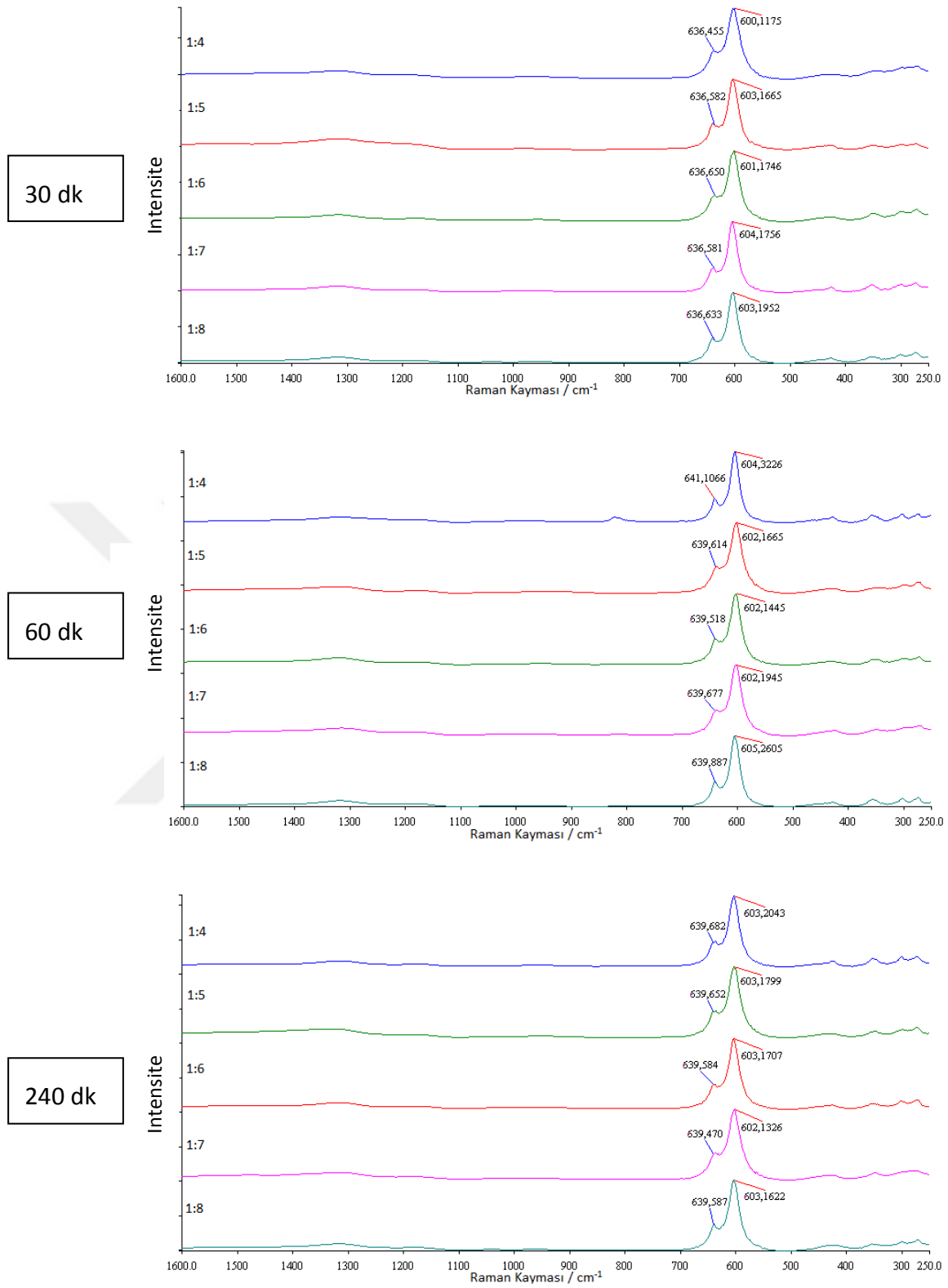
Şekil EK-B.1 K1: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 700, 800 ve 900°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları



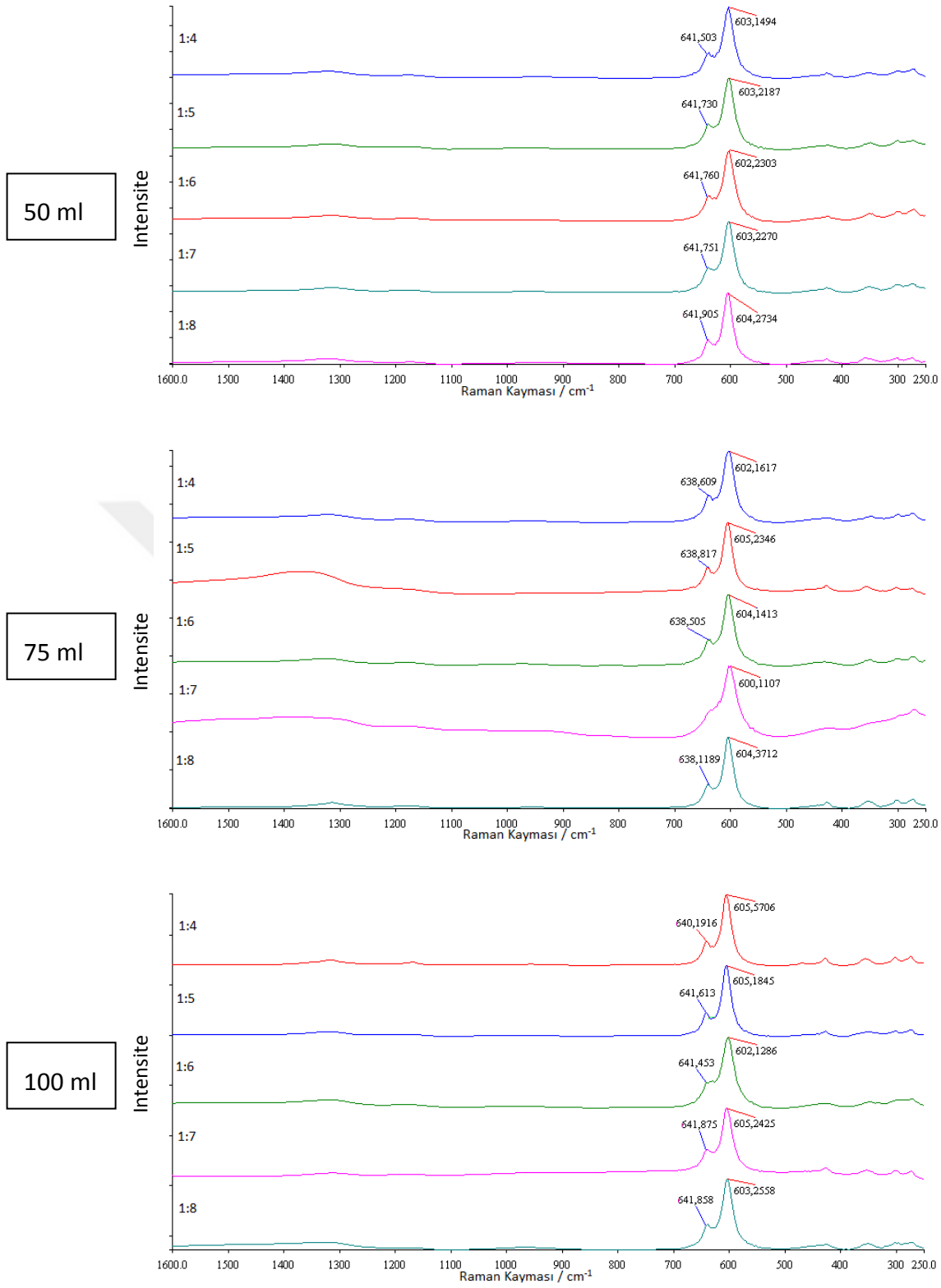
Şekil EK-B.2 K2: 25 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C’de, 30, 120 ve 240 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları



Şekil EK-B.3 K3: 25 ml su ile 30, 50 ve 70°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları



Şekil EK-B.4 K4: 25 ml su ile 90°C, 30, 60 ve 240 dk reaksiyon sürelerinde sentezlenip, 800°C'de, 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları



Şekil EK-B.5 K5: 50, 75 ve 100 ml su ile 90°C, 120 dk reaksiyon süresinde sentezlenip, 800°C'de 60 dk kalsine edilen mangan boratların Raman spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ebru FIRAT
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.08.1993/İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ebrufirat93@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen	Mensucat Santral Anadolu Lisesi	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016	Unipharma Cosmetic AR&GE	Ar-Ge Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri (Uluslararası-Tam metin)

1. Firat, E., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Tugrul, N., (2017). "Calcination Temperature Determination on the Synthesis of Manganese Borates from Manganese Sulfate Monohydrate", ICTE 2017: International Conference on Energy and Thermal Engineering: 25-28 April 2017, Istanbul.

