

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNEZYUM METALİNİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME
KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ferdi BOZYILAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

NİSAN 2022

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNEZYUM METALİNİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME
KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ferdi BOZYILAN
(36173615066)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN

NİSAN 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

“Magnezyum Metalinin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği” konulu yüksek lisans tezinin başlangıcından bitişine kadar olan süreçte bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve her daim desteğini hissettiğim danışman hocam Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN hocama sonsuz teşekkür ve saygılarımızı sunmayı bir borç bilirim.

Bu süre zarfında maddi ve manevi olarak hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen aileme ve eşime minnettarlığımı belirtip, sonsuz teşekkürler sunarım.



ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “**Magnezyum Metalinin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ferdi BOZYILAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Bor Elementi ve Özellikleri	3
2.2. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	5
2.3. Bazı Bor Bileşiklerinin Üretimi	8
2.4. Magnezyum	9
2.4.1. Magnezyum kaynakları ve magnezyum üretimi.....	10
2.5. Magnezyum Boratlar	11
2.5.1. Magnezyum borat minarelleri	11
2.5.2. Sentetik magnezyum boratlar ve üretim yöntemleri	12
2.6. Katalitik Olmayan Akışkan Katı Heterojen Reaksiyonların Kinetiği	16
2.6.1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli.....	18
2.6.2. Büzülen tanecik modeli.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	21
3.1.2. Kullanılan cihazlar	22
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. Çözme işleminin yapılışı.....	23
3.2.2. Magnezyum tayini.....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1. Metalik Magnezyumun Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Deneyleri	25
4.1.1. Magnezyumun çözünmesine borik asit derişiminin etkisi	25
4.1.2. Magnezyumun çözünmesine katı/sıvı oranının etkisi	27
4.1.3. Magnezyumun çözünmesine karıştırma hızının etkisi	29
4.1.4. Magnezyumun çözünmesine ortalama tane boyutunun etkisi.....	31
4.1.5. Magnezyumun çözünmesine reaksiyon sıcaklığının etkisi	33
4.2. Magnezyumun Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği.....	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Ekonomik öneme sahip olan bazı bor mineralleri .	4
Çizelge 2.2: Bor rezervinin dünyadaki dağılımı.	4
Çizelge 2.3: Bor minerallerinin Türkiye’deki rezerv durumu.	5
Çizelge 2.4: Rafine bor bileşikleri, konsantre bor mineralleri ve bor kimyasallarından bazılarının kullanım alanları.	6
Çizelge 2.5: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nce üretilmekte olan bazı bor bileşiklerine ait fiziksel özellikler.	9
Çizelge 2.6: Magnezyumun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.	10
Çizelge 2.7: Doğal magnezyum borat mineralleri.	12
Çizelge 2.8: Sabit boyutlu ve büzülen küresel tanecikler için dönüşüm zaman ifadeleri.	20
Çizelge 3.1: Çözünme deneylerinde kullanılan parametreler ve bunların değerleri.	24
Çizelge 4.1: Farklı borik asit derişimlerinde yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.	26
Çizelge 4.2: Farklı magnezyum miktarlarında yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.	29
Çizelge 4.3: Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.	30
Çizelge 4.4: Farklı tane boyutlarında yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.	32
Çizelge 4.5: Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.	34
Çizelge 4.6: Her bir deney parametresi için görünür hız sabiti değerleri.	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Türkiye'nin bor haritası.....	5
Şekil 2.2: Bor ürünlerinin daha fazla kullanıldığı sektörler.....	7
Şekil 2.3: Bor minerallerinden üretilen bazı önemli bor bileşikleri ve bunlardan elde edilen bor kimyasalları.	7
Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan deney düzeneği.....	22
Şekil 4.1: Magnezyumun çözünmesi üzerine borik asit derişiminin etkisi.....	26
Şekil 4.2: Magnezyumun çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	28
Şekil 4.3: Magnezyumun çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.....	30
Şekil 4.4: Magnezyumun çözünmesi üzerine ortalama tane boyutunun etkisi.	32
Şekil 4.5: Magnezyumun çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	33
Şekil 4.6: Akışkan filminden difüzyon kontrollü model için zamana karşı X grafiği.	36
Şekil 4.7: Kimyasal reaksiyon kontrollü model için zamana karşı $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği.....	37
Şekil 4.8: Kül filminden difüzyon kontrollü model için zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği.....	37
Şekil 4.9: Büzülen tanecik modelinde akışkan filminden difüzyon kontrollü durum için zamana karşı $1-(1-X)^{2/3}$ grafiği.	39
Şekil 4.10: Farklı borik asit derişimleri için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.	40
Şekil 4.11: Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.....	41
Şekil 4.12: Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.	41
Şekil 4.13: Farklı ortalama tane boyutları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.....	42
Şekil 4.14: Farklı reaksiyon sıcaklıkları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.....	42
Şekil 4.15: Borik asit derişimi için $-\ln(CA)$ 'ya karşı $-\ln k$ grafiği.....	44
Şekil 4.16: Katı/sıvı oranı için $-\ln(K/S)$ 'ye karşı $-\ln k$ grafiği.....	45
Şekil 4.17: Karıştırma hızı için $\ln(KH)$ 'ya karşı $\ln k$ grafiği.....	45
Şekil 4.18: Ortalama tane boyutu için $\ln(TB)$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.....	46
Şekil 4.19: Magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözünme prosesi için Arrhenius grafiği.....	46

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	A akışkanı
B	B katısı
b	Bir mol A başına reaksiyona giren B'nin molü
°C	Santigrad derece
C_A	Borik asit derişimi
C_{Ag}	Akışkan akımındaki A reaktanının derişimi
C_{As}	Tanecik yüzeyinde A akışkanının derişimi
dk	Dakika
D_e	Etkin difüzyon katsayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
k	Görünür hız sabiti
k_g	Kütle transfer kasayısı
KH	Karıştırma hızı
K/S	Katı/sıvı oranı
k_s	Yüzey reaksiyonu için hız sabiti
k_0	Arrhenius sabiti
L	Litre
M	Molarite
mL	Mililitre
μm	Mikrometre
rpm	devir/dk
R	Tanecik yarıçapı
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
ρ_B	B'nin molar yoğunluğu
T	Sıcaklık
TB	Tane boyutu
t	Zaman
τ	Tek bir taneciğin tam dönüşümü için gereken zaman
X	Dönüşüm kesri
X_B	B'nin dönüşüm kesri
a, b, c, d	Matematiksel modelde üs değerleri

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MAGNEZYUM METALİNİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Ferdi BOZYILAN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

53+viii sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Bu çalışmada, metalik magnezyumun borik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Deneysel çalışmada borik asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, ortalama tane boyutu ve katı/sıvı oranının magnezyumun çözünme hızı üzerine olan etkileri belirlenmiştir. Magnezyum çözünme hızının borik asit derişimi ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla, katı/sıvı oranı ve tane boyutunun ise azalmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının ise çözünme hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak magnezyumun borik asit çözeltilerindeki çözünmesini temsil eden bir matematiksel model oluşturulmuştur. Çözünme hızının birinci mertebe kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 40.12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum, Borik asit, Çözünme kinetiği, Magnezyum borat

ABSTRACT

Master Thesis

DISSOLUTION KINETICS OF MAGNESIUM METAL IN BORIC ACID SOLUTIONS

Ferdi BOZYILAN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

53+viii pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

In this study, the dissolution kinetics of metallic magnesium in boric acid solutions was investigated. In the experimental study, the effects of the concentration of boric acid, reaction temperature, stirring speed, average particle size, and solid to liquid ratio were determined on the dissolution rate of magnesium. It was determined that the dissolution rate of magnesium increased with increasing boric acid concentration and reaction temperature, and with decreasing solid to liquid ratio and particle size. It was observed that the stirring speed has not a significant effect on the dissolution rate. A mathematical model representing the dissolution of magnesium in boric acid solutions was constructed using the experimental data obtained. It was determined that the dissolution rate obeyed the first order kinetic model. The activation energy for the dissolution process was calculated to be 40.12 kJ/mol.

Keywords: Magnesium, Boric acid, Dissolution kinetics, Magnesium borate

1. GİRİŞ

Endüstride önemli bir yere sahip olan bor, çeşitli alanlarda kullanıma sahiptir. Doğada var olan bor minerallerinin madencilik ve birtakım metalürjik işlemlere maruz bırakılmasından sonra çeşitli bor bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmektedir. Bor mineralleri doğal halleriyle ticari öneme sahip olmakla birlikte, rafine bor bileşikleri oldukça geniş bir kullanım alanı bulmakta ve ekonomik olarak da daha değerli olmaktadır. Bor bileşik veya mineralleri B_2O_3 içeriklerine veya fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı kullanım alanlarına sahiptirler.

Başlıca boraks, uleksit ve kolemanit gibi bor minerallerinden boraks deka ve penta hidrat, borik asit, susuz boraks, susuz borik asit ve sodyum perborat gibi önemli bor bileşiklerinin üretimi yapılmaktadır. Sözü edilen bileşikler başta cam, seramik, metalürji, nükleer sanayi, tarım ve kimya olmak üzere çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, konsantre ve rafine bor ürünlerinden günümüzde çeşitli uç ürünlerin üretimi üzerine çeşitli araştırmalar yapılmakta ve bunların bir kısmı büyük ölçekli üretime dönüşebilmektedir. Bu tip ürünlere çinko borat, magnezyum diborür, bor karbür, disodyum oktaborat tetrahidrat ve sodyum bor hidrür örnek olarak verilebilir.

Bor bileşikleri her ne kadar doğal olarak bulunsa da laboratuvar koşullarında da çeşitli bor bileşiklerini yüksek saflıkta sentezlemek mümkün olmaktadır. Magnezyum boratlar bor bileşikleri arasında önemli bir yere sahip olup çok çeşitli alanlarda kullanılabilir. Çeşitli magnezyum boratlar doğal olarak bulunmaktadır. Szaybelyit ($Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$), hidroborasit ($CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$) ve kloropinnoit ($2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$) en sık karşılaşılan doğal magnezyum borat mineralleridir. Bunun yanı sıra farklı yöntemler vasıtasıyla farklı bileşimlere sahip magnezyum borat bileşiklerini sentezlemek de mümkündür.

Ülkemizde zengin bor rezervleri bulunmakla birlikte konsantre ve rafine bor bileşikleri haricinde kayda değer miktarda farklı bor bileşiklerinin üretimi söz konusu değildir. Magnezyum borat bileşikleri göz önüne alındığı zaman, çeşitli magnezyum bileşikleri ile boraksın reaksiyonundan farklı bileşimlere sahip yüksek saflıkta magnezyum borat bileşiklerinin sentezlemesi mümkündür. Bu amaçla magnezyum sülfat heptahidrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ve sodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) yardımıyla magnezyum borat bileşikleri sulu ortamda meydana gelen reaksiyonlar ile üretilebilmektedir.

Sentezlenen magnezyum boratlar, $MgO.B_2O_3.nH_2O$, $MgO_3.B_2O_3.nH_2O$, $2MgO.B_2O_3.nH_2O$ ve $2MgO_3.B_2O_3.nH_2O$ gibi farklı kimyasal bileşimlere sahip olabilmektedir ve özelliklerine göre çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Sentezlenen magnezyum boratlar lüminesans ve termolüminesans malzeme olarak kullanılabilir. Bununla birlikte hidrokarbon çeviriminin katalizinde, x-ışını ekranlarında, katot ışını tüplerinde, elektroindirgen veya destek maddesi olarak plastik malzeme üretiminde de uygulama alanı bulabilmektedir.

Türkiye dünyadaki en büyük bor rezervlerine sahip olduğundan esasen önemli bir gelir kaynağına da sahip olmaktadır. Böylece bu doğal kaynakların daha etkin bir şekilde değerlendirilmesi ve ülke ekonomisine daha fazla katkıda bulunması için çalışmalar yapılması gerekmektedir. Farklı yöntemlerle magnezyum borat bileşikler üretilmiş olmakla birlikte bu tez çalışmasında metalik magnezyum ve borik asidin sulu çözeltilerinden hareket ederek hidrometalurjik yöntemle magnezyum borat üretimi hedeflenmiştir. Bu yolla magnezyum borat üretiminin gerçekleştirilebilmesi için ilk aşama olarak, magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözündürülmesi gerekmektedir. Böylece, mevcut tez çalışmasında sözü edilen yöntemle magnezyum borat üretiminin ilk aşaması olan magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözünmesi ve çözünme prosesinin kinetiği incelenmiştir. Borik asit derişimi, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve ortalama tane boyutu gibi parametrelerin magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü nasıl etkilediği belirlenmiş ve buna ilişkin bir matematiksel model ortaya koyulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilecek verilerden yararlanarak farklı bileşimlere sahip magnezyum borat bileşiklerini evaporatif kristalizasyon yöntemi ile elde etmek mümkün olabilecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bor element halinde doğrudan kullanım alanı bulmasa da çeşitli bor bileşikleri endüstrinin birçok alanında geniş bir kullanım yeri bulan önemli maddelerdir. Bor bileşikleri için esas ham madde kaynağı Türkiye’de bolca bulunan tinkal, kolemanit ve uleksit gibi bor mineralleridir. Bunlardan başka magnezyum boratlar da doğal olarak bulunmakla birlikte yukarıda bahsedilen bor mineralleri kadar yaygın değildir ve oldukça fazla miktarda safsızlık barındırırlar. Yüksek saflıkta magnezyum boratlar borik asit ve boraks dekahidrat gibi saf bor bileşikleri ile magnezyumun çeşitli bileşiklerinden farklı yöntemler yardımı ile üretilmektedir.

2.1. Bor Elementi ve Özellikleri

Periyodik tablonun 5. elementi olan bor (B) 3A grubunda yer almakta olup grubun metal özelliği göstermeyen tek elementidir. Borun iki kararlı izotopu mevcut olup, atom numarası 5 ve atom ağırlığı da 10.81 g/mol’dür. Özgül ağırlığı 2.84, yoğunluğu 2.34 g/mL, erime noktası 2300 °C ve kaynama noktası 3660 °C’dır. Elmastan sonraki en sert element olarak bilinir. Elektrik iletkenliği düşük sıcaklıklarda oldukça düşük olup, ısıtıldığında bu özelliği artmaktadır. Elementel borun kimyasal davranışı tane boyutuna ve morfolojisine bağlı bir şekilde değişmektedir. Kristalin borun kolaylıkla reaksiyon vermediği bilinmektedir. Ancak amorf yapıda ve mikrometre boyutundaki bor bir hayli reaktiftir ve kolaylıkla kimyasal reaksiyona girebilmektedir. Oda sıcaklığında bor, kimyasal etkilere karşı dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda suyla reaksiyon verebilmekte ve borik asit oluşturabilmektedir. Mineral asitlerle olan reaksiyonu asidin derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Doğada yayılmış olmasına rağmen yerkabuğunun sadece %0.001’ini oluşturmakta ve serbest halde bulunmamaktadır. Genellikle sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metallerle birlikte yapılarında farklı oranlarda B₂O₃ bulunduran borat mineralleri veya doğal borik asit (sassolit) halinde bulunmaktadır. Böylece bor mineralleri, bileşimlerinde bulunan kristal suyu ile kalsiyum, sodyum ve magnezyum gibi elementlerin miktarlarına göre adlandırılmaktadır [1-7].

Çok sayıda bor minerali bilinmekle birlikte bunların ticari öneme sahip olanlarının sayısı ise sınırlıdır. Tinkal, tinkalkonit, kolemanit, uleksit, probertit, padermit, hidroborasit ve szaybelit ticari önemi olan belli başlı bor mineralleri arasında bulunmaktadır. Çizelge 2.1’de ekonomik öneme haiz olduğu bilinen bazı bor mineralleri

gösterilmiştir [1,2]. Türkiye'deki ekonomik değere sahip olan bor mineralleri arasında tinkal, uleksit ve kolemanit sayılabilir.

Çizelge 2.1: Ekonomik öneme sahip olan bazı bor mineralleri [1,2].

Mineral	Formül	B ₂ O ₃ , %	Bulunduğu Yer
Tinkal (Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.6	Kırka, Bigadiç, Emet, A.B.D
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	Kırka, Arjantin, A.B.D
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Emet, Kırka, Arjantin
Propertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49.6	Emet, Kestelek, A.B.D.
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Emet, Küçükler Bigadiç
Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Sultan çayır, Bigadiç
Szaybelit	MgBO ₂ OH	41.4	Çin, Kazakistan
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Emet

Dünya üzerinde bor mineralleri geniş bir alana yayılmış olmasına rağmen çoğunlukla Türkiye, ABD, Rusya, Güney Amerika Ülkeleri (Peru, Arjantin ve Şili) ve Çin Halk Cumhuriyeti'nde bor yataklarının daha fazla olduğu bilinmektedir. Dünya genelindeki bor rezervleri için tam bir miktar vermek zordur. Bununla birlikte Çizelge 2.2'de bazı ülkelerin rezervleri 2016 yılı verileri dikkate alınarak gösterilmiştir [8].

Çizelge 2.2: Bor rezervinin dünyadaki dağılımı [8].

Ülke	Toplam Rezerv (B ₂ O ₃ , x1000 ton)	Toplam Rezerv (B ₂ O ₃ , %)
Türkiye	953.300	72.8
Rusya	100.000	7.6
A.B.D.	80.000	6.1
Çin	47.000	3.6
Şili	41.000	3.1
Sırbistan	24.000	1.8
Peru	22.000	1.7
Bolivya	19.000	1.5
Kazakistan	15.000	1.1
Arjantin	9.000	0.7
Toplam	1.310.300	100.0

Çizelge 2.2'ye göre Türkiye yaklaşık %73'lük payla dünyadaki en büyük rezerve sahiptir. Türkiye'deki bor yatakları Şekil 2.1'de görüleceği gibi daha çok Balıkesir, Eskişehir, Kütahya ve Bursa bölgelerinde yer almaktadır. Türkiye'de yer alan bor minerallerinin rezerv durumu Çizelge 2.3'de verilmiştir [8].



Şekil 2.1: Türkiye'nin bor haritası [8].

Çizelge 2.3: Bor minerallerinin Türkiye'deki rezerv durumu [8].

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon Ton)
Uleksit ve Kolemanit (Emet)	1.815
Tinkal (Kırka)	832.7
Uleksit ve Kolemanit (Bigadiç)	631.8
Kolemanit (Kestelek)	5.3
Toplam	3.285

2.2. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

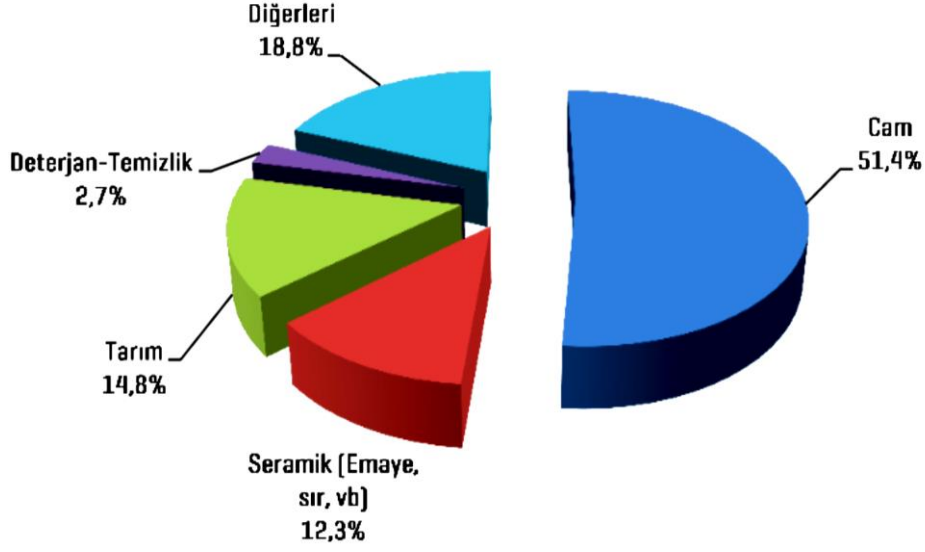
Borun doğrudan mineral olarak kullanım sınırlı olmakla birlikte bu minerallerden üretilen bor bileşikleri pek çok sektörde değerlendirilmektedir. Deterjan ve cam sanayi, tarım, seramik, uzay ve havacılık araçları, askeri araçlar, yangın geciktirici maddeler, elektronik ve iletişim, enerji, inşaat, yakıt pilleri, metalürji ve otomotiv sanayisi gibi pek çok alanda bor ürünlerinden faydalanılmaktadır. Rafine bor bileşikleri, konsantre bor mineralleri ve bor kimyasallarından bazılarının belli başlı kullanım alanları Çizelge 2.4'te verilmiştir [5,7].

Çizelge 2.4: Rafine bor bileşikleri, konsantre bor mineralleri ve bor kimyasallarından bazılarının kullanım alanları [5,7].

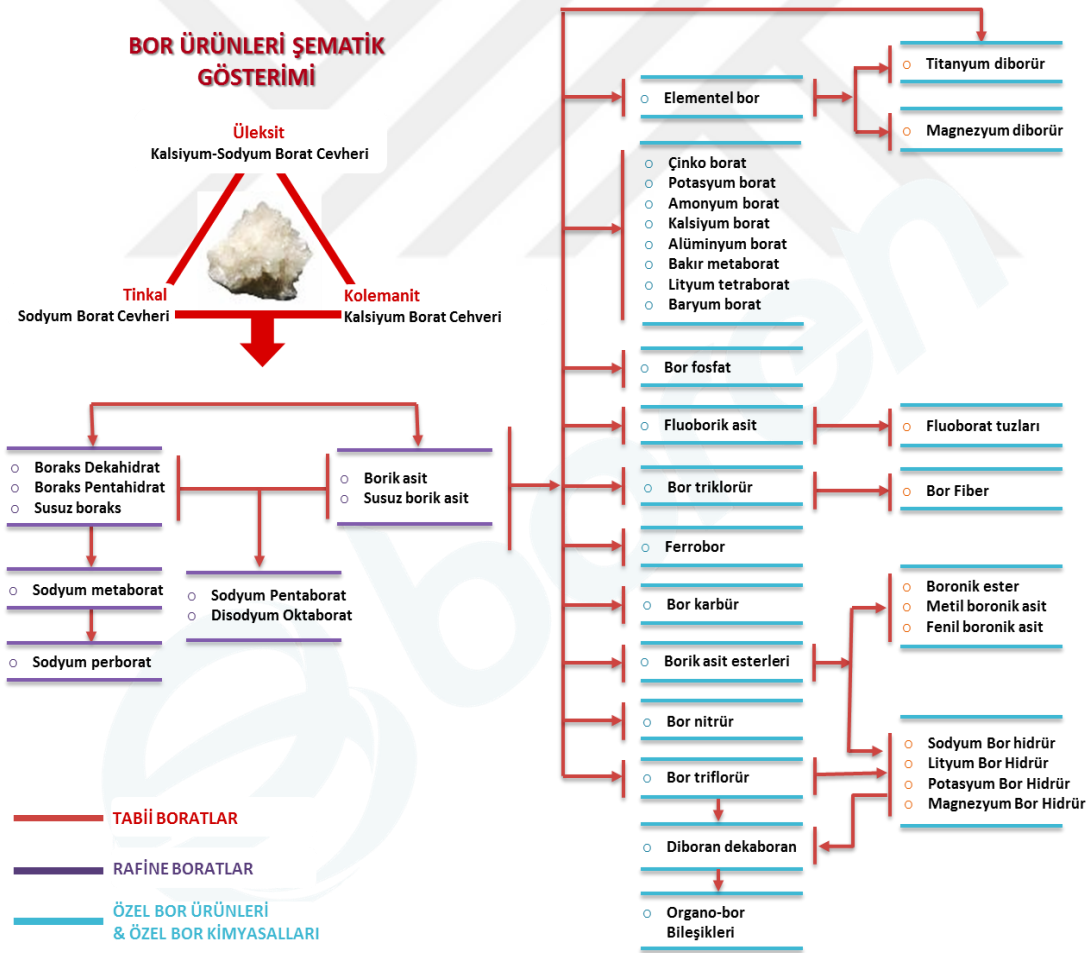
Ürün	Kullanım Alanı
Amorf bor	Askeri piroteknik alanında
Kristalin bor	Nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde
Bor flamentleri	Havacılık sektöründe, spor ve kompozit malzemelerde
Bor halidler	İlaç sanayi, katalizör, elektronik parçalarda, fiber optik kablolarda
Özel sodyum boratlar	Gübreler ve zirai ilaçlarda, yangın geciktirici olarak, yapıştırıcılar, deterjan ve temizlik maddelerinde
Fluoborik asit	Kaplama çözeltilerinde
Trimetil borat	Sodyum bor hidrür
Sodyum bor hidrür	Metal yüzeylerin temizlenmesinde ve kâğıt hamuru beyazlatmada
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak
Kolemanit	Bor alaşımlarında, nükleer atık depolamada, cüruf yapıcı madde olarak
Uleksit ve Probertit	Borosilikat cam ve gübre üretiminde
Tinkal	Boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraks üretiminde
Borik asit	Isıya dayanıklı cam ve cam elyafi, bor alaşımlarında, nükleer uygulamalarda, yangın geciktiricilerde, çeşitli gübrelerde, antiseptikler, katalizörler, emaye
Susuz boraks	Metalurjide cüruf yapıcı olarak, yangın geciktiricilerde, cam üretimi, emaye
Sodyum perborat	Diş macunlarında, dezenfektan üretiminde, deterjanlarda
Disodyum metaborat	Zirai ilaçlarda, fotoğrafçılık, tekstil ve deterjan sektörü
Sodyum pentaborat	Gübrelerde ve yangın geciktiricilerde
Rafine boraks pentahidrat	Korozyon önleyici olarak, ilaç ve kozmetiklerde, cam, yangın geciktiricilerde, zirai mücadelede, tekstil ve deri sektöründe, çimentolarda

Bununla birlikte bor ürünlerinin yaklaşık %80 kadarının daha yoğun bir şekilde seramik, deterjan, cam ve tarım sektörlerinde kullanıldığı Şekil 2.2'den anlaşılmaktadır [8].

Bor minerallerinin yaklaşık %10'luk bir bölümü doğrudan doğruya ham mineral olarak kullanılır. Ancak çok daha önemli bir kısmı bu minerallerden bor bileşiklerinin ve özel bazı bor kimyasallarının üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te bor minerallerinden elde edilen rafine bor ürünleri ve bu ürünlerden üretilen önemli bazı bor kimyasalları verilmiştir [7].



Şekil 2.2: Bor ürünlerinin daha fazla kullanıldığı sektörler [8].

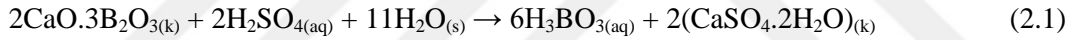


Şekil 2.3: Bor minerallerinden üretilen bazı önemli bor bileşikleri ve bunlardan elde edilen bor kimyasalları [7].

2.3. Bazı Bor Bileşiklerinin Üretimi

Kullanılan birçok bor bileşiği olmasına rağmen endüstriyel olarak elde edilen ve dünya genelinde pazar sahibi olan 4 temel bor bileşiğinden söz edilebilir. Boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit ve susuz boraks bu 4 önemli bor ürününü oluşturmaktadır. Başka bor bileşiklerinin üretiminde yukarıda sayılan bor bileşiklerinin temel hammadde olarak kullanıldıkları söylenebilir. Bunların yanı sıra endüstriyel boyutta üretilen sodyum perborat da ticari olarak bir öneme sahip bor ürünleri arasında bulunmaktadır [9,10].

Borik asit (H_3BO_3), kristal yapıda renksiz bir maddedir ve sulu çözeltileri zayıf asidik bir özelliğe sahiptir. Sassolit ismiyle bilinen doğal mineral şeklinde bulunsa da çoğu zaman başka bor minerallerinden üretilmektedir. Borik asit Türkiye’de kalsine kolemanitin derişik sülfürik asitte çözünmesinden sonra oluşan çözeltiden üretilmektedir. Eşitlik 2.1’de verilmiş olan kimyasal reaksiyona göre meydana gelen jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) filtrasyonla çözeltiden ayrıldıktan sonra süzütünün kristalizatörlerde kristallendirilmesiyle borik asit üretilmektedir [9,11,12].



$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (boraks dekahidrat) ve $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ (boraks pentahidrat) önemli bor mineralleri arsında yer alan tinkalden üretilmektedir. Konsantre edilmiş tinkalin 95-100 °C’lik suda çözünmesiyle oluşan çözeltideki katı kısımlar, çözeltiye flokülant eklenmesiyle çöktürülerek ayrılır. Ardından doygun haldeki çözelti 66 °C’deki kristalizatöre beslenerek $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ elde edilir. Oluşan kristaller alındıktan sonra çözelti 46 °C’deki kristalizatöre gönderilir ve burada $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ üretilir [9-11].

$Na_2B_4O_7$ (susuz boraks) ise sulu $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ’ın kalsine edilmesi ve eritilmesi yoluyla borat camı halinde elde edilmektedir. Kalsinasyon neticesinde meydana gelen $Na_2B_4O_7$ 741 °C’de erir. Oluşan eriyik hızlıca soğutulduğunda amorf camsı bir yapı meydana gelir [9-11,13]. Susuz borik asit de (B_2O_3) önemli bor ürünlerinden birisi olup H_3BO_3 ’ün dehidrasyonu neticesinde elde edilmektedir [13].

Çizelge 2.5’te Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nce üretilmekte olan $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$ ve B_2O_3 ’ün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [13].

Doğal olarak mevcut olmayan ya da mevcut olsa bile oldukça saf olması arzulanan ve özel kullanım yerlerine sahip bazı bor ürünleri veya bileşikleri gerek laboratuvar gerekse endüstriyel ölçekte üretilebilmektedir. Böylesi bor bileşikleri katı hal reaksiyonu, kristalizasyon, çöktürme ve hidrotermal yöntemler vasıtasıyla üretilebilmektedir.

Çizelge 2.5: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nce üretilmekte olan bazı bor bileşiklerine ait fiziksel özellikler [13].

Fiziksel Özellik	Bor Bileşiği				
	Borik Asit	Boraks Dekahidrat	Boraks Pentahidrat	Susuz Boraks	Bor Oksit
Molekül ağırlığı, g/mol	61.83	381.37	291.35	201.27	69.62
Özgül ağırlık (20 °C'de)	1.51	1.73	1.815	2.367	1.84
Yığın yoğunluk, g/cm ³	0.892	0.835	0.966	1.270	0.629
Erime noktası, °C	450	741	741	741	450
Kaynama noktası, °C	1860	1575	1575	1575	1860
Isı kapasitesi, J/(g.°C)	24.7	4.0	7.6	6.3	18.6
Isı iletkenliği, W/(m.K)	0.407	0.740	0.647	0.495	0.138
Difüzyon katsayısı, cm ² /s	1.1x10 ⁻⁵	0.6x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻⁵
Özgül yüzey alanı, m ² /g	<1	13.55	<1	<1	<1

2.4. Magnezyum

Magnezyum periyodik tabloda toprak alkali metallerin yer aldığı 2A grubunda atom numarası 12 ve mol kütlesi 24.31 g/mol olan bir element olarak bulunmaktadır. Standart elektrot potansiyeli -2.36 V olan magnezyum en aktif metaller arasında yer alması sebebiyle doğada genellikle serbest halde bulunmaz ve metalik halde elde edilmesi de ergimiş tuzlarının elektrolizi yoluyla olur. Yer kabuğunda yaklaşık %2,1 civarında bulunan magnezyum en yaygın sekizinci element olarak bilinir [2,14].

Magnezyum gümüş beyazlığında olup bilinen en hafif metallerden birisi olması sebebiyle endüstride önemli bir yere sahiptir. Saf magnezyum yüksek korozyon direncine sahip olmasına karşın bu haliyle oldukça yumuşaktır. Dolayısıyla saf magnezyum fazla bir kullanım alanı bulamaz. Ancak başta alüminyum olmak üzere çinko ve zirkonyum gibi metallerle elde edilen alaşımları oldukça dayanıklıdır ve geniş bir alanda kullanılır. Magnezyum alüminyumla oluşturduğu alaşımlar başlıca havacılık (iniş takımları, gövde ve motor parçaları), makine (hava soğutmalı motorlar), silah (füzelerde) ve hafif araç ve gereç endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır. Yükseltgenme potansiyelinin yüksek oluşu sebebiyle zirkonyum, titanyum, uranyum ve berilyum gibi metallerin üretiminde indirgen madde olarak kullanılmaktadır. Yine bu özelliği sebebiyle demir ve çelikten yapılmış

malzemelerin korozyondan korunması (katodik koruma) için anot olarak kullanılır. İnorganik ve organik asitlerde kolaylıkla çözünürken alkali ortamlarda metal yüzeyinde oluşan koruyucu $Mg(OH)_2$ tabakası sebebiyle çözünmez. Magnezyum aktif bir metal olduğundan suyla bile kolaylıkla tepkimeye girer ve H_2 gazı oluşur. Aynı zamanda kuru havada $645\text{ }^\circ\text{C}$ gibi bir sıcaklıkta tutuşarak kolaylıkla yanabilir [2,15,16]. Çizelge 2.6'da magnezyumun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir [2].

Çizelge 2.6: Magnezyumun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [2].

Simgesi	Mg
Atom Numarası	12
Atom Ağırlığı	24.31 g/mol
Değerliği	+2
Erime Noktası	$650\text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	$1107\text{ }^\circ\text{C}$
Yoğunluğu	1.74 g/cm^3
Buharlaşma Gizli Isısı	5.25 MJ/kg
Erime Isısı	0.37 MJ/kg
Isıl İletkenliği	155 W/(m.K)
Elektrik İletkenliği	$4.45\text{ }\mu\Omega\text{.cm}$
Özgül Isısı	1030 J/(kg.K)

2.4.1. Magnezyum kaynakları ve magnezyum üretimi

Yukarıda ifade edildiği gibi magnezyum oldukça aktif bir metal olduğundan dolayı doğada serbest metal olarak bulunmaz. Genel olarak çeşitli cevherlerde mineralleri halinde bulunmakla birlikte deniz suyunda ve tuzlu sularda çözülmüş halde bulunur. Magnezyum için temel hammadde kaynakları olarak dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), magnezit ($MgCO_3$) ve brusit ($Mg(OH)_2$) gibi mineraller sayılabilir. Bunların yanı sıra karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot xH_2O$), kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), bişofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), langbeinit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$) gibi tuzlar da magnezyumun doğal kaynakları arasındadır. Olivin ($Mg \cdot Fe(SiO_4)_2$) ve forsterit ($Mg_2 \cdot SiO_4$) gibi silikatli mineralleri de bulunmaktadır. Dünyadaki magnezyum üretiminin önemli bir kısmı dolomitten sağlanırken, geri kalanı tuz minerallerinden, deniz suyundan, potas üretimi sonrası oluşan magnezyumca zengin sudan ve magnezitten sağlanır [2].

Ticari olarak magnezyum metalinin üretimi magnezyum klorür eriyiğinin elektrolizi yoluyla yapılır. Bunun için magnezitten ($MgCO_3$) karbondioksit ve brusitten ($Mg(OH)_2$) su uzaklaştırıldıktan sonra magnezya (MgO) elde edilir. Elde edilen MgO kok ile karıştırılır

ve elektrolitik hücreden oluşan klor gazı (Cl_2) kullanılarak yaklaşık $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmak suretiyle reaksiyon gerçekleştirilir. Bu reaksiyon neticesinde oluşan eriyik halindeki magnezyum klorür (MgCl_2) elektroliz hücresine transfer edilir ve burada elektroliz işlemi yapılarak metalik magnezyum elde edilir [2,17].

2.5. Magnezyum Boratlar

Doğal olarak mevcut olan veya çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş olan ve farklı kimyasal yapılara sahip çok çeşitli magnezyum borat bileşiği mevcuttur ve bunlar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Farklı kimyasal bileşime sahip magnezyum boratlar, gerek bor gerekse magnezyum içerikleri sebebiyle toprağın pestisitlerden temizlenmesinde, süper iletken magnezyum diborür eldesinde, katalizör üretiminde, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, metal yüzeylerinin yalıtkan kaplama bileşimlerinde, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimlerinde, sürtünmeyi ve aşınmayı azaltıcı katkı maddesi olarak yağlarda, deterjan bileşimlerinde, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktirici malzemelerde kullanım alanı bulan oldukça önemli bor bileşikleridir [16,18-21].

Magnezyum ve bor içeren çıkış maddelerinden hareketle yüksek saflıkta magnezyum borat bileşikleri üretmek mümkündür. Sentezlenen yüksek saflıktaki magnezyum boratlar dozimetrelerde termoluminesans malzeme olarak kullanılabilir. $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve MgB_2O_4 bileşikleri lüminesans malzeme olarak floresans boşalım lambalarında, hidrokarbon çevirimlerinin katalizinde, x-ışını ekranlarında, katot ışını tüplerinde, elektroindirgen veya destek maddesi olarak plastik malzeme üretiminde uygulama alanına sahiptir. Bunlara ilave olarak borik asit içeren radyoaktif atıkların giderilmesinde de magnezyum borat bileşikleri kullanılabilir [22].

2.5.1. Magnezyum borat mineralleri

Doğada mevcut olan magnezyum borat mineralleri susuz, kristal suyu içeren ve klor içerikli olanlar olmak üzere başlıca üç gruba ayrılabilir. Bunlar arasında kristal suyu içeren inderit [$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$], hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kurnakovit [$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$] ve szaybelyit ($\text{MgBO}_2 \cdot \text{OH}$) gibi boratlar daha yaygın olarak bilinmektedirler [21,23].

Doğal olarak bilinen bazı magnezyum borat mineralleri Çizelge 2.7'de [16,22] gösterilmiştir.

Çizelge 2.7: Doğal magnezyum borat mineralleri [16,22].

Mineral Adı	Formül	B ₂ O ₃ içeriği, %
Admontit	MgB ₆ O ₁₀ ·7H ₂ O	17.28
Aksait	MgB ₆ O ₇ (OH) ₆ ·2H ₂ O	19.12
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	19.30
Floroborit	Mg ₃ (BO ₃)(F,OH) ₃	6.41
Halurgit	Mg ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ₂ ·H ₂ O	19.25
Hungchaoit	MgB ₄ O ₅ (OH) ₄ ·7H ₂ O	12.66
İnderit	MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ ·5H ₂ O	11.59
Kanavesit	Mg ₂ (CO ₃)(HBO ₃)·5H ₂ O	4.18
Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	11.35
Kurnakovit	MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ ·5H ₂ O	11.59
Mcallisterit	Mg ₂ B ₁₂ O ₁₄ (OH) ₁₂ ·9H ₂ O	16.88
Pinnoit	MgB ₂ O ₄ ·3H ₂ O	13.19
Preobrazhenskit	Mg ₃ B ₁₁ O ₁₅ (OH) ₉	20.33
Shabinit	Mg ₅ (BO ₃)Cl ₂ (OH) ₅ ·4H ₂ O	2.65
Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	14.39
Sülfoborit	Mg ₃ B ₂ (SO ₄)(OH) ₈ (OH,F) ₂	5.98
Szaybelyit	MgBO ₂ (OH)	12.85
Wightmanit	Mg ₅ (BO ₃)O(OH) ₅ ·2H ₂ O	3.41

2.5.2. Sentetik magnezyum boratlar ve üretim yöntemleri

Farklı kimyasal bileşime sahip magnezyum boratların üretimi için birçok yöntem bulunmasına rağmen esas olarak hidrotermal ve yüksek sıcaklık içeren termal (katı hal) metotlardan yararlanılmaktadır. Bunlara ilave olarak kristalizasyon ve çöktürme yöntemleri kullanılarak da magnezyum boratlar sentezlenebilmektedir. Yapay olarak üretilen magnezyum boratlar başlıca Mg₂·B₂O₅, MgO·B₂O₃·nH₂O, MgO·3B₂O₃·nH₂O, 2MgO·B₂O₃·nH₂O, 2MgO·3B₂O₃·nH₂O gibi çeşitli bileşimlerde olabilmekte ve özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılmaktadırlar [24,25].

Hidrotermal yöntem esas itibarıyla magnezyum ve bor içeren hammaddelerin sulu ortamda çözündürülmesinden sonra yüksek sıcaklık ve basınç altında reaksiyona sokulmaları prensibine dayanır. Bu yöntemde daha çok hidrate magnezyum boratlar elde edilmiş olur.

Hidrotermal yöntem kullanılarak yapılan bir çalışmada 3 M H₃BO₃ ve 2 M MgCl₂ içeren bir çözelti üzerine 4 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çalışmada Mg/B/Na molar oranı 2/3/4 olarak alınmıştır. Oluşan yoğun kıvamlı karışım daha sonra bir otoklava konulmuş ve 240 °C'de 18 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Belirtilen süre sonunda karışım oda sıcaklığına

soğutulmuştur. Oluşan katı filtre edilerek çözeltilen ayrılmış ve vakum altında 6 saat süreyle 105 °C'de kurutulmuştur. Sentez neticesinde MgBO₂(OH) yapısında nano boyutta magnezyum borat elde edildiği ifade edilmiştir [26].

Başka bir çalışmada yine 3 M H₃BO₃ ve 2 M MgCl₂ içeren bir çözelti üzerine 4 M NaOH çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında karışmaları sağlandıktan sonra bu karışım bir otoklava boşaltılmış ve 200 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle reaksiyon yapılmıştır. Karışım oda sıcaklığına soğutulup süzme işlemi yapılmış ve elde edilen katı 105-110 °C arasında 12 saat süre ile kurutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen katının MgBO₂(OH) yapısında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen hidrate magnezyum borat bileşiği daha sonra 700 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca kalsine edilmiş ve Mg₂B₂O₅ yapısında susuz magnezyum boratın üretildiği belirtilmiştir [27].

2MgO·B₂O₃·H₂O bileşimine sahip bir magnezyum borat bileşiğinin sentezlenmesi için hidrotermal yöntemden yararlanılmıştır. Sentez için çıkış maddeleri olarak 2MgO·2B₂O₃·MgCl₂·14H₂O ve H₃BO₃ bileşikleri kullanılmıştır. 1.86 g 2MgO·2B₂O₃·MgCl₂·14H₂O, 1.85 g H₃BO₃ ve 20 mL su kullanılarak bir karışım hazırlanmış ve bu karışım bir otoklava konularak 3 gün boyunca 180 °C'de reaksiyon yürütülmüştür. Oluşan katı ürün ayrıldıktan sonra 80 °C'de kurutulmuş ve kimyasal analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda sentezlenen ürünün %47.21 MgO, %41.24 B₂O₃ ve %11.36 H₂O içerdiği belirlenmiştir [28].

MgO ve H₃BO₃'ün başlangıç maddeleri olarak kullanıldığı bir başka çalışmada MgO/H₃BO₃ molar oranı 1/6 olarak alınmış ve hidrotermal yöntemle magnezyum borat hazırlanmıştır. Magnezyum borat sentezi 80, 90 ve 100 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde yapılmıştır. Çalışma sonucunda 100 °C ve 120 dakika süre sonunda admontit yapısında hidrate magnezyum borat sentezlendiği ifade edilmiştir. Elde edilen ürünün termal dekompozisyon kinetiği de incelenmiş ve dekompozisyonun olayının iki dehidrasyon basamağı içerdiği belirtilmiştir [29].

Termal yöntem ile sentezlenen magnezyum boratlar genellikle susuz halde elde edilirler. Termal yöntem veya katı hal sentezi çıkış maddelerinin katı haldeyken belirli oranlarda karıştırılması ve daha sonra yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmeleri esasına dayanır.

Termal yöntem kullanılarak magnezyum borat hazırlanması ile ilgili yapılan bir çalışmada, Mg(OH)₂ ve H₃BO₃ başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. 233.36 mg

Mg(OH)₂ ve 370.89 mg H₃BO₃ katı halde alınarak bir havanda karıştırıldıktan sonra elde edilen katı karışım bir alüminyum kroze konulmuştur. Kroze 900 °C'deki bir fırına yerleştirildikten sonra 3 saat süresince bekletilmiştir. Bu süre boyunca meydana gelen katı hal reaksiyonu neticesinde nano boyutta Mg₂B₂O₅ oluştuğu belirlenmiştir [30].

Obut [31] tarafından yapılan bir deneysel çalışmada MgO-B₂O₃ ve MgO-H₃BO₃ katı karışımları kullanılarak termal yöntemle magnezyum borat sentezlenmesi incelenmiştir. Deneysel farklı MgO/B₂O₃ molar oranlarına sahip katı karışımlar kullanılarak 500-900 °C aralığındaki sıcaklıklarda yapılmıştır. Elde edilen bulgulara göre MgO-H₃BO₃ karışımından oda koşullarında Mg₂B_{1.82}H_{0.51}O₅·1.07H₂O ve MgB₆O₁₀·5H₂O bileşiminde hidrate magnezyum boratların oluştuğu, susuz magnezyum boratların ise MgO-B₂O₃ karışımı ile yapılan deneylerde 500 °C'de oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Aynı zamanda magnezyum borat sentezlenmesinde H₃BO₃'ün B₂O₃'ten daha reaktif olduğu da belirtilmiştir.

MgCl₂·6H₂O, MgO ve B₂O₃'ün başlangıç maddeleri olarak kullanıldığı bir çalışmada magnezyum borat sentezi 600-900 °C aralığında ve farklı reaksiyon sürelerinde incelenmiştir. Çalışmada magnezyum borat bileşiğinin sentezi için optimum koşullar belirlenmiştir. Buna göre MgCl₂·6H₂O ve B₂O₃ molar oranının 5/6.5, 5/7.5, 6/6.5, 6/7.5, 7/6.5, 7/7.5, reaksiyon sıcaklığının 600 °C ve reaksiyon süresinin 1 saat olduğu koşullar magnezyum borat sentezi için optimum koşullar olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiğin karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM teknikleri ile yapılmış ve elektriksel ve optik özellikleri de incelenmiştir [32].

Çöktürme yöntemi hidrometalurjide başvurulan yöntemlerden birisidir. Gerek istenmeyen safsızlıkların çözüldüğüden uzaklaştırılmasında gerekse istenen bir bileşiğin elde edilmesinde uygulanmaktadır. Bu yöntem reaksiyona girecek olan çıkış maddelerinin sulu çözeltilerinin karıştırılması ve katı bir ürün elde edilmesi prensibine dayanmaktadır.

Magnezyum borat bileşiklerinin sentezlenmesinde de çöktürme yönteminin uygulandığı çalışmalar bulunmaktadır. H₃BO₃ ve Mg(OH)₂'in sulu çözeltilerinin karıştırılmasıyla magnezyum borat sentezinin incelendiği bir çalışmada, 95 °C'de hazırlanan H₃BO₃ çözeltisinin üzerine Mg(OH)₂ çözeltisi ilave edilmiş ve bu karışım 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulmuş ve ardından 120 °C'de kuruluğa kadar buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Elde edilen katı ürün 500 °C'de 5

saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu işlem sonucunda susuz $Mg_2B_2O_5$ bileşiğinin oluştuğu ifade edilmiştir [33].

Körük ve Girgin [34] tarafından yapılan bir çalışmada ise $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 'ın sulu çözeltileri kullanılarak magnezyum borat elde edilmiştir. Deneyler 2-4 aralığında olacak şekilde farklı B/Mg molar oranlarında yapılmıştır. Çıkış maddelerinin sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisi üzerine $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. İşlem sırasında sıcaklık $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutulmuş ve 15 dakika boyunca karıştırma uygulanmıştır. Çökme işlemi gerçekleştikten sonra 1 saat yaşlandırma uygulanmış ve katı süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen katı daha sonra 2 saat süreyle $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve ürünün XRD analizi yapılmıştır. Farklı mol oranlarında sentezlenen katıların B içeriğinin %15,1-%15,54 ve Mg içeriğinin ise %12,34-%15,54 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Üründeki magnezyum içeriğinin özellikle B/Mg molar oranı 2.3'den itibaren arttığı ifade edilmiştir. B/Mg mol oranı 3.6 olduğunda $0.04Na_2O \cdot MgO \cdot 1.23B_2O_3 \cdot 3.42H_2O$ bileşiminde, B/Mg mol oranı 4.8 olduğunda ise $0.06Na_2O \cdot MgO \cdot 1.65B_2O_3 \cdot 3.34H_2O$ bileşiminde amorf magnezyum boratların sentezlendiği belirtilmiştir.

0.2 mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.2 mol H_3BO_3 ve 0.4 mol NaOH kullanılarak yapılan bir çalışmada reaksiyon $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılmış ve reaksiyon sonucunda beyaz bir çökelek oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan çökelek çözeltiden ayrıldıktan sonra $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ yapısında bir bileşik elde edildiği ifade edilmiştir. Hazırlanan magnezyum borat bileşiği daha sonra H_3BO_3 ile karıştırılarak katı hal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen son ürünün susuz $Mg_2 \cdot B_2O_5$ olduğu tespit edilmiştir [35].

Ultrases kullanılarak çöktürme yoluyla magnezyum borat sentezine ilişkin bir çalışmada magnezyum kaynağı olarak MgO bor kaynağı olarak ise B_2O_3 ve H_3BO_3 kullanılmıştır. Reaksiyonlar $60-80\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yöntemle daha düşük sıcaklık ve reaksiyon süresinde magnezyum borat elde edildiği ifade edilmiştir. Yöntemin en önemli avantajının ise saf magnezyum borat üretmeye imkân tanıdığı da belirtilmiştir. XRD analizleri neticesinde sentezlenen bileşiklerin $MgO \cdot (B_2O_3)_3 \cdot 7H_2O$ ve $Mg_2 \cdot (B_6O_7 \cdot (OH)_6)_2 \cdot 9H_2O$ olduğu belirlenmiştir [19].

Kristalizasyon, basit olarak doygun bir çözeltide çözünür halde bulunan bir tuzun katı kristal halinde elde edilmesine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemle magnezyum boratların elde edilmesi daha ziyade tuzlu sulardan yapılmaktadır. $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ çift tuzunun $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de MgCl_2 ve su içeren çözeltilerdeki faz dönüşümünün incelendiği çalışmada %0-2 aralığındaki MgCl_2 varlığında oluşan ürünün $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ olduğu, %2-13.8 aralığındaki MgCl_2 varlığında ise $\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olduğu tespit edilmiştir. %13.8'den daha fazla MgCl_2 varlığında ise herhangi bir faz dönüşümünün meydana gelmediği gözlenmiştir [36].

Yukarıda belirtilmiş olan yöntemlerden başka sol-jel, kimyasal buhar çöktürme ve elektrokimyasal yöntemlerle de magnezyum borat bileşiklerinin sentezlenmesi araştırılmıştır.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 ve sitrik asidin başlangıç maddeleri olarak kullanıldığı bir çalışmada magnezyum borat nano çubuklarının sentezi sol-jel yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katı maddelerin karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM teknikleri ile yapılmıştır. Analizler neticesinde $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş örneğin MgB_4O_7 ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş örneğin ise $\text{Mg}_2\cdot \text{B}_2\text{O}_5$ yapısında olduğu tespit edilmiştir. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve H_3BO_3 miktarlarının ayarlanmasıyla nano çubukların uzunluğu ve çapının kontrol edilebileceği belirtilmiştir [37].

Yine $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve H_3BO_3 'in magnezyum ve bor kaynağı olarak kullanıldığı başka bir çalışmada da magnezyum borat eldesi için sol-jel yöntemine başvurulmuştur. Elde edilen katının XRD analizi neticesinde $\text{Mg}_2\cdot \text{B}_2\text{O}_5$ nano fiber üretiminin gerçekleştirildiği ifade edilmiştir [38].

Elektrokimyasal yöntem uygulanarak magnezyum borat üretimi amacıyla yapılan bir deneysel çalışmada şerit halinde metalik magnezyum kullanılmıştır. Çalışmada magnezyum şerit çalışma elektrodu olarak kullanılmış ve karşı elektrot olarak da titanyum levha kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi etil alkol, su, NaCl ve H_3BO_3 kullanılarak hazırlanmıştır. 2-4 V arasında potansiyel uygulanarak 1 saat sonra magnezyumun metali üzerinde gözlenen yapının $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ifade edilmiştir [24].

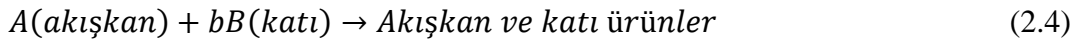
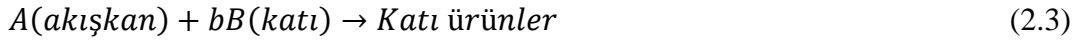
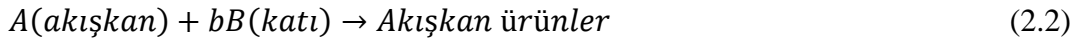
2.6. Katalitik Olmayan Akışkan Katı Heterojen Reaksiyonların Kinetiği

Hidrometalurji sulu ortamda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla metal ve metal bileşiklerinin üretimine ilişkin metotları içeren bir proses olarak tanımlanabilir.

Başlıca liç, çözültü saflaştırma ve saflaştırılmış çözültüden metal değer kazanılması aşamalarını kapsayan hidrometalurjik yöntem, özellikle düşük tenörlü metalik cevherlerden metal ve bileşiklerinin üretilmesinde uygulanmaktadır. Hidrometalurjinin ilk aşaması olan liç veya çözünme basamağında temel bileşenler sulu bir çözültü ve katı bir madde olduğu için, bu basamakta meydana gelen kimyasal reaksiyonlar katalitik olmayan heterojen katı akışkan reaksiyonlar olarak değerlendirilir [39-41]. Hidrometalurjide karşılaşılan bu tip reaksiyonların kinetik analizinin yapılması reaksiyonların gerçekleşeceği reaktörlerin tasarlanması bakımından son derece önemlidir [42].

Kimyasal kinetik, kimyasal reaksiyonların hızlarını etkileyen faktörleri inceler. Bir kimyasal reaksiyonun hızını birçok değişken etkileyebilir. Homojen reaksiyon sistemlerinde sıcaklık ve derişim hızı etkileyen temel değişkenler iken, heterojen reaksiyon sistemlerinde bunlara ilave olarak kütle ve ısı transfer olayları da hızı etkileyen faktörler arasındadır Böylece bir akışkan katı reaksiyonun toplam hızı üzerinde hem kimyasal kinetik hem de prosesin kütle transfer karakteristiklerinin önemli bir rolünün olduğu söylenebilir [41,43].

Bir akışkan ile bir katı arasındaki reaksiyon aşağıda verilen eşitliklerdeki gibi olabilir.



Katı ile akışkan arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonda, katı tanecikler pullanmayan safsızlıklar içerdiklerinde veya Eşitlik 2.2 ve 2.3'de gösterilen reaksiyonlardaki gibi katı bir ürün oluştuğunda reaksiyon müddetince katının başlangıç boyutunda bir değişimin meydana gelmediği kabul edilir. Bir kül veya ürün tabakası oluştuğunda ya da Eşitlik 2.2'de gösterilen reaksiyondaki gibi saf bir B katısı kullanıldığında reaksiyon boyunca katının boyutunda bir büzülme meydana gelir [43].

Yukarıda gösterilen tipteki reaksiyonlar endüstride önemli bir yer tutar. Kükürt içeren cevherlerin oksidasyonu ile metal oksitlerin üretimi, metal oksitlerin reaksiyonu ile metallerin hazırlanması, kalsiyum karpitin nitrojenasyonu ile siyanamid üretimi, metallerin paslanma reaksiyonları, karbon içeren maddelerin pirolizi, karbonatların kalsinasyonu, hidroksit ve hidratların dehidrasyonu ve kristalin maddelerden suyun uzaklaştırılması ve

metal kaplama reaksiyonları katının boyutunda reaksiyon müddetince bir değişimin meydana gelmediği veya önemli bir değişimin olmadığı durumlara örnek olarak gösterilebilir. Katının boyutunda bir değişimin meydana geldiği akışkan katı reaksiyonlara en genel örnekler ise düşük kül içerikli kömür biriketleri ve odun gibi karbon içeren maddelerin reaksiyonları verilebilir. Bununla birlikte karbon içeren maddelerin gazlaşma reaksiyonları, karbon içeren maddelerin yanma reaksiyonları, kükürdün oksidasyonu, elementlerinden karbon disülfür üretimi, metal ve metal oksitlerin halojenasyonu, sodyum amidten sodyum siyanat üretimi ile kükürt ve sodyum sülfitten sodyum tiyosülfat üretimi de bu tip reaksiyonlara örnek oluşturur [6,41,43].

Akışkan katı reaksiyonların kinetik analizinde, sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli ve büzülen tanecik modeli olmak üzere başlıca iki modele başvurulur.

2.6.1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Reaksiyona girmemiş olan katının porozitesi çok küçük olduğunda akışkan reaktan katı reaktan içerisine nüfuz edemez. Bu durumda kimyasal reaksiyon katının yüzeyinde veya reaksiyona girmemiş katı ve gözenekli ürün tabakası arasındaki ara yüzeyde gerçekleşir. Aynı zamanda kimyasal reaksiyon çok hızlı ve difüzyon yeteri kadar yavaş olduğunda reaksiyon bölgesi reaksiyona girmemiş katı reaktan ile ürün arasındaki ara yüzeyle sınırlı olur. Böyle bir heterojen reaksiyonu analiz etmek için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli uygulanır. Bu modelde reaksiyon gerçekleşirken art arda beş basamağın meydana geldiği düşünülür. Bu basamaklar aşağıdaki gibi yazılabilir [41,43].

- 1- Taneciğın etrafını çevreleyen akışkan filminden katı yüzeyine doğru akışkanın difüzyonu,
- 2- Reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde oluşan kül veya ürün tabakasına akışkanın nüfuz ederek katı reaktan yüzeyine doğru difüzyonu,
- 3- Reaksiyon yüzeyinde akışkanla katının kimyasal reaksiyonu,
- 4- Oluşan akışkan ürünlerin ürün veya kül tabakasından geçerek katının dış yüzeyine doğru difüzyonu,
- 5- Oluşan akışkan ürünlerin akışkan filminden geçerek ana akışkan içerisine doğru difüzyonu.

Yukarıda sayılan basamakların her biri reaksiyona bir direnç gösterirler ve bunların dirençleri genellikle birbirinden farklı olur. Direnci en yüksek olan basamak (hızı en yavaş olan basamak) hız kontrol basamağı olarak ifade edilir. Buna göre yukarıdaki

basamaklardan eğer birinci basamağın hızı en yavaş ise reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü, ikinci basamak ise reaksiyon kül veya ürün filminden difüzyon kontrollü ve eğer üçüncü basamak ise reaksiyon kimyasal reaksiyon kontrollü olarak tanımlanır.

2.6.2. Büzülen tanecik modeli

Bu modelde reaksiyona giren taneciğın boyutu reaksiyona süresince küçülür ve sonuçta tamamen harcanmış olur. Burada reaksiyon esnasında herhangi bir kül/ürün tabakası oluşmadığından reaksiyona karşı kül direnci de olmayacaktır. Dolayısıyla reaksiyon ya akışkan filminden difüzyon kontrollü ya da kimyasal reaksiyon kontrollü olabilir. Bu modelde art arda üç basamağın meydana geldiği kabul edilir [41,43]. Bu basamaklar şu şekilde ifade edilebilir.

- 1- Akışkan reaktanın akışkan filminden geçerek katı yüzeyine doğru difüzyonu,
- 2- Akışkan reaktan ve katı arasında yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyon,
- 3- Oluşan reaksiyon ürünlerinin akışkan filminden geçerek ana akışkan kütesine doğru difüzyonu.

Bu modelde yüzeydeki reaksiyonun direnci büyükse reaksiyon kimyasal reaksiyon kontrollü olur. Eğer akışkan filminin direnci büyükse reaksiyon akışkan filminden difüzyonla kontrol edilir.

Çizelge 2.8'de [43] sabit ve büzülen küresel tanecikler için integre hız ifadeleri topluca gösterilmiştir. Bu çizelgede verilen eşitliklerin zamana karşı sağ tarafının grafiği çizildiği zaman hangisi için orijinden geçen doğrular elde edilirse, reaksiyonun hız kontrol basamağının o basamak olduğu ifade edilir.

Çizelge 2.8: Sabit boyutlu ve büzülen küresel tanecikler için dönüşüm zaman ifadeleri [43].

Reaksiyon Modeli		Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Basamak		
		Akışkan Filminden Difüzyon Kontrollü	Kül Filminden Difüzyon Kontrollü	Kimyasal Reaksiyon Kontrollü
Sabit Boyutlu Küresel Tanecikler İçin Reaksiyona Girmemiş Nüve		$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = (\rho_B R / 3bk_g C_{Ag})$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = (\rho_B R^2 / 6bD_c C_{Ag})$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = (\rho_B R / bk_s C_{Ag})$
Büzülen Tanecik	Küçük tanecikler	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $\tau = (\rho_B R_0^2 / 2bDC_{Ag})$	----	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = (\rho_B R_0 / bk_s C_{Ag})$
	Büyük tanecikler	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = K \cdot (R_0^{3/2} / C_{Ag})$	----	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = (\rho_B R_0 / 2bk_s C_{Ag})$

Sentetik magnezyum boratlar ve üretim yöntemleri başlığı altında sözü edilmiş olan yöntemlerin bazı dezavantajları olabilir. Bu dezavantajların başlıcaları arasında işlemin zahmetli olması, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gereksinimi, pahalı cihazlar gerektirmeleri ve esas olarak yüksek enerji maliyetleri sayılabilir. Bunların yanı sıra özellikle kullanılan kimyasallardan kaynaklı olarak son üründe safsızlıkların bulunması da bir başka dezavantaj olarak ifade edilebilir. Mevcut tez çalışmasında metalik magnezyum ve borik asidin sulu çözeltilerinden hareket ederek hidrometalurjik yöntemle magnezyum borat üretimi hedeflenmiştir. Bu yolla magnezyum borat üretiminin gerçekleştirilebilmesi için ilk aşama olarak, magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözündürülmesi gerekmektedir. Böylece, bu tez çalışmasında sözü edilen yöntemle magnezyum borat üretiminin ilk aşaması olan magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözünmesi ve çözünme prosesinin kinetiği incelenmiştir. Borik asit derişimi, ortalama tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü nasıl etkilediği belirlenmiş ve buna ilişkin bir matematiksel model ortaya koyulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilecek verilerden yararlanarak farklı bileşimlere sahip magnezyum borat bileşiklerini evaporatif kristalizasyon yöntemi ile elde etmek mümkün olabilecektir. Magnezyum kaynağı olarak hemen hemen saf metalik magnezyum kullanılacağı için elde edilecek üründe safsızlık oluşturacak bir tür de bulunmayacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözünmesine ilişkin deneylerde kullanılmış olan kimyasallar ve cihazlar ile deneysel yöntem hakkındaki bilgiler aşağıdaki kısımlarda anlatılmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Borik Asit

Önemli bir bor bileşiği olan borik asit (H_3BO_3 , %99,5, Carlo Erba) pek çok bor bileşiğinin üretilmesinde temel hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında magnezyum metalini çözmek amacıyla çözücü olarak kullanılmıştır. Çalışılacak olan derişime sahip borik asit çözeltileri hesaplanmış olan miktarda katı haldeki borik asidin saf suda çözülmesiyle hazırlanmış ve elde edilen çözeltileri çözücü olarak kullanılmıştır.

Metalik Magnezyum

Çalışmada kullanılan farklı boyutlardaki metalik magnezyum, Magnezyum ve Metal Tozları Endüstri ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiş olup %99.95 saflıktadır.

Etilen Diamin Tetraasetik Asit Sodyum Tuzu (EDTA)

Etilen diamin tetraasetik asidin sodyum tuzu (EDTA-Titriplex III, $Na_2 \cdot H_2Y \cdot 2H_2O$, 100, Merck) çözme işleminden sonra çözeltide bulunan magnezyum iyonlarının (Mg^{2+}) miktarını kompleksometrik olarak tayin etmek maksadıyla titrant olarak kullanılmıştır.

Yaklaşık 0.01 M derişime sahip EDTA çözeltilisini hazırlamak üzere bir miktar Titriplex III etüvde $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca kurutulmuş ve daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra bu katıdan 7.445 g tartılarak saf suda çözülmüş ve 2 L'lik bir çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen EDTA çözeltilisinin tam derişimini belirlemek üzere primer standart bir madde olan $CaCO_3$ 'ün (Merck, %99) HCl (Sigma-Aldrich, %36.5-38, $d=1.2 \text{ g/mL}$) çözeltilisinde çözülmesiyle hazırlanan çözeltiden faydalanılmıştır. Ca^{2+} iyonlarını barındıran çözeltiden bilinen miktarlarda numuneler alınmış ve puffer tablet indikatörü eklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu çözeltinin pH'ı NH_3/NH_4Cl tampon çözeltisi kullanılarak 10'a ayarlanmıştır. Ca^{2+} iyonlarını ihtiva eden çözelti derişimi yaklaşık olarak 0.01 M olan çözelti kullanılarak rengin kırmızıdan yeşile

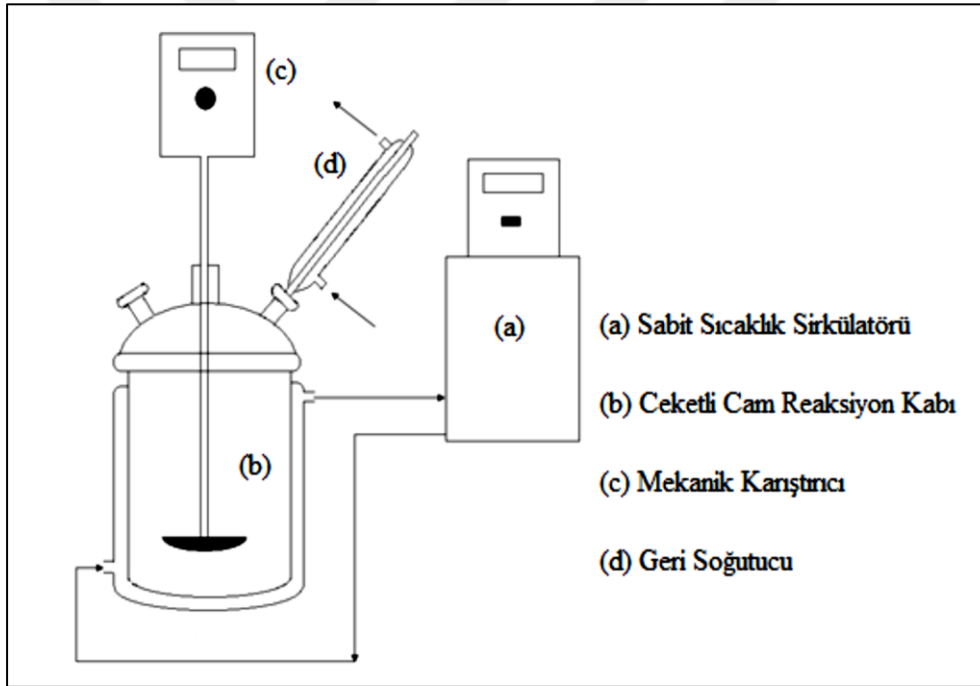
dönmesine kadar titrasyon işlemi yapılmış ve EDTA çözeltisinin gerçek derişimi hesaplanmıştır. Bu analizde titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 0.4008 mg Ca^{2+} 'a karşılık gelmektedir [44]. Ayarlanmış olan EDTA çözeltisinin tam derişimi 0.009966 M olarak belirlenmiştir.

Puffer Tablet İndikatörü

Puffer tablet indikatörü (Heksametilen tetramin amonyum klorür, Merck) çözünme işleminden sonra çözeltideki Mg^{2+} iyonlarının tespit edilmesinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin incelendiği deneyler Şekil 3.1'de gösterilmiş olan deney düzeneğinde yapılmıştır.



Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan deney düzeneği.

Bu deney düzeneğinde görülen ceketli cam reaktör 1 L hacime sahip olup çözünme reaksiyonları bu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar olurken sıcaklığı sabit bir değerde tutmak için bir su banyosundan (Poly Science Haake D8) yararlanılmıştır. Reaktör içindeki katı sıvı karışımı karıştırmak amacıyla bir mekanik karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021 model) kullanılmıştır. Yüksek çalışma sıcaklıklarında çözeltinin buharlaşmadan

kaynaklanacak hacim azalmasının önüne geçmek için bir geri soğutucu reaktöre monte edilmiştir.

Cam malzemelerin kurutulması için Nüve marka EN 400 model bir etüv, çözeltilerin pH'nın ölçülmesinde WTW pMX 2000 pH-Ion metre, tartım işlemlerinde Mettler Toledo AB204-S terazi kullanılmıştır. Deneyle sırasında kullanılan saf suyu hazırlamak için Milli Pore Milli-Q Water Purification System saf su cihazı kullanılmıştır. Çözeltiden alınan örneklerdeki Mg^{2+} miktarlarının titrasyon yoluyla tespit edilmesinde bir dijital büret ve çözeltileri karıştırmada ise Ikamag RH marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Çözme işleminin yapılışı

Magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözündürülmesi işlemi Şekil 3.1'deki deney düzeneğinde yapılmıştır. Reaktöre derişimi bilinen borik asit çözeltisinin 500 mL'si ilave edildikten sonra sıcaklık değerinin çalışılacak olan değere gelmesi için bir müddet beklenmiştir. Katı/sıvı oranına uygun miktarda magnezyum tartılarak reaktör içerisindeki borik asit çözeltisine ilave edilmiş ve reaktör içeriği mekanik karıştırıcı yardımıyla bilinen bir karıştırma hızında karıştırılmıştır. Çözünme işlemi boyunca reaksiyon sıcaklığı su banyosu vasıtasıyla sabit tutulmuştur. Belirlenmiş olan zamanlarda çözeltiden 5 mL örnekler çekilerek bu çözeltilerdeki Mg^{2+} iyonlarının miktarı titrasyonla tespit edilmiştir. Çözme işlemi sonucunda çözeltide bulunan magnezyum miktarı aşağıda anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

3.2.2. Magnezyum tayini

Belirlenmiş olan sürelerde çözeltiden çekilmiş olan 5 mL örneğin 3 mL'lik kısmı alınmış ve bunun üzerine saf su eklenmiştir. Ardından çözeltinin pH değeri seyreltik NH_3 çözeltisiyle 10'a ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanmış olan çözeltiye indikatör ilave edildikten sonra bunun çözünmesi için beklenmiştir. Daha sonra elde edilen çözeltinin renginin kırmızı renkten yeşil renge dönünceye kadar bu çözelti ayarlı Titriplex III çözeltisiyle titre edilmiştir [44]. Titriplex III çözeltisinin derişimi tam olarak 0.01 M olduğu zaman bunun 1 mL'si 0.2432 mg Mg^{2+} iyonuna karşılık gelir. Titrasyon çözeltisinin tam derişimi 0.009966 M olarak hesaplanmıştır. 0.009966 M derişime sahip Titriplex III çözeltisinin 1 mL'si 0.2424 mg Mg^{2+} iyonuna karşılık gelmektedir. Bu değerler dikkate alınarak çözeltideki magnezyum kütlesi Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$m_{Mg} = \left(\frac{V_{\text{çözelti}}}{V_{\text{örnek}}} \right) * F_{EDTA} * V_{EDTA} \quad (3.1)$$

$V_{\text{örnek}}$: Magnezyum analizinin yapıldığı örnek hacmi, mL (3 mL)

$V_{\text{çözelti}}$: Örneğin alındığı çözeltinin toplam hacmi, mL

F_{EDTA} : Ayarlanmış Titriplex III çözeltisi için faktör (1 mL EDTA=0.2424 mg Mg²⁺)

V_{EDTA} : Titrasyonda harcanan Titriplex III hacmi, mL

Reaksiyon sürelerinde çözültide belirlenmiş olan magnezyum miktarı ve başlangıçta metaldeki magnezyum miktarı dikkate alınarak çözünme kesri değerleri (X) Eşitlik 3.2 dikkate alınarak hesaplanmıştır. Çözünme kesri değerleri araştırma bulguları ve tartışma bölümünde yer alan grafiklerde gösterilmiş ve yine bu değerler kullanılarak kinetik değerlendirme yapılmıştır.

$$\text{Çözünme kesri (X)} = \left[\frac{\text{Çözeltideki magnezyum iyonu miktarı}}{\text{Başlangıçta metaldeki magnezyum miktarı}} \right] \quad (3.2)$$

Metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesi deneylerinde borik asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı (magnezyum miktarı/çözelti hacmi), magnezyum metalinin ortalama tane boyutu ve karıştırma hızı parametreler olarak seçilmiş ve bu parametrelerin metalin çözünmesi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler ve bunların değerleri Çizelge 3.1’de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 3.1: Çözünme deneylerinde kullanılan parametreler ve bunların değerleri.

Parametre	Değer					
Borik asit derişimi, M	0.25	0.50	0.75*	1.00	1.25	1.50
Reaksiyon sıcaklığı, °C	25	35	45	55*	65	75
Katı/sıvı oranı, g/mL	0.5/500	1.0/500	1.5/500	2.0/500*	3.0/500	
Ortalama tane boyutu, µm	<100	100-200*	100-300	>500		
Karıştırma hızı, rpm	150	250	350	450*	550	

*: Parametre etkileri incelenirken sabit tutulan deneysel değerler.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Metalik toz magnezyumun borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü ve çözünme prosesinin kinetiğine ilişkin elde edilen bulgular aşağıdaki kısımlarda verilmiştir.

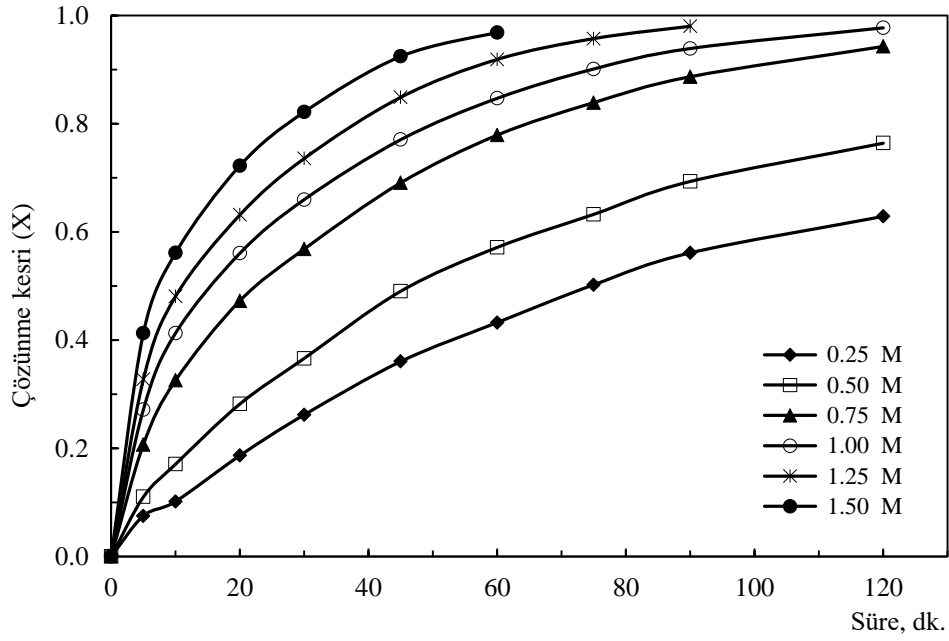
4.1. Metalik Magnezyumun Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Deneyleri

Katı bir materyalin bir çözücü ortamında çözünmesine ilişkin deneysel çalışmalarda çözücü derişiminin, katı/sıvı oranının, katı ve sıvıdan oluşan karışımın karıştırılma hızının, katı materyalin ortalama tane boyutunun ve çözünme olayının meydana geldiği sıcaklığın çözünme verimi üzerinde bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Böylece metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesi üzerine borik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, ortalama tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığının çözünme prosesi üzerine olan etkilerini gösteren deneysel bulgular aşağıda yer almaktadır.

4.1.1. Magnezyumun çözünmesine borik asit derişiminin etkisi

Kimyasal reaksiyonlarda reaktanların derişiminde olan bir artış, reaksiyona girecek olan maddelerin çarpışma sıklıklarının artmasını sağlayacağından derişimdeki artış genellikle reaksiyon hızının artmasına yol açar. Çözünme veya liç çalışmalarında derişimin reaksiyon hızı üzerine olan etkisi, katı reaktanın miktarının sabit tutulması ve çözücünün derişiminin değiştirilmesiyle incelenir. Katı miktarı sabitken çözücü derişiminde olan bir artış genellikle katının çözünme hızında bir artışa sebep olur.

Metalik magnezyumun çözünmesi üzerine çözücü derişiminin etkisi 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 ve 1.50 M derişime sahip olan borik asit çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Belirtilen her bir derişimdeki 500 mL borik asit çözeltilerinde yapılan deneyler sırasında magnezyum miktarı 2.0 g, karıştırma hızı 450 rpm, ortalama tane boyutu 100/200 µm ve reaksiyon sıcaklığı 55 °C olarak sabit alınmıştır. Bu deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de reaksiyon süresine karşı çözünme kesri değerleri olarak gösterilmiştir. Şekil 4.1'den gözleneceği gibi her bir borik asit derişiminde reaksiyon süresi arttıkça çözünme değerinde de bir artış olmaktadır. Yine borik asit derişiminde meydana gelen bir artışla da çözünme değerinin arttığı Şekil 4.1'den anlaşılmaktadır. 1.00 M derişimden sonraki borik asit derişimlerinde (1.25 ve 1.50 M) daha kısa reaksiyon sürelerinde yüksek çözünme verimlerine ulaşıldığı da yine aynı şekilde gözlenmektedir.



Şekil 4.1: Magnezyumun çözünmesi üzerine borik asit derişiminin etkisi.

Metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesinde esas olarak ortamdaki hidronyum iyonları (H_3O^+) veya hidrojen iyonu (H^+) rol alacağından, çözünme olayı devam ettikçe bu hidronyum iyonları harcanacak ve çözeltinin pH değerinde bir artış meydana gelecektir. Çizelge 4.1’de her bir borik asit derişimi için reaksiyon başlangıcındaki ve reaksiyon süresi sonundaki pH değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Farklı borik asit derişimlerinde yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.

Derişim, M	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
Başlangıç pH değeri	5.17	4.28	4.16	3.81	3.56	3.24
Reaksiyon süresi, dk.	120	120	120	120	90	60
Reaksiyon sonundaki pH değeri	9.55	9.16	8.85	8.42	7.89	7.40

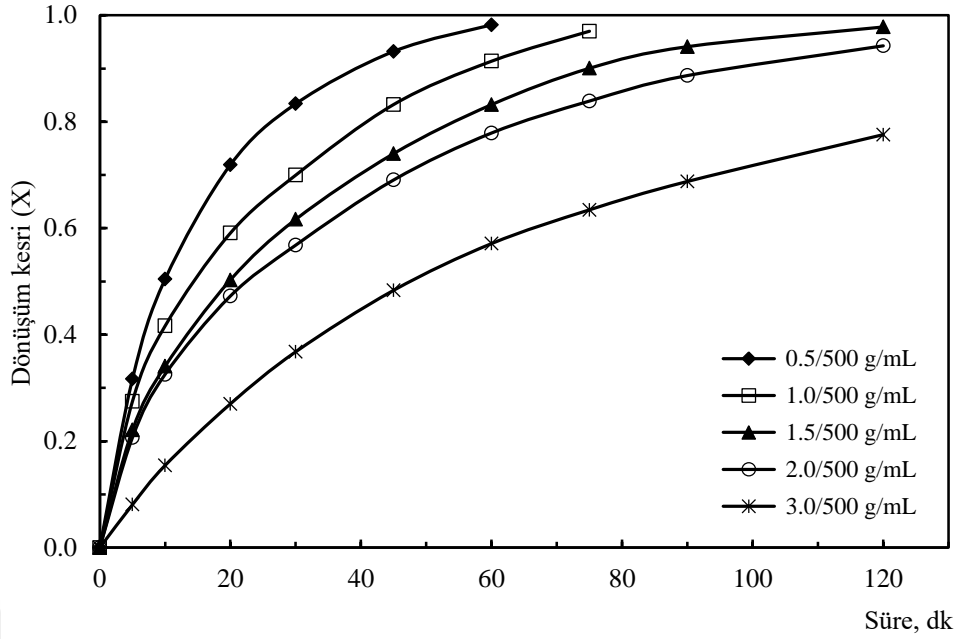
Çizelge 4.1’den farklı derişime sahip borik asit çözeltileri ile yapılan deneyler neticesinde çözeltilerin pH değerinin reaksiyon süresi sonunda artmış olduğu gözlenmektedir. pH değerinde meydana gelen bu artışın daha ziyade düşük derişimdeki çözeltiler için daha önemli olduğu görülmektedir. Çözünme işlemi sırasında reaksiyon süresi ilerledikçe pH değerinde artış olması reaksiyon hızının da yavaşlamasına sebep olacaktır. Reaksiyon hızındaki azalma özellikle düşük derişimlerdeki çözeltiler için daha

belirgin olmaktadır. Böylece yüksek magnezyum çözünme verimlerine ulaşmak için daha uzun süreler gerekecektir. Borik asit derişimi arttıkça başlangıç pH değeri düşmekte ve bu da ortamda daha fazla hidronyum iyonu olduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla Şekil 4.1'den görüleceği üzere 0.75 M derişimden itibaren çözünme hızında bir artış olmaktadır. 0.75 ve 1.00 M derişimdeki çözeltiler ile yapılan deneyde birbirine yakın çözünme kesri değerleri belirlenmiştir. 1.25 M'dan itibaren daha kısa sürelerde yüksek çözünme verimleri elde edilmiş olmasına rağmen sonraki deneylerde 0.75 M derişimdeki borik asit çözeltileri kullanılmıştır.

4.1.2 Magnezyumun çözünmesine katı/sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranı çözücünün birim hacminde bulunan katı reaktanın miktarı ile ilgili olan bir parametredir. Katı bir materyalin sulu bir çözeltide çözünmesine ilişkin deneylerde çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi, çözelti hacminin sabit tutularak katı reaktan miktarının değiştirilmesiyle belirlenir. Sabit bir birim çözelti hacminde katı miktarı azaldığı zaman veya başka bir ifade ile katı/sıvı oranı azaldığı zaman, birim hacime düşen katı miktarı azalacağından ve böylece katıya göre çözücü miktarı artacağından dolayı genellikle çözünme hızında da bir artış meydana gelir. Çözünme prosesinin ekonomisi açısından mümkün olduğunca yüksek bir katı/sıvı oranında yüksek bir çözünme verimine ulaşmak istenir.

Metalik magnezyumun borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğüne madde miktarının (magnezyum miktarı) veya katı/sıvı oranının etkisini incelemek için 500 mL sabit bir çözelti hacminde 0.5-3.0 g aralığında farklı miktarlarda metalik magnezyum kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneyler yapılırken borik asit derişimi 0.75 M, karıştırma hızı 450 rpm, ortalama tane boyutu 100/200 µm ve reaksiyon sıcaklığı 55 °C değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen bulgular zamana karşı çözünme kesri değerleri olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu şekil diğer deney parametreleri sabit iken reaksiyon ortamında magnezyum miktarının artmasıyla çözünme kesri değerlerinde bir azalma olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.2: Magnezyumun çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

0.5 g magnezyum varlığında 60 dakika reaksiyon süresi sonunda %98.19'luk bir çözünme değeri elde edilmişken, magnezyum miktarı 1.0 g olduğu zaman %97.00'lik bir çözünme değerine 75 dakikada ulaşılmıştır. 1.5 g magnezyum miktarından itibaren yüksek çözünme verimlerine ulaşmak için reaksiyon süresinin uzaması gerektiği Şekil 4.2'den gözlenmektedir. Reaksiyon ortamında 3.0 g magnezyum olduğu zaman 120 dakika süre sonunda magnezyumun ancak %77.58 kadarının çözülmüş olduğu tespit edilmiştir. 1.50 ve 2.0 g magnezyumla yapılan deneylerde 120 dakika reaksiyon süresi sonunda birbirine oldukça yakın çözünme değerlerine ulaşıldığı gözlenmiştir (sırasıyla %97.80 ve %94.26). Aynı borik asit derişiminde çözelti ortamına daha fazla magnezyum iyonu 2.0 g metalik magnezyum varlığında (1.5 g magnezyuma göre) geçeceğinden diğer parametrelerin çözünme hızı üzerindeki etkileri incelenirken magnezyum miktarı 2.0 g olarak alınmıştır.

Madde miktarı arttıkça çözünme hızında ve böylece çözünme kesri veya yüzde çözünme değerlerinde meydana gelen azalma çözeltilerin başlangıç ve son pH değerleri dikkate alınarak da açıklanabilir. 0.75 M borik asit derişiminde farklı magnezyum miktarları için yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve son pH değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: Farklı magnezyum miktarlarında yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.

Madde miktarı, g	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Başlangıç pH değeri	4.16	4.16	4.16	4.16	4.16
Reaksiyon süresi, dk.	60	75	120	120	120
Reaksiyon sonundaki pH değeri	7.18	7.82	8.56	8.85	8.90

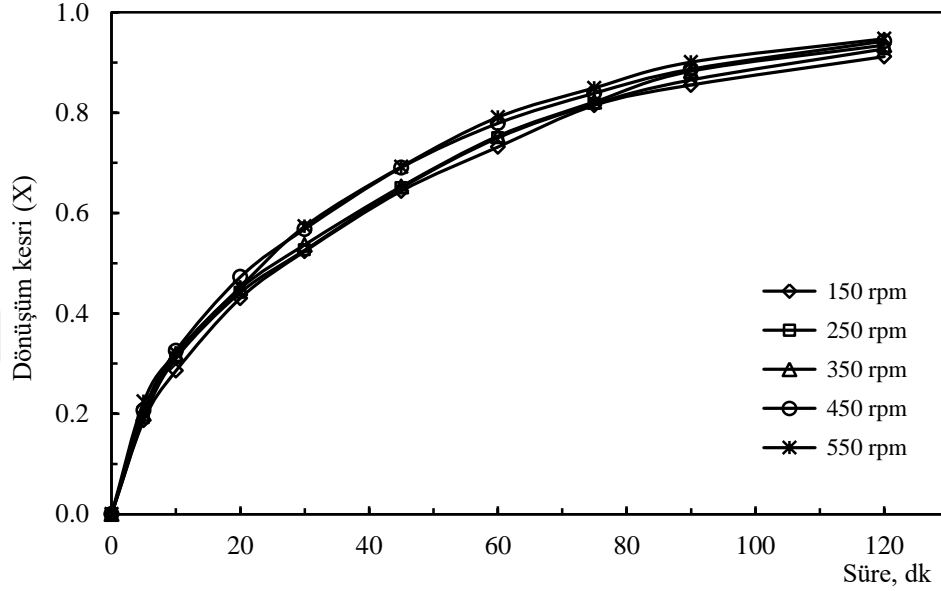
Çizelge 4.2’den görüleceği üzere deney sonunda çözeltinin pH değerindeki artış özellikle 1.5 g magnezyum miktarından itibaren daha fazla olmaktadır. 0.75 M sabit borik asit derişiminde magnezyum miktarı arttıkça çözelti ortamında bulunan hidronyum iyonlarının daha çok harcanması söz konusu olacağından magnezyum miktarının artması çözünme hızında bir azalmaya sebep olacaktır.

4.1.3. Magnezyumun çözünmesine karıştırma hızının etkisi

Çözünme prosesi katı ve sıvı reaktanlar olmak üzere iki farklı fazın temasını içerir. Bu iki farklı fazın teması sonucunda ara yüzeyde difüzyon tabakası veya akışkan film tabakası olarak isimlendirilen bir tabaka oluştuğu düşünülür. Durgun olduğu kabul edilen bu tabaka, katının dış yüzeyine doğru akışkan reaktanın difüzyonuna karşı bir direnç gösterir. Karıştırma yapılması ile bu difüzyon tabakasının kalınlığı azaltılabilir ve katı yüzeyine doğru akışkan reaktanın difüzyonu kolaylaştırılmış olur. Bununla birlikte karıştırma işlemiyle katı fazın reaktörün alt kısmında toplanmasına engel olunarak çözeltide askıda kalması sağlanabilir ve böylece fazların daha iyi bir şekilde temas etmesi mümkün olur. Böylece uygulanan karıştırma işlemi ve karıştırmanın hızı çözünme hızında bir artışa sebep olabilir.

Karıştırma hızının metalik magnezyumun çözünmesine olan etkisi 150-550 rpm aralığında farklı karıştırma hızları uygulanarak incelenmiştir. Farklı karıştırma hızlarının çözünme hızı üzerindeki etkisinin incelendiği deneyler yapılırken borik asit derişimi, katı/sıvı oranı, ortalama tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı sırasıyla 0.75 M, 2.0/500 g/mL, 100/200 μm ve 55 °C değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneyler neticesinde tespit edilen çözünme kesri değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.3’te gösterilmiştir. Şekil 4.3’teki veriler göz önüne alındığı zaman karıştırma hızının magnezyumun çözünmesinde önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır. 150 rpm karıştırma hızında 120 dakika reaksiyon süresi sonunda %91.18’lik bir çözünme değerine ulaşılmışken, karıştırma hızı 550 rpm olduğu zaman aynı reaksiyon süresi için metalik

magnezyumun %94.73 kadarı çözünerek çözeltiliye geçmiştir. 450 rpm ve 550 rpm karıştırma hızlarından elde edilen çözünme değerleri birbirine oldukça yakın olduğundan ve metal taneciklerinin hemen hemen tamamen çözeltili ortamında askıda kalmasını sağladığından diğer parametrelerin etkileri incelenirken karıştırma hızı değeri 450 rpm olarak alınmıştır.



Şekil 4.3: Magnezyumun çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.

Karıştırma hızına ilişkin deneyler sırasında çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu deneyler esnasında 0.75 M derişime sahip borik asit çözeltileri kullanıldığından ve her bir karıştırma hızı için yapılan deney sonunda birbirine oldukça yakın çözünme değerleri elde edildiğinden, pH'taki değişimlerde hemen hemen aynı değerde olmuştur. Esasen sözü edilen çizelgedeki değerler de karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde fazla bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.3: Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.

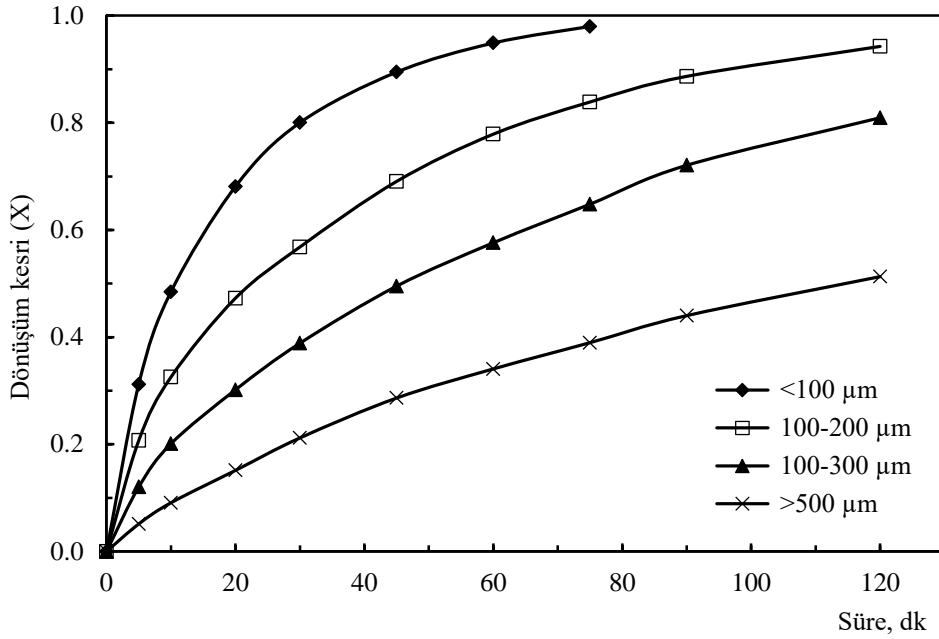
Karıştırma hızı, rpm	150	250	350	450	550
Başlangıç pH değeri	4.16	4.16	4.16	4.16	4.16
Reaksiyon süresi, dk.	120	120	120	120	120
Reaksiyon sonundaki pH değeri	8.82	8.84	8.85	8.85	8.87

4.1.4. Magnezyumun çözünmesine ortalama tane boyutunun etkisi

Küresel olduğu kabul edilen katı reaktanın ortalama boyutunun azalması yarıçapının da azalması anlamına gelir. Çözünmeye uğrayan katı maddenin boyutu küçüldükçe, çözücü ile katının temas yüzey alanı büyüyecektir. Bu durum, katı madde ile sıvının daha iyi temas etmesini sağlayacağından çözünme hızında da bir artma olacaktır. Gözenekli olmayan katılar çözüldüğü zaman katının dış yüzeyi reaksiyon bölgesi olacaktır. Dolayısıyla bu tip katılarda ortalama tane boyutu küçüldükçe yüzey alanının büyümesi neticesinde reaksiyon daha hızlı meydana gelecektir. Bununla birlikte, gözenekli katılar veya boyutu değişmeyen ancak arkasında gözenekli bir ürün tabakası bırakan katılar çözüldüğü zaman reaksiyon katının iç yüzeyinde gerçekleşecektir. Böylesi bir durumda çözücünün reaksiyon yüzeyine doğru difüzyon yolu kısalmış olacağından katı boyutunun küçülmesiyle reaksiyon hızında da bir artış olacaktır.

Metalik magnezyumun ortalama tane boyutunun çözünme hızı üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan deneylerde 100 μm 'den küçük, 100-200 μm ile 100-300 μm aralığında ve 500 μm 'den büyük ortalama boyuta sahip tanecikler kullanılmıştır. Bu grup deneyler yapılırken diğer deneysel parametreler olan borik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı ise sırasıyla 0.75 M, 2.0/500 g/mL, 450 rpm ve 55 °C değerlerinde sabit alınmıştır. Yapılan deneyler sonunda elde edilen çözünme kesri değerleri zaman karşı Şekil 4.4'te grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.4'ten anlaşıldığına göre ortalama tane boyutunun büyümesi ile çözünme kesri değerlerinde de bir azalma meydana gelmektedir. 100 μm 'den küçük ortalama boyuta sahip metalik magnezyum kullanıldığında 75 dakika çözme işlemi sonunda magnezyumun %97.98'inin çözülmüş olduğu belirlenmiştir. 500 μm 'den büyük ortalama tane boyutuna sahip magnezyum ile yapılan deneyde ise 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda magnezyumun ancak %51.29'u çözünebilmiştir. Bu sonuçlar da göstermektedir ki, katı maddenin ortalama tane boyutu büyüdükçe çözünme veriminde bir azalma meydana gelmektedir.



Şekil 4.4: Magnezyumun çözünmesi üzerine ortalama tane boyutunun etkisi.

Çizelge 4.4'te farklı boyutlara sahip magnezyum metali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon süresi sonundaki pH değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.4: Farklı tane boyutlarında yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.

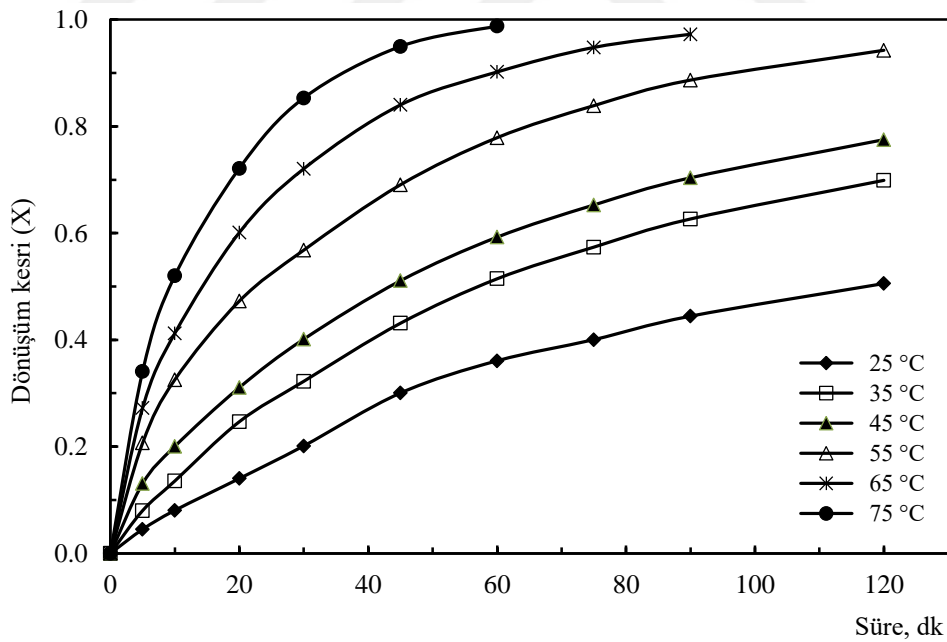
Ortalama tane boyutu, µm	<100	100-200	100-300	>500
Başlangıç pH değeri	4.16	4.16	4.16	4.16
Reaksiyon süresi, dk.	75	120	120	120
Reaksiyon sonundaki pH değeri	8.91	8.85	8.65	7.96

Bu çizelgeden de anlaşılacağı gibi magnezyumun çözünmesi arttıkça ortamdaki hidronyum iyonlarının daha fazla harcanması söz konusu olacağından 500 µm'den daha küçük boyutlarla yapılan deneylerde pH değerindeki artış daha fazla olmuştur. Yukarıda da ifade edildiği gibi >500 µm tane boyutuna sahip magnezyumla yapılan deneyde 120 dakika süre sonunda %51.29'luk bir çözünme değerine ulaşılmıştır. Burada esas olarak diğer boyutlara göre daha büyük boyutlu magnezyum metali kullanılması sebebiyle yüzde çözünme değeri düşük olmaktadır. Bu durumda nispeten daha az hidronyum iyonu nötrleşeceği için reaksiyon süresi sonundaki pH değeri de diğerlerine göre düşük olmaktadır.

4.1.5. Magnezyumun çözünmesine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Kimyasal reaksiyonların hızı üzerinde reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte taneciklerin kinetik enerjilerinde oluşacak bir artış, bu taneciklerin daha fazla etkileşime girmelerine sebep olacaktır. Böylece kimyasal reaksiyonun olabilmesi için reaktanların aşmaları gereken minimum enerji düzeyine sahip olan taneciklerin sayısı da artmış olacağından buna bağlı olarak reaksiyon hızı da artmış olacaktır.

Borik asit çözeltilerinde metalik magnezyumun çözünme hızına reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için 25-75 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Çözünme hızı üzerine sıcaklık etkisinin incelendiği bu grup deneyler esnasında borik asit derişimi 0.75 M, katı/sıvı oranı 2.0/500 g/mL, karıştırma hızı 450 rpm ve ortalama tane boyutu ise 100-200 µm değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerin yapılması sonucunda belirlenmiş olan çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Magnezyumun çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.

Şekil 4.5 sıcaklıkta meydana gelen bir artışla birlikte çözünme kesri değerlerinde de bir artış olduğunu açık bir biçimde göstermektedir. 25 °C'de yapılan deney neticesinde 120 dakika sonunda magnezyumun %50.55'inin çözünerek çözeltiliye geçtiği bulunmuştur. Bu

sıcaklıktan sonra çözünme veriminde önemli bir artışın meydana geldiği tespit edilmiştir. Aynı reaksiyon süresinde 35 °C sıcaklıkta yapılan deneyde magnezyumun %69.89'unun, 45 °C sıcaklıkta yapılan deneyde ise %77.51'inin çözüldüğü belirlenmiştir. 55 °C sıcaklıkta yapılan deney tüm deney gruplarında ortak olan deney olup bu sıcaklıkta magnezyumun %94.26'sının çözüldüğü bulunmuştur. 55 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda yüksek çözünme değerlerine daha kısa reaksiyon sürelerinde ulaşıldığı Şekil 4.5'te görülmektedir. 65 °C'de magnezyumun %97.26'sı 90 dakika sürede çözülmüşken, 75 °C'de ise 60 dakika süre sonunda %98.78 çözünme değerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere borik asit çözeltilerinde magnezyum metalinin çözünme hızı sıcaklıktan oldukça etkilenmektedir.

Çizelge 4.5'te farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler için 0.75 M derişime sahip çözeltilerin başlangıç ve son pH değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.5: Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde çözeltilerin başlangıç ve reaksiyon sonundaki pH değerleri.

Reaksiyon sıcaklığı, °C	25	35	45	55	65	75
Başlangıç pH değeri	4.41	4.30	4.26	4.16	4.09	4.03
Reaksiyon süresi, dk.	120	120	120	120	90	60
Reaksiyon sonundaki pH değeri	7.94	8.30	8.69	8.85	8.88	8.90

Ortalama tane boyutunun incelendiği deneylerde olduğu gibi sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde de düşük çözünme değerleri elde edildiği zaman çözeltilerin pH değerindeki değişim daha az olmaktadır. Burada da yukarıda yapılabilen benzer bir yorum yapılabilir. Çözünme kesri düşük oldukça ortamdaki hidronyum iyonlarının harcanması daha az olacağından pH değerindeki değişim de daha az olacaktır.

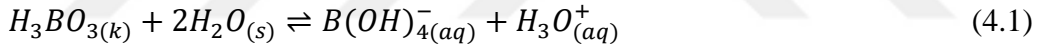
Metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesiyle ilgili yukarıda verilen deney sonuçları birlikte değerlendirildiği zaman, çözünme hızı üzerinde en az etkili olan parametrenin karıştırma hızı olduğu söylenebilir. Şekil 4.3 karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde bir etkiye sahip olmakla birlikte bu etkinin fazla olmadığını göstermektedir. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde fazla etkili olmaması çözünme prosesinin mekanizması hakkında bir fikir verir. Buna göre metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesinin difüzyon kontrollü olmadığı sonucuna varılabilir. Bu durum çözünme kinetiği kısmında detaylı olarak anlatılmıştır.

Diğer dört parametre olan borik asit derişimi, katı/sıvı oranı, ortalama tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı birlikte değerlendirildiği zaman her bir parametrenin çözünme hızını oldukça etkilediği görülmektedir. Ancak bu dört parametre arasında özellikle ortalama tane boyutu (Şekil 4.4) ve reaksiyon sıcaklığının (Şekil 4.5) diğer iki parametreye nazaran çözünme hızı üzerinde daha fazla bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklığın çözünme hızı üzerinde önemli oranda etkili olması bu çözünme prosesinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu düşündürmektedir. Bu durum da çözünme kinetiği kısmında izah edilmiştir.

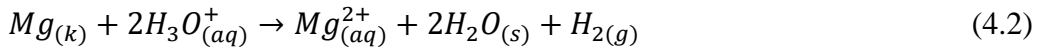
4.2. Magnezyumun Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği

Çözünme veya liç reaksiyonları katalitik olmayan katı akışkan heterojen reaksiyonlara bir örnek teşkil eder. Kimyasal reaksiyonlar reaktörlerde meydana geldiklerinden, belli bir reaksiyon için gerekli reaktörün tasarımında reaksiyonun hız ifadesine ihtiyaç vardır. Bu sebeple çözünme reaksiyonunu temsil eden bir hız ifadesinin oluşturulması gerekir. Bu hız ifadesinin belirlenmesi her bir deneysel parametrenin çözünme reaksiyonunun hızını nasıl etkilediğinin tespit edilmesiyle yapılır.

Borik asidin sulu ortamdaki ayrışma reaksiyonu Eşitlik 4.1'deki gibi yazılabilir.

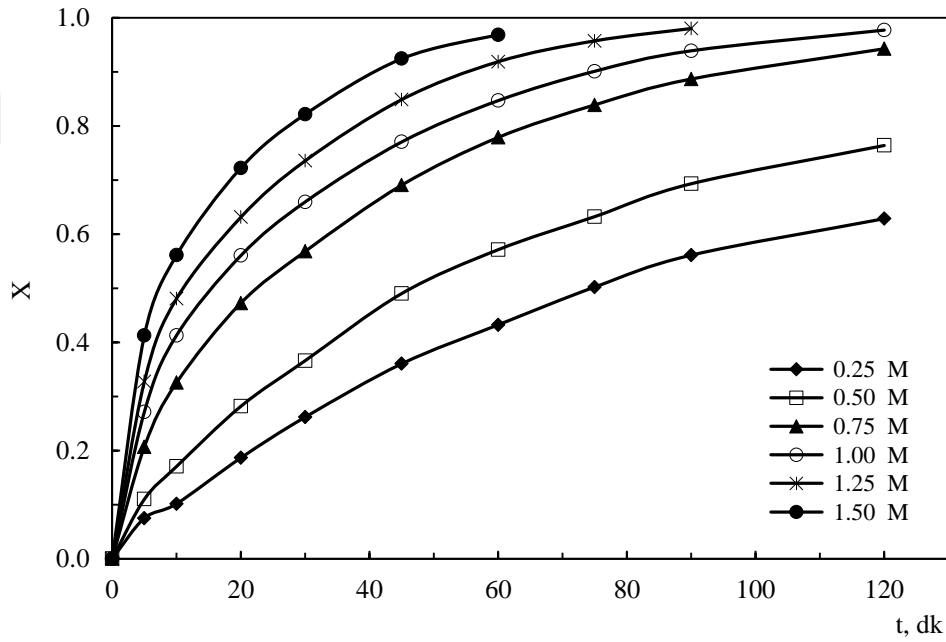


Sulu ortamda oluşan H_3O^+ iyonları ile metalik magnezyum arasında reaksiyon meydana gelir ve sulu ortama Mg^{2+} iyonları geçer. Böylece borik asit çözeltisine metalik magnezyumun ilave edildiği zaman meydana gelecek çözünme reaksiyonu Eşitlik 4.2'de gösterildiği gibi yazılabilir.



Eşitlik 4.2'de gösterilen reaksiyona göre metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesi katalitik olmayan heterojen bir reaksiyonu göstermektedir. Katalitik olmayan heterojen reaksiyonların kinetik olarak incelenmesinde en çok başvurulan model sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir (shrinking core model). Bu sebeple, borik asit çözeltilerinde magnezyum metalinin çözünme kinetiğini veren model denklemini ve hız kontrol basamağını belirlemek amacıyla, deneyler neticesinde belirlenmiş olan çözünme kesri verilerine ilk olarak bu model uygulanmıştır. Bu model için kuramsal temeller kısmında verilmiş olan integre hız ifadelerinin (Çizelge

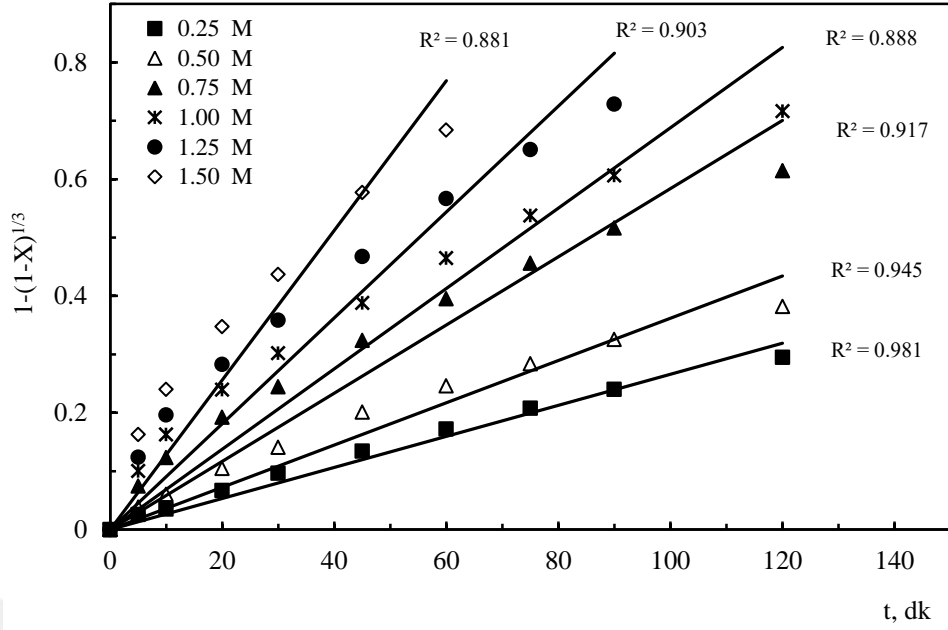
2.8) sağ tarafının zamana (t) karşı grafikleri oluşturulmuştur. İntegre hız ifadelerindeki dönüşüm kesri değerleri deneysel olarak belirlenen değerlerdir ve zaman da her bir dönüşüm kesrinin belirlendiği reaksiyon süresidir. Hangi integrale hız ifadesi kullanılarak oluşturulan grafiklerde orijinden geçen doğrular elde edilirse çözünme prosesinin o modele uyduğu ifade edilir. Şekil 4.6-4.8’de borik asit derişimi için belirlenmiş olan çözünme kesri değerleri kullanılarak akışkan filminden difüzyon, kimyasal reaksiyon ve kül veya ürün filminden difüzyon kontrollü durumlar için olan integrale hız ifadelerinden faydalanarak oluşturulan grafikler görülmektedir.



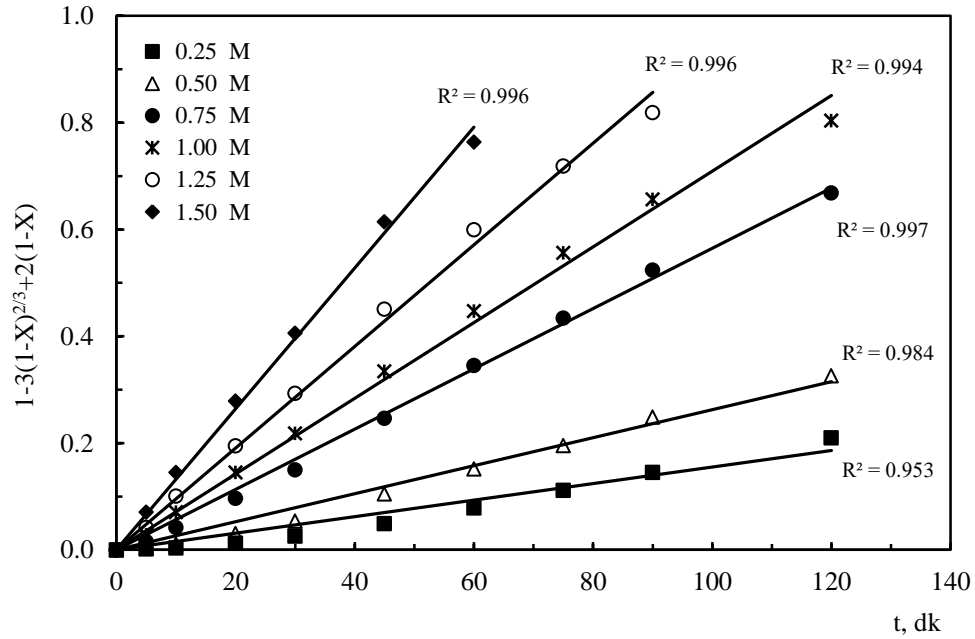
Şekil 4.6: Akışkan filminden difüzyon kontrollü model için zamana karşı X grafiği.

Şekil 4.6'dan görüleceği akışkan filminden difüzyon kontrollü model için orijinden geçen doğrular elde edilememiştir. Bu şekil esasen Şekil 4.1 ile aynı olmaktadır. Dolayısıyla akışkan filminden difüzyon bu çözünme reaksiyonunu temsil etmemektedir.

Borik asit derişimi için t'ye karşı $1-(1-X)^{1/3}$ grafiğini gösteren Şekil 4.7'de ilk bakışta orijinden geçen doğruların oluştuğu gözlenmektedir. Ancak bunların düşük korelasyon katsayılarına sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda şekil dikkatli incelendiği zaman doğrulardan ziyade eğrilerin oluştuğu görülecektir. Böylece bu modelin de incelenen çözünme prosesini temsil etmediği söylenebilir.



Şekil 4.7: Kimyasal reaksiyon kontrollü model için zaman karşı $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği.



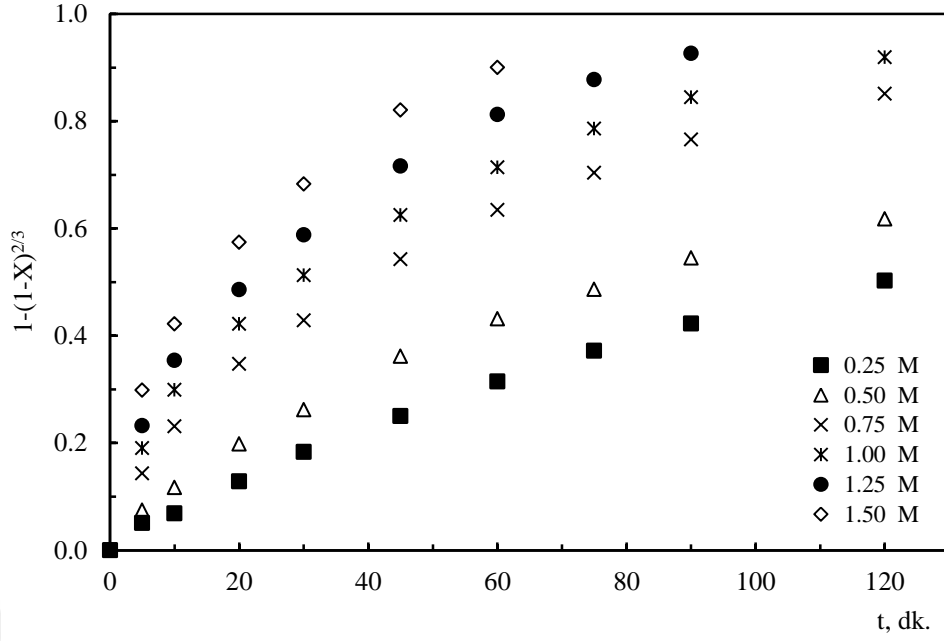
Şekil 4.8: Kül filminden difüzyon kontrollü model için zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği.

Şekil 4.8 farklı borik asit derişimleri için t'ye karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiğini göstermektedir. Bu şekilde büyük korelasyon katsayısına sahip doğruların oluştuğu gözlenmektedir. Bu durumda magnezyumun borik asit çözeltilerindeki çözünme

kinetiğinin kül veya ürün filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu düşünülebilir. Ancak gerek kül filminden difüzyon kontrollü model gerekse yukarıda ifade edilen diğer iki model aslında reaksiyon süresince başlangıç boyutu değişmeyen yani sabit boyutlu küresel taneciklere uygulanmaktadır. Deneyler esnasında magnezyum tanelerinin reaksiyon süresi ilerledikçe boyutunun küçüldüğü ve yeterli zaman tanındığında magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde tamamen çözüldüğü gözlenmiştir. Çözünme işlemi neticesinde katı içermeyen berrak bir çözelti elde edilmiştir. Böylece kül veya ürün filminden difüzyon kontrollü model de bu çözünme prosesi için uygun değildir.

Yukarıda verilen modeller kullanılarak diğer deney parametreleri için de grafikler çizilmiş ve Şekil 4.6-4.8'dekine benzer grafiklerin olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla borik asit çözeltilerinde metalik magnezyumun çözünme kinetiğinin yukarıda belirtilen modellerle açıklanamayacağı sonucuna varılmıştır.

Magnezyum metalinin tamamen çözünmesi sebebiyle büzülen tanecik modeli kullanılarak da kinetik analiz yapılmıştır. Kuramsal temeller kısmında ifade edildiği gibi büzülen tanecik modeline göre reaksiyon süresince katı reaktanın boyutu zamanla küçülür ve tamamen harcanır. Böylesi bir durumda reaksiyon ya akışkan filminden difüzyon kontrollü veya kimyasal reaksiyon kontrollü olur. Çizelge 2.8'de bu iki durum için olan eşitlikler kullanılarak deney parametreleri için grafikler çizilmiştir. Borik asit derişimi için oluşturulan ve akışkan filminden difüzyon kontrollü modeli temsil eden grafik Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi doğrular oluşmamaktadır. Çizelge 2.8'de görüleceği üzere büzülen tanecik modelinde kimyasal reaksiyon kontrollü durum için olan eşitlik sabit boyutlu tanecikler için olan kimyasal reaksiyon kontrollü durumla aynıdır. Dolayısıyla büzülen tanecik modelinde kimyasal reaksiyon kontrollü durum için çizilen grafik Şekil 4.7 ile aynı olduğundan burada gösterilmemiştir. Diğer deney parametreleri için çizilen grafiklerin de büzülen tanecik modelini tam olarak yansıtmadığı görülmüştür. Böylece magnezyumun borik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin büzülen tanecik modeliyle de izah edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.



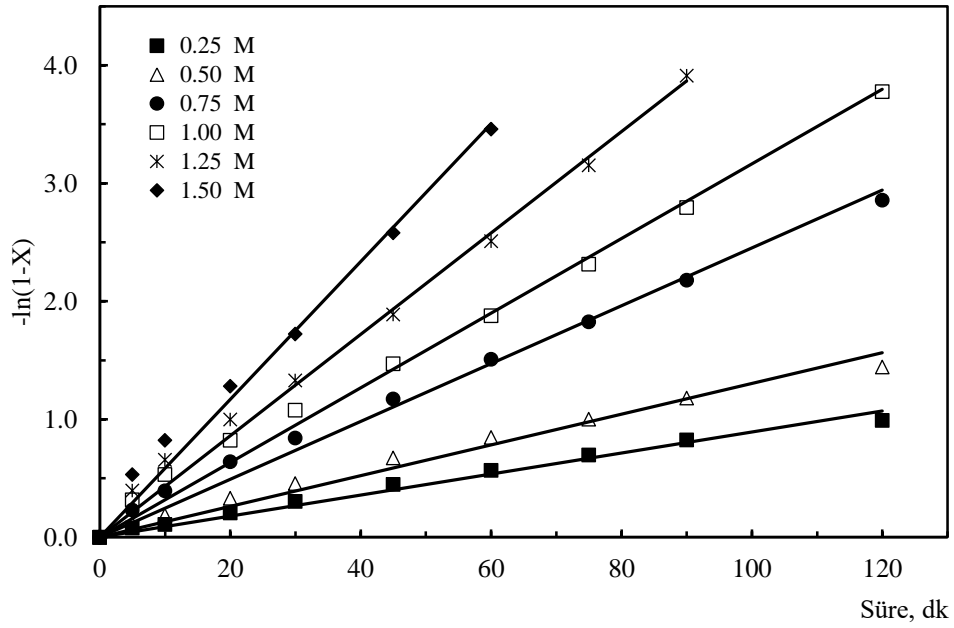
Şekil 4.9: Büzülen tanecik modelinde akışkan filminden difüzyon kontrollü durum için zamana karşı $1-(1-X)^{2/3}$ grafiği.

Heterojen reaksiyonlarda gerek kimyasal reaksiyon adımının gerekse kütle transfer adımının toplam hız üzerinde bir etkisi söz konusudur. Her iki prosesin de çözünme reaksiyonu üzerinde bir etkiye sahip olması durumunda, reaksiyonun hızı karışık kinetik modelle temsil edilebilir. Dolayısıyla karışık kinetik modellerin uygulanması ile bu çözünme prosesinin kinetik değerlendirilmesi yapılabilir. Ancak karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde etkili olmaması sebebiyle dış difüzyonun çözünme hızına bir etkisi olmayacaktır. Bununla birlikte magnezyum metalinin gözenekli olmaması sebebiyle de kimyasal reaksiyon esasen metalin dış yüzeyinde meydana gelecektir ve iç difüzyon etkisi de söz konusu olmayacaktır. Böylece kütle transfer basamağının mevcut çözünme süreci üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmayacağı söylenebilir. Bu sebeple karışık kinetik modeller deneysel verilere uygulanmamıştır.

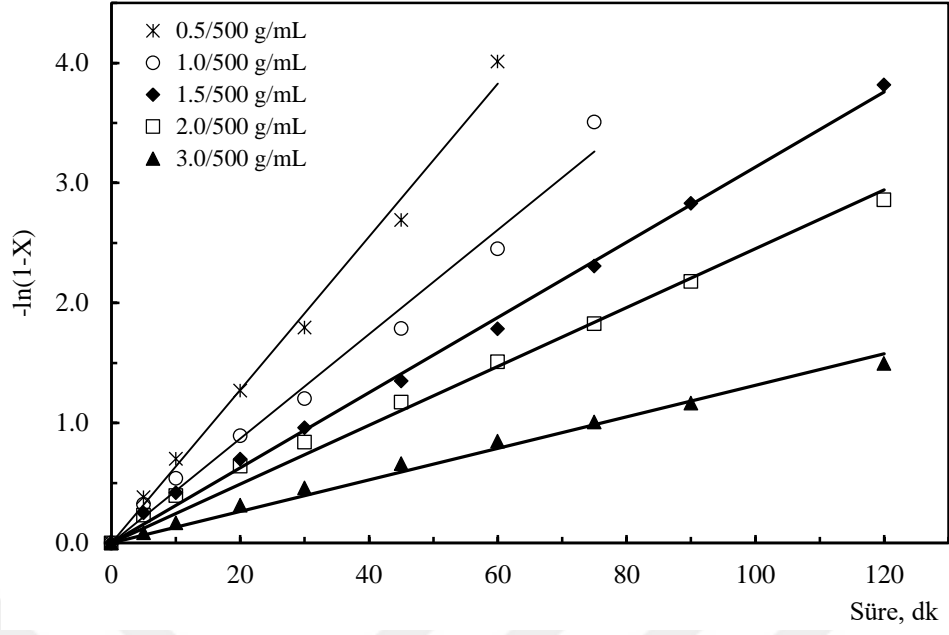
Katı sıvı çözünme reaksiyonları her ne kadar heterojen reaksiyonlar olsa da bu tip reaksiyonların kinetiği incelenirken homojen reaksiyonlar için olan model denklemlerine de başvurulur. Deneysel verilere homojen reaksiyon modelleri uygulandığı zaman çözünme kinetiğinin Eşitlik 4.3'te verilmiş olan birinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Böylece birinci mertebe kinetik model kullanılarak metalik magnezyumun borik asit çözeltilerinde çözünmesi için kinetik analiz yapılmıştır.

$$-\ln(1 - X) = k \cdot t \quad (4.3)$$

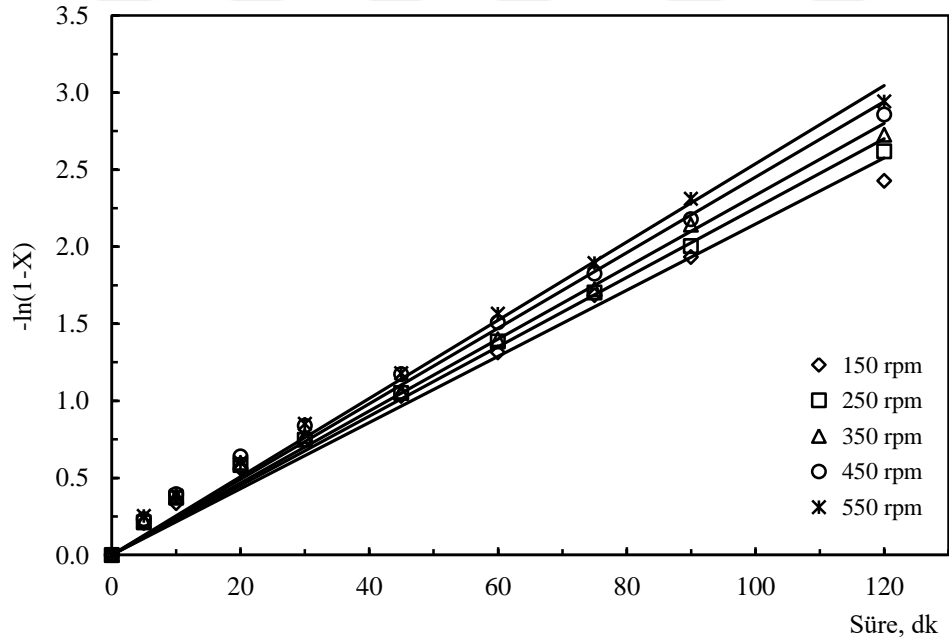
Deneysel olarak tespit edilmiş olan dönüşüm kesri değerleri kullanılmak suretiyle Eşitlik 4.3'ün sol tarafının zamana karşı grafikleri çizildiği zaman orijinden geçen doğruların oluşması gerekir. Borik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, ortalama tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı için Eşitlik 4.3'ün sol tarafının t'ye karşı çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.10-4.14'te gösterilmiştir. Şekil 4.10-4.14'ten görüleceği üzere her bir parametre için orijinden geçen doğrular elde edilmiştir.



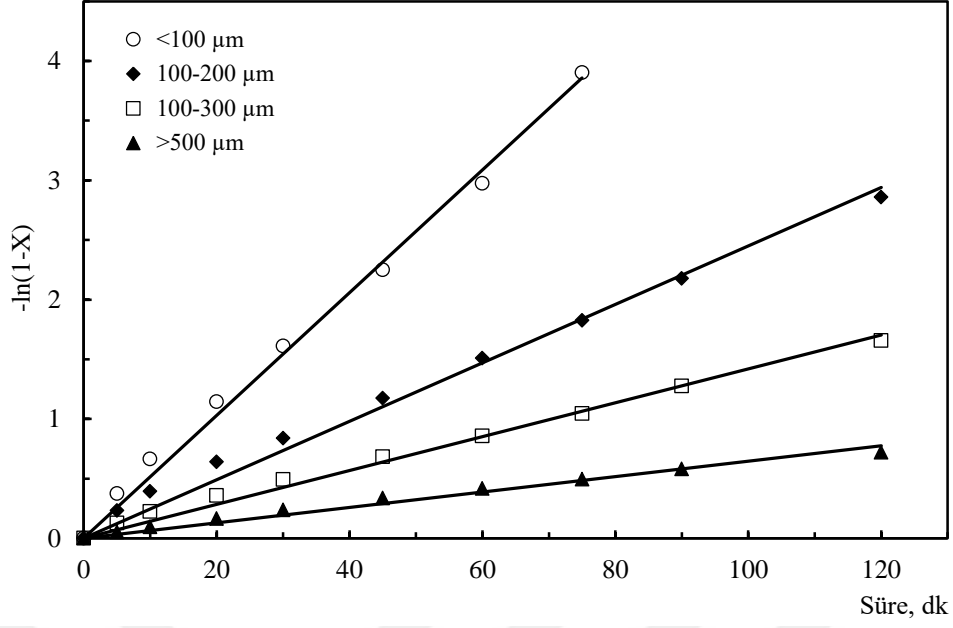
Şekil 4.10: Farklı borik asit derişimleri için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.



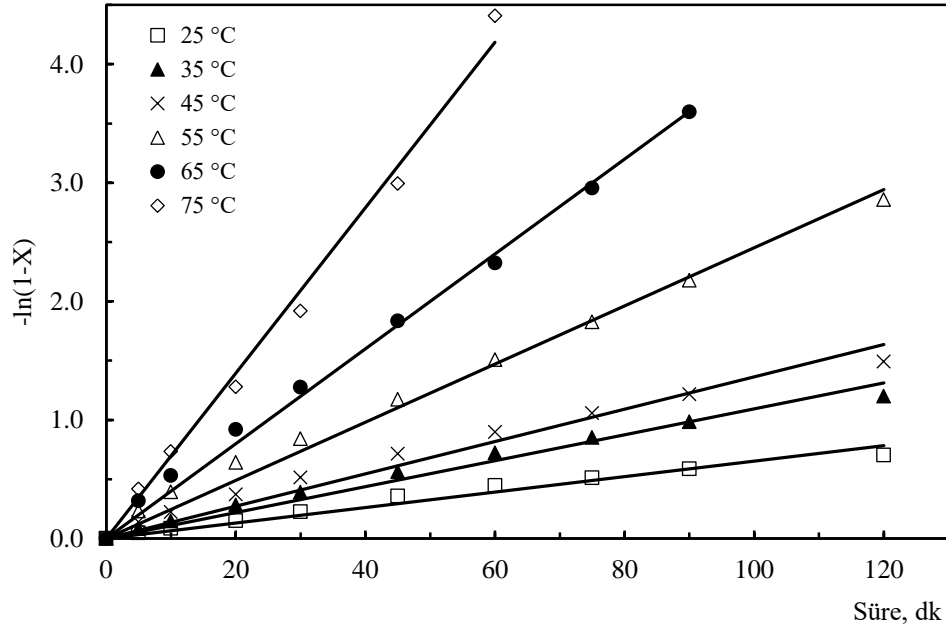
Şekil 4.11: Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.



Şekil 4.12: Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.



Şekil 4.13: Farklı ortalama tane boyutları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.



Şekil 4.14: Farklı reaksiyon sıcaklıkları için zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği.

Kinetik modelin tam olarak ortaya konulabilmesi için Eşitlik 4.3'te yer alan hız sabitinin (k) deneysel parametrelere bağlılığının belirlenmesi gerekir. Böylece k hız sabitinin deneysel parametrelere bağlılığı için Eşitlik 4.4 yazılabilir.

$$k = k_0 \cdot (C_A)^a \cdot (K/S)^b \cdot (KH)^c \cdot (TB)^d \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

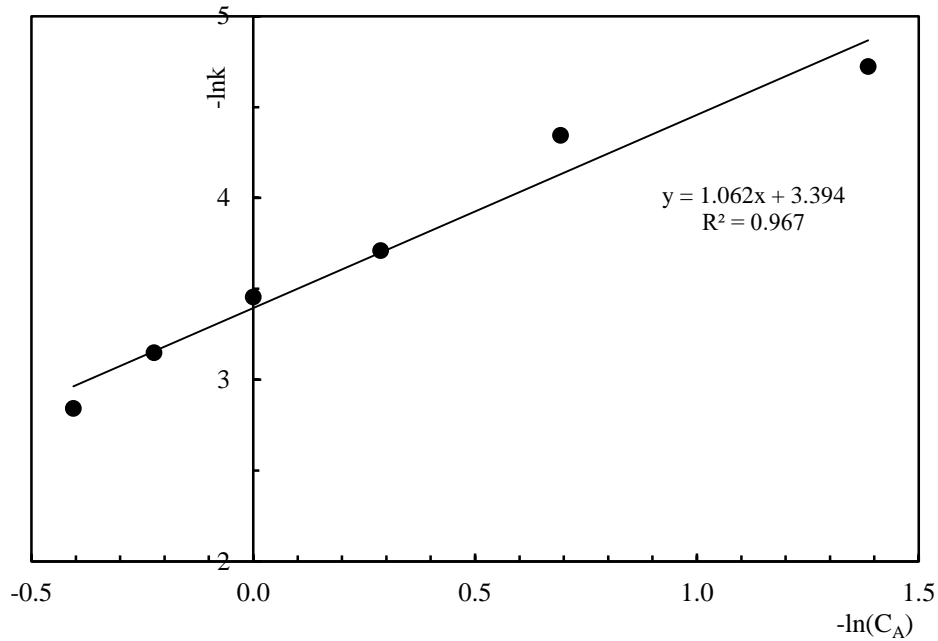
Eşitlik 4.4'te çözünme hızının ilgili parametreye bağlılığını ifade eden sabit üs değerleri (a, b, c ve d) ile Arrhenius sabiti (k_0) ve aktivasyon enerjisinin (E_a) değerlerini bulmak için Şekil 4.10-4.14'de görülen doğruların eğim değerlerinden faydalanılmıştır. Belirtilen şekillerdeki doğruların eğimleri ilgili parametre değerleri için görünür hız sabitini ifade etmektedir. Şekil 4.10-4.14'deki doğruların eğimleri Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6: Her bir deney parametresi için görünür hız sabiti değerleri.

Parametre	Görünür hız sabitleri (k), dk ⁻¹	Korelasyon katsayısı (R^2)
Borik asit derişimi, M		
0.25	0.0089	0.986
0.50	0.0130	0.980
0.75	0.0245	0.989
1.00	0.0316	0.989
1.25	0.0430	0.991
1.50	0.0584	0.985
Katı/sıvı oranı, g/mL		
0.5/500	0.0638	0.993
1.0/500	0.0435	0.985
1.5/500	0.0313	0.997
2.0/500	0.0245	0.989
3.0/500	0.0131	0.989
Karıştırma hızı, rpm		
150	0.0214	0.985
250	0.0225	0.990
350	0.0233	0.991
450	0.0245	0.989
550	0.0253	0.992
Ortalama tane boyutu, µm		
<100	0.0065	0.980
100-200	0.0142	0.991
100-300	0.0245	0.989
>500	0.0514	0.994
Sıcaklık, °C		
25	0.0065	0.971
35	0.0109	0.978
45	0.0136	0.967
55	0.0245	0.989
65	0.0400	0.995
75	0.0697	0.992

a, b, c ve d üsleri ile aktivasyon enerjisinin değerinin belirlenmesinde sadece ilgili parametrenin hız sabitine olan etkisini belirlemek için diğer parametrelerden bağımsız hale getirilerek belirlenmiştir, ancak bunlar burada gösterilmemiştir.

Görünür hız sabiti değerlerinden faydalanarak Eşitlik 4.4'teki üs değerlerini belirlemek üzere borik asit derişimi için $\ln(C_A)$ 'ya karşı $\ln k$, katı/sıvı oranı için $\ln(K/S)$ 'ye karşı $\ln k$, karıştırma hızı için $\ln(KH)$ 'ye karşı $\ln k$ ve ortalama tane boyutu için $\ln(TB)$ 'ye karşı $\ln k$ grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler sırasıyla Şekil 4.15-4.18'de gösterilmiştir.

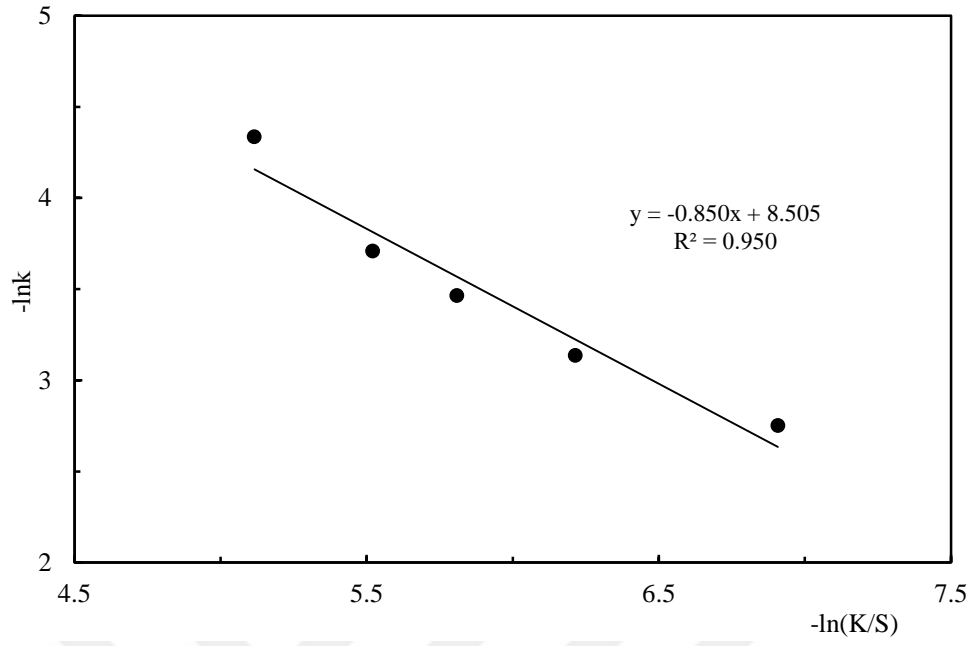


Şekil 4.15: Borik asit derişimi için $-\ln(CA)$ 'ya karşı $-\ln k$ grafiği.

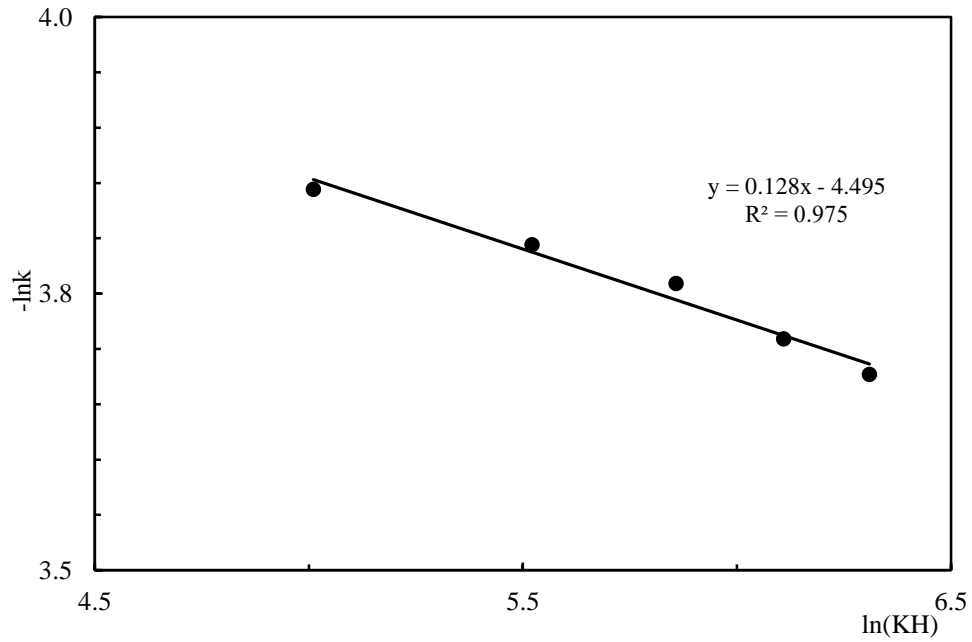
Şekil 4.15-4.18'de gösterilen grafiklerdeki doğruların eğimleri sırasıyla a, b, c ve d üslerini verir. Buna göre borik asit derişimi için $a=1.062$, katı/sıvı oranı için $b=-0.850$, karıştırma hızı için $c=0.128$ ve ortalama tane boyutu için $d=-1.240$ olarak belirlenmiştir.

Magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabitini belirlemek amacıyla Eşitlik 4.5'de gösterilen Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır. Çizelge 4.6'da sıcaklık için verilmiş olan görünür hız sabiti değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği Şekil 4.19'da çizilmiştir.

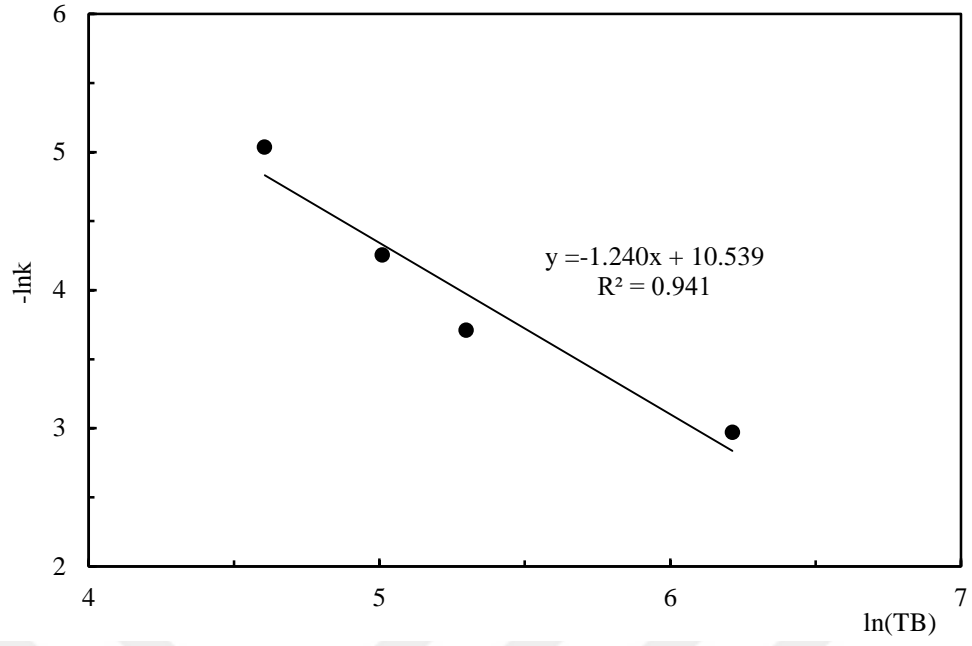
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.5)$$



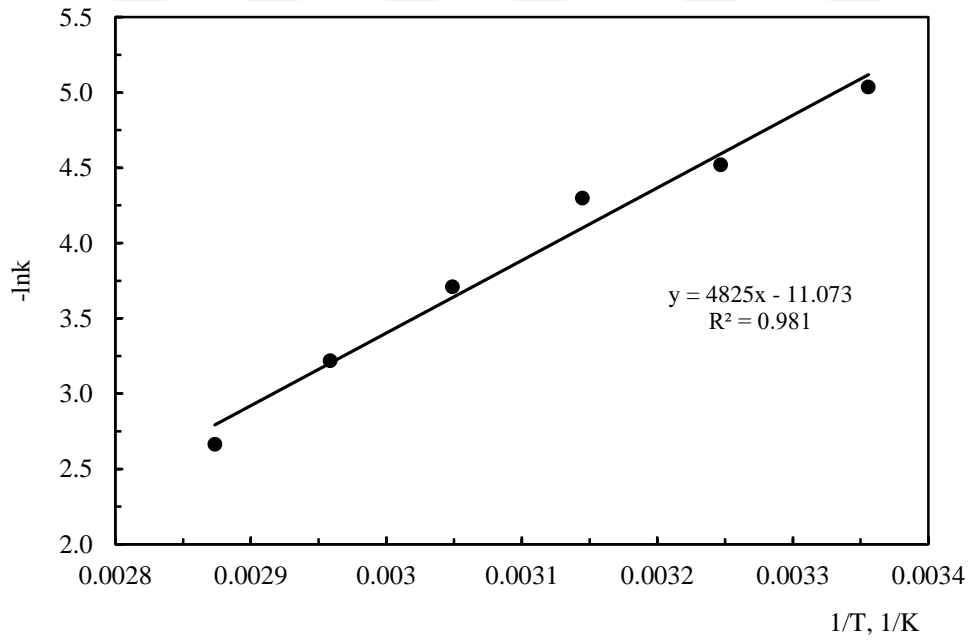
Şekil 4.16: Katı/sıvı oranı için $-\ln(K/S)$ 'ye karşı $-\ln k$ grafiği.



Şekil 4.17: Karıştırma hızı için $\ln(KH)$ 'ya karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 4.18: Ortalama tane boyutu için $\ln(TB)$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 4.19: Magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözünme prosesi için Arrhenius grafiği.

Şekil 4.19'da görülen doğrunun eğiminden faydalanarak çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 40.12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yine bu doğrunun kaymasından ise Arrhenius sabiti $6.44 \times 10^4 \text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Aktivasyon enerjisi için belirlenmiş olan değer, çözünme prosesinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Literatürde 40 kJ/mol'den daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahip çözünme proseslerinin difüzyon kontrollü olduğu, 40 kJ/mol'den daha büyük bir aktivasyon enerjisine sahip çözünme proseslerinin ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bildirilmiştir [45,46]. Bununla birlikte yukarıda da ifade edildiği gibi magnezyumun çözünme hızı üzerine karıştırma hızının fazla etkili olmaması, buna karşın reaksiyon sıcaklığının ise oldukça etkili olması bu bulguyu desteklemektedir.

Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4 birleştirildiği zaman çözünme kinetiğini temsil etmek üzere Eşitlik 4.6 elde edilmiş olur.

$$-\ln(1 - X) = k_0 \cdot (C_A)^a \cdot (K/S)^b \cdot (KH)^c \cdot (TB)^d \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (4.6)$$

Yukarıda belirlenmiş olan a, b, c ve d üsleri ile k_0 ve aktivasyon enerjisi değerleri Eşitlik 4.6'da yerlerine yazıldığı zaman magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini ifade eden matematiksel model Eşitlik 4.7'deki gibi yazılabilir.

$$-\ln(1 - X) = 6.44 \times 10^4 (C_A)^{1.062} \cdot (K/S)^{-0.850} \cdot (KH)^{0.128} \cdot (TB)^{-1.240} \cdot \exp\left(-\frac{4825}{T}\right) \cdot t \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7'de katı/sıvı oranı ve ortalama tane boyutu için negatif üs değerleri, bu parametrelerin değerlerinin artmasıyla çözünme hızının azaldığını ifade etmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Türkiye dünyanın en zengin bor rezervlerine sahip olmasına rağmen, konsantre ve bazı rafine bor bileşikleri dışında kayda değer ölçüde ve çeşitli alanlarda kullanılan bor bileşiklerinin üretimini gerçekleştirilmemektedir. Farklı kimyasal bileşimlerdeki magnezyum boratlar bor bileşikleri arasında önemli bir yere sahip olup değişik alanlarda kullanılmaktadır. Magnezyum borat bileşikleri başlıca hidrotermal yöntem, yüksek sıcaklıkta meydana gelen katı hal reaksiyonları, çöktürme ve kristalizasyon yöntemleri ile başarılı bir şekilde sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlere ilave olarak sol-jel, kimyasal buhar çöktürme ve elektrokimyasal yöntemler de magnezyum borat sentezinde uygulanmaktadır. Ancak bahsedilen bu yöntemlerin zahmetli olması, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gereksinimi, pahalı cihazlar gerektirmeleri ve temel olarak yüksek enerji maliyetleri gibi dezavantajları söz konusudur. Bu olumsuzluklardan başka özellikle kullanılan kimyasallardan kaynaklı olarak son üründe safsızlıkların bulunması da bir başka dezavantaj olarak söylenebilir. Alternatif bir yöntem olarak yüksek saflıkta metalik magnezyum ve borik asidin sulu çözeltileri kullanılarak hidrometalurjik yöntemle magnezyum borat üretimi yapılabilir. Bu yöntemle magnezyum borat üretiminin gerçekleştirilebilmesi için ilk aşama olarak, magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözündürülmesi gerekir. Böylece, bu tez çalışmasında hidrometalurjik yöntemle magnezyum borat üretiminin ilk aşaması olan magnezyum metalinin borik asit çözeltilerinde çözünmesi ve çözünme prosesinin kinetiği incelenmiştir. Borik asit derişimi, ortalama tane boyutu, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı deney parametreleri olarak seçilmiş ve bu parametrelerin magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü nasıl etkilediği belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen bulgulara göre borik asit derişimi ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla, katı/sıvı oranı ve ortalama tane boyutunun ise azalmasıyla magnezyumun çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Karıştırma hızının ise çözünme işlemi üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Karıştırma hızı haricinde diğer parametreler belli bir dereceye kadar çözünme üzerinde önemli bir etkiye sahip olmakla birlikte sıcaklığın daha belirgin bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Borik asit derişiminin 0.75 M, reaksiyon sıcaklığının 55 °C, karıştırma hızının 450 rpm, ortalama tane boyutunun 100-200 µm ve katı/sıvı oranının 2.0/500 g/mL olduğu deneyde 120 dakika reaksiyon süresi sonunda magnezyumun %94.26'sının çözündüğü belirlenmiştir.

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli ve büzülen tanecik modelleri deneylerden belirlenmiş olan verilere uygulanarak kinetik bir analiz yapılmıştır. Bu analiz sonunda incelenen çözünme prosesinin kinetiğinin bu modellerle izah edilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Daha sonra homojen reaksiyon modelleri kullanılarak yapılan kinetik değerlendirme neticesinde magnezyum metalinin borik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin Eşitlik 4.7'de gösterilen yalancı birinci mertebe kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisinin değeri 40.12 kJ/mol olarak hesaplanmış ve bu değere göre çözünme işleminin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerinde oldukça etkili olması ve karıştırma hızının ise çözünme hızını çok fazla etkilememesi bu bulguyu desteklemektedir.

Çalışma sonucunda elde edilecek verilerden yararlanarak farklı bileşimlere sahip magnezyum borat bileşiklerini evaporatif kristalizasyon yöntemi ile elde etmek mümkün olabilir. Magnezyum kaynağı olarak hemen hemen saf metalik magnezyum kullanılacağı için elde edilecek son üründe safsızlık oluşturacak bir tür de bulunmayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Kirk, R.E. & Othmer, D.E.** (1978). *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, USA.
- [2] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley, Weinheim, Germany.
- [3] **Baykut, F.** (1984). *Modern Anorganik Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [4] **Civelekoğlu, H., Tolun R. & Bulutçu, N.** (1987). *İnorganik Teknolojiler 1*, İTÜ Vakfı Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [5] **İpekoğlu Ü. & Polat, M.** (1987). Bor endüstrisine genel bakış, *Madencilik*, 26, 5-16.
- [6] **Demirkıran, N.** (2002). Uleksit Cevherinin Amonyum Sülfat Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [7] **Esen, N.** (2019) Bakır Borat Üretiminin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [8] Türk Mühendis ve Mimarlar Odalar Birliği (2016). Türk Mühendis Ve Mimarlar Odalar Birliği Bor Raporu. 978-605-01-0883-5, TMMOB, Ankara.
- [9] DPT-Bor Bileşikleri, Kimya Sektörü Özel İhtisas Komisyonu Bor Bileşikleri Alt Komisyon Raporu, DPT Yayın No 2082, 1987.
- [10] **Bıyıkoğlu, A. & Yeksan, E.** (2008). Production of anhydrous borax from borax pentahydrate, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7103-7109.
- [11] **Samgök, Ü.** (1987). *Anorganik Endüstriyel Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [12] **Bulutçu, A.N., Ertekin, C.O. & Kuşay Çelikoyan, M.B.** (2008). Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 2270-2274.
- [13] <http://www.etimaden.gov.tr/rafine-urunler> (Erişim tarihi: 22.03.2022)
- [14] **Erdik, E. & Sarıkaya, Y.** (2004). *Temel Üniversite Kimyası*, Gazi Kitapevi, 16.Baskı, Ankara.
- [15] **Mordike, B.L. & Ebert, T.** (2001). Magnesium: properties-applications-potential, *Materials Science and Engineering A*, 302, 37-45.
- [16] **Kıpçak, A.S.** (2013). Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler İle Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] **Saraç, S.** (1995). *Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler*, Çağlayan Kitapevi, Birinci Baskı, İstanbul.
- [18] **Yılmaz, A.** (2005). Magnezyum ve Bakır Boratların Sentezi ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Kıpçak, A.S. Derun, E.M. & Pişkin, S.** (2014). Synthesis and characterization of magnesium borate minerals of admontite and mcallisterite obtained via ultrasonic mixing of magnesium oxide and various sources of boron: a novel method, *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 792-805.
- [20] **Yildirim, M., Kıpçak, A.S. & Derun, E.M.** (2017). Sonochemical-assisted magnesium borate synthesis from different boron sources, *Polish Journal of Chemical Technology*, 19, 81-88.

- [21] **Kaplan, A., Kipcak, A.S., Senberber, F.T., Derun, E.M. & Piskin, S.** (2015). A low-temperature, environment-friendly approach to the synthesis of magnesium borates using magnesium waste scraps, *Main Group Metal Chemistry*, 38,99-110.
- [22] **Kaplan, A.** (2015). Düşük Sıcaklıkta Magnezyum Borat Üretiminde Atık Magnezyumun Hammadde Olarak Değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Morales, G.V., Capretto, M.E., Fuentes, L.M. & Quiroga, O.D.** (2000). Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide, *Hydrometallurgy*, 58, 127-133.
- [24] **Liang, Z., Li, S., Lu, P. & Fan, C.** (2011). Electrochemical synthesis of magnesium borate whiskers, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 961-963.
- [25] **Kıpçak, A.S., Derun, E.M., Pişkin, S.** (2013). Magnesium borate synthesis by microwave energy: A new method, *Journal of Chemistry*, 2013, Article ID 329238.
- [26] **Zhu, W., Zhang, X., Xiang, L. & Zhu., S.** (2009). Hydrothermal formation of the head-to-head coalesced szaibelyite $MgBO_2(OH)$, *Nanoscale Research Letters*, 4, 724-731.
- [27] **Zhu, W., Li, G., Zhang, Q., Xiang, L. & Zhu, S.** (2010). Hydrothermal mass production of $MgBO_2(OH)$ nanowhiskers and subsequent thermal conversion to $Mg_2B_2O_5$ nanorods for biaxially oriented polypropylene resins reinforcement, *Powder Technology*, 203, 265-271.
- [28] **Zhihong, L. & Mancheng, H.** (2004). New synthetic method and thermochemistry of szaibelyite, *Thermochimica Acta*, 411, 27-29.
- [29] **Derun, E.M., Kipcak, A.S., Senberber, F.T. & Yilmaz, M.S.** (2015). Characterization and thermal dehydration kinetics of admontite mineral hydrothermally synthesized from magnesium oxide and boric acid precursor, *Research and Chemical Intermediates*, 41, 853-866.
- [30] **Ellsfah, E.M., Enousi, A., Zhang, J., Song, H.S. & Tang, C.** (2007). Synthesis of magnesium borate nanorods, *Materials Letters*, 61, 4358-4361.
- [31] **Obut, A.** (2008). Thermal syntheses of magnesium borate compounds from high energy milled $MgO-B_2O_3$ and $MgO-B(OH)_3$ mixtures, *Journal of Alloys and Compounds*, 457, 86-89.
- [32] **İbroşka, T., Kıpçak, A.S., Yüksel, S.A., Derun, E.M. & Pişkin, S.** (2015). Synthesis, characterization, and electrical and optical properties of magnesium-type boracite, *Turkish Journal of Chemistry*, 39, 1025-1037.
- [33] **Qasrawi, A.F., Kayed, T.S, Mergen, A. & Gürü, M.** (2005). Synthesis and characterization of $Mg_2B_2O_5$, *Materials Research Bulletin*, 40, 583-589.
- [34] **Körük, M. & Girgin, İ.** (2009). Synthesis of magnesium borates using sodium borate and magnesium sulfate, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 965-969.
- [35] **Zhu, D.H, Nai, X.Y., Zhu, C.C., Guo, F.Q., Bian, S.J., & Li, W.** (2012). Synthesis of $Mg_2B_2O_5$ whiskers via coprecipitation and sintering process, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 19, 969-972.
- [36] **Zhihong, L., Mancheng, H. & Shiyang, G.** (2002). Phase equilibrium of $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O - MgCl_2 \cdot H_2O$ system at 30 °C, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 18, 1116-1119.
- [37] **Jiang, J.W., Wang L., Yang Q. & Yang D.R.** (2006). Synthesis of magnesium borate nanorods by sol-gel process, *Journal of Inorganic Materials*, 21, 833-837.
- [38] **Doğana, E.N. & Demir, F.** (2019). Synthesis and characterization of magnesium borate via sol-gel method and electrospinning method, *International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJTSRD)*, 3, 129-134.
- [39] **Venkatachalam, S.** (1998). *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House, India.

- [40] **Gupta, C.K. & Murkherjee, T.K.** (1990). *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, CRC Press, USA.
- [41] **Wen, C.Y.** (1968). Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models, *Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 34-54.
- [42] **Crundwell, F.K.** (1995). Progress in the mathematical modelling of leaching reactors, *Hydrometallurgy*, 39, 321-335.
- [43] **Levenspiel, O.** (1972). *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, Newyork.
- [44] **Gülensoy, H.** (1984). *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- [45] **Habashi, F.** (1983). Dissolution of minerals and hydrometallurgical processes. *Naturwissenschaften*, 70, 403-411.
- [46] **Tanaydn, M.K. & Demirkıran N.** (2019). Investigation of selective leaching and kinetics of copper from malachite ore in aqueous perchloric acid solutions, *Separation Science and Technology*, 54, 815-827.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Ferdi BOZYILAN



Lise : Arif Nihat Asya Lisesi/Gaziantep

Lisans : Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü/Çankırı

Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/Malatya

Mesleki Deneyimler : Kırıkkale Makina ve Kimya Endüstrisinde laboratuvar stajı ve Malatya Maxam Anadolu Patlayıcı Maddeler firması işletme stajı yapmıştır. Gaziantep'te bulunan Metapanel Yapı Elemanları sektöründe kalite mühendisi olarak çalıştıktan sonra Malatya Baykanlar Tekstilde ARGE uzmanı olarak 2.5 yıl çalışmıştır. Daha sonra Gaziantep'te Pakten Sağlık Ürünlerinde Kalite kontrol uzmanı olarak çalışmaya başlamıştır.

Evli ve bir çocuk sahibidir.

