

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

**ÇEŞİTLİ MAGNEZYUM VE BOR KAYNAKLARINDAN FARKLI YÖNTEMLER İLE
YAPAY MAGNEZYUM BORAT ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN
İNCELENMESİ**

AZMİ SEYHUN KIPÇAK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ MAGNEZYUM VE BOR KAYNAKLARINDAN FARKLI YÖNTEMLER İLE
YAPAY MAGNEZYUM BORAT ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN
İNCELENMESİ**

Azmi Seyhun KİPCAK tarafından hazırlanan tez çalışması 30.01.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

“Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler ile Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi” isimli tezimin çok değerli danışmanı Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN’e, değerli katkılarından ve kaynaklarından dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmam ile ilgili katkılarından dolayı tez izleme jürilerim olan sayın Prof. Dr. Ülker BEKER ve sayın Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ’ye,

Çalışmamın her türlü bölümünde bana yol gösteren ve destek olan hocalarımdan sayın Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN ile Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL’a,

Çalışma arkadaşlarımdan, Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Arş. Gör. Dr. Nil BARAN ACARALI, Arş. Gör. Müge SARI YILMAZ ve Arş. Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR’e,

Nötron Radyasyonu deneylerinin yapılması esnasında bana yardımcı olan Dr. Derya YILMAZ BAYSOY’a,

Deneylerimde ve analizlerimde bana yardımcı olan meslektaşlarım ve arkadaşlarımdan başta Kimya Yüksek Mühendisi Fatma Tuğçe ŞENBERBER ile Kimya Mühendisleri olanERCÜMENT GÜREL, Ayçin KAPLAN, Maral HACİKOĞLU, Tuğba İBROŞKA, Tuğçe YALÇIN ve Kimya Mühendisi adaylarından Elis YILMAZ ve Berna ÖZTÜRK’e,

Manevi desteklerinden ötürü değerli arkadaşım Onur BALLIK’a,

Bütün eğitim hayatım boyunca gösterdikleri sabır, hoşgörü ve destek için anneme, babama, anneanneme ve ikinci ailem olan Yıldırım ailesine,

Tez dönemimde manevi destek olan çok sevdiğim eşim Kimya Yüksek Mühendisi Ekin KIPÇAK’a,

teşekkürlerimi bildirirken,

bu tez çalışmasını 2002 Mayıs ayında kaybettiğimiz mezuniyetimi göremeyen çok sevdiğim Rebii Nabi KÖKER dedeme armağan ediyorum.

Aralık, 2012

Azmi Seyhun KIPÇAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT.....	xxi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Magnezyum	1
1.1.1.1 Magnezyum Oksit	2
1.1.1.2 Metal ve Magnezyum Atıkları	3
1.1.2 Bor	3
1.1.3 Dünya’da ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu	4
1.1.4 Türkiye’deki Bor İşletmeleri.....	6
1.1.4.1 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü.....	6
1.1.4.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü.....	7
1.1.4.3 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	7
1.1.4.4 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	7
1.1.4.5 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü.....	8
1.1.5 Bor Mineralleri, Grupları ve Kullanım Alanları	8
1.1.5.1 Kalsiyum Boratlar	12
1.1.5.2 Sodyum Boratlar	13
1.1.5.3 Sodyum - Kalsiyum Boratlar	14
1.1.5.4 Kalsiyum - Magnezyum ve Diğer Boratlar	15
1.1.6 Magnezyum Boratlar	16
1.1.7 Kristal Sulu Magnezyum Boratlar	16
1.1.8 Susuz Magnezyum Boratlar	17

1.1.9	Klor İçerikli Magnezyum Boratlar	18
1.1.10	Magnezyum Boratların Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	19
1.1.11	Magnezyum Boratların Üretim Yöntemleri	20
1.1.11.1	Hidrotermal Yöntem ile Magnezyum Borat Sentezi	22
1.1.11.2	Katı-Hal (Termal) Yöntemi ile Magnezyum Borat Sentezi	23
1.1.11.3	Tez Çalışması Kapsamında Literatüre Yapılan Katkılar.....	26
1.1.12	Magnezyum Boratların Kinetik Çalışmaları	27
1.1.13	Magnezyum Boratların Nötron Zırhlama Özelliklerinin	
	İncelenmesi	29
1.2	Tezin Amacı	32
1.3	Orijinal Katkı.....	34

BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEM.....	36
2.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması	36
2.2 Hidrotermal Yöntem ile Magnezyum Borat Sentezi	38
2.2.1 Manyetik Karıştırma	38
2.2.2 Ultrasonik Karıştırma	40
2.3 Katı-Hal (Termal) Yöntemi ile Magnezyum Borat Sentezi	41
2.3.1 Yüksek Sıcaklık Fırını	41
2.3.2 Mikrodalga Fırını.....	43
2.4 Sentezlenen Magnezyum Boratların Karakterizasyon Çalışmaları	43
2.5 Kinetik Çalışmalar.....	44
2.6 Sentezlenen Bazı Magnezyum Boratların Nötron Geçirgenlik	
Analizleri	45
2.6.1 Howitzer Radyum (Ra) - Berilyum (Be) Kaynağı	45
2.6.2 Howitzer Amerikyum (Am) - Berilyum (Be) Kaynağı	47
2.7 Magnezyum Boratlar ile İlgili Yapılan Diğer Sentezler	48
2.7.1 Düşük Sıcaklıklarda Magnezyum Borat Sentezleri	48
2.7.2 Klor İçerikli Magnezyum Borat Sentezleri	48

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR	49
3.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	49
3.2 Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları.....	53
3.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y ₁)	53
3.2.1.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit	54
3.2.1.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit.....	55
3.2.1.3 Atık Magnezyum - Borik Asit	57
3.2.1.4 Atık Magnezyum - Bor Oksit	58
3.2.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y ₂)	60
3.2.2.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit	61
3.2.2.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit.....	63
3.2.2.3 Atık Magnezyum - Borik Asit	65
3.2.2.4 Atık Magnezyum - Bor Oksit	67

3.2.3	Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y ₃)	69
3.2.4	Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y ₄)	78
3.3	Sentezlenen Magnezyum Boratların FT-IR Sonuçları	84
3.3.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y ₁)	84
3.3.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y ₂)	85
3.3.3	Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y ₃)	86
3.3.4	Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y ₄)	87
3.4	Sentezlenen Magnezyum Boratların Raman Sonuçları	88
3.4.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y ₁)	88
3.4.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y ₂)	89
3.4.3	Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y ₃)	89
3.4.4	Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y ₄)	90
3.5	Sentezlenen Magnezyum Boratların B ₂ O ₃ Sonuçları	91
3.5.1	Hidrotermal Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y ₁)	91
3.5.2	Hidrotermal Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y ₂)	92
3.5.3	Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y ₃)	94
3.5.4	Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y ₄)	96
3.6	Sentezlenen Magnezyum Boratların SEM Görüntüleri	96
3.6.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y ₁)	96
3.6.1.1	Magnezyum Oksit - Borik Asit	96
3.6.1.2	Magnezyum Oksit - Bor Oksit	97
3.6.1.3	Atık Magnezyum - Borik Asit	98
3.6.1.4	Atık Magnezyum - Bor Oksit	98
3.6.2	Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y ₂)	99
3.6.2.1	Magnezyum Oksit - Borik Asit	99
3.6.2.2	Magnezyum Oksit - Bor Oksit	101
3.6.2.3	Atık Magnezyum - Borik Asit	102
3.6.2.4	Atık Magnezyum - Bor Oksit	104
3.6.3	Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y ₃)	106
3.6.3.1	Magnezyum Oksit - Borik Asit	106
3.6.3.2	Magnezyum Oksit - Bor Oksit	108
3.6.4	Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y ₄)	110
3.7	Admontit Mineralinin Dehidrasyon Kinetiğinin İncelenmesi	111
3.8	Ra-Be Kaynağı ile Yapılan Nötron Geçirgenlik Sonuçları	115
3.8.1	Yapay Admontit Minerali	115
3.8.2	Kurnakovit Minerali	115
3.8.3	İnderit Minerali	116
3.8.4	Bor Karbür	117
3.8.5	Minerallerin Kıyaslanması	118
3.9	Am-Be Kaynağı ile Yapılan Nötron Geçirgenlik Sonuçları	118
3.10	Magnezyum Boratlar ile İlgili Yapılan Diğer Sentezlerin	
	XRD Sonuçları	120
3.10.1	Düşük Sıcaklıklarda Magnezyum Borat Sentezleri	
	XRD Sonuçları	120
3.10.2	Klor İçerikli Magnezyum Borat Sentezleri XRD Sonuçları	122

BÖLÜM 4

SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	124
4.1 XRD Skor Model Grafikleri	124
4.1.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y_1)	124
4.1.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y_2)	127
4.1.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y_3)	131
4.2 Verim Hesapları.....	133
4.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y_1)	133
4.2.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y_2)	134
4.2.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y_3)	135
4.2.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y_4).....	136
4.3 Yöntemlerin Karşılaştırılması, Sonuçlar ve Öneriler	137
KAYNAKLAR	139
EK-A	
FT-IR SPEKTRUMLARI	146
EK-B	
RAMAN SPEKTRUMLARI.....	161
ÖZGEÇMİŞ	175

SİMGE LİSTESİ

E_a	Aktivasyon Enerjisi
α	Dönüşüm Katsayısı
R	Gaz Sabiti
β	Isıtma Hızı
x	Kalınlık
I_0	Kaynaktan Direk Gelen Nötron Akısı
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
I	Numunenin İçinden Geçen Nötron Akısı
k_0	Ön üstel Faktörü
T	Termodinamik Sıcaklık
I/I_0	Nötron geçirgenliği

KISALTMA LİSTESİ

A	Atık Magnezyum
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuation Total Reflection)
B	Bor Oksit (B_2O_3)
BEI	Geri Şaçınımlı Elektron Dedektörü (Back Scattered Electron)
Bq	Bekerel (Becquerel)
dk	Dakika
DTA-TG	Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (Differential Thermal Analyzer and Thermogravimetry)
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GBq	Gigabekerel (GigaBecquerel)
G-M	Geiger Müller
H	Borik asit (H_3BO_3)
K	Kotoit
M	MgO
MB	Magnezyum Borat
MBN	Magnezyum Boran
MeV	MegaElektronVolt
P	Periklase
pdf	XRD Mineral Kodu (Powder Diffraction File)
S	Suanit
T	Transmisyon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscope)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi (X-Ray Fluorescence Spectrometer)
Y	Yöntem

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Yıllara göre metal geri kazanımı hedeflenen ambalaj oranları 3
Şekil 1. 2	Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (brüt bazda, %) 5
Şekil 1. 3	Ca-borat mineralleri, a. kolemanit, b. pandemit, c. inyoit 13
Şekil 1. 4	Na-borat mineralleri, a. kernit, b. tinkalkonit, c. boraks 14
Şekil 1. 5	Na-Ca-borat mineralleri, a. üleksit, b. probertit 15
Şekil 1. 6	a. hidroborasit, b. tünelit 16
Şekil 1. 7	Sulu Mg-borat mineralleri, a. inderit, b. kurnakovit, c. mkalisterit 17
Şekil 1. 8	Susuz Mg-borat mineralleri, a. suanit, b. kotoit 18
Şekil 1. 9	Klorlu Mg-borat mineralleri, a. borasit, b. shabinit, c. karlit 18
Şekil 1. 10	Magnezyum borat mineralleri üretim yöntemleri 21
Şekil 2. 1	a. Retsch agat havan, b. Fritsch elek sarma makinası, c. Kullanılan atık magnezyum örnekleri 36
Şekil 2. 2	a. X-Işını Kırınımı cihazı, b. X-Işını Flüoresans Spektrometresi 37
Şekil 2. 3	Taramalı Elektron Mikroskobu 37
Şekil 2. 4	a. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı, b. Raman cihazı 38
Şekil 2. 5	Saf su artıma cihazı 39
Şekil 2. 6	Hidrotermal, manyetik karıştırma sistemi şematik gösterimi 39
Şekil 2. 7	Ürün yıkama şematik gösterimi 40
Şekil 2. 8	Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob 41
Şekil 2. 9	Hidrotermal, ultrasonik karıştırıcı sistemi şematik gösterimi 41
Şekil 2. 10	a. Manfredi OL57 hidrolik pres, b. Pellet haline getirilmiş karışımlar 42
Şekil 2. 11	a. Protherm yüksek sıcaklık fırını, b. Fırın içindeki numuneler 42
Şekil 2. 12	Metrohm 794 Basic Titration titrasyon cihazı 44
Şekil 2. 13	Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri cihazı 44
Şekil 2. 14	a. Manfredi OL57 hidrolik pres, b. Pelletlenmiş admontit mineralleri 46
Şekil 2. 15	Nötron geçirgenlik deney düzeneği 47
Şekil 3. 1	MgO ve Atık Mg'un XRD patternleri 50
Şekil 3. 2	FT-IR spektrumları a. Atık Mg ve MgO, b. B ₂ O ₃ ve H ₃ BO ₃ 51
Şekil 3. 3	Raman spektrumları a. MgO, b. B ₂ O ₃ ve H ₃ BO ₃ 51
Şekil 3. 4	Sem görüntüleri (37x-5000x), a. MgO, b. Atık Mg, c. H ₃ BO ₃ , d. B ₂ O ₃ 52

Şekil 3. 5	Y ₁ : M-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	55
Şekil 3. 6	Y ₁ : M-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	56
Şekil 3. 7	Y ₁ : M-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	56
Şekil 3. 8	Y ₁ : A-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	57
Şekil 3. 9	Y ₁ : A-H ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	57
Şekil 3. 10	Y ₁ : A-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	58
Şekil 3. 11	Y ₁ : A-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	59
Şekil 3. 12	Y ₁ : A-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	59
Şekil 3. 13	Y ₁ : A-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	60
Şekil 3. 14	Y ₂ : M-H ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	62
Şekil 3. 15	Y ₂ : M-H ile 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	62
Şekil 3. 16	Y ₂ : M-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	63
Şekil 3. 17	Y ₂ : M-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	63
Şekil 3. 18	Y ₂ : M-B ile 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	64
Şekil 3. 19	Y ₂ : M-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	65
Şekil 3. 20	Y ₂ : A-H ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	65
Şekil 3. 21	Y ₂ : A-H ile 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	66
Şekil 3. 22	Y ₂ : A-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	67
Şekil 3. 23	Y ₂ : A-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	67
Şekil 3. 24	Y ₂ : A-B ile 70°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	68
Şekil 3. 25	Y ₂ : A-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	69
Şekil 3. 26	Y ₃ : M-B ile 600°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	72
Şekil 3. 27	Y ₃ : M-B ile 700°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	73
Şekil 3. 28	Y ₃ : M-B ile 800°C, 30 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	74
Şekil 3. 29	Y ₃ : M-B ile 800°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	74
Şekil 3. 30	Y ₃ : M-B ile 800°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	75
Şekil 3. 31	Y ₃ : M-B ile 900°C, 30 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	75
Şekil 3. 32	Y ₃ : M-B ile 900°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	76
Şekil 3. 33	Y ₃ : M-B ile 900°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	76
Şekil 3. 34	Y ₃ : M-B ile 1000°C, 30 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	77
Şekil 3. 35	Y ₃ : M-B ile 1000°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	77
Şekil 3. 36	Y ₃ : M-B ile 1000°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	78
Şekil 3. 37	Y ₄ : M-H ile 1:1 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	81
Şekil 3. 38	Y ₄ : M-H ile 270W, 8 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	81
Şekil 3. 39	Y ₄ : M-H ile 270W, 1:4 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	82
Şekil 3. 40	Y ₄ : M-H ile 360W, 1:4 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	82
Şekil 3. 41	Y ₄ : M-H ile 600W, 1:4 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	83
Şekil 3. 42	Y ₄ : M-H ile sentezlenen ürünlerin yıkama sonrası XRD paternleri.....	83
Şekil 3. 43	Y ₁ : M-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları	84
Şekil 3. 44	Y ₂ : M-B ile 70°C'de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları	85
Şekil 3. 45	Y ₃ : M-B ile 900°C 240 dk'da sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları	86

Şekil 3. 46	Y ₄ : M-H 270W, 1:4 oranında 6-12 dk'lık üretimlerin FT-IR spektrumları 87
Şekil 3. 47	Y ₁ : M-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları 88
Şekil 3. 48	Y ₂ : M-B ile 70°C'de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları 89
Şekil 3. 49	Y ₃ : M-B ile 900°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları 90
Şekil 3. 50	Y ₄ : M-H ile 270W, 1:4 oranındaki sentezlerin Raman spektrumları 91
Şekil 3. 51	Y ₁ : M-H'den 100°C ve 120 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri, a. 1000x, b. 5000x 97
Şekil 3. 52	Y ₁ : M-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri, a. 1000x, b. 5000x 97
Şekil 3. 53	Y ₁ : A-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri, a. 1000x, b. 5000x 98
Şekil 3. 54	Y ₁ : A-B'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri, a. 1000x, b. 5000x 98
Şekil 3. 55	Y ₂ : M-H'den 60°C ve 15dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 99
Şekil 3. 56	Y ₂ : M-H'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 100
Şekil 3. 57	Y ₂ : M-H'den 80°C ve 10dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 100
Şekil 3. 58	Y ₂ : M-B'den 60°C ve 20 dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x 101
Şekil 3. 59	Y ₂ : M-B'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 101
Şekil 3. 60	Y ₂ : M-B'den 80°C ve 15dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x 102
Şekil 3. 61	Y ₂ : A-H'den 60°C ve 20dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x 102
Şekil 3. 62	Y ₂ : A-H'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 103
Şekil 3. 63	Y ₂ : A-H'den 80°C ve 15dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x 103
Şekil 3. 64	Y ₂ : A-B'den 60°C ve 15dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 104
Şekil 3. 65	Y ₂ : A-B'den 70°C ve 10dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 105
Şekil 3. 66	Y ₂ : A-B'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 105
Şekil 3. 67	Y ₂ : A-B'den 80°C ve 10dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 105
Şekil 3. 68	Y ₂ : A-B'den 80°C ve 15dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 106
Şekil 3. 69	Y ₂ : A-B'den 80°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x 106

Şekil 3. 70	Y ₃ : M-H'den 800°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 5000x mol oranları, a. 1:1, b. 3:2	107
Şekil 3. 71	Y ₃ : M-H'den 900°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 5000x mol oranları, a. 1:1, b. 3:2	107
Şekil 3. 72	Y ₃ : M-H'den 1000°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 5000x mol oranları, a. 1:1, b. 3:2	108
Şekil 3. 73	Y ₃ : M-B'den 800°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 1000x mol oranları, a. 1:1, b. 3:2	108
Şekil 3. 74	Y ₃ : M-B'den 900°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 1000x mol oranları, a. 1:1, b. 3:2	109
Şekil 3. 75	Y ₃ : M-B'den 1000°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri, 1000x mol oranları a. 1:1, b. 3:2	109
Şekil 3. 76	Y ₄ : M-H'den 270W 1:4 mol oranındaki üretimin SEM görüntüleri, a.5000x, b. 10000x	110
Şekil 3. 77	Y ₄ : M-H'den 360W 1:4 mol oranındaki üretimin SEM görüntüleri, a.5000x, b. 10000x	110
Şekil 3. 78	Y ₄ : M-H'den 600W 1:4 mol oranındaki üretimin SEM görüntüleri, a.5000x, b. 10000x	111
Şekil 3. 79	Y ₁ : M-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin TG eğrileri	112
Şekil 3. 80	Y ₁ : M-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin DTA eğrileri	112
Şekil 3. 81	Ozawa metodu ile elde edilen dehidrasyon basamakları	113
Şekil 3. 82	Doyle metodu ile elde edilen dehidrasyon basamakları	114
Şekil 3. 83	Kissinger metodu ile elde edilen dehidrasyon basamakları	114
Şekil 3. 84	60°C'deki sentez ürünlerinin XRD patternleri	120
Şekil 3. 85	70°C'deki sentez ürünlerinin XRD patternleri	122
Şekil 3. 86	600°C'de sentezlenen ürünlerin XRD patternleri	122
Şekil 4. 1	Y ₁ : M-H'den admontit oluşumu	125
Şekil 4. 2	Y ₁ : M-B'den admontit oluşumu	125
Şekil 4. 3	Y ₁ : A-H'den admontit oluşumu	126
Şekil 4. 4	Y ₁ : A-B'den admontit oluşumu	126
Şekil 4. 5	Y ₂ : M-H'den admontit oluşumu	127
Şekil 4. 6	Y ₂ : M-H'den mkalisterit oluşumu	127
Şekil 4. 7	Y ₂ : M-B'den admontit oluşumu	128
Şekil 4. 8	Y ₂ : M-B'den mkalisterit oluşumu	128
Şekil 4. 9	Y ₂ : A-H'den admontit oluşumu	129
Şekil 4. 10	Y ₂ : A-H'den mkalisterit oluşumu	129
Şekil 4. 11	Y ₂ : A-B'den admontit oluşumu	130
Şekil 4. 12	Y ₂ : A-B'den mkalisterit oluşumu	130
Şekil 4. 13	Y ₃ : M-H'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 3-2	131
Şekil 4. 14	Y ₃ : M-H'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 1-1	132
Şekil 4. 15	Y ₃ : M-B'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 3-2	132
Şekil 4. 16	Y ₃ : M-B'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 1-1	133
Şekil EK-A. 1	Y ₁ : M-B ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	147

Şekil EK-A. 2	Y ₁ : A-H ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	148
Şekil EK-A. 3	Y ₁ : A-B ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	149
Şekil EK-A. 4	Y ₂ : M-H ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	150
Şekil EK-A. 5	Y ₂ : M-B ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	151
Şekil EK-A. 6	Y ₂ : A-H ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	152
Şekil EK-A. 7	Y ₂ : A-B ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	153
Şekil EK-A. 8	Y ₃ : M-B ile 600°C ve 700°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	154
Şekil EK-A. 9	Y ₃ : M-B ile 800°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	155
Şekil EK-A. 10	Y ₃ : M-B ile 900°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	156
Şekil EK-A. 11	Y ₃ : M-B ile 1000°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	157
Şekil EK-A. 12	Y ₄ : M-H ile 270W, 360W güçte ve 1:1 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	158
Şekil EK-A. 13	Y ₄ : M-H ile 270W güçte, 8 dk'da sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	158
Şekil EK-A. 14	Y ₄ : M-H ile 270W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	159
Şekil EK-A. 15	Y ₄ : M-H ile 360W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	159
Şekil EK-A. 16	Y ₄ : M-H ile 600W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları	160
Şekil EK-B. 1	Y ₁ : M-B ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	162
Şekil EK-B. 2	Y ₁ : A-H ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	163
Şekil EK-B. 3	Y ₁ : A-B ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	164
Şekil EK-B. 4	Y ₂ : M-H ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	165
Şekil EK-B. 5	Y ₂ : M-B ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	166
Şekil EK-B. 6	Y ₂ : A-H ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	167
Şekil EK-B. 7	Y ₂ : A-B ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	168
Şekil EK-B. 8	Y ₃ : M-B ile 800°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	169

Şekil EK-B. 9	Y ₃ : M-B ile 900°C’de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	170
Şekil EK-B. 10	Y ₃ : M-B ile 1000°C’de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	171
Şekil EK-B. 11	Y ₄ : M-H ile 270W, 360W güçte ve 1:1 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	172
Şekil EK-B. 12	Y ₄ : M-H ile 270W güçte, 8 dk’da sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	172
Şekil EK-B. 13	Y ₄ : M-H ile 270W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	173
Şekil EK-B. 14	Y ₄ : M-H ile 360W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	173
Şekil EK-B. 15	Y ₄ : M-H ile 600W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları	174

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1	Eti Maden bor rezervlerinin miktarları..... 6
Çizelge 1. 2	Mineral bazında Türkiye’de bor rezervleri 6
Çizelge 1. 3	Bazı önemli bor mineralleri 9
Çizelge 1. 4	Başlıca magnezyum borat mineralleri 20
Çizelge 3. 1	Hammaddelerin XRD sonuçları 49
Çizelge 3. 2	Atık magnezyumun XRF ve SEM-EDS sonuçları..... 50
Çizelge 3. 3	Y ₁ : Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları 53
Çizelge 3. 4	Y ₂ : Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları..... 60
Çizelge 3. 5	Y ₃ : Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları..... 69
Çizelge 3. 6	Y ₄ : Katı-Hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen..... ürünlerin XRD sonuçları..... 78
Çizelge 3. 7	Y ₁ : Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B ₂ O ₃ sonuçları..... 92
Çizelge 3. 8	Y ₂ : Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B ₂ O ₃ sonuçları..... 93
Çizelge 3. 9	Y ₃ : Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin B ₂ O ₃ sonuçları..... 94
Çizelge 3. 10	Y ₄ : Katı-Hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen..... magnezyum borat minerallerinin B ₂ O ₃ sonuçları..... 96
Çizelge 3. 11	Admontit mineralinin Ozawa, Kissinger ve Doyle metodları ile hesaplanan kinetik parametreleri 113
Çizelge 3. 12	Admontit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri 115
Çizelge 3. 13	Kurnakovit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri 116
Çizelge 3. 14	İnderit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri..... 117
Çizelge 3. 15	Bor karbürün nötron geçirgenlik değerleri 117
Çizelge 3. 16	Admontit, kurnakovit, nderit ve bor karbürün..... nötron geçirgenlik değerleri..... 118
Çizelge 3. 17	Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını ile sentezlenen ürünlerin nötron geçirgenlik değerleri..... 119
Çizelge 3. 18	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile düşük sıcaklıklarda sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları 121

Çizelge 3. 19	Katı-Hal yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile 600°C sentezlenen	
	ürünlerin XRD sonuçları.....	123
Çizelge 4. 1	Y ₁ : Sentezlenen ürünlerin verimleri	134
Çizelge 4. 2	Y ₂ : Sentezlenen ürünlerin verimleri	135
Çizelge 4. 3	Y ₃ : Sentezlenen ürünlerin verimleri	136
Çizelge 4. 4	Y ₄ : Sentezlenen ürünlerin verimleri	137

ÇEŞİTLİ MAGNEZYUM VE BOR KAYNAKLARINDAN FARKLI YÖNTEMLER İLE YAPAY MAGNEZYUM BORAT ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Azmi Seyhun KIPÇAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Dünyadaki önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir. Dünya toplam bor rezervi 1.2 milyar ton olup; bu rezervin %72.2’si Türkiye’de, %8.5’i Rusya’da ve %6.8’i ABD’de bulunmaktadır. Diğer bor minerallerine kıyasla daha az rafine olarak elde edilen magnezyum boratlar dünyada; Çin’in Kuzey Kore bitişik Liao-Dong yarımadasında yer altından madensel yöntemlerle veya deniz suyundan elde edilen çift tuzun dönüşümüyle elde edilmektedir.

Magnezyum boratlar, magnezyum ve bor kaynağı olarak, diğer rafine boratlar veya metal boratların yerine sıkça kullanılmaktadırlar. Magnezyum boratların başlıca kullanım alanları, yüksek elastik katsayısı, paslanmaya karşı dirençleri ve yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları şeklindedir. Aynı zamanda yüksek bor içeriklerinden dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilir. Bunun dışında magnezyum boratların spesifik kullanım alanları arasında; süper iletken magnezyum diborürün üretilmesi, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimleri, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimleri, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktiriciler yer almaktadır.

Magnezyum boratlar iki farklı yöntemde üretilmektedir. Bu yöntemler Hidrotermal sentez ve Katı-Hal sentezi olarak adlandırılmaktadırlar. Hidrotermal yöntemde sıvı bir

ortamda magnezyum ve bor kaynaklarının ayrı ayrı çözümlendirilmesi ve sıcaklık etkisi ile reaksiyon oluşması prensibine dayanır. Bu yöntemde magnezyum borat hidratlar yani kristal sulu magnezyum boratlar elde edilebilir. Katı-Hal (Termal) yöntemi ise yüksek sıcaklık fırını yardımı ile hava ortamında bor ve magnezyum kaynağının reaksiyona sokulması prensibine dayanır. Çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş veya doğal olarak elde edilmiş farklı kompozisyonlarda çok sayıda magnezyum borat bileşiği bulunmakta ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ticari öneme sahip hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve szaybelyit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi doğal magnezyum boratlar yanında, $\text{MgO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3(\text{B}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{MgO} \cdot (3\text{B}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilen yapay magnezyum boratlar da bulunmaktadır.

Deneysel çalışmalar sonunda; hidrotermal yöntem, manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum borat bileşiklerisi sırası ile “01-076-540” XRD pdf kodlu Admontit [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$], “01-070-1902” XRD pdf kodlu Mkalisterit [$\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$] ve “01-073-0638” XRD pdf kodlu Magnezyum bor hidrat [$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$] olarak bulunmuştur. Hidrotermal yöntem, ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum borat bileşiklerisi de aynı XRD pdf kodlara sahip Admontit ve Mkalisterit olarak ortaya çıkmıştır. Katı-hal yüksek sıcaklık fırını ile sentezlenen magnezyum borat bileşiklerisi çok daha fazladır. Bunlar “01-075-1807” kodlu Kotoit [$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$], “01-056-0531” ve “01-073-2107” kodlu Suanittir [$\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$]. Diğer oluşan minerallerin hepsinin adı magnezyum borat olarak adlandırılmakla beraber, XRD pdf kodları ve kapalı formülleri farklıdır: “01-073-2232” kodlu [$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$], “00-031-0787” kodlu [MgB_4O_7], “01-083-0625” kodlu [$\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$], “01-076-0666” kodlu [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$] ve “00-017-0927” kodlu [MgB_4O_7]. Katı-hal, mikrodalga sentez deneylerinde ise sentezlenen magnezyum borat minerali “01-076-0539” kodlu magnezyum borat hidrattır [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$].

Elde edilen minerallerin FT-IR ve Raman spektrumları birbirlerine benzemekle beraber, magnezyum borat bileşiklerine ait karakteristik bantlar hem kızılötesinde hem de görünür bölgede elde edilmiştir. Bor oksit sonuçları literatür değerleri ile uygun çıkmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde nano boyutta minerallerin de elde edildiği görülmüştür. Hidrotermal, manyetik karıştırma metodu ile sentezlenen admontit mineralinin kinetik çalışması yapılmış, reaksiyonun iki basamaklı olarak dehidrasyona uğradığı bulunmuştur. Birinci ve ikinci basamaktaki aktivasyon enerjilerinin sırası ile 89 ile 107 kJ/mol arasında ve 130 ile 165 kJ/mol, olarak gerçekleştiği hesaplanmıştır. Nötron geçirgenlik deney sonuçlarında ise yapay olarak sentezlenen admontit mineralinin nötron geçirgenlik performansının, inderit ve kurnakovitten düşük ama yakın bir performans gösterdiği görülmektedir. Bor karbür ile kıyaslandığında ise bor karbürün üç katı kalınlığında neredeyse aynı performans gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum borat, admontit, mkalisterit, kotoit, suanit, XRD, FT-IR, Raman, bor oksit SEM, kinetik, nötron geçirgenlik

ABSTRACT

SYNTHETIC PRODUCTION OF MAGNESIUM BORATES FROM DIFFERENT MAGNESIUM AND BORON SOURCES BY VARIOUS METHODS AND THE INVESTIGATION OF THEIR PRODUCTION PARAMETERS

Azmi Seyhun KIPCAK

Department of Chemical Engineering

Ph.D. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sabriye PISKIN

The boron reserves of the world are majorly located in Turkey, Russia and USA. The total amount of these reserves are known as 1.2 billion tons, 72.2% of which is present in Turkey, 8.5% in Russia and 6.8% in USA. When compared with other boron minerals, magnesium borates are less refinedly produced and this production takes place at the region of Liao-dong peninsula, where it is adjacent to North Korea part of China. The production method is mainly mining from the subterranean or production from the sea water with double salt transformation.

Magnesium borates are frequently used as magnesium and boron sources or metal borates. With their superior properties like high elasticity coefficient, resistance to corrosion and high heat resistance, magnesium borates can be used in the ceramic industry, detergent compounds, super-conducting materials production, hydrocarbon catalysis, friction reducing additive and oils. Also they can be used as a compound in neutron and gamma radiation shielding materials because of their high boron content. Other than these aforementioned properties, some of their specific application areas involve the production of super-conducting magnesium di-borates, non-conducting coating compounds for metal surfaces, heat sensitive colorific ink compounds, corrosion resistant additive in paints, contact lens solutions and fire retardants.

Magnesium borates can be produced by two different methods, which are the Hydrothermal and Solid-State syntheses. The hydrothermal synthesis is based on the dissolution of the magnesium and boron sources separately in a liquid medium inside the reactor, and the start of the reaction with the aid of temperature. The reaction takes place in the reactor filled with liquid and the hydrated magnesium borates can be produced accordingly. In the Solid-state method, the boron and magnesium sources are mixed homogeneously at their solid form, and then they react with each other at a high temperature furnace in an air atmosphere. There are lots of magnesium borate minerals synthesized from different methods or acquired naturally with different compositions, which can be used for various applications. Hydroboracite ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Szaibelyite ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) are the natural types of commercial magnesium borate minerals. Besides them, the closed formulas of the synthesized magnesium borate minerals can be given as $\text{MgO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{MgO} \cdot (3\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

From the results of the experiments, it is seen that “01-076-540” XRD pdf coded Admontite [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$], “01-070-1902” XRD pdf coded Mkallisterite [$\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$] and “01-073-0638” XRD pdf coded Magnesium Boron Hydrate [$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$] minerals are synthesized from the Hydrothermal, magnetic stirring method. For this method with ultrasonic stirring, Admontite and Mkallisterite are synthesized with the same XRD pdf codes. For the case of Solid-state, high temperature furnace method, far more different minerals are obtained than the hydrothermal method. These minerals’ XRD pdf codes, names and formulas are found as “01-075-1807” Kotoite [$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$], “01-056-0531” and “01-073-2107” Suanite [$\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$]. Other magnesium borates that have different types of XRD pdf codes and closed formulas are, “01-073-2232” [$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$], “00-031-0787” [MgB_4O_7], “01-083-0625” [$\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$], “01-076-0666” [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$] and “00-017-0927” [MgB_4O_7]. From the Solid-State, microwave method “01-076-0539” XRD pdf coded, magnesium borate hydrate [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$] are synthesized.

FT-IR and Raman spectrums show the characteristic bands of the magnesium borate minerals. Boron oxide results are in good harmony with the literature values. SEM pictures show that the nano scale minerals are also synthesized from the experiments. From the kinetic analysis, the dehydration of admontite mineral is found to be in a two step reaction. For the first and second steps, the activation energies are calculated between 89-107 kJ/mol and 130-165 kJ/mol, respectively. Neutron permeability experiments show that the performance of admontite mineral is a little less than both kurnakovite and inderite. With comparison to boron carbide, admontite can show the same performance with three times thicker than the boron carbide.

Keywords: Magnesium borate, admontite, mkallisterite, kotoite, suanite, XRD, FT-IR, Raman, boron oxide, SEM, kinetic, neutron permeability

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Magnezyum

Magnezyum (Mg), gümüş beyazlığında bir metaldir, genellikle başka metallerle karıştırılarak alaşım haline getirildikten sonra kullanılır. 1755 yılında İngiltere'de Joseph Black tarafından keşfedilmiştir. 1808 yılında Humphrey Davey tarafından saf olarak, magnezya ve civa-II-oksit (HgO) karışımından izole edilmiştir. Kimyasal simgesi Mg, atom numarası 12; atom ağırlığı 24.312 g/mol olan bu element en hafif metallerden biridir ve bu özelliğiyle önem kazanmıştır. Toz halindeki magnezyum kolayca tutuşur ve parlak bir alevle yanar. Bu özelliği nedeniyle, elektrikli fotoğraf makinesi flaşları çıkmadan önce, magnezyum yakılarak flaşlı fotoğraflar çekilmiştir [1].

Magnezyum minerali, fotoğraf makinelerinin gövde ve flaş kaplamalarında, işaret fişeklerinde ve yangın bombaları başta olmak üzere pirotekni alanında yoğun olarak kullanılır. Alüminyumdan üçte bir oranında daha hafif olması nedeniyle, alaşımlarından uçak ve füze yapımında faydalanılır. Eczacılık alanında önem taşıyan bileşikleri de vardır. Döküm demir yapımında ve uranyum başta olmak üzere çeşitli metallerin tuzlarından saflaştırılması işleminde kullanılır. Şömine tuğlalarının, aydınlatma ampullerinin, renk maddelerinin ve filtrelerin yapımında da yeri vardır. Yeşil bitkilerde bulunan klorofil yapısında da yer alır. Ayrıca havai fişeklerin patlarken ortaya çıkardıkları renkleri vermek için de çeşitli bileşiklerle kullanılır [1].

Magnezyum, kullanımı sert ve yumuşak maddeler olmak üzere iki alanda toplanabilirler. Metal içinde hiçbir yabancı madde bulunmayan, saf haldeyken sert madde yapımında kullanılmayacak kadar yumuşaktır. Ancak alüminyum, çinko ve zirkonyum gibi başka metallerle karıştırılarak alaşım yapıldığında sertleşir. Magnezyum alaşımlarıyla, alüminyum magnezyum alaşımları başta havacılık endüstrisinde (gövde, iniş takımları, motor parçaları), makine endüstrisinde, (hava soğutmalı Volkswagen motoru), silah endüstrisinde (füzelerde) ve hafif araç gereç endüstrisinde (taşınabilir eşya ve fotoğraf makineleri gibi opik araçlar) kullanılır. Yumuşak maddelerdeki kullanımı, magnezyumun bir eşyanın taşıyıcı iskelet yapısı dışındaki kullanımıdır. Yüksek tepkime gücü nedeniyle titanyum, zirkonyum, uranyum ve berilyum gibi metallerin üretiminde indirgeyici element olarak yararlanılır. Bir başka önemli kullanım alanı, demir ya da çelikten yapılmış toprak altı boru hatlarının tanklarının ve ısıtma kazanlarının korunmasıdır. Demir ya da çeliğe negatif yük verilerek, magnezyum tabakalar yardımıyla pozitif kutup oluşturulur. Bu yavaş yavaş çözünür ve örneğin klor iyonları gibi negatif iyonlu kimyasal bileşikler oluşturur, böylece demir ve çeliğin aşınması önlenir [2].

1.1.1.1 Magnezyum Oksit

Magnezyum oksit (MgO veya magnezya) en önemli endüstriyel magnezyum bileşenidir. Başlıca çelik ve refrakter sanayiinde ve diğer birçok sanayi sektöründe kullanılır. Örnek olarak ısı yalıtıcısı olarak kanatıcılarda, sıcak su kazanlarında ve su borularında kullanılır. Ayrıca sofra tuzlarında nemlenmeyi önleyici olarak yararlanılır ve kozmetik endüstrisiyle eczacılık da uygulama alanları arasındadır [2].

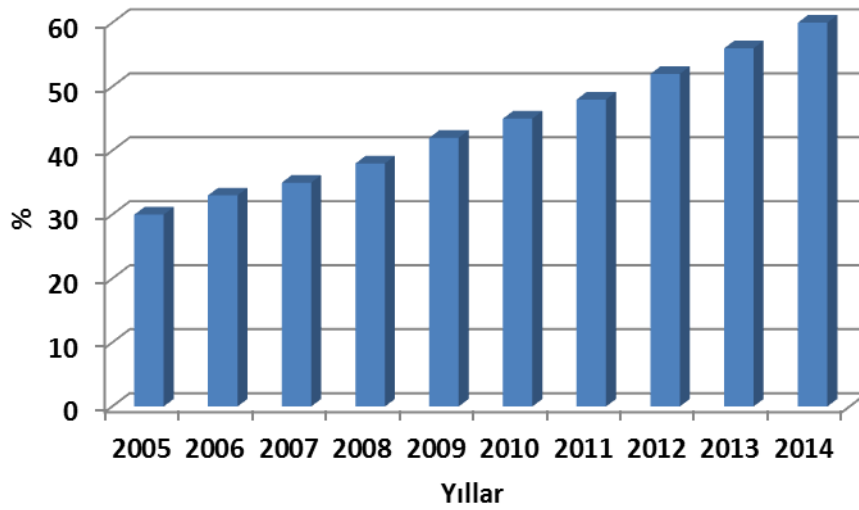
Tam pişirilmiş magnezya, kostik kalsine magnezya ve fused magnezya gibi değişik magnezyum oksit türleri üretilmektedir. Magnezyum oksit ve özellikle tam pişirilmiş magnezya çok yüksek sıcaklıklarda üretildiği için MgO üretiminde enerji tüketimi fazladır. 2008 yılında yakıt olarak doğal gaz, petrol koku ve fuel oil kullanılmıştır [3].

Ham manyezit madenden çıkartılır, kırılır, öğütülür veya değirmenden geçirilir ve pişirilmeden önce elenir. Madenden çıkartılan manyezitin %98'den fazlası çeşitli magnezya ürünlerinin üretimi için kullanılır. Manyezit deasidifikasyonunun kimyasal reaksiyonu endotermik olup yüksek pişirme sıcaklığına bağlıdır. Magnezyum oksidin

değişik türleri için çeşitli pişirme proseslerine ve pişirme kademelerine ihtiyaç vardır. Çok hazneli fırınlar, şaft fırınlar veya döner sinterleme fırınları gibi çeşitli fırın türleri kullanılmaktadır. Fused magnezya üretimi için özel elektrikli ark fırınları kullanılmaktadır [3].

1.1.1.2 Metal ve Magnezyum Atıkları

Atıkların geri dönüşümü, doğal kaynaklarda olduğu kadar enerji kaynaklarında da önemli ölçüde tasarruf sağlar. Bilimsel araştırma sonuçlarına göre örneğin metal ve plastik ambalajların geri kazanılması için harcanan enerji, bunların ilk üretimlerinde kullanılan enerjinin sadece %5'i kadardır. Yani geri dönüşüm yoluyla enerji kullanımında %95 oranında bir tasarruf söz konusudur. Özetle her bir geri dönüşüm işleminin tabiatın geleceği ve canlıların yaşamı üzerinde önemli etkileri söz konusudur Şekil 1.1'de yıllara göre metal geri kazanımı hedeflenen ambalaj oranları verilmiştir [4].



Şekil 1. 1 Yıllara göre metal geri kazanımı hedeflenen ambalaj oranları [4]

Metal atıklarının da önemli bir kısmını magnezyum atıkları oluşturmaktadır.

1.1.2 Bor

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor, 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olup bu nedenle sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden bir tanesidir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Element olarak doğada B₁₀ ve B₁₁ olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B₁₀ izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilmektedir [5].

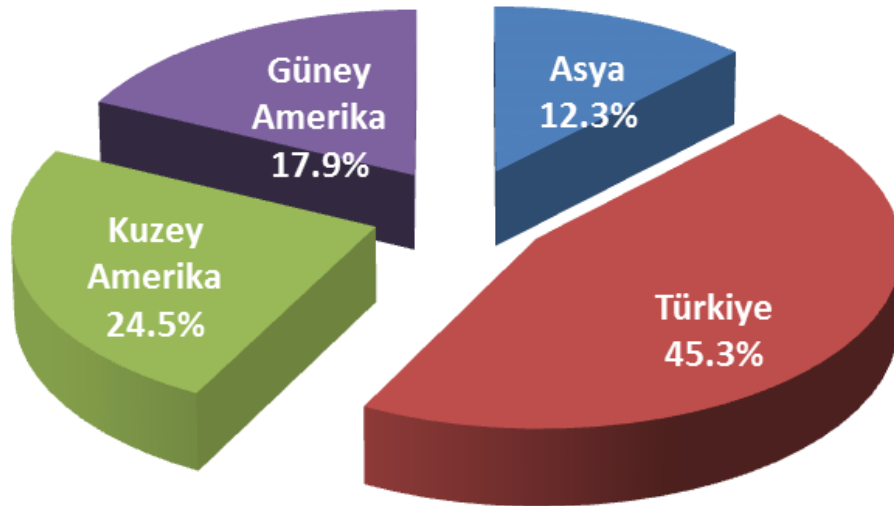
Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal (boraks), kolemanit, kernit, üleksit, pandemit, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum-kalsiyum bazlı üleksit'dir. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir (konsantre bor), daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. İfade kolaylığı açısından bu ürünlerin tamamı "Bor" olarak adlandırılmaktadır [5].

1.1.3 Dünya'da ve Türkiye'de Bor Minerallerinin Durumu

Dünyadaki önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir. Dünya toplam bor rezervi 1.2 milyar ton olup; bu rezervin %72.2'si Türkiye'de, %8.5'i Rusya'da ve %6.8'i ABD'de bulunmaktadır [6-9].

Dünya ticari bor rezervleri dört bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da yer alan "And Kemer", Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemer" ve Doğu Rusya'dır. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı Şekil 1.2'de verilmiştir. Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Desert, Kaliforniya
- Death Valley Bor Yatakları / Billie Mine
- Rio Tinto, Sırbistan
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Tincalayu, Arjantin
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Asya Bor Yatakları
- Çin Liaoning ve Jilin bölgeleri
- Qinghai (Çin) bor yatakları
- Hindistan, Jammu ve Kaşmir bölgesi
- Rusya Bor Yatakları [5].



Şekil 1. 2 Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (brüt bazda, %) [5]

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka / Eskişehir, Bigadiç / Balıkesir, Kestelek / Bursa ve Emet / Kütahya’da bulunmaktadır.

Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal (Boraks) ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te kolemanit yanında zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Bor rezerv miktarları ve mineral bazında bor rezervleri, sırası ile Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2'de verilmektedir [5].

Çizelge 1. 1 Eti Maden bor rezervlerinin miktarları [5]

Cevher	Toplam (ton)
Emet (kolemanit)	1,676,958,608
Kırka (tinkal)	733,829,226
Bigadiç (kolemanit-üleksit)	616,470,710
Kestelek (kolemanit)	5,623,063
Toplam	3,032,861,607

Çizelge 1. 2 Mineral bazında Türkiye'de bor rezervleri [5]

Mineral Tipi	Toplam Rezerv (Ton)	Mineral Tipinin Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)
Kolemanit	2,264,621,057	73.92
Boraks (Tinkal)	750,620,373	24.50
Üleksit	48,393,780	1.58
Toplam Rezerv	3,063,635,210	100.00

1.1.4 Türkiye'deki Bor İşletmeleri

1.1.4.1 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

Bigadiç ilçesinin 12 km kuzeydoğusundaki Osmanca köyü hudutları içinde kurulmuş olan işletmede, kolemanit ve üleksit konsantreleri üretilmektedir. 2005 yılı itibariyle,

Bigadiç'te üç adet (Tülü, Acep ve Simav) açık ocak mevcuttur. Ocaktan çıkarılan cevherler konsantratör tesisinde zenginleştirildikten sonra bir bölümü konsantre ürün olarak satılmakta diğer bölümü ise öğütülmüş kolemanit ve rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır [10].

1.1.4.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Tesisler Emet ilçesinin 4 km kuzeyindeki Espey ve 12 km güneyindeki Hisarcık ilçesinde kurulmuş olup, Kütahya'ya 100 km mesafededir. Emet bölgesinde kolemanit üretimi iki adet açık işletmede (Espey ve Hisarcık Açık Ocakları) yapılmaktadır. Bir bölüm ürün yoğunlaştırılmış olarak satılmakta, diğer bölümü ise işletme bünyesindeki tesiste borik asit üretiminde kullanılmaktadır [10].

1.1.4.3 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü

Kırka Boraks işletmesi Eskişehir ilinin 70 km güneyindeki Kırka Beldesinin 4.5 km batısında kurulmuş olup, Eskişehir iline 74 km mesafededir. Dünyanın en büyük tinkal rezervine sahip maden ocağından açık işletme yöntemi ile üretilen tinkal cevheri, konsantre tinkal haline dönüştürüldükten sonra tamamına yakını işletme bünyesindeki bor türevleri tesislerine beslenerek boraks pentahidrat üretilmektedir. Ayrıca tek kademede Penta üretim tesisine de tüvenan tinkal beslenerek elde edilen çözelti ile boraks pentahidrat üretilmektedir. Bir kısım tinkal (Tüvenan/Konsantre) ise Bandırma'da boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretiminde kullanılmaktadır [10].

1.1.4.4 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Tesisler Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda 23 km mesafedeki Kestelek'te kurulmuş olup, Bandırma'ya 83 km mesafededir. Kestelek'te yalnızca kolemanit, bir adet açık ocaktan üretilmektedir. Ocaktan üretilen kolemanit cevheri konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemine tabii tutularak kolemanit konsantresi elde edilmekte ve yoğunlaştırılmış ürün olarak satılmaktadır [10].

1.1.4.5 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü

Bandırma'daki tesisler, Bandırma Balıkesir yolu üzerinde ilçe merkezine 4 km mesafede 677,350 m²'lik bir alanda bulunmaktadır. Tesislerde boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, sodyum perborat monohidrat ve sodyum perborat tetrahidrat ürünleri üretimi yapılmaktadır. Ayrıca, 2005 Kasım ayında devreye alınmış olan tesiste bor oksit üretimine başlanmıştır [10].

1.1.5 Bor Mineralleri, Grupları ve Kullanım Alanları

Yerkabuğunun çok az bir yüzdesini oluştururlar. Evaporitik ortamlarda, sıcak su kaynaklarında ve volkanların fümerol depolarında bulunurlar. Bu sınıfta (BO₃)⁻³ veya (BO₄)⁻⁵ anyon grupları olup, zincir veya tabaka şeklinde bağlanırlar. Renkleri genel olarak beyazdır. Zayıf olan kırılma indisleri bu minerallere camsı bir parlaklık verir. Sertlikleri de azdır [10].

Bor minerallerinin sınıflanması kristal yapılarına ve kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları oluştururlar. Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılamayan oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler. Bor ürünleri cam, seramik, emaye, metalurji, sabun, deterjan sanayii, tarım sektörü vb. yerlerde kullanılmaktadır. Doğada bulunan yaklaşık 230 kadar bor mineralinden en çok bilinenleri Çizelge 1.3'de sunulmuştur [11].

Sadece doğada değil aynı zamanda laboratuvarında sentezlenmiş birçok metal borat çeşidi de vardır. Bu boratlar monoboratlar veya poliboratlar olarak adlandırılabilir. Bazıları faydalı özelliklere sahiptir. Örneğin düşük sıcaklık fazında baryum metaborat (BaBO₂) saf kristali çok iyi bir lineer olmayan optik materyaldir. Li₂B₄O₇ tek kristali piezo elektriği için hareket haberleşmesinde kullanılmıştır ve kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) ferroelektrik özelliklere sahiptir. Metal boratların sulu çözelti kimyası ve yapı kimyasına ait bilgiler kıyaslandığında, metal boratların kullanılabilir termodinamik özellikleri daha azdır [12].

Çizelge 1. 3 Bazı önemli bor mineralleri [10], [14-19]

Grubu	İsmi	Formülü	B ₂ O ₃ (%)	Bölge
Ca-boratlar	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37.62	Türkiye (Kırka, Bigadiç), Kazakistan, Arjantin
	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.81	Türkiye (Kestelek, Bigadiç, Emet, Kırka, Susurluk), Amerika, Arjantin, Peru, Sırbistan, Meksika
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.83	Türkiye (Bigadiç, Susurluk), Peru
Na-boratlar	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.51	Türkiye (Kırka), Amerika, Arjantin, Hindistan, Bolivya
	Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	47.97	Türkiye (Kırka), Amerika, Arjantin.
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	48.81	Türkiye (Kırka)
Na-Ca-boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	42.95	Türkiye (Kırka, Kestelek, Bigadiç, Emet), Arjantin, Amerika, Bolivya, Peru, Şile, Sırbistan, Çin
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.56	Türkiye (Kestelek, Emet)
Mg-boratlar	İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.32	Türkiye (Kırka), Kazakistan
	Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37.32	Türkiye (Kırka)
	Admontit	MgB ₆ O ₁₀ .7(H ₂ O)	55.66	Avusturya, Alp Dağları
	Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	36.54	Kuzey Kore
	Mkallisterit	Mg ₂ B ₁₂ O ₁₄ (OH) ₁₂ .9(H ₂ O)	54.35	ABD, Kaliforniya
	Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	46.34	Kuzey Kore
Ca-Mg boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.53	Türkiye (Kırka, Kestelek, Bigadiç, Emet), Arjantin, Çin
	İnderborit	CaMgB ₆ O ₁₁ .11H ₂ O	41.49	Türkiye (Kırka), Kazakistan
Sr-borat	Tünelit	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	54.31	Türkiye (Kırka)

Bor ürünlerinin 500'e yakın kullanım alanı olmakla birlikte başlıca kullanım alanları aşağıda verilmektedir [10]:

- ✓ Cam Sanayi: izolasyon tipi cam elyafı, tekstil cam elyafı, borosilikat camları, optik lifler, cam seramikleri, şişe ve diğer düz camlar ve özel camlar.
- ✓ Seramik Sanayi: emaye ve sır, porselen boyaları.
- ✓ Nükleer Sanayi: reaktör kontrol çubuklarında, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak
- ✓ Uzay ve Havacılık Sanayi: uzay araçları ve uçaklar, helikopterler, zeplinler, radarlar, uydu ve bunun gibi iletişim araçları, füzelerde (kompozit malzeme-sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, yakıt (roket yakıtı).
- ✓ Askeri ve Zırhlı Araçlar: zırh plakaları, tanklar, helikopterler, zırhlı yelekler; portatif cihazlarda yakıt olarak.
- ✓ Elektronik-Elektrik ve Bilgisayar Sanayinde: bilgisayarların mikro-ciplerinde, CD sürücülerinde, bataryalarında, LCD ekranlarda. İzolasyon amacı ile yarı iletkenler, vakum tüpler, az kayıplı dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, gecikmeli sigortalarda.
- ✓ İletişim Araçlarında: cep telefonları, modemler, televizyonlar, uyduar.
- ✓ İnşaat-Çimento Sektöründe: izolasyon ve ses yalıtımı amacıyla; daha sağlam hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda. Binaların cam bölümlerinde; termal camlarda (borosilikat camlar), çimentoya ve çeliklere mukavemet artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, klinker yapımında önemli oranda enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- ✓ Metalurji: paslanmaz-dayanıklı çelik (sertleştirici-korozyon önleyici), sürtünmeye aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, metalürjik flaks, refrakterler-refrakter briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, bor alaşımları, kesiciler. Avrupa Birliği ülkeleri, Rusya'dan önemli miktarda borlu çelik ithal etmektedir.

- ✓ Enerji Depolama: güneş enerjisinin depolanması, otomobillerde yakıt hücreleri ve güneş pillerinde koruyucu amaçlı kullanılmaktadır.
- ✓ Yüksek Enerji Yakıtı: roket yakıtı olarak kullanılmakta olup; enerji sektöründe kullanımı için araştırmalar devam etmektedir (hava araçlarında yeni yakıt üretim çalışmaları devam etmektedir).
- ✓ Isı ve Ses Yalıtımı: izolasyon amaçlı (binalarda, otomobillerde, makinelerde).
- ✓ Otomobil Sanayi: hidrojenle çalışan arabaların hücre yakıtlarında; arabalardaki hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksam ile çelik aksamında, izolasyon amaçlı kullanılmaktadır.
- ✓ Ulaşım Sektörü: özellikle maglev trenlerin süper ileticileri ile yüksek yoğunluktaki mıknatıslarında kullanılmaktadır.
- ✓ Tekstil sektörü: yanmayı geciktirici-önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri (alev geciktirici, ısıya dayanıklı kumaşlar).
- ✓ Deri Sanayi (deri renklendirici): tekstil boyaları, suni ipek parlatma malzemeleri.
- ✓ İlaç ve Kozmetik Sanayi: dezenfekte ediciler, antiseptikler, vitaminler. Bor tabletleri: tıpta özellikle; osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bor kullanılabilir. Bor, insan vücudu için günlük alınması gereken bir mineraldir. Beyin kanserlerinin tedavisi sırasında (BNCT-Boron Neutron Capture Therapy), akciğer ve prostat kanseri ve bunun gibi hastalıkların tedavisinde, hiperaktiviteye karşı ve konsantrasyonu artırmak için. Diş macunlarında, Dezenfektan ilaçları-antiseptikler (hijyen amaçlı birçok uygulamada), bazı kozmetik ürünlerinde de kullanılır.
- ✓ Kimya Sanayi: bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, elektro-kimya Flotasyon reaktifleri, banyo çözeltileri, katalizörler, atık temizleme amaçlı, temizleme ve beyazlatma sanayi, deterjan sanayi (toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlatıcılar), Çeşitli temizlik malzemeleri.
- ✓ Tarım Sektörü: gübreler, böcek ve bitki öldürücüler.

- ✓ Kâğıt Sanayii: beyazlatıcı olarak.
- ✓ Kauçuk ve Plastik Sanayi: plastik malzemeler, ısıya dayanıklı plastikler.
- ✓ Emprenye: ahşap malzeme ve ağaçlarda koruyucu, boya ve vernik kurutucu.
- ✓ Fotoğrafçılık.
- ✓ Patlayıcı Maddeler (havai fişek).
- ✓ Antifrizler, hidrolik yağlar.
- ✓ Boya: petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları.
- ✓ Zımpara ve aşındırıcılar.
- ✓ Yangına Dirençli Malzemeler: selülozik izolasyon malzemeleri, plastikler, tekstil.
- ✓ Yangın söndürücüler: yangına karşı dayanıklı işlemler (otomasyon).
- ✓ Yapıştırıcılar.
- ✓ Kompozit malzemeler.
- ✓ Spor malzemeleri.
- ✓ Manyetik cihazlar.
- ✓ İleri Teknoloji Araştırmaları: genetik, moleküler biyoloji.
- ✓ Nanoyapılar.
- ✓ Mumyalama.

ve diğer birçok alanda da kullanılmaktadır

1.1.5.1 Kalsiyum Boratlar

➤ Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4 - 4.5, özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 'tür. B_2O_3 içeriği %50'dir. Suda yavaş, HCl'de hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Kullanım alanları arasında tekstil tipi cam elyaf, kozmetik sanayi, fotoğrafçılık ve

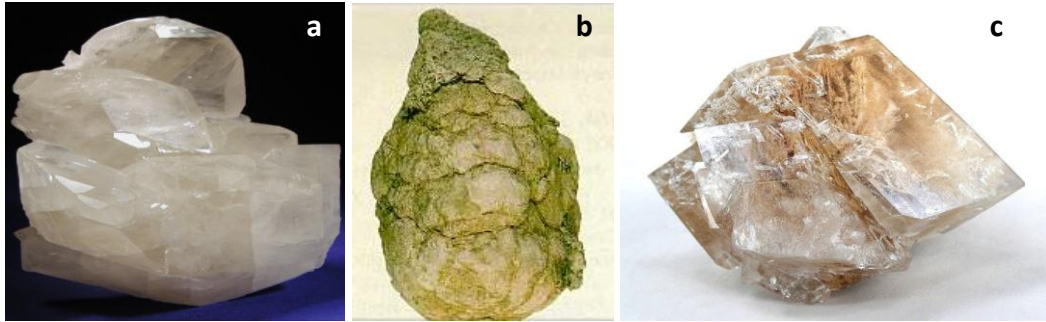
antiseptikler yer almaktadır. Aynı zamanda nükleer atıkların depolanması için de kolemanit kullanılmaktadır [5], [10], [14], [17].

➤ Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Beyaz renkte ve yekpare olarak görünür. Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. Kireçtaşına benzemekle beraber kolemanit ve kalsite dönüşebilmektedir. B_2O_3 içeriği % 49.8'dir [10], [17].

➤ İnyoit ($\text{Ca}(\text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7)(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kristal sistemi monoklinik bir yapıdır. Büyük granüllü, silindirik iri agregalar şeklinde bulunabilir. Renksiz bir mineraldir ancak kısmi hidrasyonla beyaz rengi alır. Camsı parlak bir yapıya sahiptir [10], [11].



Şekil 1. 3 Ca-borat mineralleri, a. kolemanit, b. pandermit, c. inyoit [18]

1.1.5.2 Sodyum Boratlar

➤ Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne seklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3 'tür. Atmosferik koşullarda tinkalkonit'e dönüşür. Soğuk suda yavaş çözünür. B_2O_3 içeriği %51.0'dir. Kırka'da Na-borat kütlesinin derin kısımlarında bulunur. Dünya'da ise Arjantin ve Amerika Bileşik Devletlerinde bulunur [10], [14].

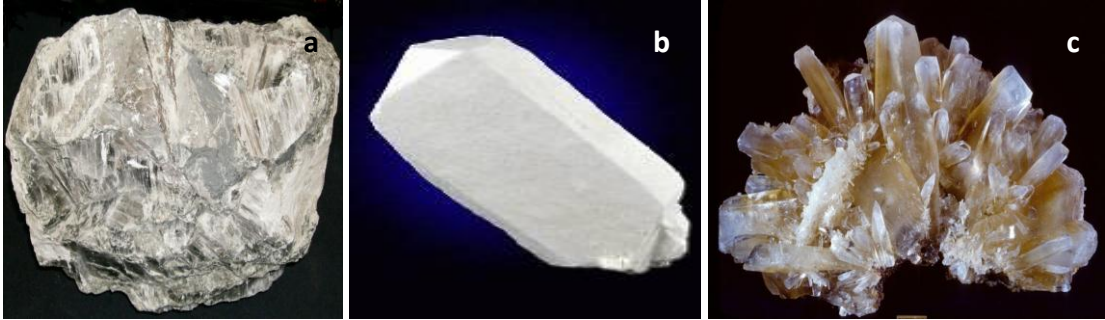
➤ Tinkalkonit ($\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Trigonal kristal yapıya sahiptir. Renksiz, şeffaf ve camsı görünüme sahiptir. Kil-şeyl metamorfizma yataklı borat yatağında bulunur [10], [11].

➤ Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks veya tinkal, doğal boraks dekahidrattır. Dört bin yıldan beri bilinmektedir. İlk olarak Babil'liler tarafından Himalayalardan getirilmiş ve altın işlemede kullanılmıştır. Avrupa'ya Marko Polo tarafından 13. Yüzyılda Moğolistan'dan getirildiği sanılmaktadır. Bir zamanlar bu maddeye Sanskrit'çe bir isim olan "Tincona" adı verilmiş ve bu isimde günümüze kadar tinkal olarak gelmiştir. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük bor cevheridir. Kristal sistemi monokliniktir. Beyaz, grimsi, mavimsi veya yeşilimsi renklerde dir. Reçine veya cam parlaklığı gösterir. Çizgisi beyazdır. Alkali tadındadır ve diyamanyetiktir [13].

Renksiz ve saydam olmasına rağmen, bileşimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2 - 2.5, özgül ağırlığı 1.7 g/cm^3 'tür. B_2O_3 içeriği %36.5'dir. Tinkal çabuk bozunarak, suyunu kaybederek tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır [10], [14].



Şekil 1. 4 Na-borat mineralleri, a. kernit, b. tinkalkonit, c. boraks [18]

1.1.5.3 Sodyum - Kalsiyum Boratlar

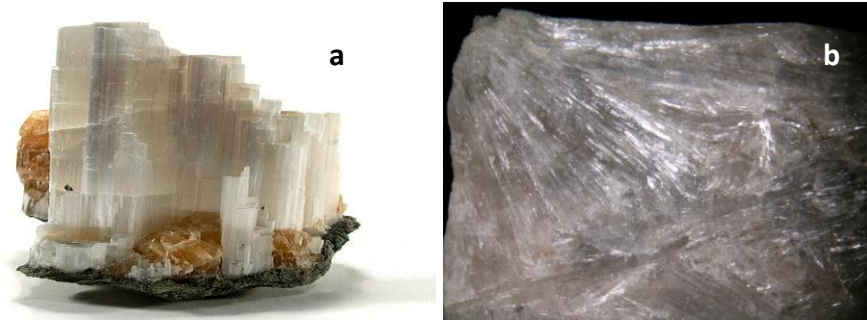
➤ Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Masif, karnabahar, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında da bulunabilir, ipek parlaklığında olanları da vardır. Kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte bulunur. B_2O_3 içeriği %42.5'dir. Türkiye'de Kırka, Bigadiç ve Emet'te, dünyada Arjantin'de bulunmaktadır [19]. Cam sanayisinde, ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit, probertit katılmaktadır.

Maliyetine bağılı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır [10], [14].

➤ Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5mm ile 5cm arasında değişir, B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksitin yanında ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te uniform tabakalı birincil olarak, Doğanlar-İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak bulunur [10], [14].



Şekil 1. 5 Na-Ca-borat mineralleri, a. üleksit, b. probertit [18]

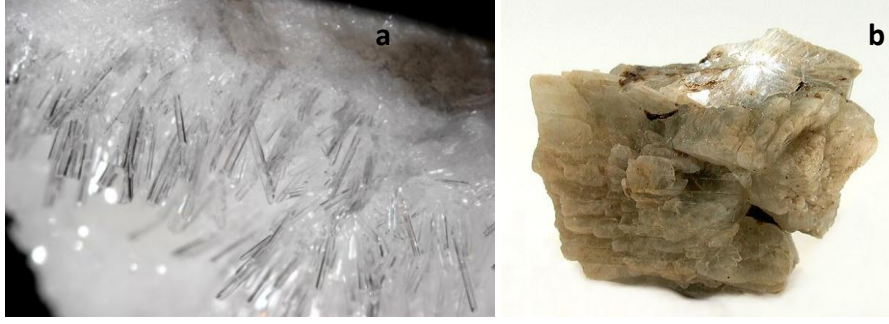
1.1.5.4 Kalsiyum - Magnezyum ve Diğer Boratlar

➤ Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeleri halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50.5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağılı olarak sarı veya kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) ve kolemanit, üleksit, probertit, tünelit ile birlikte bulunur. Türkiye'de en çok Emet-Doğanlar-İğdeköy sahasında ve Kestelek'te rastlanır [10], [14].

➤ Tünelit ($\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik kristal yapısına sahiptir. Renksiz yada grimsi beyaz formda yarı camı bir görünüme sahiptir [10], [14].



Şekil 1. 6 a. hidroborasit, b. tünelit [18]

1.1.6 Magnezyum Boratlar

Magnezyum borat minerallerini kristal sulu, susuz ve klor içerikli olmak üzere üç ana başlık altında incelenebilir.

1.1.7 Kristal Sulu Magnezyum Boratlar

➤ Paternoyit ($\text{MgB}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

İsmi bulucusu İtalyan kimyageri, Emanuele Paterno'dan almıştır. Sicilya'da Monte Sambuco tuz yataklarında Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tabakaları arasında ufak yumrular halinde bulunur. Ticari önemi olmayan bir bor mineralidir. Beyaz renkte ve saydamdır [10], [14].

➤ İnderit ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)

İsmi bulunduğu Kazakistan'daki Inder borasit yataklarından almaktadır. Kristal sistemi triklinik. Yumru agregatlar halinde bulunur. Sertliği 3, yoğunluğu 1.86 g/cm^3 'tür. Camsı parlaklık gösterir. Kristalleri renksiz ve saydamdır. Agregatları beyazdır [10], [14].

➤ Kurnakovit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)

Toplu kristaller olarak bulunur. İsmi kendisini bulan Rus mineralog N.S. Kurnakov'dan almıştır. Kristal sistemi monoklinik. Sertliği 3, yoğunluğu 1.85 g/cm^3 'tür. Beyaz renktedir ve camsı parlaklık gösterir. Suda erimez, sıcak asitlerde erir. Kazakistan'da Inder boraks yataklarında bulunur [10], [14].

➤ Pinnoit ($\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Bir magnezyum metaborat hidratı olan pinnoit ilk defa Saksonya'da Stassfurt tuz yataklarında bulunmuştur. Kristal sistemi tetragonal'dir. Sertliği 3.5, yoğunluğu $2.27 - 2.29 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Camsı parlaklık gösterir. Yeşilimsi veya kükürt sarısı renktedir. Saksonya'da Stassfurt tuz yataklarında üst "kainit" ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tabakaları arasında, doğal borasit ile birlikte bulunur. Ayrıca Almanya'da Anhalt ve Aschersleben'de bulunduğu bildirilmektedir. Bol miktarda bulunmadığından önemli bir endüstriyel değeri yoktur [10], [14].

➤ Admontit ($\text{Mg}(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik kristal yapısına sahiptir ancak kristal gelişimi zayıftır. Renksiz, saydam ve camsı bir yapıya sahiptir. Alçı yataklarında bulunur [18].

➤ Mkalisterit ($\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Trigonal kristal yapısına sahiptir. Renksiz ve beyaz görünümündedir. Bazalt damarlar halinde bulunur [18].



Şekil 1. 7 Sulu Mg-borat mineralleri, a. inderit, b. kurnakovit, c. mkalisterit [18]

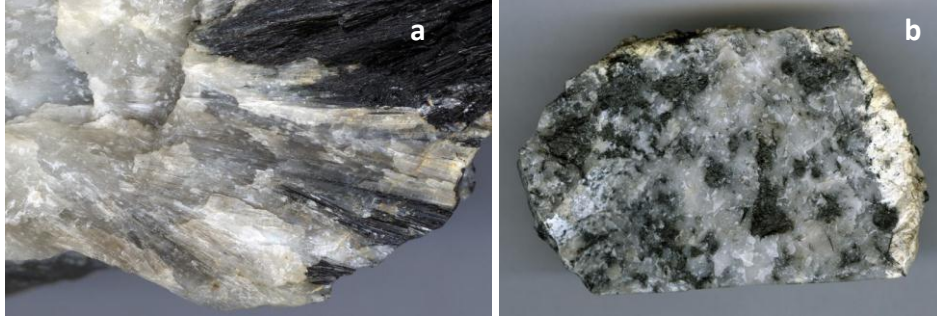
1.1.8 Susuz Magnezyum Boratlar

➤ Suanit ($\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$)

Kristal Sistemi monoklinikdir. Beyaz, ipeksi ve incimsi bir görünüme sahiptir [18].

➤ Kotoit ($\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$)

Ortorhombik kristal yapısına sahiptir. Büyük, granüler şekilde renksiz, saydamdır. Parlaklığı camsı ya da yarı camsı görünüme sahiptir. Birkaç mm uzunluğunda renksiz damarlar halinde bulunur [18].



Şekil 1. 8 Susuz Mg-borat mineralleri, a. suanit, b. kotoit [18]

1.1.9 Klor İçerikli Magnezyum Boratlar

➤ Borasit ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$)

Sert kristal veya yumuşak beyaz kütle halinde bulunmaktadır. Yatak halinde oluşabileceği gibi jips ve anhidrit yataklarında da bulunur [35]. Kristal sistemi ortorombiktir. Sertliği 7 - 7.5, yoğunluğu ise $2.91 - 3.1 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Camsı, elmasa benzer bir parlaklığa sahiptir. Yeşil, mavi, renksiz, gri, beyaz, koyu yeşil gibi çeşitli renkleri mevcuttur. Kanada, Almanya, İngiltere, Kazakistan, Çin ve Avustralya'da bulunmaktadır [10], [16].

➤ Shabinit ($\text{Mg}_5(\text{BO}_3)(\text{Cl}, \text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kristal sistemi monokliniktir. Kar beyazı rengindedir. 1980 yılında keşfedilmiştir. İpek parlaklığında bir görünümü vardır. Rusya'da bulunmaktadır [18].

➤ Karlit ($\text{Mg}_7(\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{Cl})_5$)

Kristal sistemi ortorombiktir. Sertliği 5.5 olarak belirtilmiştir. 1981 yılında keşfedilmiştir. Fransa'da bulunmaktadır [18].



Şekil 1. 9 Klorlu Mg-borat mineralleri, a. borasit, b. shabinit, c. karlit [18]

1.1.10 Magnezyum Boratların Özellikleri ve Kullanım Alanları

Diğer bor minerallerine kıyasla daha az rafine olarak elde edilen magnezyum boratlar dünyada; Çin'in Kuzey Kore bitişik Liao-Dong yarımadasında yer altından madensel yöntemlerle veya deniz suyundan elde edilen çift tuzun dönüşümüyle elde edilmektedir. Yeryüzünde adı en sık duyulan magnezyum borat bileşikler Çizelge 1.4'de sunulmuştur.

Magnezyum boratlar, magnezyum ve bor kaynağı olarak, diğer rafine boratlar veya metal boratların yerine sıkça kullanılmaktadırlar. Magnezyum boratların başlıca kullanım alanları, yüksek elastik katsayısı, paslanmaya karşı dirençleri ve yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları şeklindedir. Aynı zamanda yüksek bor içeriklerinden dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilir [10].

Bunun dışında magnezyum boratların spesifik kullanım alanları arasında; süper iletken magnezyum diborürün üretilmesi, aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak yağlar, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimleri, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimleri, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktiriciler yer almaktadır [10].

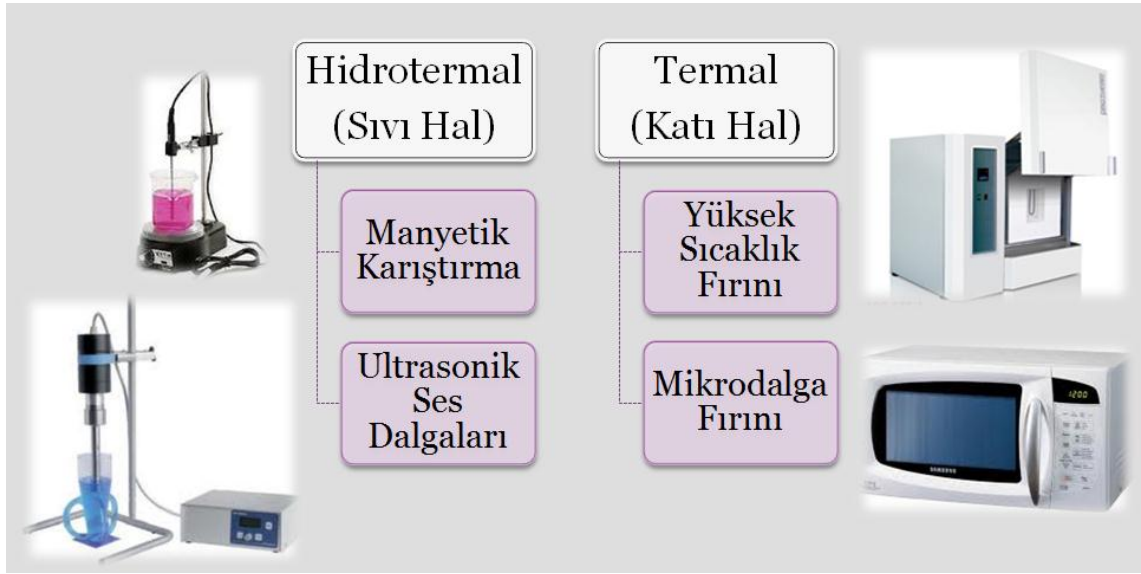
Genel olarak; hem magnezyum hem de bor içeriğinden dolayı toprağın pestisitlerden arındırılmasında, süperiletken magnezyum diborürün üretilmesinde; bor içeriğinden dolayı aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak yağlarda, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimlerinde, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimlerinde, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, deterjan bileşimlerinde, kontakt lens yıkama sularında ve $2\text{MgO}.3\text{B}_2\text{O}_3.15\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}. \text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}. \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{MgO}.5\text{B}_2\text{O}_3.4.5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO}.2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}.2\text{B}_2\text{O}_3.8.5\text{H}_2\text{O}$ ve benzeri bileşimlerde alev geciktiricilerde kullanılabilirler [5], [10], [14].

Çizelge 1. 4 Başlıca magnezyum borat mineralleri [10], [18]

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Bulunduğu Yer
Admontit	$MgB_6O_7(OH)_6 \cdot 4H_2O$	Admont, Avusturya
Borosit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	Avusturalya, Çin, Rusya
Halurgit	$Mg_2(B_4O_7)_2 \cdot 5H_2O$	Atyrau, Kazakistan
İnderit	$2MgO \cdot 3(B_2O_3) \cdot 15H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	Batı Sibirya, Rusya
Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Mkallisterit	$Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2 \cdot 9H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Pertsevit	$Mg_2(BO_3) \cdot (OH)$	Batı Sibirya, Rusya
Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	Atyrau, Kazakistan
Preobrazhenskit	$Mg_3B_{11}O_{15}(OH)_9$	Atyrau, Kazakistan
Suanit	$Mg_2B_2O_5$	Batı Sibirya, Rusya
Szaybelit (Askarit)	$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$	Torino, İtalya
Wightmanit	$Mg_5(BO_3)O(OH)_5 \cdot 2H_2O$	Kaliforniya, Amerika

1.1.11 Magnezyum Boratların Üretim Yöntemleri

Magnezyum boratlar iki farklı yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemler Hidrotermal sentez ve Katı-Hal sentezi olarak adlandırılmaktadırlar. Hidrotermal yöntem, sıvı bir ortamda magnezyum ve bor kaynaklarının ayrı ayrı çözümlendirilmesi ve bir sıcaklık yardımı ile reaksiyona sokulması prensibine dayanır. Bu yöntemde magnezyum borat hidratlar yani kristal sulu magnezyum boratlar elde edilebilir. Katı-Hal (Termal) yöntemi ise yüksek sıcaklık fırını yardımı ile hava ortamında bor ve magnezyum kaynağının reaksiyona sokulması prensibine dayanır. Üretim yöntemlerinin şematik gösterimi Şekil 1.10'da sunulmuştur.



Şekil 1. 10 Magnezyum borat mineralleri üretim yöntemleri

Çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş veya doğal olarak elde edilmiş farklı kompozisyonlarda çok sayıda magnezyum borat bileşiği bulunmakta ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ticari öneme sahip hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve szaybelyit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi doğal magnezyum boratlar yanında, $\text{MgO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{MgO} \cdot (3\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilen yapay magnezyum boratlar da bulunmaktadır. Bu tür bileşikler, kloropinnoit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) bileşiği kullanılarak doygun çözeltilerden sıcaklık ve pH kontrolü altında kristallendirme veya çeşitli magnezyum ve bor bileşiklerinin sulu veya susuz ortamlarda etkileştirilerek çöktürülmesi sonucunda elde edilmektedirler. Szaybelyit ve borasit gibi bor minareleri ve tuzlu göllerden kolaylıkla kazanılabilen kloropinnoit bileşiği en fazla oranda Çin’de bulunduğu için magnezyum boratların sentezine yönelik çalışmaların çoğu bu ülkede yapılmaktadır [20].

Magnezyum borat mineralleriyle ilgili yapılan çalışmalar özellikle son 10 yıldır artış göstermiştir. Yapılan çalışmaları hidrotermal ve katı-hal (termal) şeklinde ayırmak mümkündür.

1.1.11.1 Hidrotermal Yöntem ile Magnezyum Borat Sentezi

Hidrotermal yöntem ile magnezyum borat sentezi ile ilgili çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Zhihong ve Mancheng, $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve borik asidi kullanarak, çeşitli sentezler yapmıştır [21], [22]. Zhu vd. $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve NaOH reaktiflerini kullanarak, 240°C 'de hidrotermal olarak magnezyum borat üretmiş [23], bir başka çalışmasında ise reaksiyon sıcaklığını 200°C 'ye düşürerek $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ elde etmiş, sonrasında bunu yüksek sıcaklık fırınında $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 'e dönüştürmüştür [24]. Zhihong vd. $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'un termokimyasını incelemiştir [25]. Magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak yapılan sentezlerde, Dou vd. 150°C 'de 6 - 11 saat arasında [26], Yılmaz ise tez çalışmasında 100°C ve 8 saatte [27] çeşitli sentezler gerçekleştirmişlerdir. Boraks ve magnezyum sülfat kullanarak 90°C ve 15 reaksiyon süresinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır fakat kristal ürün elde edilememiştir [28], [29]. Yapılan çalışmalara daha yakından bakılırsa;

Zhihong ve Mancheng yaptıkları çalışmada magnezyum borat mineralini suyun kaynama noktasında geri beslemeli yöntemle üretilip kurutma işlemi ardından elde ettikleri ürünün XRD, FT-IR, Raman ve TG analizleri sonucunda yaptıkları karakterizasyonda magnezyum boratın yeni bir formundan $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ mineraline ulaşmışlardır [20]. Zhihong ve Mancheng diğer çalışmasında, $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 su içinde 180°C 'de 30 dk süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra otoklavda normal atmosferde 3 gün bekletilip distile edilmiş sıcak su, alkol ve eterle yıkamış ve 80°C sıcaklıkta sabit tartıma gelene dek kurutulmuştur. Çalışmanın sonucunda açık formülü $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olan $\text{Mg}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde etmiştir [22].

Zhu vd. çalışmalarında borik asit, MgCl_2 ve NaOH sıvı ortamda karıştırılıp, 40 ml'lik numune alınıp otoklavda 240°C 'de 18 saat ısıtılmıştır. Soğutulan ürün 105°C 'de 6 saat kurutmuştur. Sonucunda reaktiflerin düşük konsantrasyonları ve hidrotermal sentezdeki besleme modunun ayarlanması ile ucuca eklenerek 0.5 - 09 μm nanowire yapılar elde edilmiştir [23]. Zhu vd. diğer çalışmalarında, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve NaOH reaktiflerini kullanarak kilogram ölçekte 150 lt çelik otoklavda 200°C 'de 12 saat reaksiyon süresinde hidrotermal metotla yüksek konsantrasyonda $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nano kristal flamanlarını elde etmiş ve santrifüjle karışımdan ayrımını sağlamıştır. Oluşan ara

ürünün termal yolla 700°C, 6 saat sürede $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 'den monoklinik yapıdaki $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ dönüşümünü sağlamıştır [24].

Zhihong vd. tarafından yapılan bir başka çalışmada, 120°C'de sulu ortamda 3 günde gerçekleştirilen çift tuzun faz değişimine dayanan üretimde oluşan ara ürünün 80°C'de kurutulmasıyla elde edilen $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mineralinin XRD, IR, TG ve DSC metotlarıyla karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. $\text{MgO}(\text{k})$, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{k})$ ve $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ oluşum entalpilerinin hesaplanmasının ardından oluşan ürünün entalpisi hesaplanmıştır [25].

Dou vd. yaptıkları çalışmada, aktif magnezyum oksit ve borik asidi hidrotermal şartlar altında MgO ve H_3BO_3 reaktiflerini kullanarak reaksiyon süresi, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ oranı, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin magnezyum borat oluşumu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İlk magnezyum hekza borat minerali oluşumunun 1 - 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştiği ve düşük reaksiyon sıcaklığının oluşuma olumsuz etkisi olduğu sonucuna ulaşmışlardır [26].

Yılmaz bazik magnezyum karbonatın 800°C'de bekletilmesi sonucu elde ettiği MgO 'i üç boyunlu balonda $\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:12:37 kütle oranında karıştırarak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ısıtma işleminin ardından kristallendirmeye tabi tutarak admontit mineraline ulaşmıştır [27].

Körük ve Girgin yaptıkları çalışmada, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltilerini kullanarak B/Mg oranı, pH, reaksiyon sıcaklığı ve çökme süresi parametrelerini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucu optimum B/Mg oranı 3.605, pH aralığı 8 - 8.5, çökme süresiye 16 saat üzeri ve reaksiyon sıcaklığının üretime etkisini incelemişlerdir [28], [29].

1.1.11.2 Katı-Hal (Termal) Yöntemi ile Magnezyum Borat Sentezi

Literatürde katı-hal yöntemi ile yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Magnezyum oksit, magnezyum klorür, magnezyum nitrat, magnezyum hidroksit ile genelde bor oksit ve borik asit kullanılarak yüksek sıcaklık fırınında sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerdeki ortak nokta susuz magnezyum borat bileşikleri üretimidir [30-41]. Çalışmalar daha yakından incelenecek olursa;

Dosler vd. boroksit ve magnezyum oksit kullanarak 12 saatte 500°C'de fırnladığı karışımları, 100°C kurutularak aseton içinde ön reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra 10 saat sırasıyla 1200°C - 1300°C ve 1250°C - 1280°C sıcaklık aralıklarında kalsine edilerek katı hal yöntemle sentez yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda 1300°C'de $Mg_3B_2O_6$ yapısının baskın fazken 1000°C sıcaklıkta $Mg_2B_2O_5$ yapısının baskın faz haline geldiği görülmüştür [30].

Güler vd. yaptıkları çalışmada 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 oranlarında $MgO:H_3BO_3$ karışımının 600°C - 900°C arasında ve 3 saatlik termal yöntem sentezi ile gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak 600°C'de reaksiyon oluşmaya başlamış, 900°C'de saf olarak $Mg_2B_2O_5$ bileşiği elde edilmiştir [31].

Qasrawi vd.'nin yaptıkları çalışmada, 95°C sıcaklıkta magnezyum hidroksiti borik asit sulu çözeltisine ilavesiyle gerçekleşen reaksiyonun ardından 120°C'de kurutulmasının ardından oluşan ara ürün 500°C fırın sıcaklığında 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Oluşan tozun agat motorda öğütülmesinin sonrasında 10MPa basınçla oluşturulan 15mm çapında preslenen peletler 1250°C de 3 saat yakma işlemi sonucu oluşan $Mg_2B_2O_5$ kristallerinin karakterizasyonu ve termal analizi yapılmıştır. Termal analiz sonucu; ilk piklerin kalsine olmamış reaktiflerden devamındaki piklerinse ısıtma süresindeki buharlaşmasından kaynakladığı ve sonuçta %42 kütle kaybı gerçekleştiği gözlenmiştir [32].

Elssfah vd. termal bir metot uygulayarak $Mg(OH)_2$ ve H_3BO_3 tozları homojen karışımının 900°C sıcaklıkta sintelenmesi yoluyla ve 3 saatlik reaksiyon süresinde hava atmosferinde magnezyum borat elde etmişlerdir. Üretilen nano düzeydeki $Mg_2B_2O_5$ kristallerinin çap aralığı 70nm - 120nm arasında değişmiş ve boyu birkaç nanometre arasında oluşmuştur [33].

Li vd. nano boyuttaki $Mg_2B_2O_5$ eldesini $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $NaBH_4$ başlangıç maddelerinin iki aşamalı prosesiyle gerçekleştirmişlerdir. Bunun için ilk önce hammaddeler toz karışımı 120 saat karıştırılıp katı formda Mg-B-H bağlarının kurulmasının ardından 800°C'de 2 saatlik sinterleme işlemine tutmuşlardır. Oluşan ürün deiyonize suyla yıkanması sonucu NaCl benzeri oluşumların uzaklaşmasını sağlamışlardır [34].

Erdoğan, katı hal ve çözeltide yanma metotlarıyla yaptığı magnezyum borat üretiminde magnezyum kaynağı olarak $Mg(NO_3)_2$ ve bor kaynağı olarak H_3BO_3 kullanarak B/Mg oranı ve reaksiyon süresinin oluşan ürün üzerindeki etkilerini incelemiştir. Katı-hal yönteminde B/Mg oranı 3/1 ve reaksiyon 3 saat olarak belirlenmiştir. Katı-hal sentezi ve çözeltide yanma yöntemi ile elde edilen boratların yapısal özelliklerinin aynı olduğu ancak yüzey özelliklerinin uygulanan yöntemle ilgili olarak değişiklik gösterdiği bulunmuştur [35].

Ay yaptığı çalışmada termal yöntemle $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : B_2O_3$ maddelerinden molce 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, olarak alıp öğütmüştür. Daha sonra bu karışımlara termal yöntemle sentez uygulanmıştır. Sonuçta termal yöntemde ise $500^\circ C$ ve $600^\circ C$ sıcaklıklarının yetersiz kaldığı ve $900^\circ C$ sıcaklığa çıkıldığında elde edilen sonuçların iyi olduğu görülmüştür [36].

Zhang vd. çalışmalarında 1:1 molar oranda hazırlanan hammadde karışımını Ar atmosferinde 8 saat öğütüp kuvars yataklı boru tipi fırının merkezinde $1100^\circ C$ 'de 90 dakika tutulup, oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çalışmanın sonucunda 100nm - 300 nm genişliğinde çeşitli uzunluklarda $Mg_3B_2O_6$ sentezlenmiştir [37].

Zeng vd. hidrat magnezyum boratı 1:2 oranında grafit tozuyla karıştırıp 5MPa basınç altında oluşturulan tabletleri $1000^\circ C$ - $1300^\circ C$ sıcaklıkları arasında $10^\circ C/dk$ ısıtma hızıyla fırınla ısıtılmıştır. Oluşan ürün alkolle ultrasonik banyoda çözülmüş ve nano boyuttaki $Mg_2B_2O_5$ taneciklerini elde etmiştir [38].

Zhiyong vd. klasik metotlardan farklı bir yöntem olarak buharda kimyasal bozunma yönteminde; kuartz kayık kroze içerisine yerleştirdiği magnezyum oksidin üzerine Ar atmosferinde $750^\circ C$ - $1100^\circ C$ sıcaklık aralığında BI_3/H_3BO_3 gaz karışımının gönderilmesi yoluyla MgO yüzeyinde magnezyum borat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneysel çalışma sonucu, $850^\circ C$ - $1050^\circ C$ sıcaklık aralığında kristal magnezyum borat oluşumu gözlenmeye başladığını göstermiştir [39].

Ma vd. yaptığı çalışmada MgO ve B_2O_3 3:1, 2:1 oranlarında karıştırılarak ve Al_2O_3 kullanılarak %10 oranında bor tozu eklemiştir. Sentezi boru tipi Al_2O_3 fırında $1050^\circ C$ 'de 2 saat Ar atmosferinde gerçekleştirdikten sonra, sonuç olarak 10nm - 100nm genişliğinde "nanowire" sentezlenmiştir [40].

Stolyarova vd. çalışmalarında, MgO , B_2O_3 , SiO_2 karışımlarını 1723K - 1883K'de 2 saat platin krozede yakmışlardır. Daha sonra tablet haline getirilerek 1473°C'de 1 saat ön işlem ve arkasından 15 dakika süre ile sırasıyla 1473°C, 1513°C, 1573°C ve 1673°C sıcaklıklarda tutmuşlardır. Sonucunda $MgO-SiO_2$ 1747°C'den sonra, $MgO-B_2O_3$ kısmının 1640°C'de iki kademeli reaksiyona girmiş ve farklı magnezyum borat mineralleri oluşturmuşlardır [41].

Bir başka katı-hal çalışması olan mikrodalga fırınında magnezyum nitrat ile borik asit ve bor oksit kullanılarak 700W'da çeşitli sentezler gerçekleştirilmiştir [31], [36]. Ama bu sentezlerde elde edilen ürünler amorf yapıda olduğundan kimlik tespitleri yapılamamıştır.

Bu çalışmalarıda daha yakından incelenirse;

Güler vd. yaptıkları çalışmada 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 oranlarında $MgO:H_3BO_3$ karışımının 700W, 10 dakika süren mikrodalga yöntemle sentez yapılmıştır. Sonucunda mikrodalga yöntem ile üretilen ürünler amorf yapıda oluşmuştur [31].

Ay yaptığı çalışmada mikrodalga yöntemle $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: B_2O_3 maddelerinden molce 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, olarak alınıp öğütülmüştür. Daha sonra bu karışımlar 10 dakika, 700W mikrodalga ışınına tabi tutulmuştur. Sonuçta, mikrodalga işlem ile elde edilen numuneler amorf olarak elde edilmiş ve XRD sonucu verilememiştir [36].

1.1.11.3 Tez Çalışması Kapsamında Literatüre Yapılan Katkılar

Bu tez kapsamında şu ana kadar yapılan hidrotermal çalışmaları kullanarak, magnezyum oksit ve atık magnezyum kullanarak düşük sıcaklıklardaki sentezlerden çeşitli çalışmalar türetilmiş ve ulusal ve uluslararası arenalarda sunulmuştur [42-45].

Kipcak vd. yaptıkları çalışmada magnezyum oksit ve borik asit kullanarak, 80°C ve 30 dakika - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş ve reaksiyon sonrası ürünleri 80°C'de kurutmuşlardır. XRD sonuçları farklı kristal suya sahip magnezyum borat minerallerinin sentezlendiğini göstermiştir [42].

Kipcak vd. bir başka çalışmada atık magnezyum ve bor oksit kullanarak, 80°C ve 30 dakika - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş

ve reaksiyon sonrası ürünleri 40°C’de kurutmuşlardır. XRD sonuçları atık magnezyumdan da magnezyum borat sentezlenebileceğini kanıtlamıştır [43].

Kaplan vd. magnezyum oksit ve borik asit kullanarak, 60°C ve 60 dakika - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş ve düşük sıcaklıkta magnezyum borat sentezlemiş, XRD ve FT-IR kullanarak karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir [44], [45].

Şenberber vd. magnezyum oksit ve bor oksit kullanarak, 80°C ve 30 dakika - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş ve reaksiyon süresinin üretime olan etkisini incelemiştir [46], [47].

Bu tez kapsamında katı-hal deneylerinden de çeşitli çalışmalar türetilmiş ve ulusal ve uluslararası arenalarda sunulmuştur [48-52].

Bu çalışmalarda Kipcak vd. magnezyum oksit ve borik asit kullanarak 800°C’de magnezyum borat sentezlemiş ve karakterizasyon çalışmalarını XRD ve FT-IR kullanarak gerçekleştirmişlerdir [48].

Kipcak vd. diğer bir çalışmada 800°C’de farklı bor kaynakları kullanarak magnezyum borat sentezlemiş ve kaynağa göre oluşan ürününlerin farklarını tartışmışlardır [49].

İbroşka vd. 600°C’de klor içerikli magnezyum borat üretmiş ve konsantrasyon farkının üretim üzerine etkisini XRD ve FT-IR tekniklerini kullanarak incelemiştir [50].

Gürel vd. 1000°C’de klor içerikli magnezyum borat üretmiş ve kalsinasyon süresinin üretime olan etkisini ürünlerin XRD ve FT-IR’da karakterizasyonlarını yaparak belirlemiştir [51].

Möröydor vd. çalışmasında mikrodalga sentezi yöntemi ile 270W’da kristal magnezyum borat mineralleri oluşturarak, mikrodalga sentezi ile de kristal halde magnezyum borat sentezlerinin gerçekleştirilebileceğini ispatlamışlardır [52].

1.1.12 Magnezyum Boratların Kinetik Çalışmaları

Minerallerin en kararlı halleri kristal yapıda en az su içerdiklerinde görülmektedir. Bu açıdan minerallerin yapıdaki sularını hangi koşullarda kaybettiğinin bilinmesi önem taşır. Öte yandan, bir mineral örneğinin ısı davranışlarının bilinmesi onun reaksiyon

sıcaklığında nasıl davranacağı konusunda fikir vermekle beraber üretim sürecinde gerekli donanım tasarımında da yardımcı olmaktadır. Ayrıca mineralin bir yerden diğer bir yere transferi düşünüldüğünde, yapıdaki fazla suyun uçurulup konsantre olarak ürünün taşınması, ekonomik açıdan kolaylık sağlamaktadır.

Hidrat yapıdaki bor minerallerinin termal bozunma kinetiği incelendiğinde yapıdaki sularını kaybettikleri görülmektedir. Bu su kaybı başlıca “dehidrasyon” ve “dehidroksilasyon” olmak üzere iki ana adımda gerçekleşmektedir. İlk adım olan dehidrasyon kısmında yapıya daha zayıf bağlarla bağlı olan mineral kristal suyunu kaybeder. Ardından ortam sıcaklığının artmaya devam etmesiyle hidroksil iyonlarının uzaklaştığı dehidroksilasyon adımı gözlenir. Dehidroksilasyon adımının ardından mineral hala ısıtmaya devam edilirse mineral yapısına göre parçalanmalar gözlemlenebilir [53].

Literatürde bor mineralleri ile yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bunlardan bazıları şöyledir:

Üleksitin ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) artan ısıyla birlikte yapısındaki değişiklikleri inceleyen Şener vd. mineralin termal bozunmasının 60°C - 500°C aralığında olduğunu belirlemiştir. İki adımda gerçekleşen dehidrasyon kısmında üleksit ilk önce 180°C 'ye kadar 2 mol kristal suyunu, ikinci adımda 260°C 'ye kadar 1 mol kristal suyunu kaybetmiştir. 260°C - 500°C sıcaklıkları arasındaysa dehidroksilasyon adımı gerçekleşmiş ve yapı 3 mol su daha kaybetmiştir. 500°C 'nin ardından ısıtma işleminin devamında yapıda mikro çatlaklar başlamış ve 855°C 'ye gelindiğinde mineral yapısı yeniden şekillenerek NaB_3O_5 'e dönüşmüştür [54]. Tunç vd. yaptıkları çalışmada Suzuki ve Cost Redfern metotlarını kullanarak üleksit mineralinin kinetik parametrelerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre birinci dereceden bozunma modeli örnek alınarak, iki aşamalı bozunmanın ilk aşamasında aktivasyon enerjisi sırasıyla Suzuki ve Cost Redfern metotları için 47.34 ve 60.01 kJ/mol, ikinci aşama içinse 0.225 ve 1.796 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde reaksiyon hız sabitleri ilk bölge için 9821.8 s^{-1} ve 524.9 s^{-1} , ikinci bölge içinse $3.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ve $2.807 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur [9].

Gülensoy ve Teberdar bir stronsiyum borat minerali olan tünelit ($\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mineralinin termal özelliklerini inceleyerek, ilk 3 mol suyun, 350°C ye kadar olan

sıcaklık yükselmesi ile bünyeden nispeten kolaylıkla atıldığı belirlenmiştir. Son 1 mol suyun çıkarılması ise, 350°C - 625°C'de uzunca bir süre sonunda gerçekleşmektedir. 625°C den sonra numunenin susuz ve ağıt dönüştüğü XRD analizleriyle belirlenmiştir [55]. Larderit ($[\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$) mineralinin termal davranışı yapılan incelemeler sonunda bozunmanın 200°C'ye kadar dehidrasyon ve 300°C'ye kadar dehidroksilasyon adımlarıyla başlamaktadır. Suyun uzaklaşması yapıda görsel herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Sıcaklığın artmasıyla 415°C'ye kadar yapıdan amonyak uzaklaşmaktadır. Bu sırada XRD'de amorf bir yapı elde edilmiş ve ardından yeniden şekillenerek en son B_2O_3 kalmıştır [56]. Öğütme süresinin termal davranışlara etkisini inceleyen Waclawska, azalan parçacık boyutu ve öğütmeye bağlı artan düzensizliğin kolemanitin termal davranışlarını etkilediğini göstermiştir. Uzayan öğütme sürelerinde dehidrasyon ve dehidroksilasyon sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür [57].

Görüldüğü gibi bor mineralleri ile kinetik çalışmalar yapılmış fakat magnezyum boratlar ile yapılmış bir kinetik çalışma mevcut değildir.

1.1.13 Magnezyum Boratların Nötron Zırhlama Özelliklerinin İncelenmesi

Dünya'da birçok ülke özellikle de Amerika ve Fransa bor bileşiklerini nükleer reaktör teknolojilerinde çokca kullanmaktadırlar. Bu amaç ile 2000 yılından sonra birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan öne çıkanlar şöyledir;

Gwailly vd. bor karbür ve doğal kauçuk kullanarak 40 HAF/NR kodlu termal nötron radyasyon zırhı oluşturmuşlardır. Orijinal örnekler 5cm x 5cm kare şeklinde hazırlanmış ve dört farklı kalınlıkta (2mm, 3mm, 6mm ve 9mm) üretilmiştir. Deneyler 70°C'de 28 gün sürmüştür. Bu zırhı oluştururken kauçuğa değişik oranlarda B_4C katmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kavrulma zamanı, artan bor karbür miktarına bağlı olarak azalmıştır. Örnek kalınlığı arttıkça logaritmik geçirgenliğin lineer bir şekilde düştüğü görülmüştür [58].

Adib ve Kilany bizmut (Bi) kullanarak nötron filtre yapmışlardır. Bu çalışmada Bi elementinin termal nötron filtre olarak kurşun yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma şartları 100K, 300K ve 500K olarak belirlenmiş ve nötron enerji aralığı 0.2 meV ile 10 meV arasında seçilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda 20cm kalınlığında

kullanılan poli-kristal Bizmut soğuk nötron fitle olarak kullanılabileceği görülmüştür [59].

Singh vd. (2004), $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ den oluşan nötron zırh malzemesi üretmişlerdir. Bu çalışmada nükleer radyasyon kalkanlarının farklı kompozisyonlarda ve özgül ağırlıklarda oldukları belirtilmiş ve kalkan malzemesinin kompozisyon ve özgül ağırlığının homojen olması gerektiği savunulmuştur. Aynı zamanda, bu alanda kullanılan ve iyi bir gama ve nötron tutucu olarak görev yapan özel camların iyi birer nötron zırh malzemesi olabileceğinin üzerinde durulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 'den oluşan cam zırh malzemesinin beton karışımlarından daha iyi gama ve nötron radyasyonlarını soğurduğu bulunmuştur [60].

Sakuraia vd. oluşturdukları polimer matrisin içine çeşitli oranlarda LiF ve B_4C katarak bir zırh malzemesi oluşturmuşlardır. Oluşturdukları zırh malzemesinin için değişik oranlarda nötron absorplayan malzemeler katarak zırh performansını arttırmayı, ikincil gama ışımlarını önlemeyi hedeflemişlerdir. Ana element olarak kullanılan kadmiyum ve bor elementlerinin yerine, kararlı ve kolayca bulunabilen lityum florür ve lityum karbonat kullanılmıştır. Deneylerde dört farklı numune kullanılmıştır. Bunlar: Metathene (Neat), 35% ağırlıkça ^6LiF katkılı 96% - zenginleştirilmiş Metathene (^6LiF), 33% ağırlıkça doğal LiF katkılı Metathene, 60% doğal B_4C katkılı Metathene'dir. Elde edilen bulgulara göre, termal nötron akısının ve epitermal nötron akısının yüzeyden uzaklaştıkça azaldığı saptanmıştır [61].

Ersez vd. beton bir tabaka üzerine 96% Pb ve 4% Sb'den oluşan 120 mm kalınlığında monte edilecek bir tabakanın, oluşan radyasyonu güvenlik sınırları içinde tutacağını ifade etmişlerdir. Çalışmada B, Si, Na ve K katkılı camlardan gama ışınlarının geçtiği ve bu malzemelerden oluşacak bir zırh malzemesinin güvenlik sınırları içerisinde olamayacağı ifade edilmiştir. Aynı zamanda oluşturulacak bir zırh malzemesinin ikincil gama ışınlarını da soğurmaları gerekmektedir. Malzeme olarak nötron reflekte edici Ni-Ti alaşımını içinde barındıran borosilikat cam kullanılmıştır. Çalışma iki farklı Ni ve Ti kalınlıklarında gerçekleştirilmiş ve oluşturulan prototip malzemenin radyasyonu istenilen şekilde soğurduğu saptanmıştır [62].

Cellia vd. nötron saçan cihazlar için, bor karbür bazlı seramik bir zırh malzemesi geliştirmişlerdir. Çalışmada genellikle zırh malzemesi olarak kullanılan kadmiyum elementinin nükleer fizyon reaktörlerinin zırhlanmasında kullanıldığından bahsetmiştir. Epitermal nötron zırhlamada en büyük problemin yüksek miktarda kullanılması gereken bor atomlarının küçük hacimlere sığması gerektiğinin üzerinde durulmuştur. Bu nedenle B₄C kullanımının nötron zırh malzemesi tasarımı açısından, yüksek pazar fiyatına rağmen vazgeçilemez bir kaynak olduğu savunulmuştur. Deneylerde üç çeşit malzeme kullanılmıştır. Bunlardan ilki “crispy mix” adı verilen 90% B₄C ile 10% epoksi reçineden yapılmıştır. İkincisi “Elsatobore” adı verilen 50% B₄C ile 50% elastomerden oluşmuştur. Üçüncü olarak da seramik malzeme kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar üç farklı kalınlıkta yapılmış, “crisp” karışımı şeklinde hazırlanan malzemenin en iyi sonrasında seramik malzemenin ve ardından “elastobor” malzemenin nötron tuttuğu bulunmuştur [63].

Morioka vd. 300°C sıcaklığa dayanıklı fenol bazlı ve 6% oranında bor içeren bir nötron zırh geliştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada nötron zırh malzemesinin verimli bir şekilde çalışması için hem moderatör hem de soğurucu olarak görev yapması gerektiğinden bahsedilmiştir. Moderatör olarak en iyi elementin hidrojen oluşu ve hızlı nötronları tuttuğu soğurucu olarak da bor elementinin en iyi element olduğu ve termal nötronları tuttuğu ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 10%’a kadar artan bor yüzdesinde ve artan kalınlığa bağlı olarak nötron geçirgenliğinde düşme görülmüştür [64].

Chichester ve Blackburn (2007) tek başına bizmut (Bi) veya kurşunun (Pb) biyolojik zırhlama malzemesi olarak yetersiz kaldığını ve bizmutun polietilen matris içine veya beton içine karıştırılarak karıştırılarak kullanıldığında daha iyi sonuç vereceğini ifade etmişlerdir. Çeşitli kalınlıklarda yapılan deneylerde, tek başına Bi ve Pb’nin nötronları iyi tutamadığı, beton, su, polimer ve Bi karışımının nötronları çok iyi tuttuğu sonuçlarına varılmıştır [65].

Görüldüğü üzere Dünya’da yapılan zırhlama çalışmalarında genellikle bor karbür, bor oksit, demir, kurşun, bizmut gibi malzemeler kullanılmıştır. Bor minerallerinin doğrudan hammadde olarak kullanımı mevcut değildir. Türkiye’de konu ile ilgili çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir;

Elbeyli, çalışmasında hemihidrate (sulu) borjipsin bor içeriğinden ötürü, betona katılarak radyoaktif geçirgenliği düşüreceğini savunmuştur [66].

Kipcak, çalışmasında bor minerallerini direk zırh malzemesi olarak kullanıp, oniki yıl önce yapılan bir çalışmayı aynı malzemeler ile tekrarlayıp, oniki yıllık nötron geçirgenlik performansları incelemiştir [67], [68].

Kipcak vd. pandemit, üleksit, inyonit, boraks, sekonder üleksit ve kolemanit kullanarak çeşitli nötron zırhlama çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalardan en düşük nötron geçirgenliğe sahip boratlar sırası ile sodyum boratlar, sodyum-kalsiyum boratlar ve kalsiyum boratlar olarak ortaya çıkmıştır [69-79].

Bu tez çalışması kapsamında üretilecek olan yapay magnezyum borat mineralinin nötron geçirgenlik değerini kıyaslamak için, Türk madenlerinden çıkan inderit, kurnakovit ile Dünya’da en iyi radyasyon tutucu olarak bilinen bor karbürün aynı şartlar altında ölçülmesi gereklidir. Bu çalışmalar için Kipcak vd. kurnakovit ve inderit mineralinin nötron geçirgenlik değerlerini ölçmüşler ve kurnakovit mineralinin daha iyi zırh malzemesi olacağına karar vermişlerdir. Daha sonra aynı şartlar altında üretilen admontit minerli ve saf bor karbür ile deneyler de yapılmış ve sonuçlar kıyaslanmaya uygun hale getirilmiştir [80-84].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının birden fazla amacı bulunmaktadır.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, hidrotermal yöntem incelendiğinde çalışmalardaki ortak nokta yüksek sıcaklık kullanımı ($>100^{\circ}\text{C}$), uzun reaksiyon süreleri ve istenilen kristallikte ürün elde edilememesidir.

Başlangıç olarak, 100°C veya daha düşük sıcaklıklarda literatürde bahsi geçen reaksiyon sürelerinden daha kısa zamanda kristal yapıda magnezyum borat üretmektir. Bu üretimi yaparken birinci hedef olarak literatürde kullanılan karıştırıcı çeşitlerinden manyetik karıştırıcı kullanılacaktır. İlk hedefe ulaşıldıktan sonra, karıştırıcı değiştirilecek ve daha önce bu tür sentezlerde kullanılmamış ultrasonik prob ile çok daha iyi karıştırma yapılacak dolayısı ile sıcaklık ve süre tasarrufu yapılabilecektir.

İkinci hedef manyetik karıştırma yöntemi ile yapılan çalışmalardan daha düşük sıcaklık ve sürede magnezyum borat üretmektir. Sonrasında her iki yöntemde kullanılarak magnezyum kaynağı olarak atık magnezyumun kullanılması ve değerlendirilmesi hedeflenmektedir. Hidrotermal yöntemde son olarak verim analizi yapılacak ve reaksiyon verimleri hesaplanacaktır.

Katı-Hal yöntemi iki farklı alt başlıkta gerçekleştirilecektir. Bunlardan ilki yüksek sıcaklık fırını çalışmaları olacaktır. Literatüre bakıldığında bu yöntem ile yapılmış çok çalışma bulunmaktadır, fakat hiçbir yöntemde verim analizi yapılmamıştır. Bu tez çalışmasındaki bir diğer amaç katı-hal yöntemi ile verim analizi yapıp hangi sıcaklıkta, sürede ve konsantrasyon oranında, hangi susuz magnezyum borat bileşiği oluştuğunu belirlemektir. İkinci alt başlık olarak literatürde mikrodalga yöntemi ile kristal ürün üretimi yapılacaktır. Bu yöntem ile üretilen ürünlerin amorf olduğu görüşü hâkimdir. Bu sebepten yola çıkarak bu yöntemde kristal ürün üretilip, verim analizi yapmak bir diğer hedeftir.

Literatürde bor mineralleri ile kinetik çalışmalar yapılmış fakat magnezyum boratlar ile yapılmış bir kinetik çalışma mevcut değildir. Bu tezin amaçlarından birisi de bu boşluğu doldurmaktır.

Son aşamada, çeşitli yöntemler ile elde edilecek olan magnezyum boratların arasından en iyi özellikte olan mineraller seçilecek ve nötron geçirgenlik deneylerinde kullanılacaktır. Ayrıca yapay olarak sentezlenecek magnezyum borat minerallerinin nötron geçirgenlik değerleri, Türkiye’de bulunan kurnakovit ve inderit’in nötron geçirgenlik değerleri ile de kıyaslanacaktır. Böylelikle yapay ile doğal minerallerin nötron performansları kıyaslanmış olacaktır.

Nötron ve gama radyasyolarına karşı zırh malzemesi tasarımında yüksek nötron tutma özelliğinden dolayı, genellikle bor karbür kullanıldığı bilinmektedir. Sentezlenecek olan yapay magnezyum borat mineralleri son olarak bor karbür ile kıyaslanacak ve böylelikle yapay magnezyum boratların nötron tutma performansları, bor karbür ile de kıyaslanmış olacaktır.

1.3 Orijinal Katkı

2000’li yıllardan sonra bor mineralleri ve bileşikleri önemi giderek daha iyi anlaşılan mineraller arasında yer almaya başlamıştır. Pek çok kullanım alanına sahip olması, borun stratejik önemini vurgulamaktadır. Bor rezervleri incelendiğinde Türkiye’nin ilk sırada yer alması dikkatleri Türkiye’ye çekmektedir. Ancak Türkiye rezervleri incelendiğinde magnezyum boratların düşük yüzdede kalması deavantajlı bir durumdur. Türkiye’de bulunan magnezyum boratlar inderit ve kurnakovit yapısında oluşmuşlardır. Magnezyum borat çeşitleri ve dünyadaki dağılımına bakıldığında Rusya ve Kazakistan’ın bu konuda çeşitliliğe sahip olduğu görülmekle beraber, yapılan bu tez çalışmasının bir amacı da magnezyum borat üretiminin Türkiye’de yaygınlaşmasını sağlamaktır.

Magnezyum boratlar karakterleri gereği çok iyi mekanik ve termal özellikler sergilerler. Bu grup bor mineralleri, paslanmaya karşı dirençleri, yüksek elastik katsayısı, yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisinde, deterjan bileşimlerinde, süper-iletken malzeme üretimlerinde, hidrokarbon katalizörlerinde, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağlarda, kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca içerdikleri yüksek Bor oranından dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilir. Bu çalışmada, Türkiye’de çok fazla bulunmayan Magnezyum borat minerallerinin en uygun yöntem ile ekonomik ve doğa dostu olarak üretilmesi ve endüstriye kazandırılması hedeflenmektedir.

Bu çalışma bilimde, daha önceden sözü edilmeyen reaksiyon verimleri ile ilgili bilgiler sunacaktır. Hidrotermal yöntemde magnezyum kaynağı olarak saf magnezyum oksit’in yanı sıra atık magnezyum da kullanılacak ve böylelikle bir atık kaynaktan saf mükemmel özelliklere sahip magnezyum borat mineralleri üretilmiş olacaktır.

Katı-Hal yönteminde de verim hesabı yapılacak ve daha önceden mikrodalga yöntemi ile kristal olarak üretilmeyen magnezyum borat mineralleri oluşturulacaktır.

Elde edilecek olan magnezyum borat bileşikleriyle de kinetik çalışma yapıp, literatüre katkıda bulunulacaktır.

Son aşamada ise saf olarak elde edilen magnezyum boratlardan seçilip nötron geçirgenlik deneylerine tabi tutulacaktır. Aynı şartlar altında nötron geçirgenlik

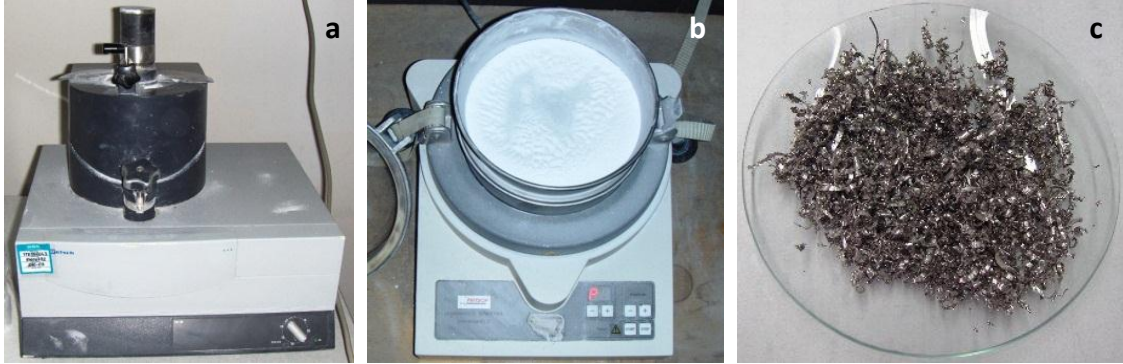
deneyleri, Türkiye’de bulunan kurnakovit, inderit ve bor karbür ile de denenecek ve malzemeler arasında kıyaslama yapılacaktır.

BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması

Sentez deneylerinde bor kaynağı olarak kullanılacak olan borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3) EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Elde edilen bor kaynakları sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu $75\mu m$ altı (200 mesh üstü) olacak şekilde hazırlanmıştır. Ürün hazırlama aşamalarında kullanılan cihazlar Şekil 2.1’de sunulmuştur [42], [43].



Şekil 2. 1 a. Retsch agat havan, b. Fritsch elek sarsma makinası, c. Kullanılan atık magnezyum örnekleri

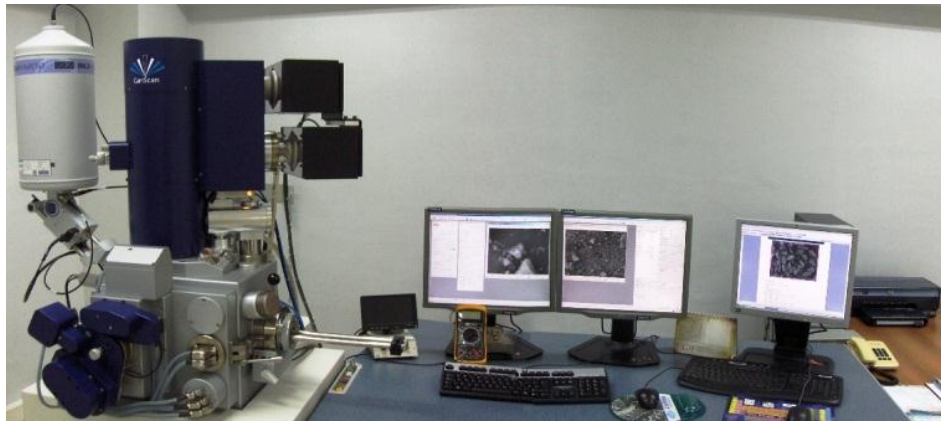
Magnezyum kaynağı olarak kullanılacak olan magnezyum oksit meck (99.9%) kalitesinde temin edilmiş ve deneylerde herhangi bir önışlem uygulamadan kullanılmıştır. Bir diğer magnezyum kaynağı olarak kullanılacak olan atık magnezyum, yerel bir altın fabrikasındaki üretim sürecinde plastik kalıp örneğinden atık olarak açığa çıkan örneklerden alınmıştır. Oluşan atıklar fabrikada depolanmaktadır. Bu nedenle atıkların değerlendirilmesi de tez konusuna önemli bir katkı sağlamıştır.

Sentezlerde kullanılacak olan hammaddelerin önce Philips Pananalytical X-Işını Kırınım (XRD) cihazında (Şekil 2.2a), 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-K α tûpünde elde edilen x-ışınlarla kimlik tespitleri yapılmıştır [41-51]. Ardından atık magnezyumun içerdîği elementleri belirlemek için Philips PANanalytical Minipal 4, X-Işını Flûoresans Spektrometresinde (XRF), silikon detektör ile 4kV - 30 kV arasında analizler yapılmıştır (Şekil 2.2b) [43], [67], [85].



Şekil 2. 2 a. X-Işını Kırınımı cihazı, b. X-Işını Flûoresans Spektrometresi

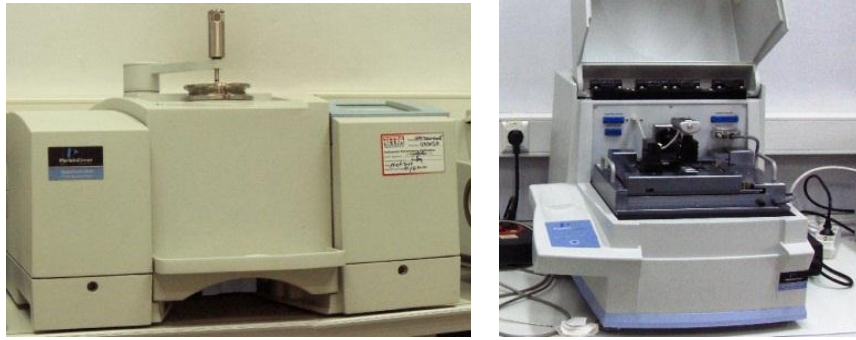
Hammaddelerin yüzey morfolojilerini belirlemek için, CamScan Apollo 300 marka Field-Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) (Şekil 2.3) kullanılmış ve analizler 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilip, yapılan analizlerde büyütme oranı 37 ile 5000 arasında elde edilmiştir [45].



Şekil 2. 3 Taramalı Elektron Mikroskobu

Perkin Elmer marka Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi (FT-IR) cihazına bağılı zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aparatı ile (Şekil 2.4a) tarama sayısı 4 ve

çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında hammaddelerin kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçlarını kuvvetlendirmek için aynı numuneler Raman spektroskopisi tekniği ile Perkin Elmer Raman Station 400F, Raman spektroskopisi cihazında (Şekil 2.4b) 4 saniye deney süresi ve 4 deney tekrarı ile $3280\text{ cm}^{-1} - 250\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında analiz edilmiş ve görünür bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir [42-52].



Şekil 2. 4 a. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi cihazı, b. Raman cihazı

2.2 Hidrotermal Yöntem ile Magnezyum Borat Sentezi

2.2.1 Manyetik Karıştırma

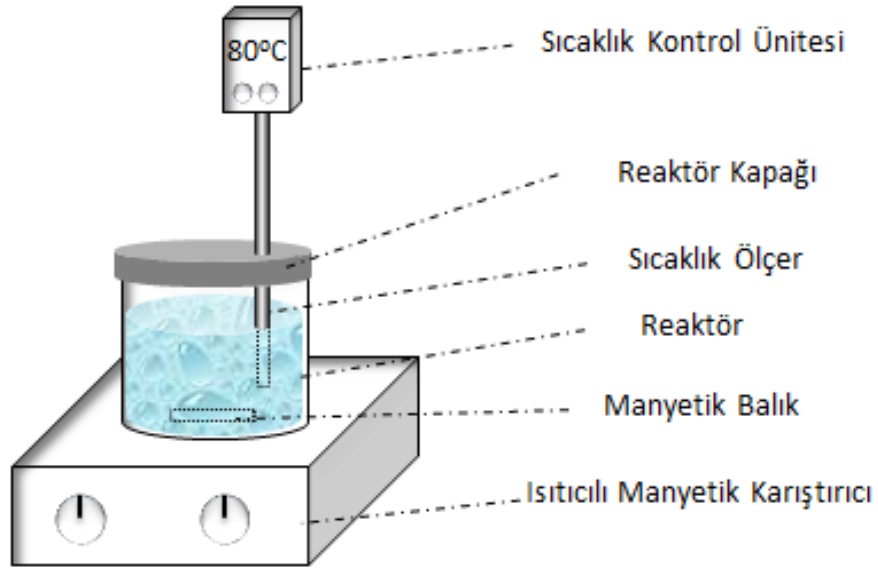
Deneylerde uygulanan hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminde ilk önce çeşitli mol oranlarında (Mg:B) ön denemeler yapılmış (1:2, 1:4, 1:6 ve 1:8), 1:2 ve 1:4 oranlarında artan miktarda magnezyum okside, 1:8 oranında ise artan miktarda borik aside rastlanmıştır. Ardından bütün denemelerin 1:6 oranında yapılmasına karar verilmiştir.

Deneylerde kullanılan saf su “Human Power I+” marka su arıtma sistemi (Şekil 2.5) ile elde edilmiş ve iletkenlik değeri $18.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Reaksiyon şartları çeşitli ön denemeler sonrasında, üç farklı sıcaklık ve dört farklı reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları sırası ile 80°C , 90°C ve 100°C , reaksiyon süreleri ise 30, 60, 120 ve 240 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 2. 5 Saf su artıma cihazı

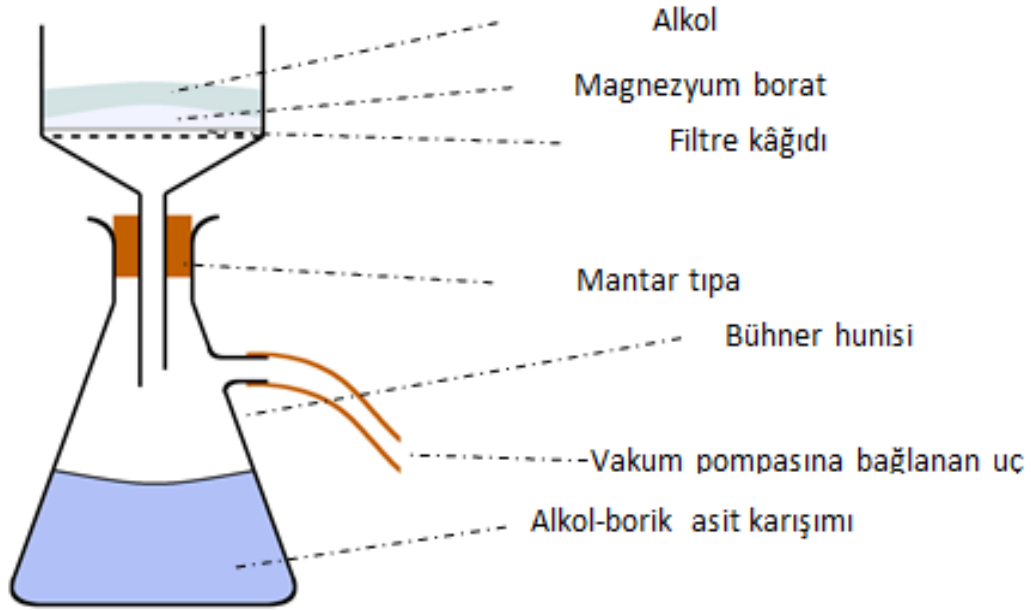
Deneylerde önce 100 ml’lik saf su içinde borik asit ve bor oksit mineralleri çözdürülmüş ve belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Ardından magnezyum kaynakları eklenmiş ve reaksiyon süreleri başlatılmıştır. Deneyler kapalı bir kap içinde yapılmış ve reaksiyon sıcaklıkları bir sıcaklık kontrol ünitesi ile sabit tutulmuştur (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6 Hidrotermal, manyetik karıştırma sistemi şematik gösterimi

Reaksiyon süresinin bitiminde reaksiyon kabındaki ürünler, reaksiyona girmemiş magnezyum kaynağından arındırmak için sıcak su ile filtre edilerek yıkandıktan sonra bir beher içine alınmıştır. Beher içerisindeki fazla su miktarı buharlaşana (magnezyum borat mineralleri kristallenene) kadar çözeltiler (~1 hafta) 40°C’lik etüvde bekletilmiştir. Etüvde kuruyan numuneler %96’lık etil alkol ile iyice yıkanmış ve reaksiyona girmeyen borik asitten ayrıştırılmıştır (Şekil 2.7). Filtre kâğıdı üzerinde kalan magnezyum borat

minerallerini etil alkolden ayırmak için, mineraller 40°C lik etüvde tekrardan bekletilmiştir [42-47].



Şekil 2. 7 Ürün yıkama şematik gösterimi

2.2.2 Ultrasonik Karıştırma

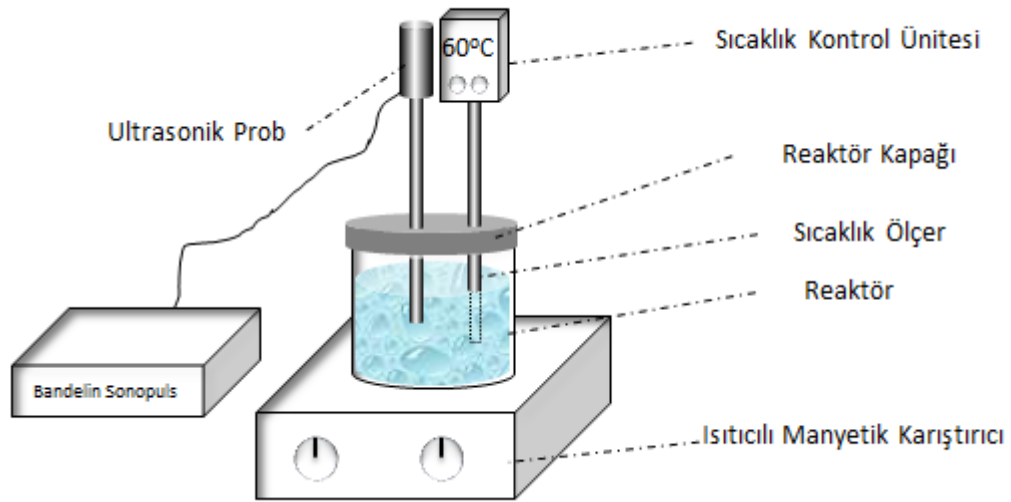
Deneylerde uygulanan hidrotermal, ultrasonik karıştırma yönteminde de ilk önce çeşitli mol oranlarında (Mg:B) denemeler yapılmış ve uygun oranın 1:6 olduğu saptanmıştır.

Deneylerde kullanılan saf su yine “Human Power I+” marka su arıtma sistemi (Şekil 2.5) ile elde edilmiş ve iletkenlik değeri 18.3 mΩ.cm olarak ölçülmüştür. Reaksiyon şartları çeşitli ön denemeler sonrasında, 60°C, 70°C ve 80°C, reaksiyon süreleri ise 5, 10, 15 ve 20 dakika olarak seçilmiştir.

Deneyler hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemindeki sırada hazırlanmış sadece karıştırıcı olarak manyetik karıştırma yerine Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob %90 güç ve %80 devirde kullanılmıştır (Şekil 2.8). Deneyler kapalı bir kap içinde yapılmış ve reaksiyon sıcaklıkları bir sıcaklık kontrol ünitesi ile sabit tutulmuştur (Şekil 2.9).



Şekil 2. 8 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob



Şekil 2. 9 Hidrotermal, ultrasonik karıştırıcı sistemi şematik gösterimi

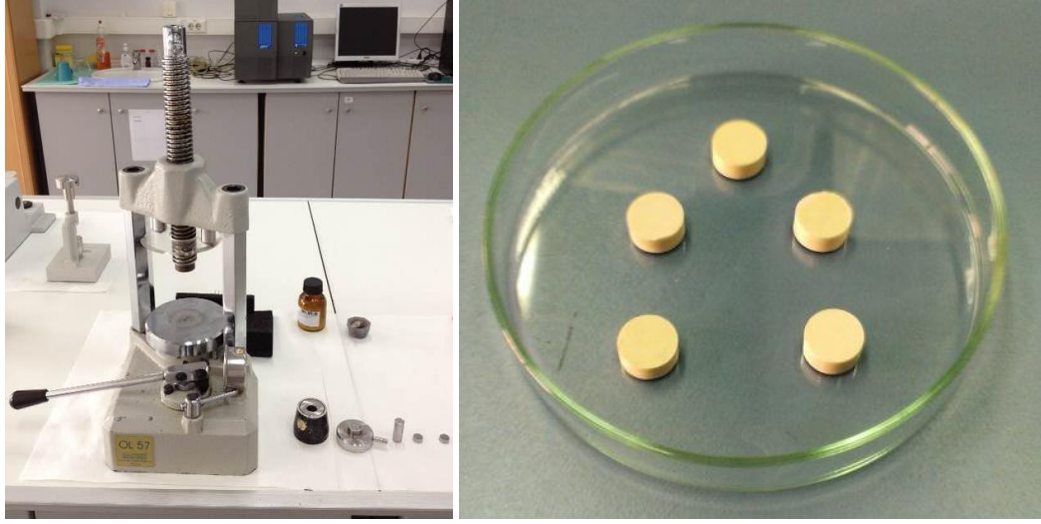
Reaksiyon süresinin bitiminde hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminde olduğu gibi bir dizi işlem sonucunda son ürünler elde edilmiştir.

2.3 Katı-Hal (Termal) Yöntemi ile Magnezyum Borat Sentezi

2.3.1 Yüksek Sıcaklık Fırını

Bu yöntemde hammadde olarak magnezyum oksit, borik asit ve bor oksit kullanılmıştır. Çeşitli sıcaklık, süre ve mol oranlarında ön denemeler yapıldıktan sonra sıcaklık aralığı

600°C - 1000°C, reaksiyon süre aralığı 30 dakika - 240 dakika ve Mg:B oranı 2:1, 3:2, 1:1, 1:2 ve 1:4 seçilerek deneylere başlanmasına karar verilmiştir. Değişik mol oranlarında hazırlanan karışımlar homojenize edildikten sonra, Manfredi marka OL57 model pres cihazında (Şekil 2.10a) 100 bar basınç altında 2 dakika boyunca tutulmuş ve pellet (Şekil 2.10b) haline getirilmiştir [48-52].



Şekil 2. 10 a. Manfredi OL57 hidrolik pres, b. Pellet haline getirilmiş karışımlar

Karışımlar pellet haline getirildikten sonra, iç yüzeyleri alümina toz ile kaplanmış seramik krozelere yerleştirilmiş ve Protherm marka, Mos 180/4 model yüksek sıcaklık fırınında belirlenen sıcaklık ve sürelerde reaksiyona tabi tutulmuştur. Şekil 2.11a'da yüksek sıcaklık fırını, Şekil 2.11b'de fırın içinde yerleştirilmiş numuneler görülmektedir [48-52].



Şekil 2. 11 a. Protherm yüksek sıcaklık fırını, b. Fırın içindeki numuneler

2.3.2 Mikrodalga Fırını

Son olarak mikrodalga yöntemi çalışılmıştır. Bu yöntemde hammadde olarak magnezyum oksit ile borik asit kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık fırını yöntemindeki gibi örnekler homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra pelletlenmiş ve içi alümina ile sıvanmış seramik krozelerde reaksiyona sokulmuştur. İlk sette 270W ve 360W gücünde 1:1 Mg:B oranında 2 dakika, 5 dakika ve 8 dakikada çeşitli sentezler gerçekleştirilmiştir.

Birinci sette elde edilen en iyi kristal skorundan yola çıkarak, ikinci sette uygun mol oranı taraması gerçekleştirilmiştir. Üçüncü sette ise güç ve süre değiştirilerek 270W [52], 360W ve 600W gücünde en iyi kristal skorlu ürünler belirlenmiş ve ardından %96'lık etil alkol ile yıkanıp reaksiyona girmeyen borik asitlerden arındırılmıştır.

2.4 Sentezlenen Magnezyum Boratların Karakterizasyon Çalışmaları

Analiz için hazır hale gelen numunelerin, sırası ile XRD, FT-IR ve Raman analizleri yapılmıştır. XRD analizleri bölüm "3.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması" kısmında belirtilen parametrelerde gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizlerinde spektrum genişliği $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$, Raman analizlerinde ise $1800\text{ cm}^{-1} - 250\text{ cm}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Çünkü 1800 cm^{-1} den büyük dalga sayılarında magnezyum borat piklerine rastlanmamıştır.

Bor minerallerinin ticari değerlerini saptamak için içerdikleri bor oksit (B_2O_3) miktarlarını bilmek gerekir. B_2O_3 analizleri için, 1 g sentez ürünü 3 ml % 37 lik HCl içinde çözündürülerek hacmi 100 ml olacak biçimde Human Power I⁺ Water Purification System cihazından elde edilen ultra-saf su ($18.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) ile tamamlanarak sentez mineral çözeltileri oluşturulmuştur. Aynı şartlar altında referans malzeme olarak saf borik asit kullanılmıştır. Sonrasında Metrohm marka 794 Basic Titrano model titrasyon cihazı (Şekil 2.12) ile 0.1 molar NaOH ile asit-baz titrasyonu yapılarak B_2O_3 miktarları belirlenmiştir [46], [67].

Son olarak üretilen magnezyum borat minerallerinin yüzey morfolojilerini belirlemek ve tane boyutu analizi yapmak için, CamScan Apollo 300 field-emission (SEM-EDS) (Şekil 2.3) kullanılmış ve analizler 20 kV'de gerçekleşmiştir. Geri Saçılmalı Elektron

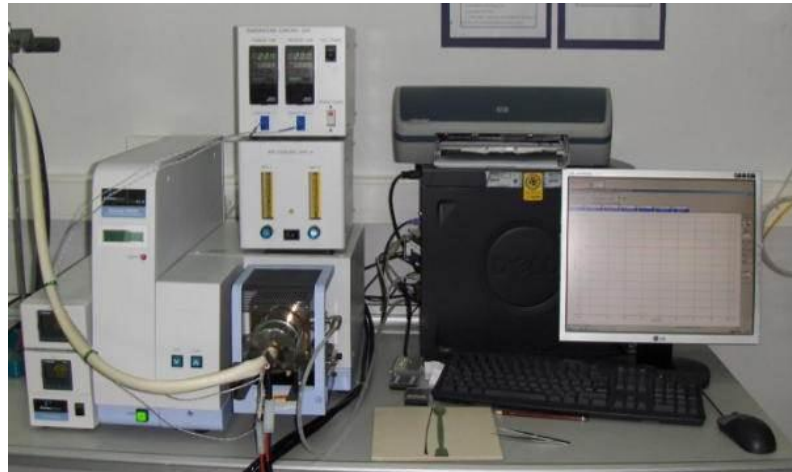
(Back Scattering Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilip, yapılan analizlerde büyütme oranı 37 ile 5000 arasında gerçekleştirilmiştir [46], [67].



Şekil 2. 12 Metrohm 794 Basic Titrano titrasyon cihazı

2.5 Kinetik Çalışmalar

Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri DTA-TG analizleri ile üretilen magnezyum borat mineralinin (admontit) bünyesinde bulunan sıcaklık değişimi ile enerji ve ağırlık farkının incelenmesi hedeflenmiştir. Perkin Elmer Diamond DTA-TG (Şekil 2.13) cihazı kullanılmıştır. Analiz inert azot gazı ortamında yapılmış ve sıcaklık değişimleri dakikada 2°C , 5°C , 10°C , 15°C ve 20°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 13 Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri cihazı

Kinetik çalışmalar için literatürde birçok farklı teorik model mevcuttur. Bu metotlar bizim katı ve katı-gaz reaksiyonlarının daha iyi yorumlanmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada kinetik parametrelerin hesaplanması için Ozawa, Kissenger ve Doyle kinetik modelleri kullanılmıştır.

Ozawa metodunun denklemi 2.1’de verilmiştir:

$$\log \beta = \log \left(\frac{k_0 E_a}{R} \right) - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) - \log g(\alpha) \quad (2.1)$$

Bu denklemde α dönüşüm katsayısı, β ısıtma hızı, k_0 önüstel faktörü, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T ise termodinamik sıcaklığı göstermektedir. α değerleri 0.1 ile 0.9 arasında, 0.1 aralıklarla DTA-TG verilerinden hesaplanır. $\log \beta$ nin $1/T$ ye olan grafiği çizilerek eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Eğim $0.4567 (E_a/R)$ dir [86].

Kissinger yönteminde ise $\log (\beta/T_{y2})$ in $1/T_m$ ye olan grafiği çizilir ve aktivasyon enerjisi hesaplanır. T_m , DTG eğrisinin en üst noktasını temsil etmektedir [87].

Kissinger yönteminin denklemi 2.2’de verilmiştir:

$$\log \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left(\frac{k_0 R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (2.2)$$

Doyle yöntemi 2.3 denklemi ile ifade edilir:

$$-\log \beta = 0.4567 \left[\frac{E_a}{RT_m} \right] + \text{sabit} \quad (2.3)$$

Verilen denklemde eğim $0.4567 E_a/R$ olarak ortaya çıkmaktadır [88].

2.6 Sentezlenen Bazı Magnezyum Boratların Nötron Geçirgenlik Analizleri

2.6.1 Howitzer Radyum (Ra) - Berilyum (Be) Kaynağı

Bu deney sistemi Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik bölümünde bulunan, howitzer içindeki Ra-Be kaynağından gelen termal nötron akısı ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Leybold yapımı 1.11×10^8 Bq aktifliğe sahip, 3mg’lık Ra-Be kaynağı kullanılmıştır. Gümüş ile kaplanmış Geiger Müller (G-M) ise sayaç olarak kullanılmıştır. Kurnakovit, inderit, yapay olarak, hidrotermal manyetik karıştırma yöntemi ile 100°C ve 240 dakikada üretilen admontit ile bor karbür, sayımdan önce bir cm çapında, üç farklı kalınlıkta

hazırlanmıştır. Üretilen admontit minerali $-75\mu\text{m}$ 'nin altında olduğu için tek tane boyutunda, kurnakovit ile inderit ise sırası ile $90\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$ ve $400\mu\text{m}$ 'lik eleklerden geçirildikten sonra, dört farklı tane boyutunda hazırlanmıştır. Her bir tane boyutuna ait üç farklı kalınlıkta numune hazırlamak için sırası ile 10g, 15g ve 25g mineral tartılmış (bor karbür için 5.2g, 10.4g ve 12.5g) ve ağırlıkça %10 oranında yapıştırıcı malzeme olan wax® ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_7$) ilave edilmiştir. Karışımlar beş dakika Agat havanda karıştırıldıktan sonra, 40 mm kalıp setinde 25 MPa hidrolik presde iki dakika bekletilmiştir. Pres makinası olarak kullanılan özel yapım cihaz Şekil 2.14a'da görülmektedir. Pelletlenen admontit mineralleri Şekil 2.14b'de görülmektedir [80-84].



Şekil 2. 14 a. Manfredi OL57 hidrolik pres, b. Pelletlenmiş admontit mineralleri

Pellet haline getirilen numuneler Şekil 2.15'de resmedilen ve şematize edilen düzeneğe 300 saniye boyunca ışınlamaya maruz bırakılmış ve bu süre zarfında numunenin içinden geçen nötron akısı " I " sayılmıştır. Aynı yöntem pellet yokken de yapılmış ve kaynaktan direk gelen nötron akısı " I_0 " sayılmıştır. Deneyler dört defa tekrar edilip ortalamaları hesaplandıktan sonra, denklem 2.4'den den yola çıkılarak admontit minerallerin nötron akısı geçirgenlikleri hesaplanmıştır [80-84].

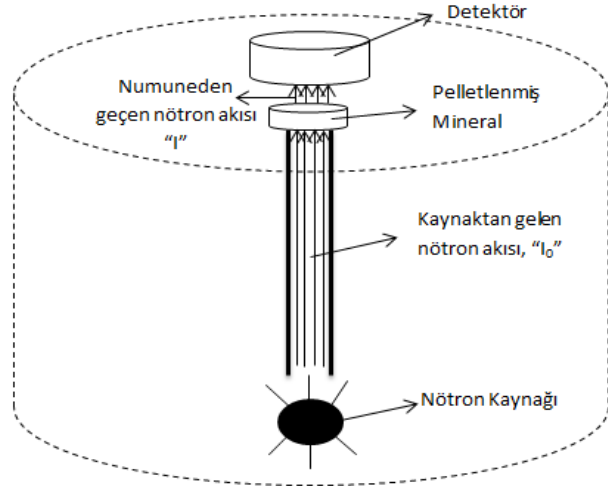
Örneklerin nötron zırh özelliklerini incelemek için, toplam makroskopik tesir kesitinin hesaplanması gereklidir. Beer-Lambert kuralına göre toplam makroskopik tesir kesiti denklem 2.5'den hesaplanır. Denklem aynı zamanda 2.6 şekline de çevirilebilir.

$$\text{Nötron Geçirgenliği} = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.4)$$

$$I = I_0 \times e^{-\Sigma_t x} \quad (2.5)$$

$$\Sigma_t = \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) / (-x) \quad (2.6)$$

x numune kalınlığını ifade etmektedir.



Şekil 2. 15 Nötron geçirgenlik deney düzeneği [80-84]

2.6.2 Howitzer Amerikyum (Am) - Berilyum (Be) Kaynağı

Bu sistemde yapılan nötron geçirgenlik deneyleri, howitzer içerisinde bulunan 74 GBq aktifliğe sahip ^{241}Am -Be kaynağından gelen nötron akısı ile Çekmece Nükleer Enerji Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir. Bu nötron kaynağından çıkan nötronlar ortalama 4.5 MeV ve maksimum 12 MeV nötron enerji değerine sahiptirler. Deneyler sırasında, nötron sayımı için 2.54cm çapında ve 28cm uzunluğunda BF_3 nötron detektörü ve sayıcı kullanılmıştır. Toplam nötron absorpsiyon tesir kesit değerleri Beer-Lambert yasası kullanılarak ortalama 4.5 MeV enerji değeri için hesaplanmıştır.

Bu sistemde katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile magnezyum oksit ve bor oksitten 1000°C , 240 dakikada, 3:2 ve 1:1 oranında sentezlenen kotoit ve magnezyum borat karışımlarının nötron geçirgenlik deneyleri oluşturulmuştur. Mineraller sentezlendikten sonra admontit, kurnakovit ve inderit gibi sırası ile 10g, 15g ve 25 g tartılmış ve ağırlıkça %10 oranında yapıştırıcı malzeme olan wax® ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_7$) ilave edilmiştir. Karışımlar beş dakika Agat havanda karıştırıldıktan sonra, 40 mm kalıp setinde 25 MPa hidrolik presde iki dakika bekletilmiştir. Pellet haline getirilen numuneler 300 saniye

boyunca ışınlamaya maruz bırakılmış ve bu süre zarfında numunenin içinden geçen nötron akısı “I” sayılmıştır. Aynı yöntem pellet yokken de yapılmış ve kaynaktan direkt gelen nötron akısı “I₀” sayılmıştır. Deneyler dört defa tekrar edilip ortalamaları hesaplandıktan sonra nötron geçirgenlikleri ve Beer-Lambert kuralına göre toplam makroskopik tesir kesitleri hesaplanmıştır.

2.7 Magnezyum Boratlar ile İlgili Yapılan Diğer Sentezler

2.7.1 Düşük Sıcaklıklarda Magnezyum Borat Sentezleri

60°C ve 70°C’lerde hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile çeşitli parametrelerde üretimler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları için XRD ve FT-IR yöntemleri kullanılmıştır [44], [45]. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri, “DeneySEL Sonuçlar” kısmında verilmiştir.

2.7.2 Klor İçerikli Magnezyum Borat Sentezleri

600°C’de katı-hal yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile yüksek kristal skorlu borasit ve magnezyum borat karışımli ürünler elde edilmiş, XRD ve FT-IR analizleriyle karakterizasyonları yapılmıştır [50]. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri, “DeneySEL Sonuçlar” kısmında verilmiştir.

BÖLÜM 3

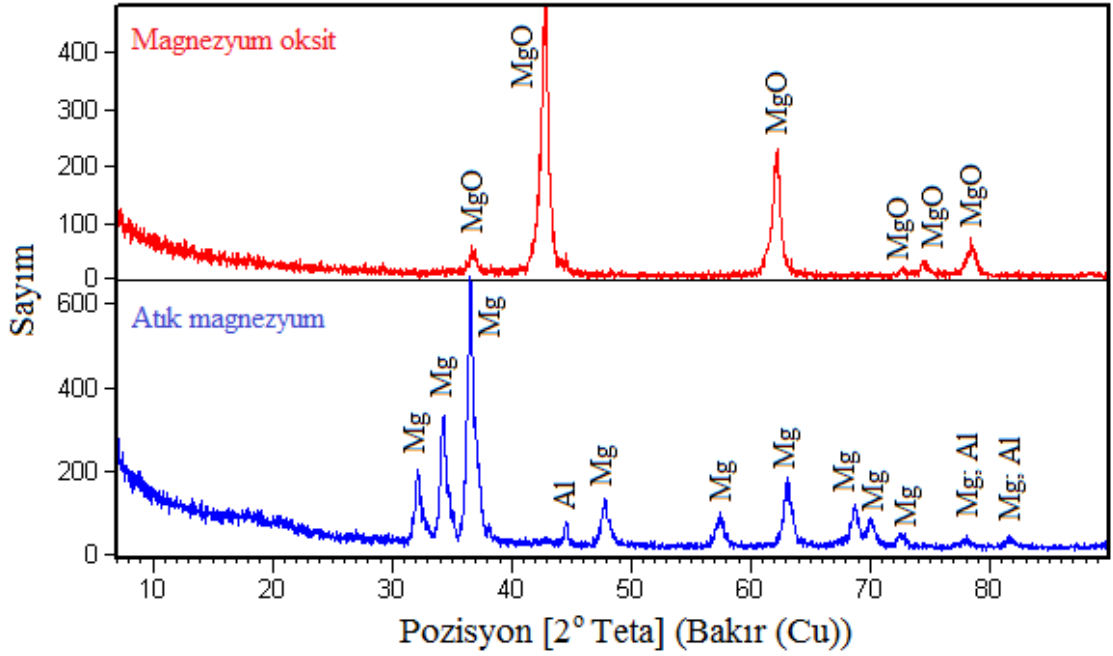
DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

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

Çizelge 3. 1 Hammaddelerin XRD sonuçları [42-52]

Hammadde	Pdf #	Mineral ismi	Mineral formülü
Magnezyum oksit	01-077-2179	Periklase	MgO
Atık magnezyum	01-089-5003	Magnezyum	Mg
	01-089-2769	Alüminyum	Al
Borik asit	01-073-2158	Sassolit	H ₃ BO ₃
Bor oksit	00-006-0297	Bor oksit	B ₂ O ₃
	01-088-2485	Bor oksit	B ₂ O



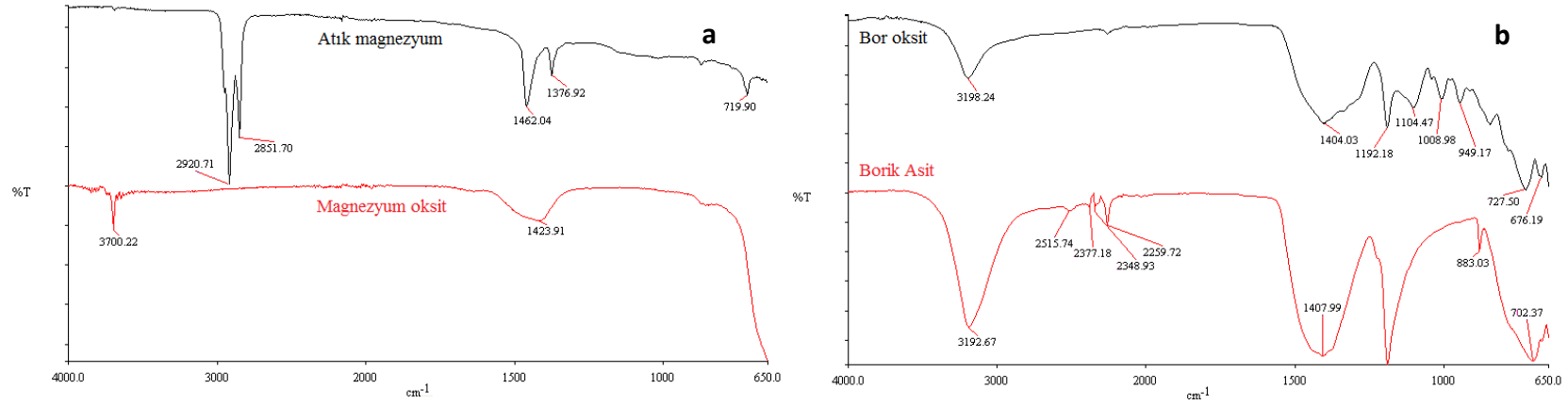
Şekil 3. 1 MgO ve Atık Mg'un XRD patternleri

Kullanılan magnezyum kaynaklarından magnezyum oksitin “01-077-2179” referans kodu ile “periklase”, atık magnezyumun da sırasıyla “01-089-5003” ve “01-089-2769” referans kodlarına sahip “magnezyum” ve “alüminyum” içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca atık magnezyuma ait XRF ve SEM-EDS sonuçları Çizelge 3.2’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre atık magnezyumun %93 civarında saf magnezyum içerdiği görülmektedir. Benzer şekilde, bor kaynaklarının XRD sonuçlarında ise göre borik asit, “01-073-2158” numaralı “sassolit” ve “00-006-0297” ile “01-088-2485” kodlarına sahip farklı molekül formüllerine sahip “bor oksit” olarak belirlenmiştir.

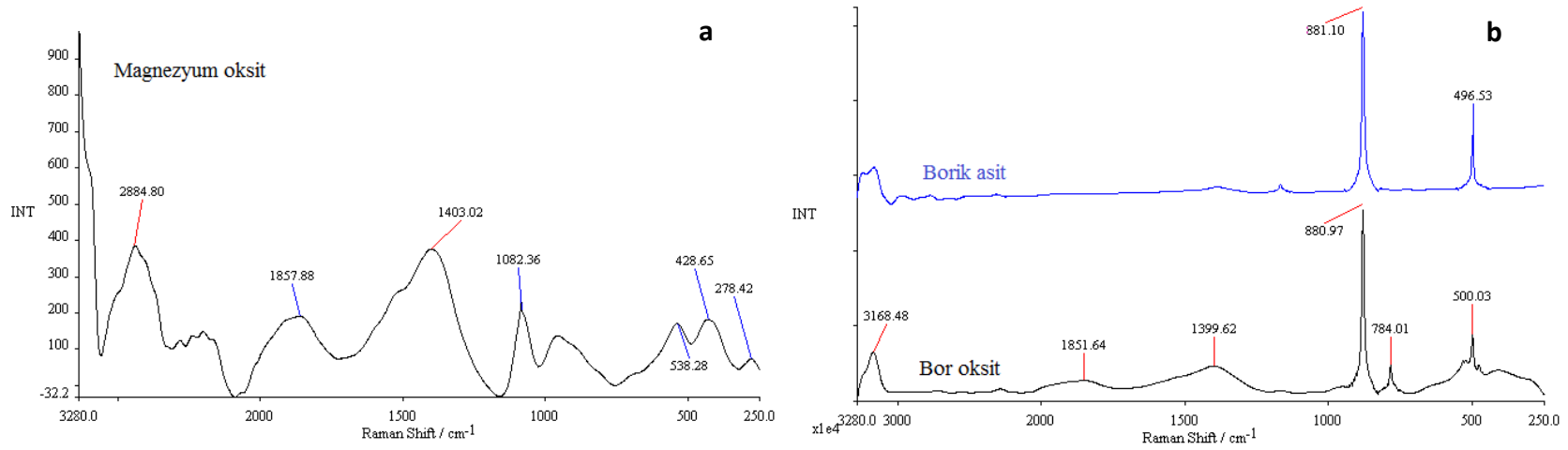
Çizelge 3. 2 Atık magnezyumun XRF ve SEM-EDS sonuçları [85]

Analizler	Element miktarı (%)								
	Mg	Al	Zn	Mn	S	Ca	Cr	Fe	Cu
XRF	93.30	3.67	0.88	0.90	0.08	0.11	0.03	0.93	0.14
SEM-EDS	93.12	3.54	1.72	1.02	0.21	0.14	-	-	0.25

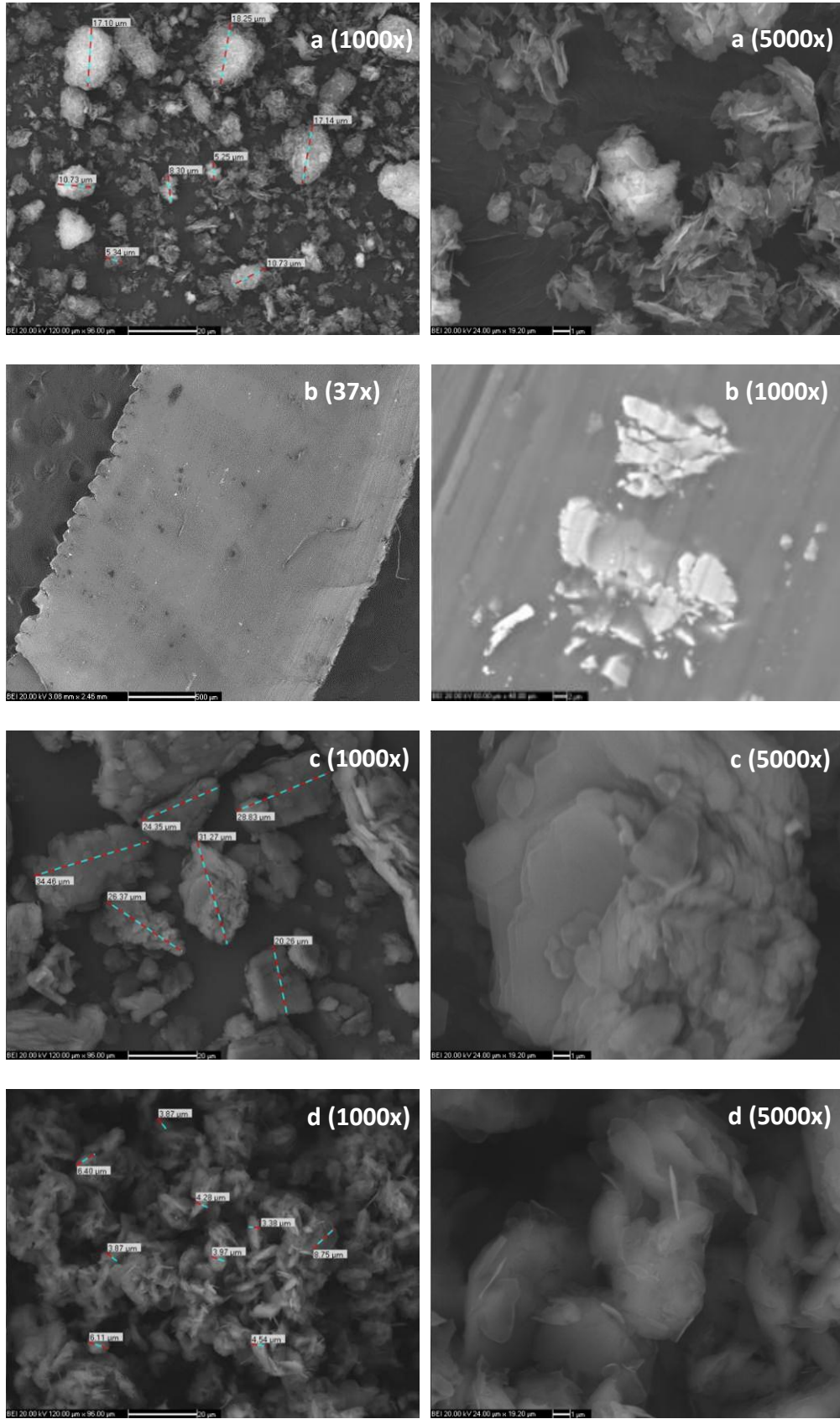
Kullanılan hammaddelerin karakteristik piklerinin yer aldığı FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de, 20 kV’de çekilen SEM (BEI) görüntüleri de Şekil 3.4’de sunulmuştur [42-52].



Şekil 3. 2 FT-IR spektrumları a. Atık Mg ve MgO, b. B_2O_3 ve H_3BO_3



Şekil 3. 3 Raman spektrumları a. MgO, b. B_2O_3 ve H_3BO_3



Şekil 3. 4 Sem görüntüleri (37x-5000x), a. MgO, b. Atık Mg, c. H₃BO₃, d. B₂O₃

Hammaddelerin FT-IR ve Raman sonuçları incelendiğinde, bor oksit ve borik asidin karakteristik piklerine rastlanmıştır. Magnezyum oksidin FT-IR ve Raman spektrumu elde edilmiş fakat Raman spektrumunda numunenin yansıtma özelliğinden dolayı dalgalanmalar meydana gelmiştir. Atık magnezyumun ise tamamiyle floresans özelliği gösterip lazer ışığını yansıtmasından dolayı Raman spektrumu elde edilememiştir.

SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde ise, magnezyum oksidin tane boyutunun 5.34µm ile 18.25µm aralığında, borik asidin tane boyutunun 20.25µm ile 34.46µm aralığında, bor oksidin ise 3.38µm ile 8.75µm aralığında olduğu görülmüştür.

3.2 Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları

3.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y₁)

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Sentezlenen ürünler üç farklı magnezyum borat minerali olarak ortaya çıkmıştır. Elde edilen ürünler yedi, dokuz ve üç mol kristal su içermektedirler. Yedi mol su içeren magnezyum borat minerali “admontit” ve dokuz mol su içeren magnezyum borat minerali “mkalisterit” olarak adlandırılmaktadır.

Çizelge 3. 3 Y₁: Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları [46]

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları											
		M-H**			M-B*			A-H*			A-B*		
		▲	●	■	▲	●	■	▲	●	■	▲	●	■
80	30	47	12	-	12	26	-	52	60	14	26	82	26
	60	48	-	5	38	-	12	30	85	29	73	38	-
	120	58	21	-	56	76	16	8	83	-	48	50	19
	240	48	-	5	71	50	15	58	82	-	45	35	13

Çizelge 3. 3 Y₁: Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları - devamı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları											
		M-H**			M-B*			A-H*			A-B*		
		▲	●	■	▲	●	■	▲	●	■	▲	●	■
90	30	57	18	5	39	77	18	46	80	20	2	68	-
	60	45	19	3	43	6	11	65	81	28	22	34	9
	120	57	4	3	38	15	9	59	80	-	21	64	15
	240	43	-	3	5	60	-	17	84	26	53	21	10
100	30	36	-	7	23	65	-	10	87	27	-	87	15
	60	30	41	4	57	-	11	60	79	22	40	74	27
	120	61	-	-	7	78	-	45	84	-	71	-	23
	240	54	-	-	17	-	7	78	-	-	54	-	-

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

** [46] nolu referansdan alınmıştır.

▲ = Admontit, pdf # = 01-076-540, MgO(B₂O₃)₃·7(H₂O)

● = Mkalisterit, pdf # = 01-070-1902, Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂·9(H₂O)

■ = Magnezyum bor hidrat, pdf # = 01-073-0638, MgB₆O₇(OH)₆·3(H₂O)

3.2.1.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit

80°C’de yapılan sentezlerde 30 dakikalık reaksiyon süresinde admontit ve mkalisterit oluşurken, reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında mkalisterit oluşumunun yerini düşük kristal özellik taşıyan üç mol sulu magnezyum bor hidrat yapısına bıraktığı ve admontitin kristal skorunda kayda değer bir değişimin gerçekleşmediği görülmüştür. 120 dakikada sentezlenen ürün analizinde, magnezyum bor hidrat yapısının tekrar mkalisterite dönüşüp 240 dakika sonunda tekrar üç mol sulu magnezyum bor hidrat yapısına dönüşümü gerçekleşmiştir.

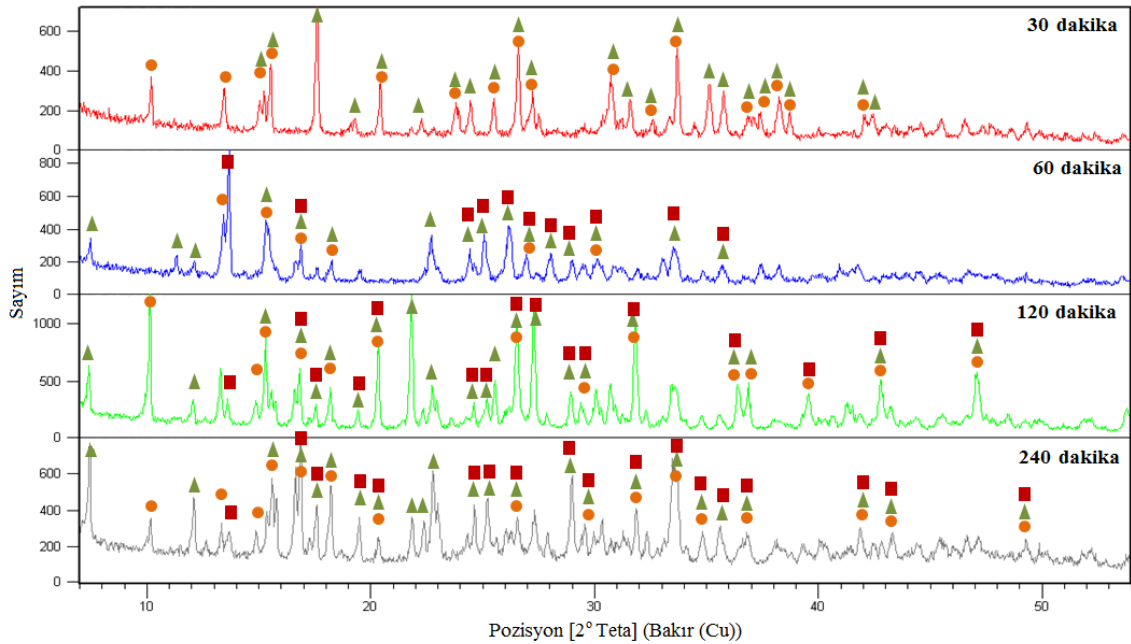
90°C’de gerçekleştirilen sentezlerde 30 dakika sırasında admontit, mkalisterit ve üç sulu magnezyum bor yapısının bir arada görüldüğü 240 dakikaya kadar artan reaksiyon

süresiyle birlikte admontit skorunda büyük bir değişiklik gözlenmezken diğer minerallerin kristal özelliklerinin kaybolduğu ve 240°C'de mkalisterit yapısının oluşmadığı görülmüştür.

100°C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda 30 dakikalık sentezde admontit ve 3 sulu magnezyum borat yapısı birlikte görülürken, 60 dakikada mkalisterit oluşumuyla birlikte üçlü faz gözlenmiştir. 120 dakika ve 240 dakikada yapılan denemelerde artan süreyle birlikte mkalisterit ve 3 sulu magnezyum borat hidrat yapısı admontite yerini bırakmış ve böylece yüksek skorda admontit eldesi gerçekleşmiştir.

3.2.1.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit

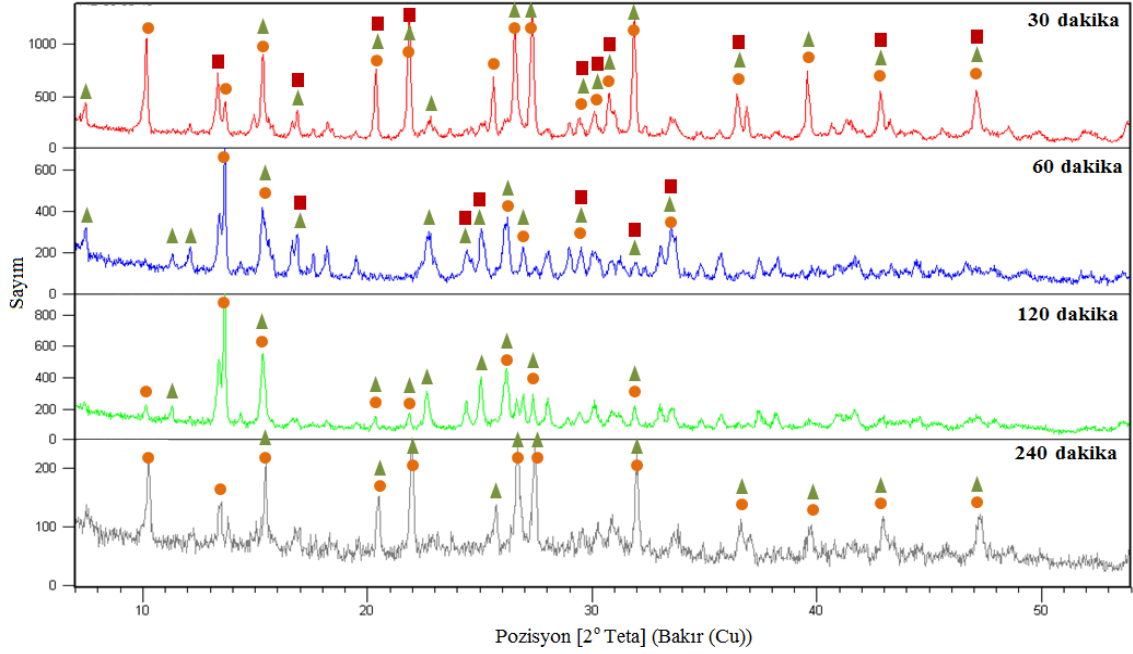
80°C'de yapılan sentez deneylerinde ilk 30 dakikada admontit ve mkalisterit bileşiklerinin oluşumu gözlemlenmiş, reaksiyon süresi 60 dakikaya çıktığında ise 30 dakikada oluşan mkalisterit, admontit ve üç mol sulu magnezyum borata dönüşmüştür. Reaksiyon süresi 120 dakikaya çıktığında mkalisteritin tekrar oluştuğu, admontit ve 3 mol sulu magnezyum boratların kristal skorlarının arttığı görülmüştür.



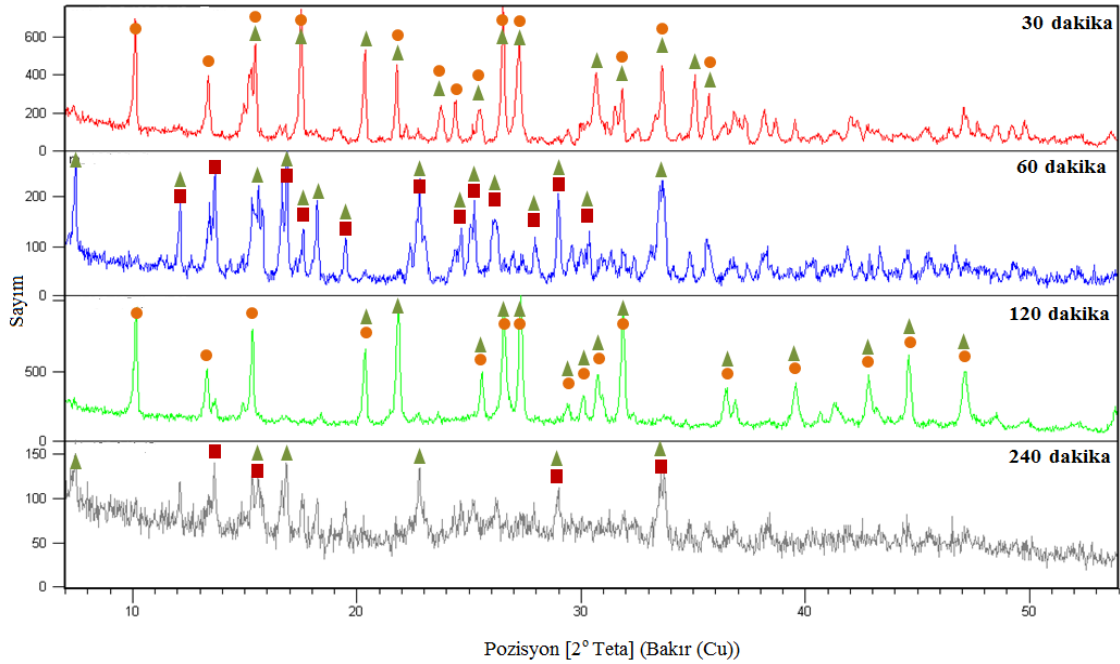
Şekil 3. 5 Y₁: M-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri [47]

Sürenin 240 dakikaya çıkması ile birlikte kristal skorlarının daha da arttığı ortaya çıkmıştır (Şekil 3.5).

90°C’de yapılan sentez deneylerinde 30 dakika ile 120 dakika arasında üçlü bir faz oluşumu gözlemlenmiş ve 240 dakikada üç mol sulu magnezyum borat mineralinin mkalisterite dönüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3. 6 Y₁: M-B ile 90°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

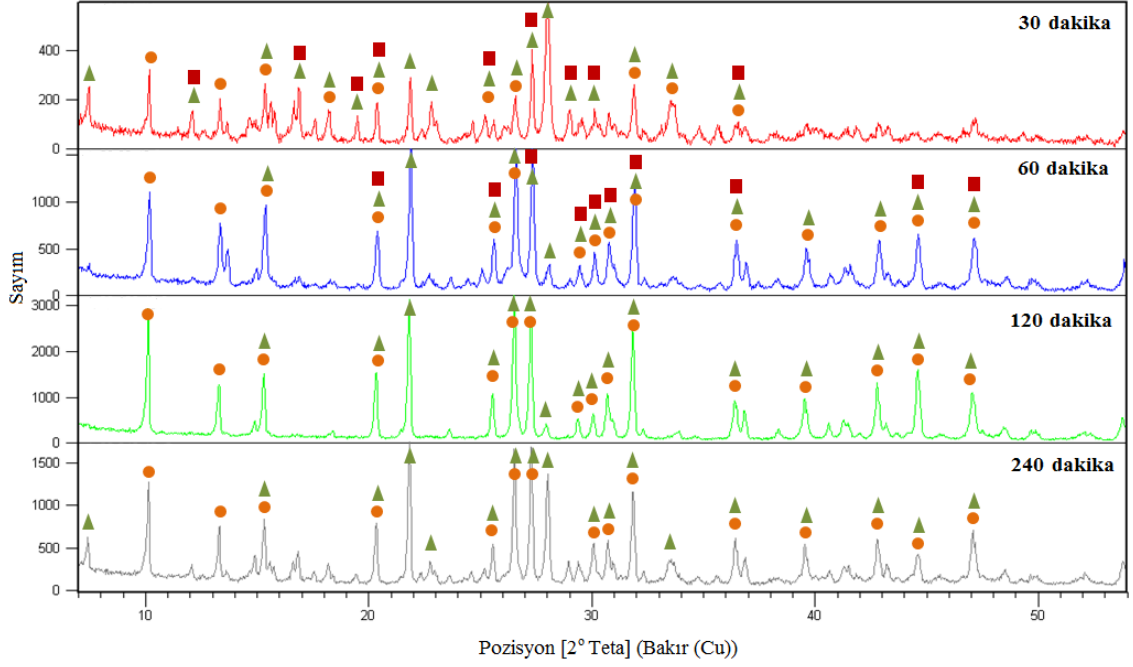


Şekil 3. 7 Y₁: M-B ile 100°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

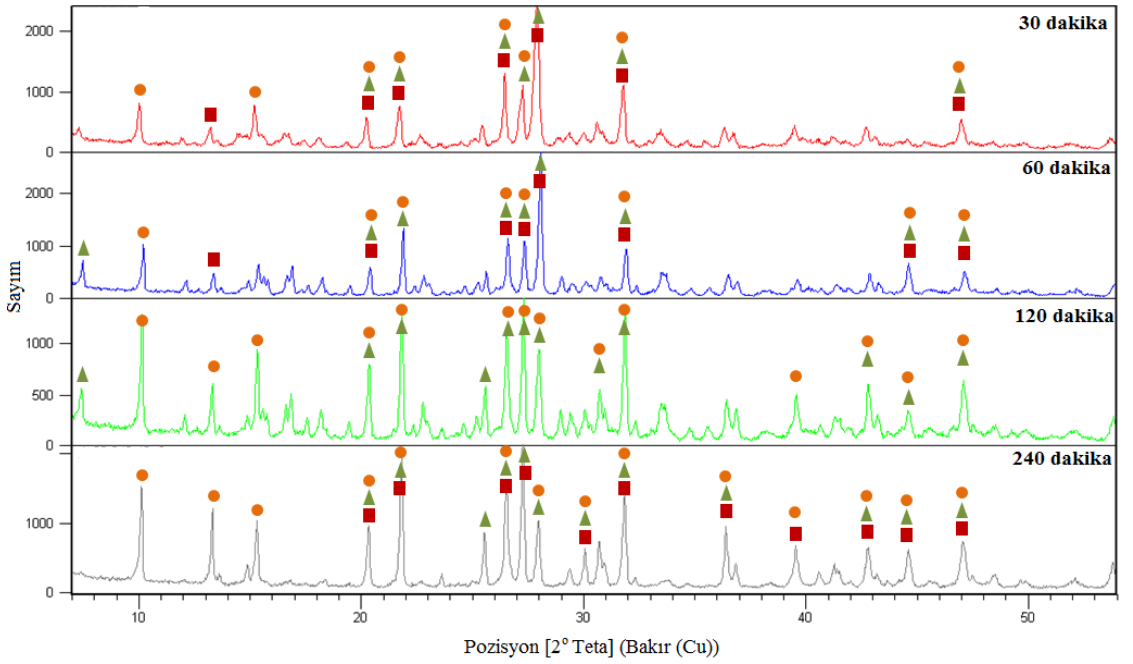
100°C’ de yapılan sentez deneylerinde ise genellikle ikili karışım oluşmuş ve reaksiyon süresi 240 dakikaya yaklaşırken ürün kristal skorları düşmüştür (Şekil 3.7).

3.2.1.3 Atık Magnezyum - Borik Asit

80°C' de yapılan sentez deneylerinde 60 dakikaya kadar üçlü karışım gözlemlenmiş ve 60 dakikadan sonra üç mol sulu magnezyum boratlar admontit ve mkalisterit minerallerine dönüşmüş ve süre 240 dakikaya gelirken admontit mineralinin kristal skoru artmıştır (Şekil 3.8).



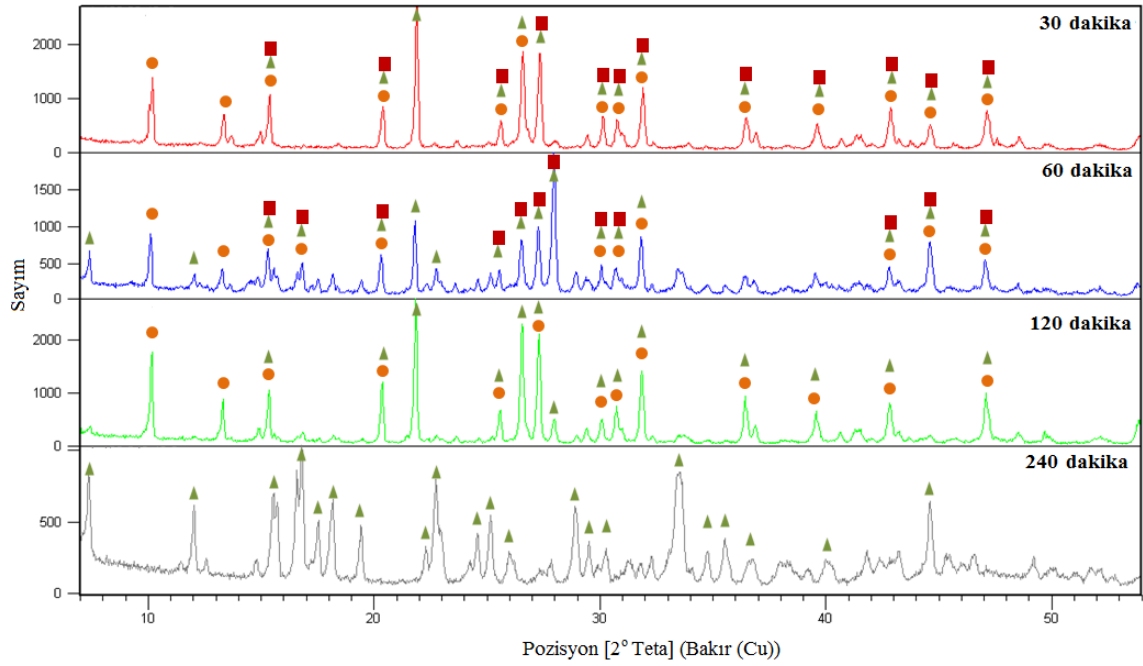
Şekil 3. 8 Y₁: A-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 9 Y₁: A-H ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

90°C’de yapılan sentez denelerinde 80°C’ deki gibi ilk 60 dakikada üç faz oluşmuş, 120 dakikada üç mol sulu faz yerini mkalisterit ve admontite bırakmış, 240 dakikada üç mol sulu faz tekrar oluşmuştur (Şekil 3.9).

100°C’de yapılan sentez deneylerinde de aynı şekilde 60 dakikaya kadar üçlü karışım gözlemlenmiş, 120 dakikada üç mol sulu faz yerini mkalisterit ve admontite bırakmış, 240 dakikada ise sadece admontit fazı oluşmuştur (Şekil 3.10).

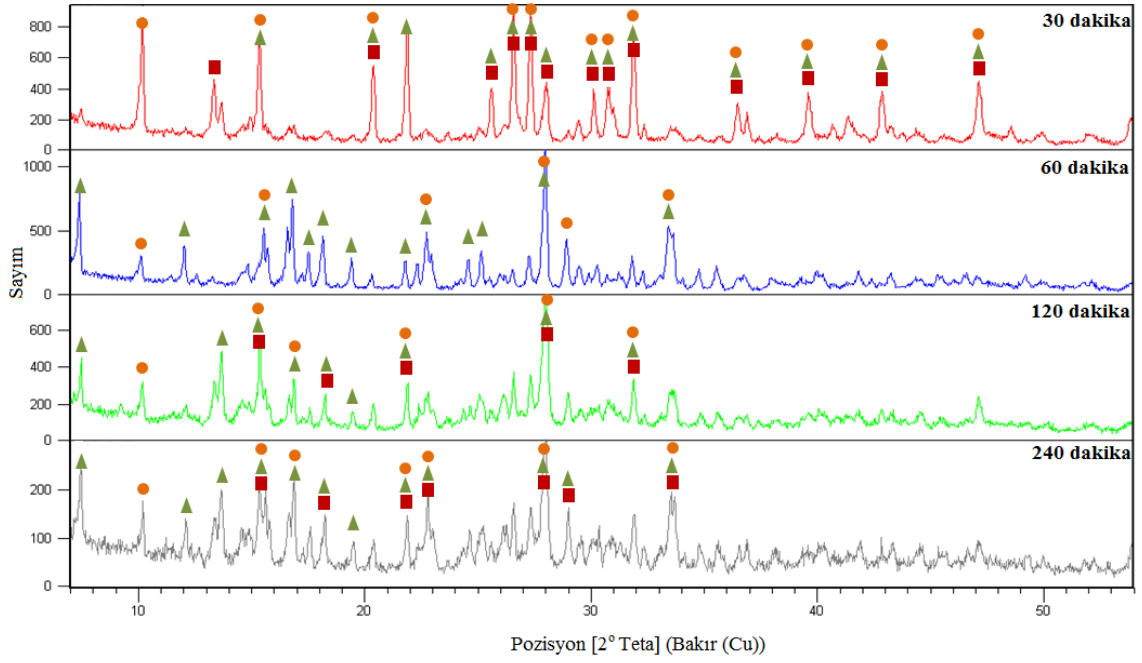


Şekil 3. 10 Y₁: A-H ile 100°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

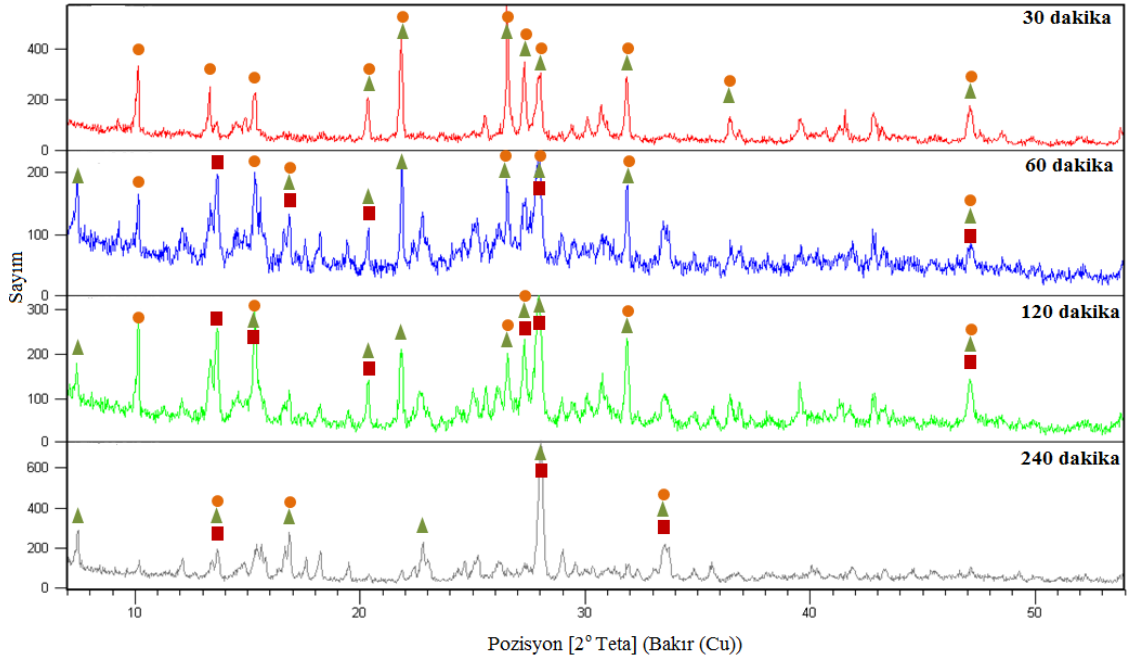
3.2.1.4 Atık Magnezyum - Bor Oksit

80°C’de yapılan sentez deneylerinde ilk 30 dakikada üçlü faz oluşumu gözlemlenmiş, 60 dakikada üç mol sulu magnezyum boratlar admontit ve mkalisterit minerallerine dönüşmüş, 120 dakika ve sonrasında üçlü faz tekrar oluşmuştur (Şekil 3.11) [43].

90°C’de yapılan sentez deneylerinde ilk 30 dakikada ikili faz oluşumu gözlemlenmiş, sonrasında üçlü faz oluşumu gözlemlenmiştir. 120 dakikaya kadar kristalizasyon skorunun arttığı, 240 dakikaya geldiğinde ise kristalizasyon skorunun düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.12).

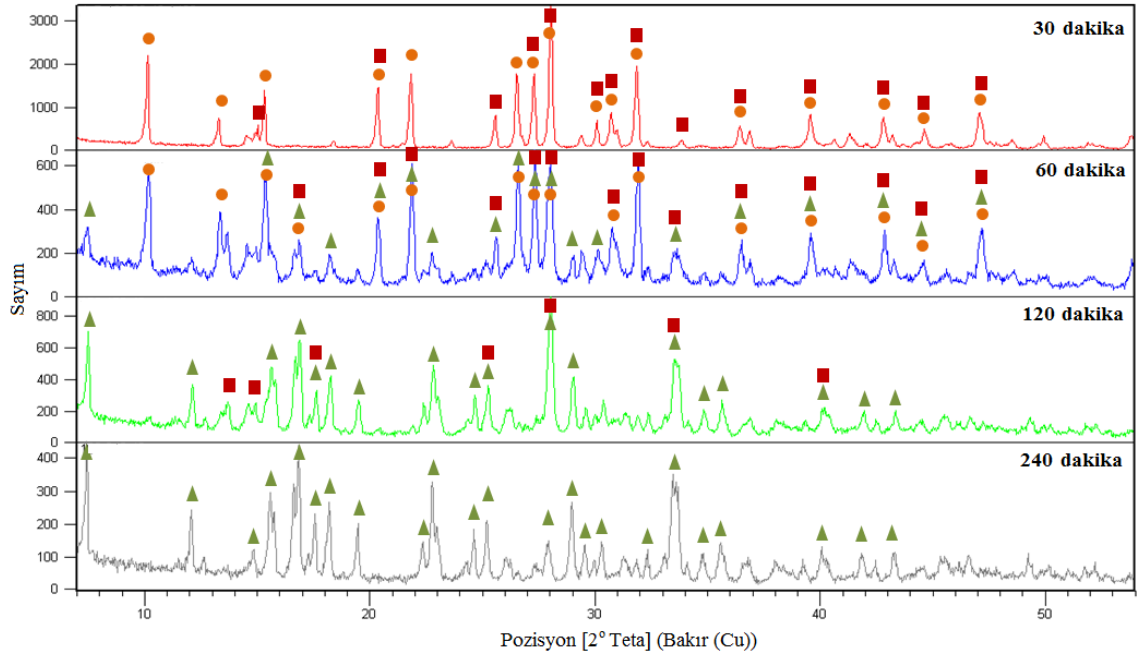


Şekil 3. 11 Y_1 : A-B ile 80°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri [43]



Şekil 3. 12 Y_1 : A-B ile 90°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

100°C’de yapılan sentez deneylerinde ilk 30 dakikada mkalisterit ve üç mol sulu magnezyum borat oluşumu gözlemlenmiş, 60 dakikada mkalisterin bir kısmı, 120 dakikada da hepsi admontite dönüşmüştür. 240 dakikada üç mol sulu faz da admontite dönüşmüş ve admontit tek faz olarak oluşmuştur (Şekil 3.13).



Şekil 3. 13 Y₁: A-B ile 100°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y₂)

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Sentezlenen ürünler admontit ve mkalisterit olmak üzere iki farklı magnezyum borat minerali olarak ortaya çıkmıştır.

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile karşılaştırıldığında elde edilen ürünlerin kristal skorlarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. 4 Y₂: Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları							
		M-H*		M-B*		A-H*		A-B*	
		▲	●	▲	●	▲	●	▲	●
60	5	78	78	26	88	76	59	35	24
	10	68	42	36	90	66	78	67	82
	15	80	66	36	88	75	76	79	72
	20	80	61	-	88	74	86	39	36

Çizelge 3. 4 Y₂: Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları - devamı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları							
		M-H*		M-B*		A-H*		A-B*	
		▲	●	▲	●	▲	●	▲	●
70	5	79	75	80	71	57	54	70	76
	10	77	74	59	84	74	82	78	-
	15	64	86	59	82	75	64	80	48
	20	68	85	71	84	72	81	80	-
80	5	76	75	55	85	45	87	78	62
	10	75	84	73	77	-	88	80	-
	15	76	80	-	86	50	89	81	-
	20	82	60	41	84	57	85	82	-

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

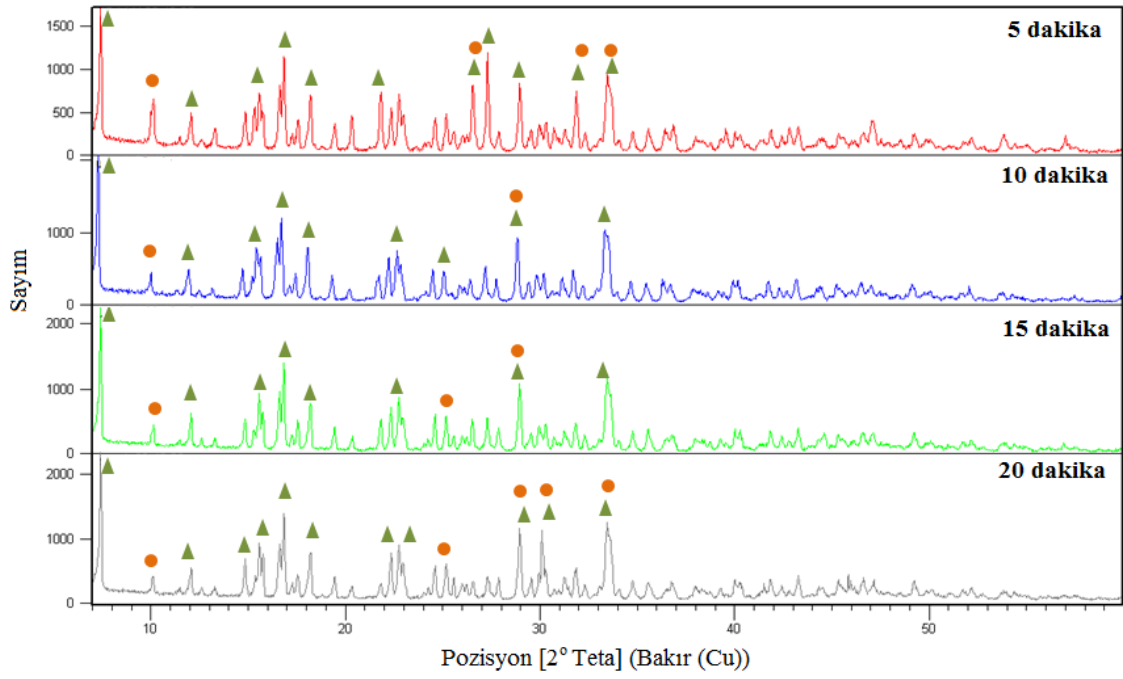
▲ = Admontit, pdf # = 01-076-540, MgO(B₂O₃)₃·7(H₂O)

● = Mkalisterit, pdf # = 01-070-1902, Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂·9(H₂O)

3.2.2.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit

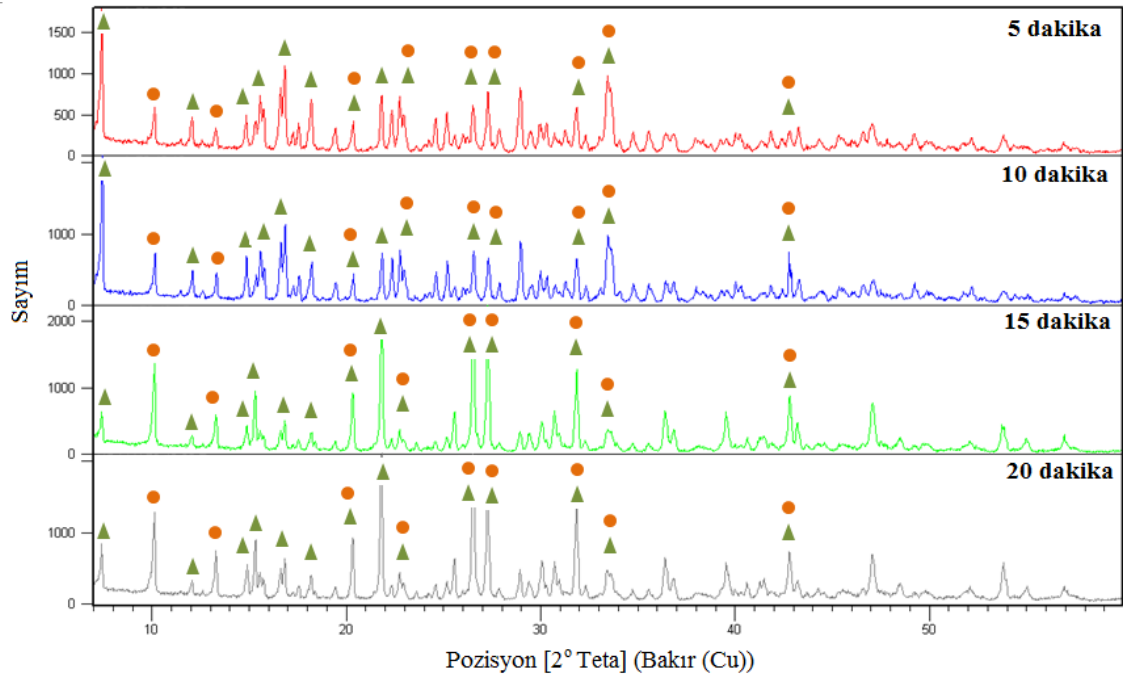
Bu deney sisteminde bütün sıcaklıklarda elde edilen ürünler iki faz halinde oluşmuştur. 60°C’de en yüksek admontit kristal skoruna 15 dakika ve 20 dakika deney sürelerinde ulaşılmıştır. En yüksek mkalisterit kristal skoruna 5 dakika deney süresinde ulaşılmıştır. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.14’de verilmiştir.

70°C’deki sonuçlar incelendiğinde 60°C’ye göre admontit skorları düşmüş, mkalisterit skorları artmıştır. Buna göre en yüksek admontit kristal skoruna 5 dakikada, en yüksek mkalisterit kristal skoruna da 15 dakika deney süresinde ulaşılmıştır. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.15’de verilmiştir.

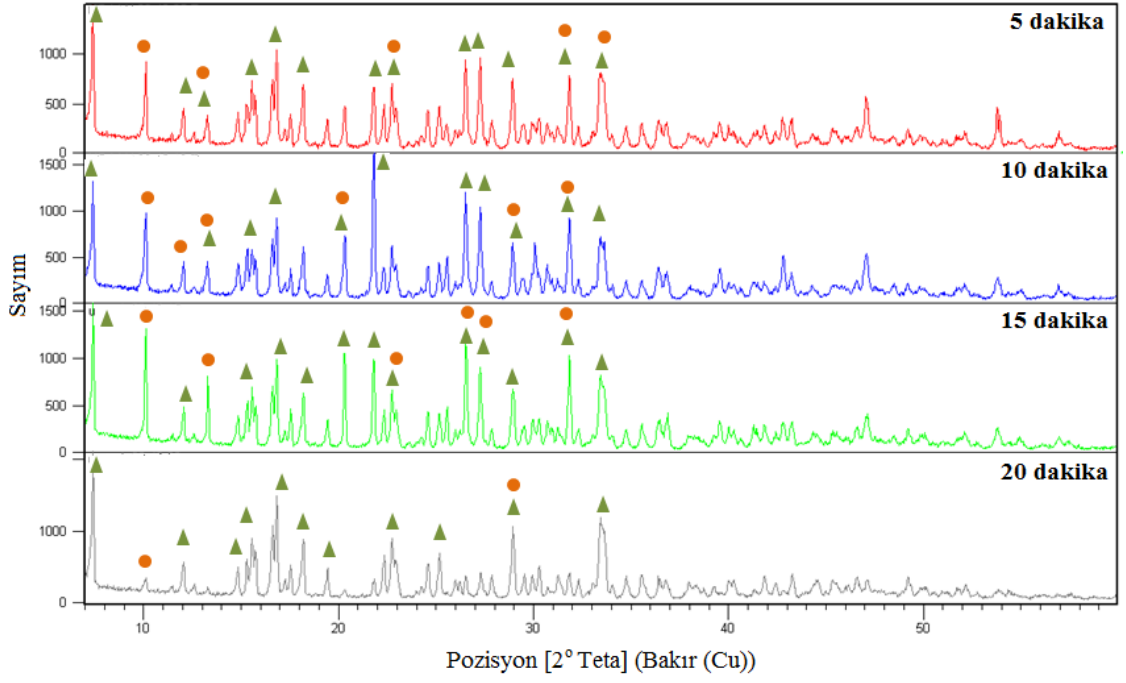


Şekil 3. 14 Y₂: M-H ile 60°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

80°C’deki sonuçlara bakıldığında admontit skorunun artan süre ile birlikte artmış olduğu görülmüştür. En yüksek mkalisterit kristal skoruna da 10 dakika deney süresinde ulaşılmıştır. Ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.16’de verilmiştir.



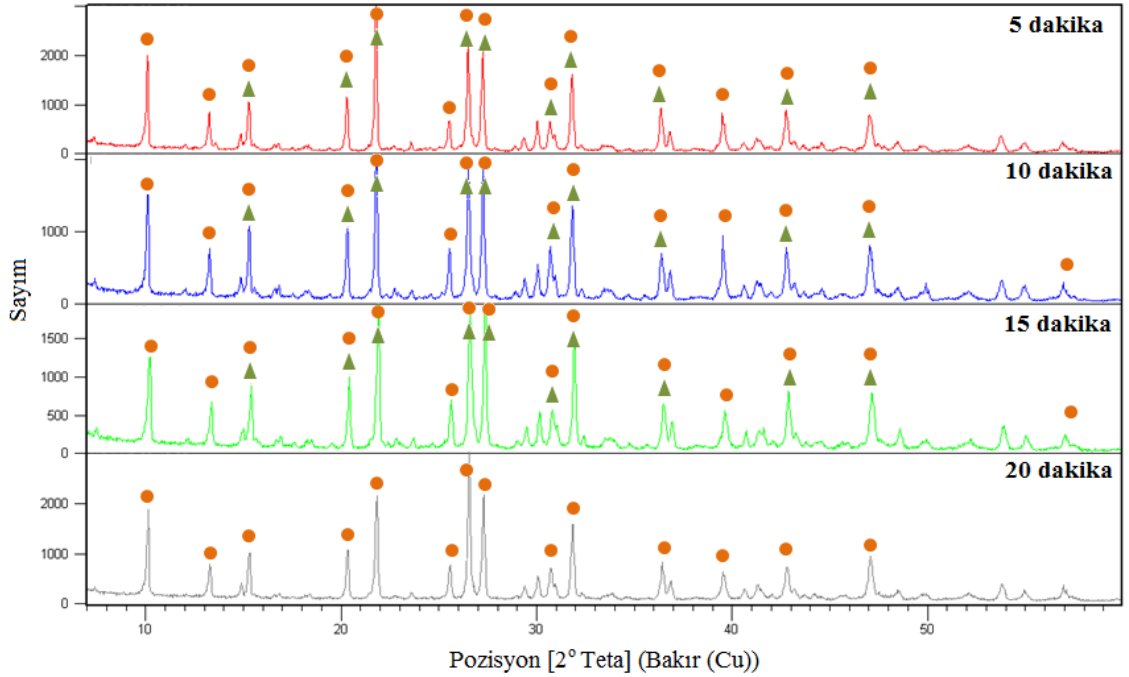
Şekil 3. 15 Y₂: M-H ile 70°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 16 Y₂: M-H ile 80°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.2.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit

Bu sette 60°C’de ve 20 dakikada, 80°C’de ve 15 dakikada, saf mkalisterit oluşumu gözlemlenmiş, geri kalan sette elde edilen ürünler iki faz halinde oluşmuştur. 60°C’de admontit skorları düşükken mkalisterit skorları çok yüksek olarak elde edilmiştir.

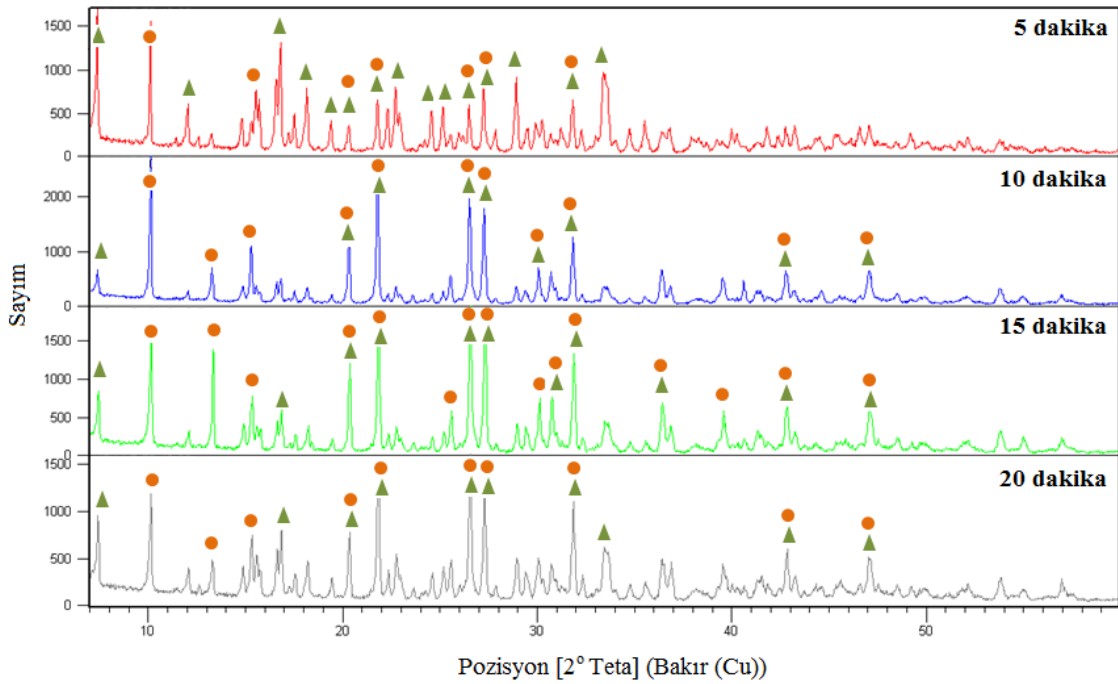


Şekil 3. 17 Y₂: M-B ile 60°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

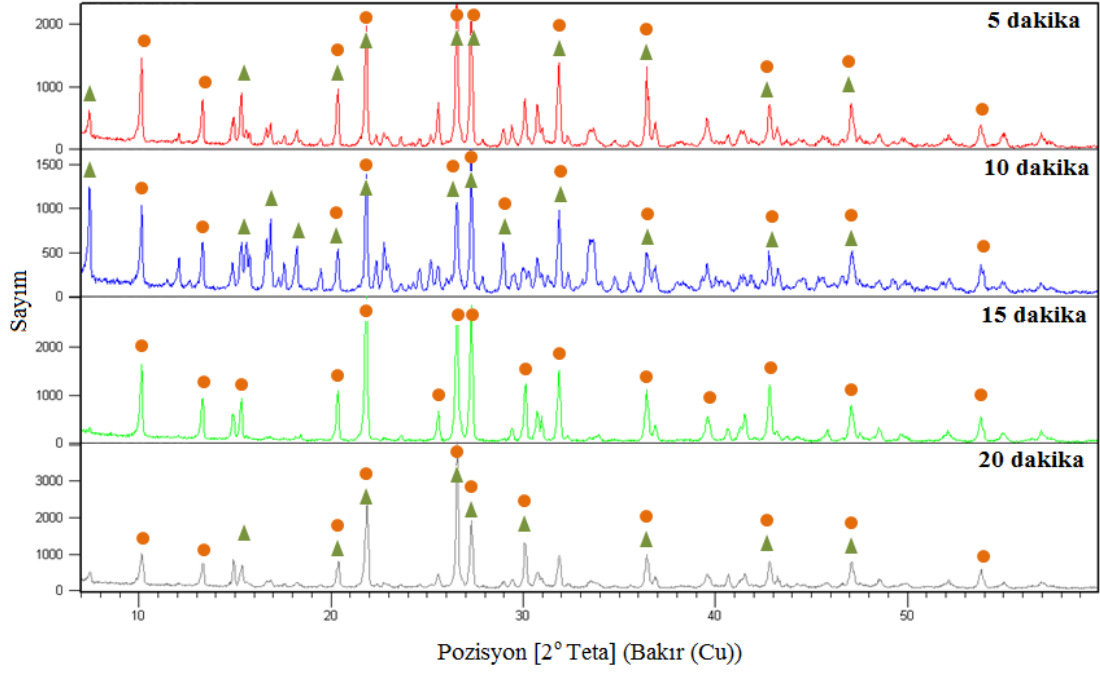
En yüksek admontit kristal skoruna 10 dakika ve 15 dakika deney sürelerinde, en yüksek mkalisterit kristal skoruna da 10 dakika deney süresinde ulaşılmıştır. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.17’de verilmiştir.

70°C’de admontit skorları yükselirken mkalisterit skorları biraz düşmüştür. En yüksek admontit kristal skoruna 5 dakika deney süresinde ulaşılmıştır. En yüksek mkalisterit kristal skorlarında 10 dakika ve 20 dakika deney sürelerinde ulaşılmıştır. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.18’de verilmiştir. Bu deney setinin tüm reaksiyon sürelerinde ikili faz oluşumu görülmüş, 5 dakikada ana faz admontit olurken diğer sürelerde ana faz mkalisterite dönmüştür.

80°C’de admontit skorları düşüğe geçmiş ve mkalisterit skorları tekrar yükselişe geçmiştir. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.19’da verilmiştir. En yüksek admontit kristal skoru 10 dakika deney süresinde elde edilmiştir. En yüksek mkalisterit kristal skoruna 15 dakika deney süresinde ulaşılmış ve bu deneyde saf ürün olarak mkalisterit oluşmuştur.



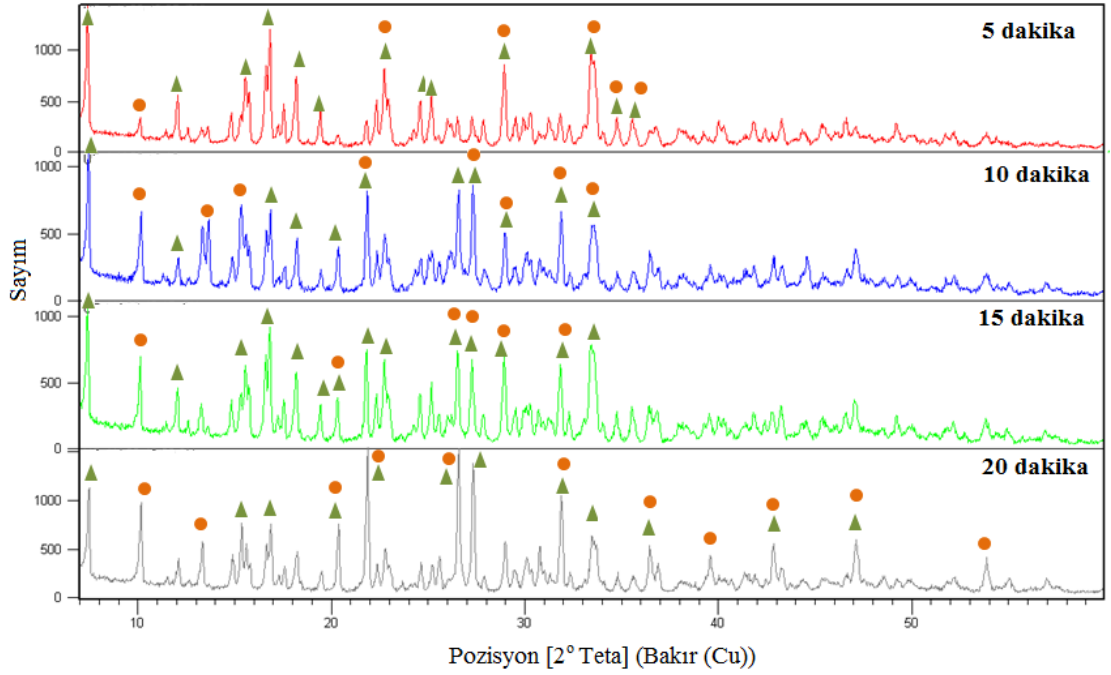
Şekil 3. 18 Y₂: M-B ile 70°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 19 Y₂: M-B ile 80°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

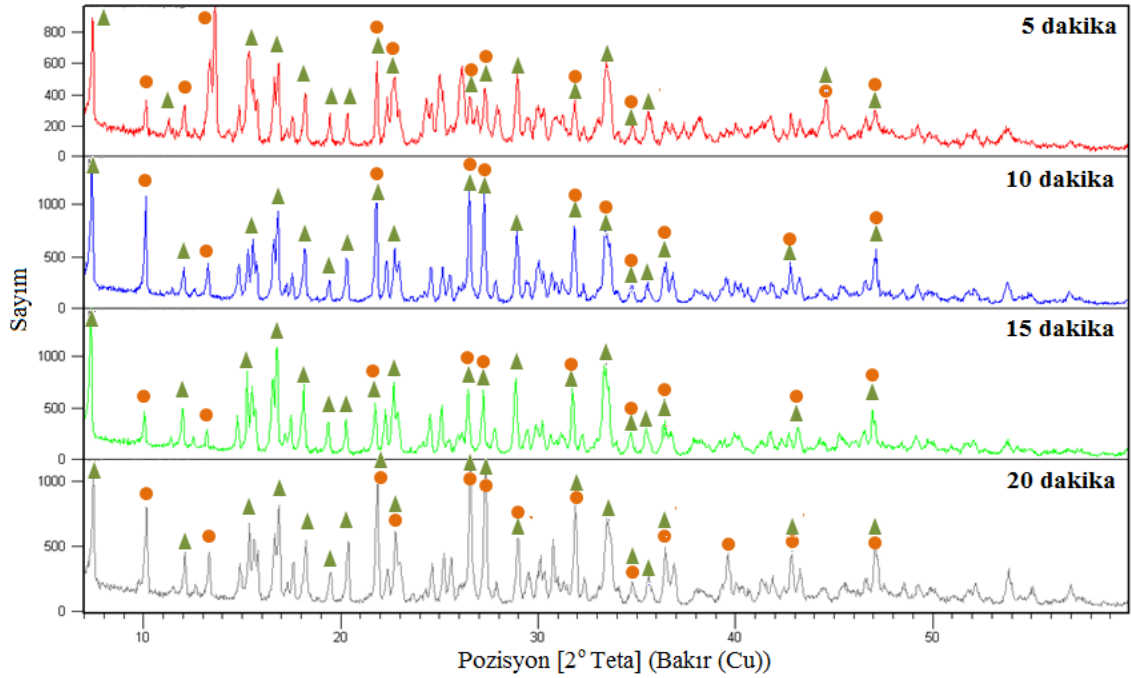
3.2.2.3 Atık Magnezyum - Borik Asit

Atık magnezyum ve borik asit ile yapılan reaksiyonlarda 80°C ve 10 dakika reaksiyon süresinde saf mkalisterit oluşumu gözlemlenmiş, diğer bütün sıcaklık ve sürelerde ikili faz oluşumu gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 20 Y₂: A-H ile 60°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

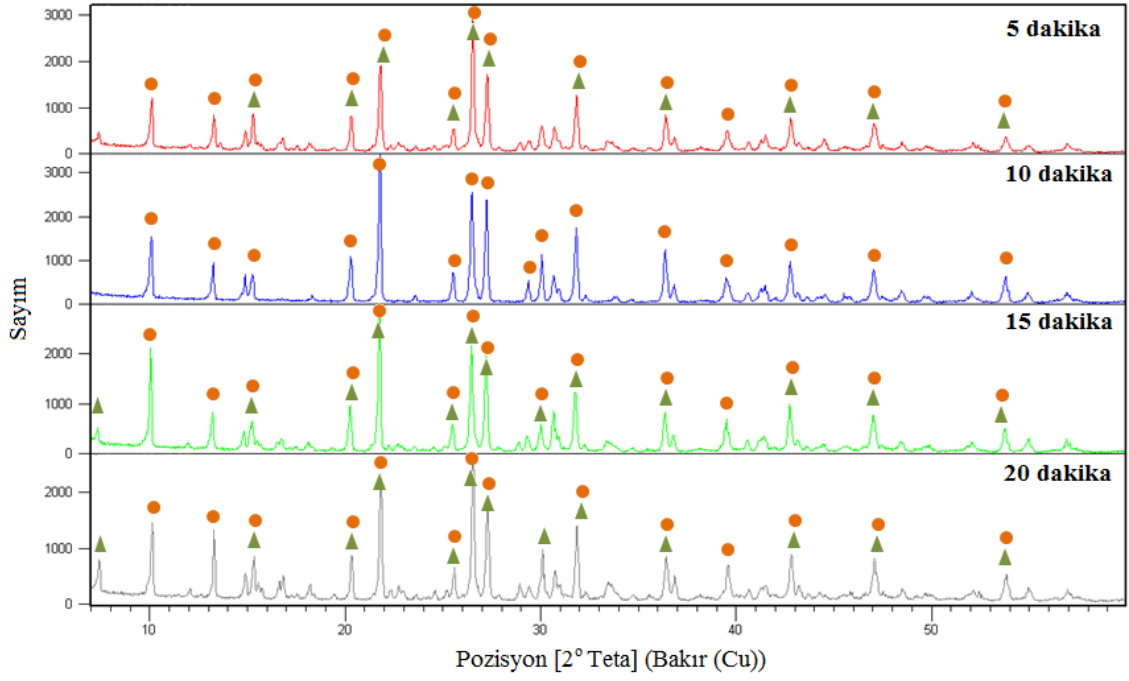
60°C’de yapılan reaksiyonlarda 5 dakika deney süresinde ana faz admontit olurken süre arttıkça ana fazın mkalisterite döndüğü görülmüştür. Buna göre en yüksek admontit skoru 5 dakikada elde edilirken, en yüksek mkalisterit skoru 20 dakikada elde edilmiştir. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.20’de verilmiştir.



Şekil 3. 21 Y₂: A-H ile 70°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

70°C’de gerçekleştirilen deneylerde 5 dakika ve 15 dakika deney sürelerinde ana faz admontit olurken, 10 dakika ve 20 dakika deney sürelerinde mkalisterit ana faz olmuştur. En yüksek admontit skoru 15 dakikada elde edilmiş ve en yüksek mkalisterit skoru 10 dakikada görülmüştür. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.21’de verilmiştir.

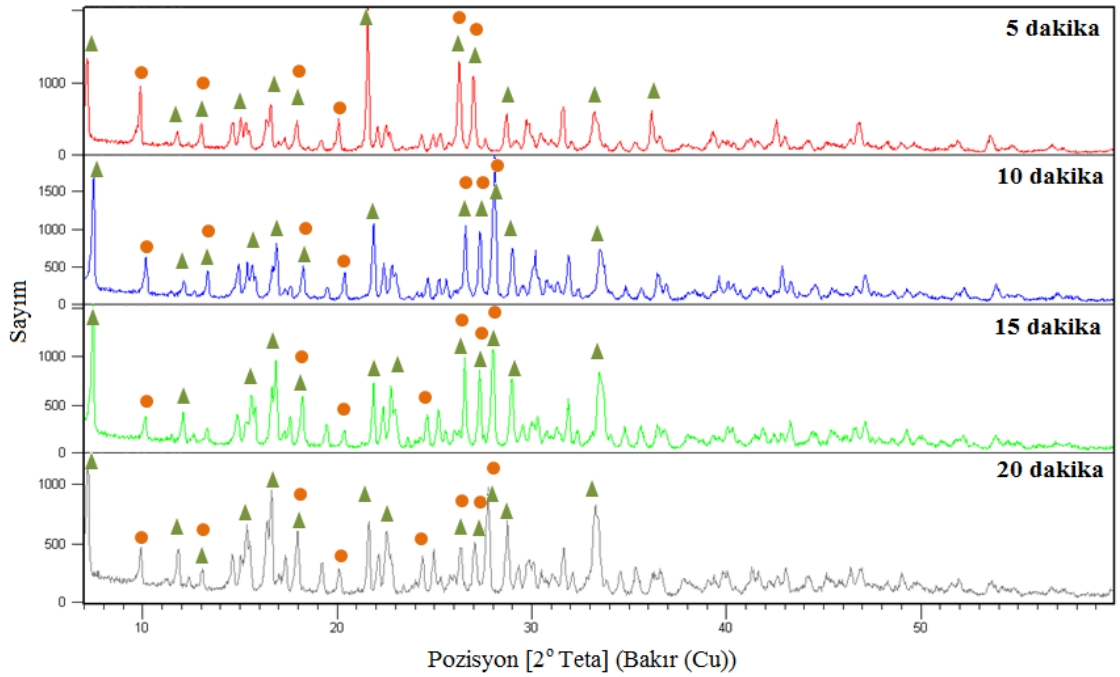
80°C’deki reaksiyonlarda 10 dakikada saf mkalisterit oluşmuş, diğer sürelerde ikili faz görülmüştür. Ana faz tüm sürelerde mkalisterite dönmüştür. En yüksek mkalisterit skoru 15 dakikada elde edilmiştir. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3. 22 Y₂: A-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.2.4 Atık Magnezyum - Bor Oksit

Atık magnezyum ve bor oksit ile yapılan reaksiyonlarda 70°C ve 80°C'de saf admontit oluşumu gözlemlenmiştir. 60°C ve 10 dakika, ve 70°C ve 5 dakika reaksiyon süresi haricindeki diğer on reaksiyonda da ana faz admontit olarak ortaya çıkmıştır.

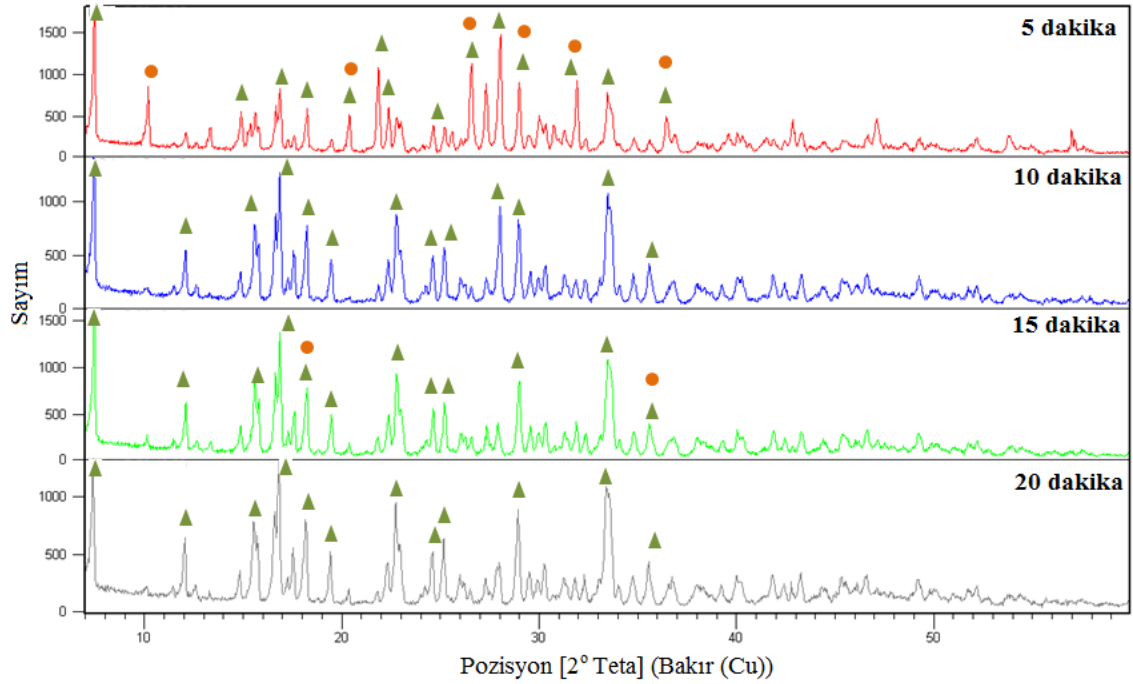


Şekil 3. 23 Y₂: A-B ile 60°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

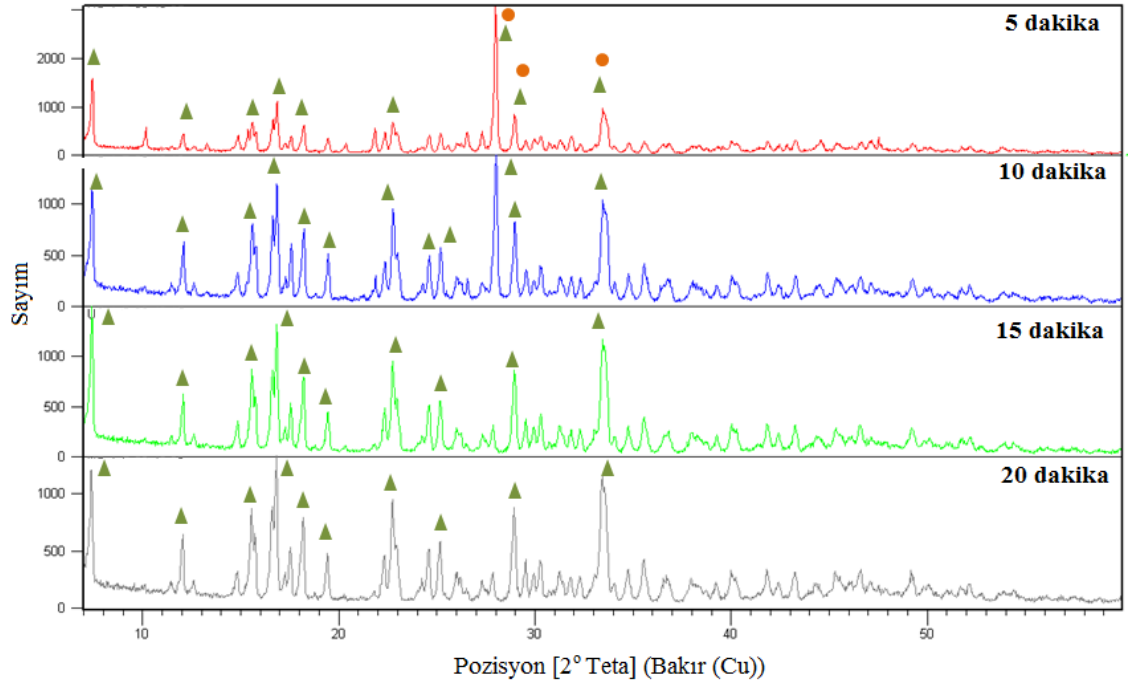
60°C yapılan reaksiyonlarda 5 dakika deney süresinde elde edilen ürünlerin kristal skorları, 10 dakika ve 15 dakika deney süresinde elde edilen ürünlerin kristal skorlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür. 10 dakikada ana faz mklister olurken diğer sürelerde ana faz admontit olarak ortaya çıkmıştır. En yüksek admontit skoru 15 dakikada elde edilirken, en yüksek mklaster skoru 10 dakikada elde edilmiştir. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.23’de verilmiştir.

70°C’deki reaksiyonlarda 5 dakika deney süresinde ana faz mkalisterit olarak elde edilirken, diğer deney sürelerinde ana faz admontit olmuştur. 10 dakika ve 20 dakika deney sürelerinde ise admontit saf olarak elde edilmiştir. En yüksek admontit skorlarına 15 dakika ve 20 dakika deney sürelerinde ulaşılmış, en yüksek mkalisterit skoruna da 5 dakika deney süresinde ulaşıldığı görülmüştür. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.24’de verilmiştir.

80°C’deki tüm deney sürelerinde ana faz admontit olarak ortaya çıkmıştır. 5 dakika haricinde kalan 10 dakika, 15 dakika ve 20 dakika deney sürelerinin hepsinde admontit saf olarak elde edilmiştir. En yüksek admontit skoruna da 20 dakika deney süresinde ulaşılmıştır. Ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.25’de verilmiştir.



Şekil 3. 24 Y₂: A-B ile 70°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 25 Y₂: A-B ile 80°C’de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y₃)

Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 3.5’de verilmiştir. Bu yöntemde farklı birçok susuz magnezyum borat ortaya çıkmıştır.

Çizelge 3. 5 Y₃: Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları [45-49]

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)		30					60					240				
	Mg:Bor Oranı (mol/mol)		2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4
	Ürünler		Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları														
1000	M-H**	K	55	43	44	66	18	52	57	47	32	43	62	62	47	27	34
		MB ¹	35	34	40	44	25	36	41	46	37	36	36	41	46	46	37
	M-B	K	59	61	58	47	38	53	62	58	44	35	57	61	58	52	33
		MB ³	34	37	37	34	36	47	38	41	47	34	29	38	55	57	52

Çizelge 3. 5 Y₃: Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları-devamı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)		30					60					240				
	Mg:Bor Oranı (mol/mol)		2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4
	Ürünler		Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları														
900	M-H**	K	57	4	38	44	32	56	56	56	47	53	55	60	48	36	14
		S ¹	13	4	13	20	5	20	26	33	23	34	26	22	32	25	12
		MB ²	-	-	13	50	44	17	10	16	25	46	22	25	21	28	13
		MB ³	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	M-B	K	67	62	60	61	46	63	65	62	49	42	60	61	58	60	41
		MB ²	-	-	-	30	28	-	-	24	25	34	37	-	-	37	29
		MB ³	10	18	18	24	13	12	35	21	26	16	13	19	31	13	13
800	M-H**	K	58	43	49	37	38	53	53	57	43	30	61	60	57	26	42
		S ¹	16	8	29	4	5	11	20	26	4	18	24	35	15	15	27
		MB ¹	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23	10	28	-	-	-
		MB ⁴	-	-	-	33	45	-	-	-	18	-	-	-	-	-	23
	M-B**	K	50	55	59	55	45	68	65	66	57	36	62	63	86	64	52
		S ¹	-	-	-	-	-	3	-	-	16	19	-	-	14	-	-
		S ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
		MB ¹	-	-	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-
		MB ²	-	-	-	-	14	-	-	-	-	45	-	-	-	-	10
		MB ³	2	3	11	12	6	-	-	-	-	-	5	-	-	13	5
		MB ⁴	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-

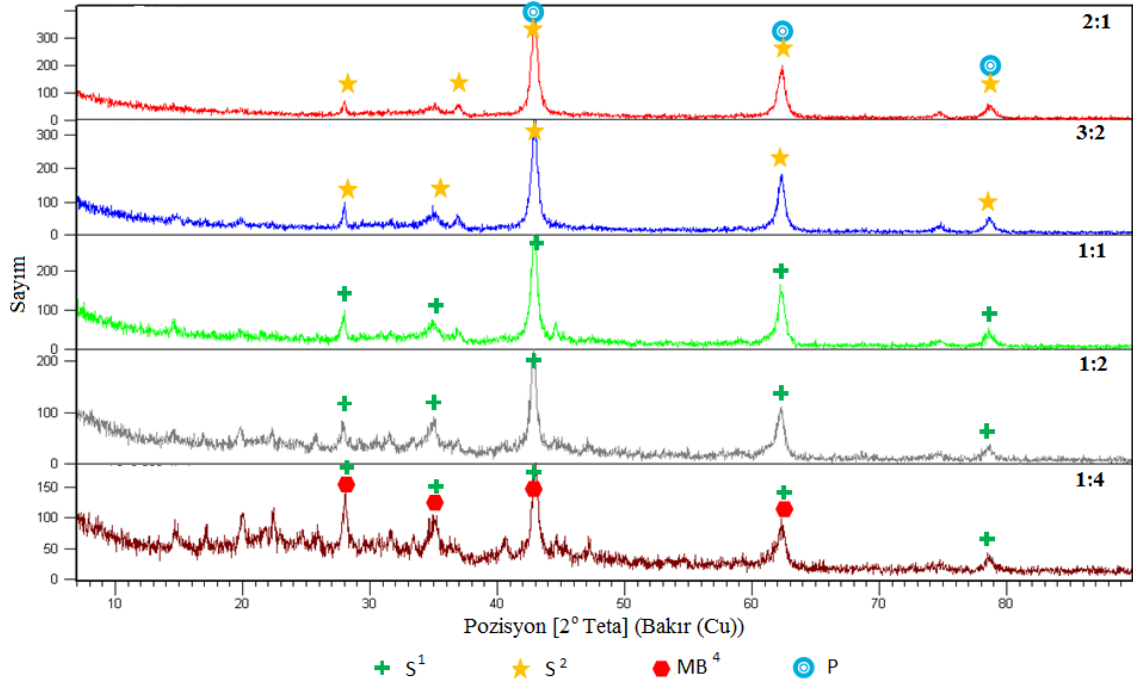
Çizelge 3. 5 Y₃: Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları-devamı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)		30					60					240				
	Mg:Bor Oranı (mol/mol)		2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4
	Ürünler		Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları														
700	M-H**	S ¹											7	9	5	7	2
		MB ⁴											6	11	18	34	32
	M-B	S ¹											-	-	15	14	-
		S ²											6	12	12	-	-
		MB ¹											-	9	-	-	-
		MB ⁴											-	-	-	8	7
		P											85	-	-	-	-
	600	S ¹											-	-	3	5	5
		MB ⁴											-	-	-	-	21
		MB ⁵											-	2	2	16	-
		MBN											6	-	-	-	-
		P											85	77	-	-	-
		S ¹											-	-	6	13	11
		S ²											8	11	-	-	-
		MB ⁴											-	-	-	-	16
		P											85	-	-	-	-

*M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃

**M-H 1000-800 °C arası [46], [48] , M-H 800°C [47], M-H ve M-B 800°C [49], M-H 700 ve 600°C [45] nolu referansdan alınmıştır.

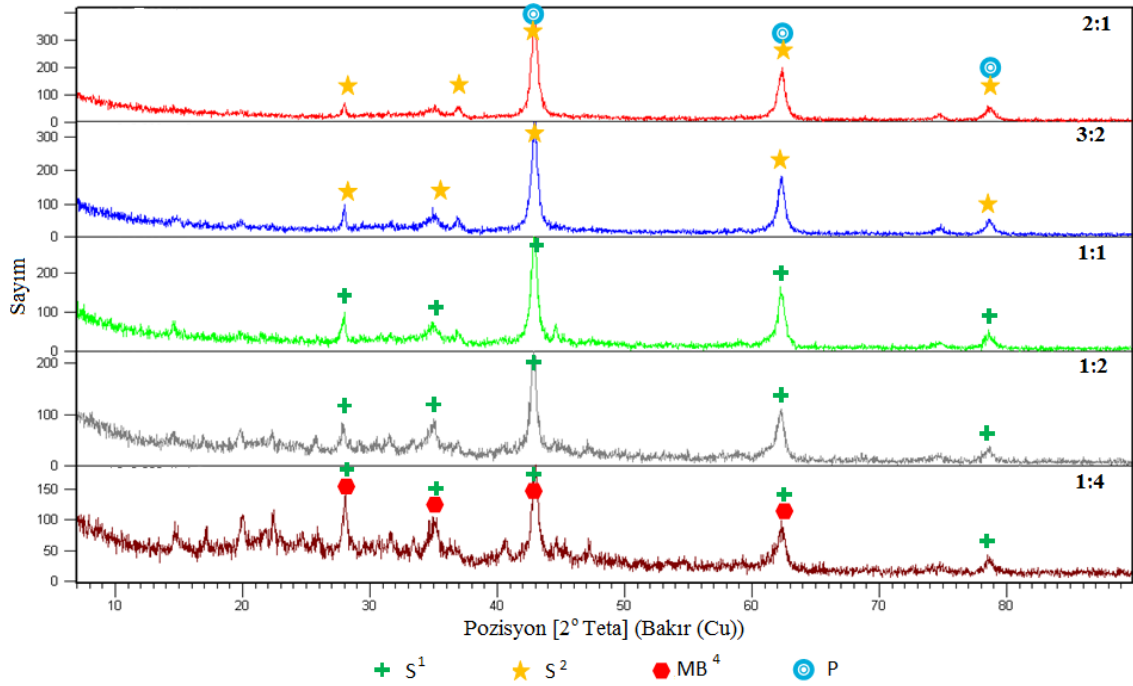
Magnezyum oksit ve bor oksit kullanılarak yapılan sentezler, aynı deney sisteminde magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak, Kaplan [45] ve Senberber'in [46] çalışmalarında elde edilen ürünler ile kıyaslanmıştır.



Şekil 3. 26 Y₃: M-B ile 600°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

600°C ve 700°C'de yapılan deneylerde dönüşümler çok az olduğu için sadece 240 dakikalık reaksiyon süresi denenmiştir. 800°C ve üzerinde yapılan deneylerde 30 dakika, 60 dakika ve 240 dakikalık sürelerde hammaddeler reaksiyona tabi tutulmuştur. 600°C'de gerçekleştirilen magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde 2:1 mol oranında dönüşüm çok az olmuş ve sistemde çok miktarda dönüşmemiş magnezyum oksite (periklase) rastlanmıştır. Aynı duruma magnezyum oksit - borik asit deneylerinde de rastlanmıştır. Magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde mol oranı 1:1 ile 1:4 arasında da S¹ ve S¹ - MB⁴ ikili oluşumu gözlemlenirken, magnezyum oksit - borik asit deneylerinde S¹ - MB⁵ ve MB⁴ - MB⁵ karışımli magnezyum boratlar elde edilmiştir. Şekil 3.26'da M-B ile 600°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri verilmiştir.

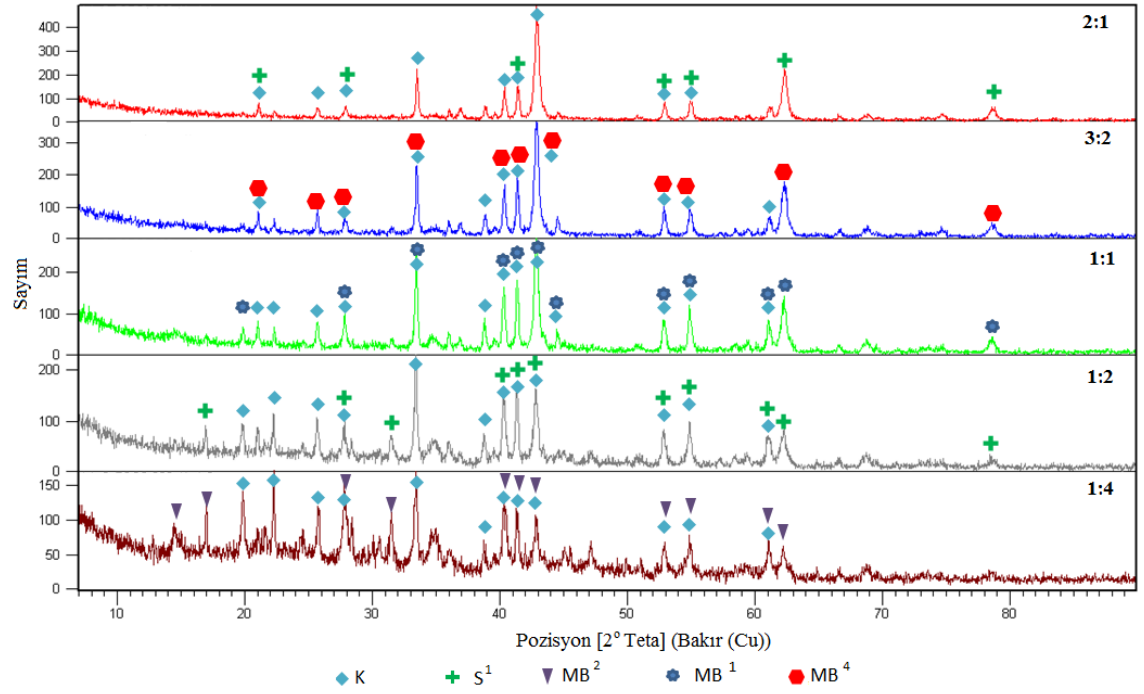
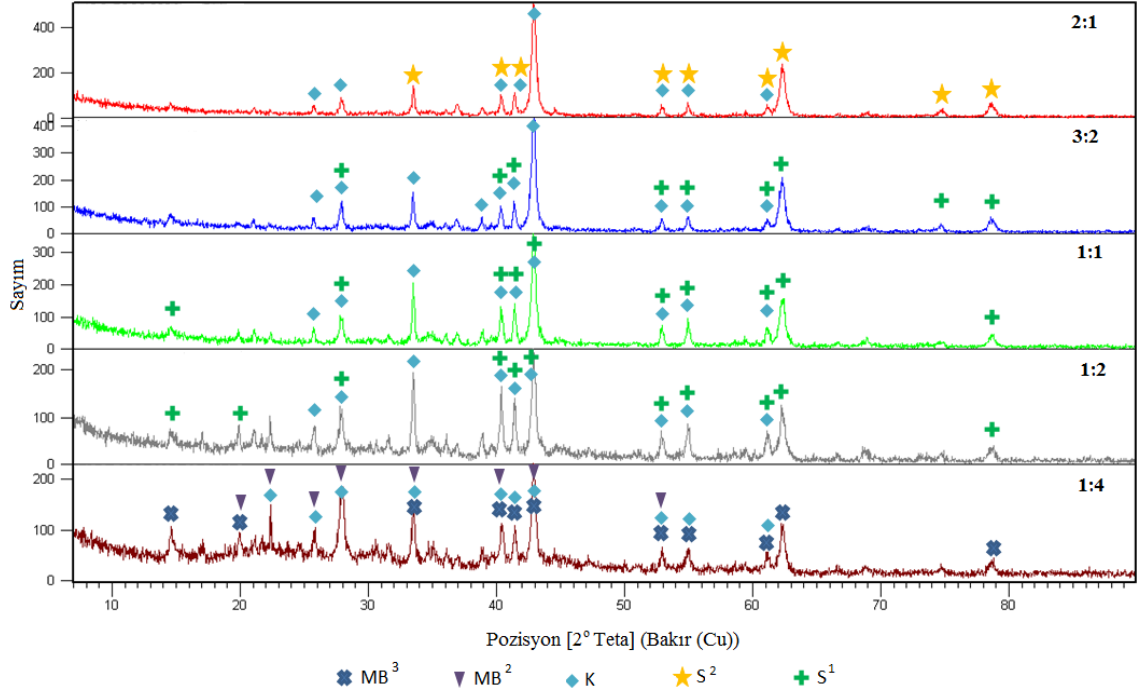
Sıcaklık 700°C'ye çıktığında ise magnezyum oksit - borik asit deneylerinde S^1 - MB^4 ikili oluşumu gözlemlenirken, magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde 3:2 mol oranında S^2 - MB^1 , 1:1 mol oranında S^1 - S^2 , 1:2 oranında S^1 - MB^4 ve 1:4 oranında MB^4 oluşumuna rastlanmıştır. Şekil 3.27'de M-B ile 700°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri verilmiştir.

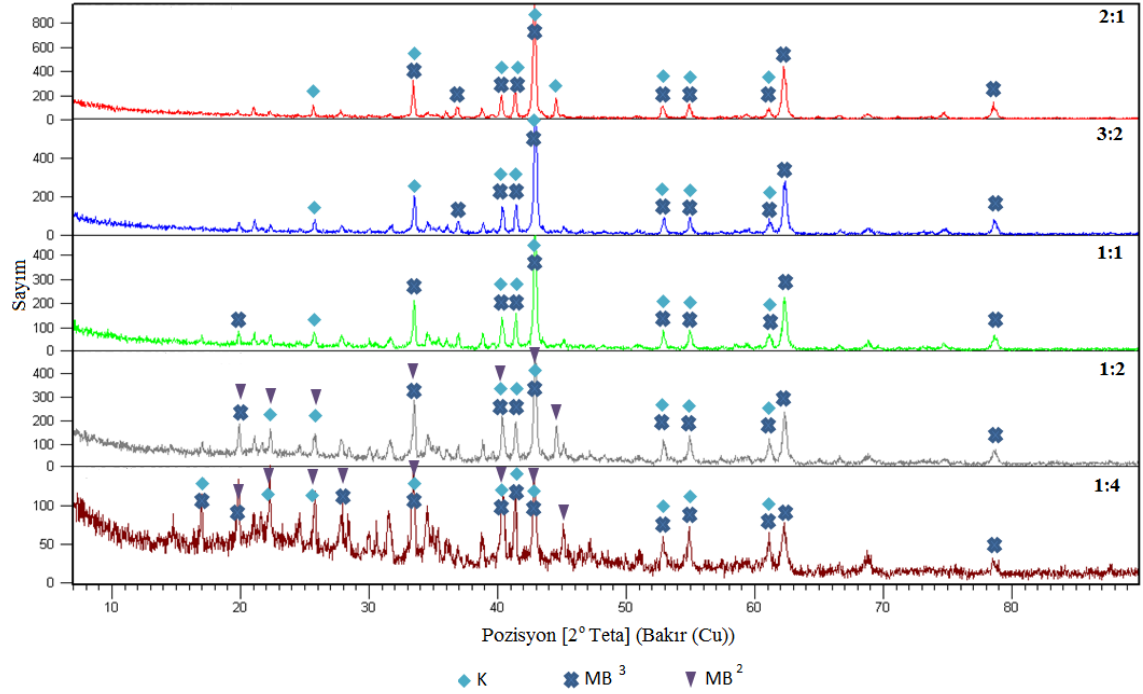
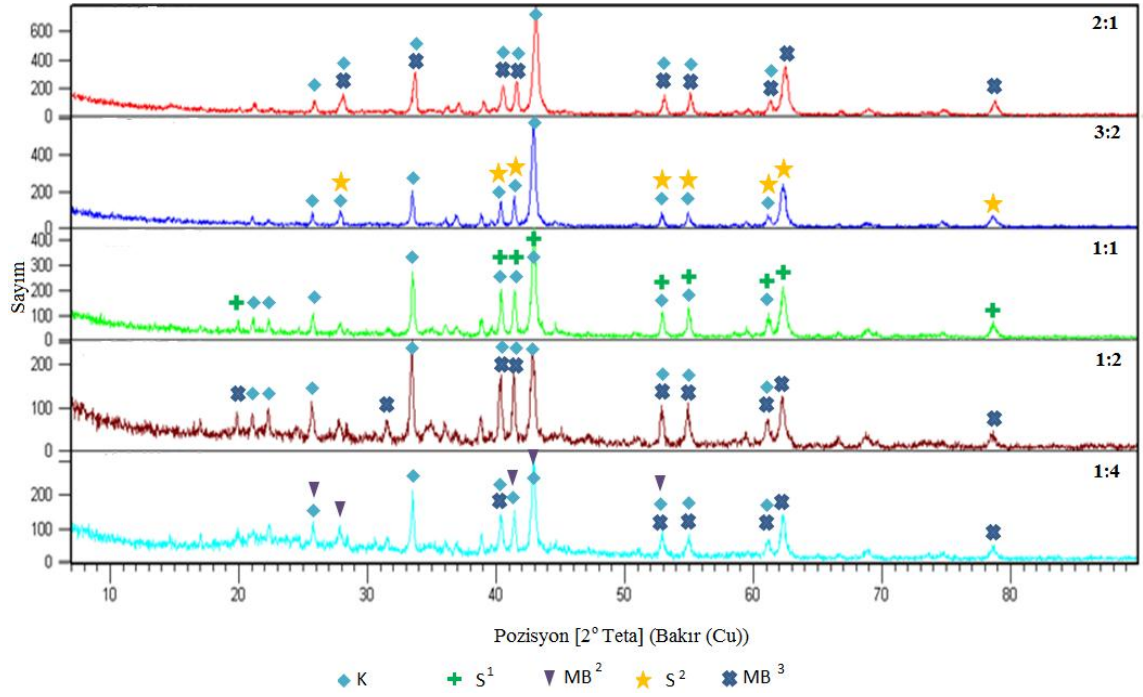


Şekil 3. 27 Y_3 : M-B ile 700°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

Şekil 3.28 ve Şekil 3.36 arasında M-B ile 800°C - 1000°C'de sırası ile 30 dakika, 60 dakika ve 240 dakikada sentezlenen ürünlerin XRD paternleri verilmiştir.

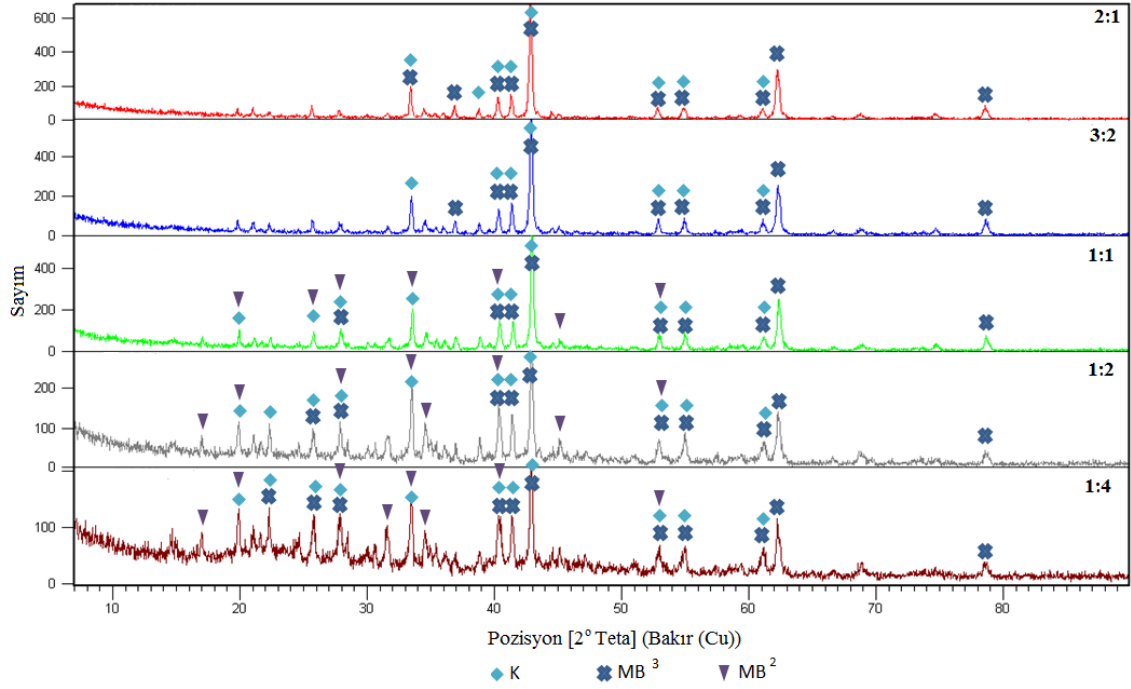
800°C'de kristal skorları artan reaksiyon süresine bağlı olarak artış göstermiştir. Magnezyum oksit - borik asit deneylerinde ana faz K olarak ortaya çıkmış, S^1 - MB^1 - MB^2 - MB^4 , ara fazları ile ikili, üçlü ve dörtlü oluşumlar gözlemlenmiştir. Magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde ana faz yine K olarak ortaya çıkmış, S^1 - S^2 - MB^1 - MB^2 - MB^3 - MB^4 , ara fazları ile ikili ve üçlü oluşumlar gözlemlenmiştir. Ana faz olarak ortaya çıkan K'nın kristal skorlarının magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



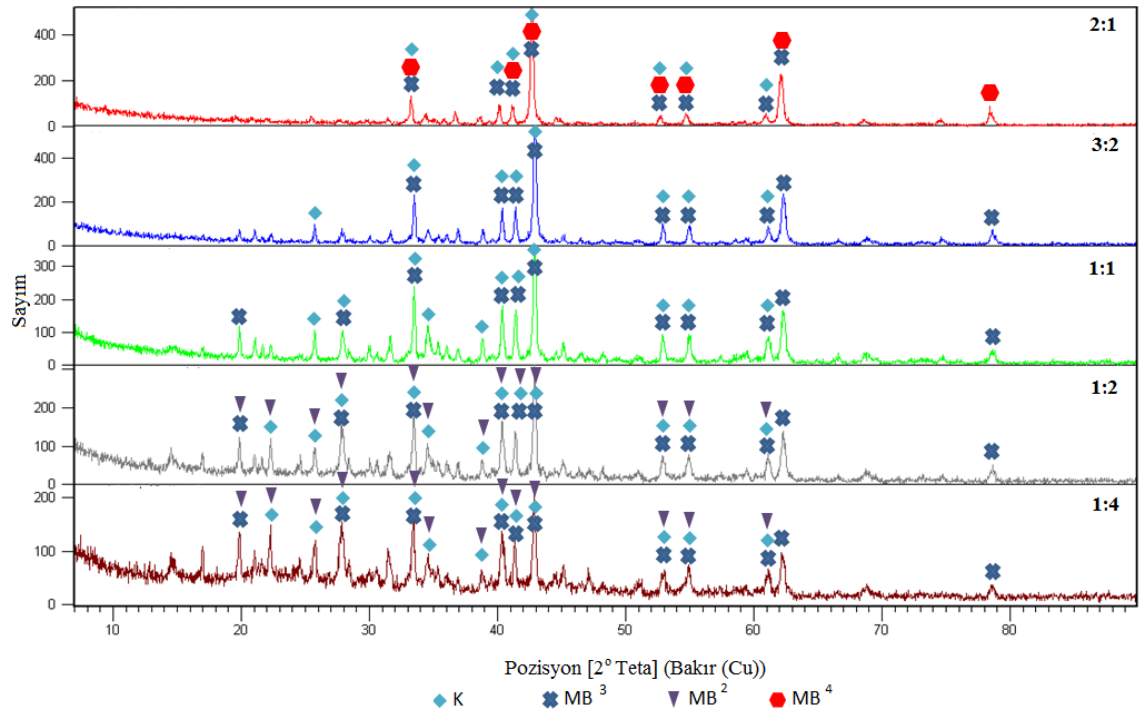


900°C'de kristal skorları 30 dakikadan, 60 dakikaya yaklaşırken artış göstermiş, ardından düşmüştür. Magnezyum oksit - borik asit ve magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde ana faz 800°C'deki gibi K olarak ortaya çıkmıştır. Magnezyum oksit - borik

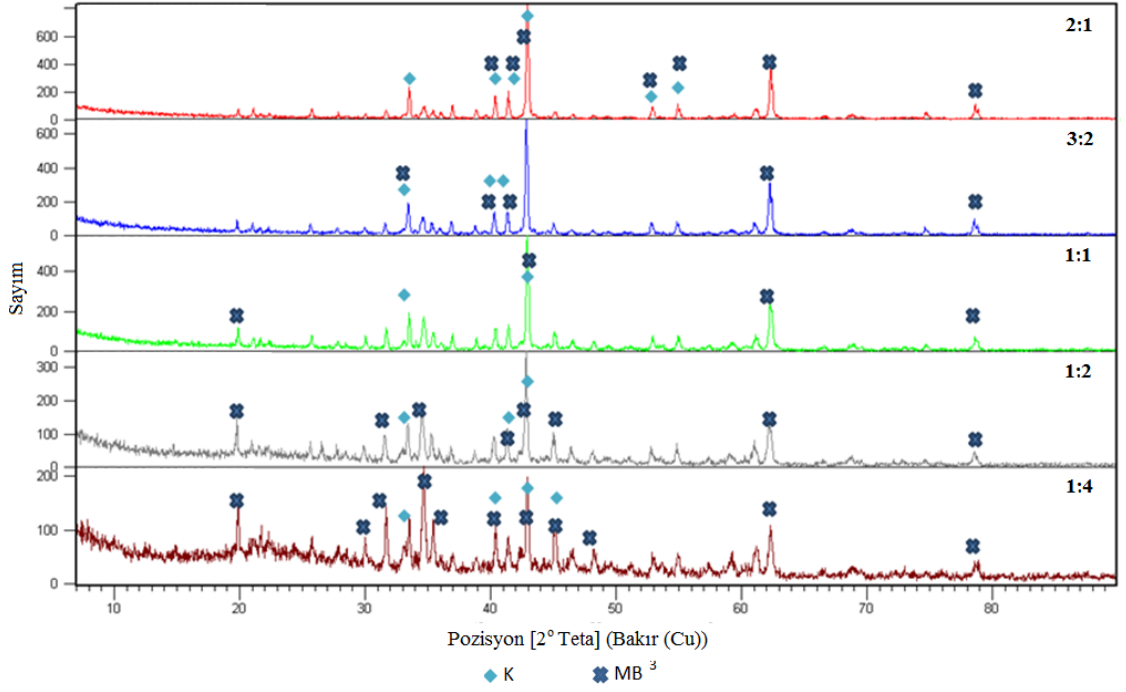
asit deneylerinde S^1 - MB^2 - MB^3 , ara fazları ile ikili, üçlü ve dörtlü oluşumlar gözlemlenirken, magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde MB^2 - MB^3 , ara fazları ile ikili ve üçlü oluşumlar gözlemlenmiştir.



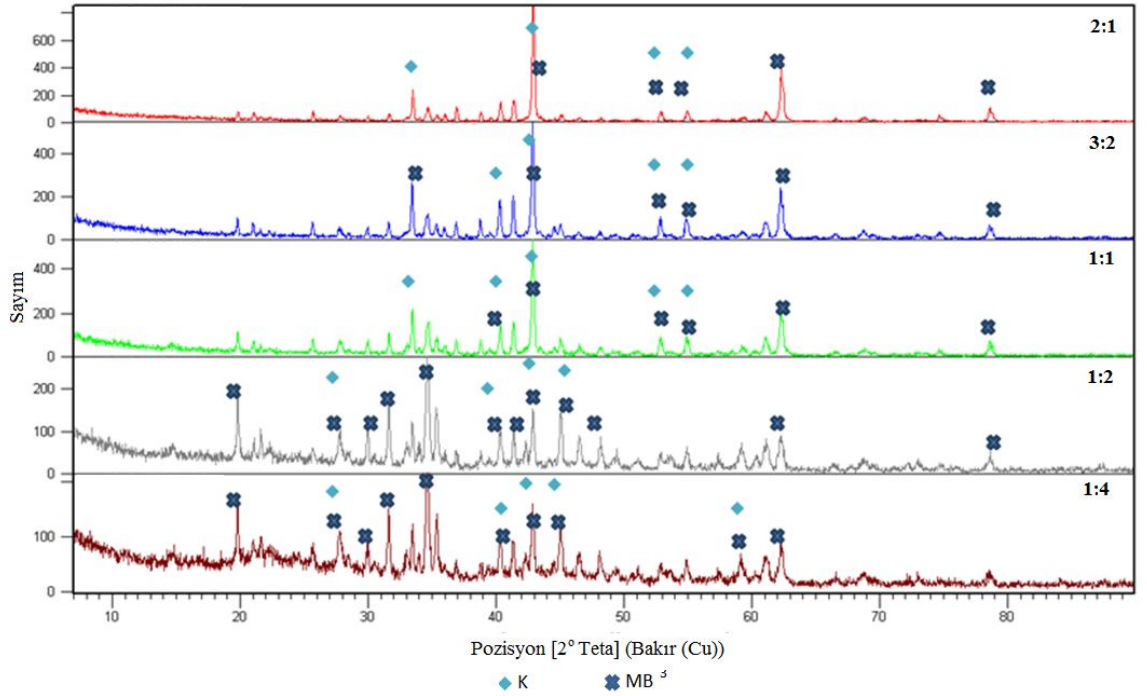
Şekil 3. 32 Y_3 : M-B ile 900°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 33 Y_3 : M-B ile 900°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



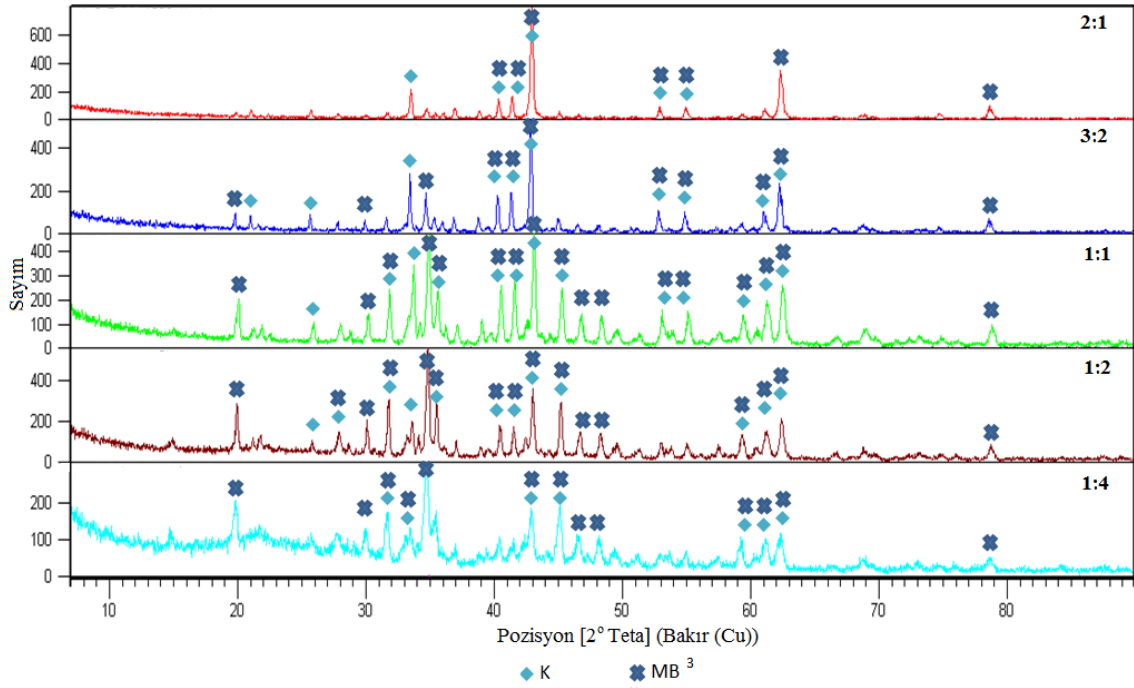
Şekil 3. 34 Y₃: M-B ile 1000°C, 30 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 35 Y₃: M-B ile 1000°C, 60 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

1000°C'ye gelindiğinde ise kristal skorları artan reaksiyon süresince artmış ve yapılar daha kararlı bir hal almıştır. Magnezyum oksit - borik asit deneylerinde ana faz K ile MB¹ ikili fazı oluşmuştur. Magnezyum oksit - bor oksit deneylerinde ise ana faz K ile MB³ ikili fazı oluşmuştur. En yüksek ürün skorlarına 3:2 ve 1:1 oranlarında ve 1000°C de

rastlanırken, magnezyum oksit - bor oksit deneylerinin skorlarının, magnezyum oksit - borik asitten daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3. 36 Y₃: M-B ile 1000°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y₄)

Katı-hal mikrodalga fırını yönteminde magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak çeşitli sentezler gerçekleştirilmiş ve elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3. 6 Y₄: Katı-Hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları [52]

Güç (W)	Süre (dk)	M:B	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları		
			M-H*		
			⊙	▼	✦
270	2	1:1	74	41	-
	5	1:1	69	35	32
	8	1:1	69	37	38

Çizelge 3. 6 Y₄: Katı-Hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları - devamı

Güç (W)	Süre (dk)	M:B	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları		
			M-H*		
					
360	2	1:1	68	40	30
	5	1:1	65	23	20
	8	1:1	81	15	-
270	8	2:1	74	38	-
		1:1	65	41	35
		1:2	54	43	42
		1:4	-	61	52
		1:6	-	55	47
		1:8	-	61	51
		1:10	-	32	49
270**	6	1:4	-	56	39
	8		-	61	52
	10		-	53	45
	12		-	43	30
360	1	1:4	-	54	7
	2		-	62	46
	3		-	48	47
	4		-	51	35

Çizelge 3. 6 Y₄: Katı-Hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları - devamı

Güç (W)	Süre (dk)	M:B	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları		
			M-H*		
			⊙	▼	+
600	0.5	1:4	-	66	10
	1		-	49	44
	1.5		-	50	43
	2		-	25	16
270	8	1:4	-	-	69
360	3	1:4	-	-	61
600	1	1:4	-	-	65

*M: MgO, H: H₃BO₃

** 270W, 6-12 dakika arası [52] nolu referansdan alınmıştır.

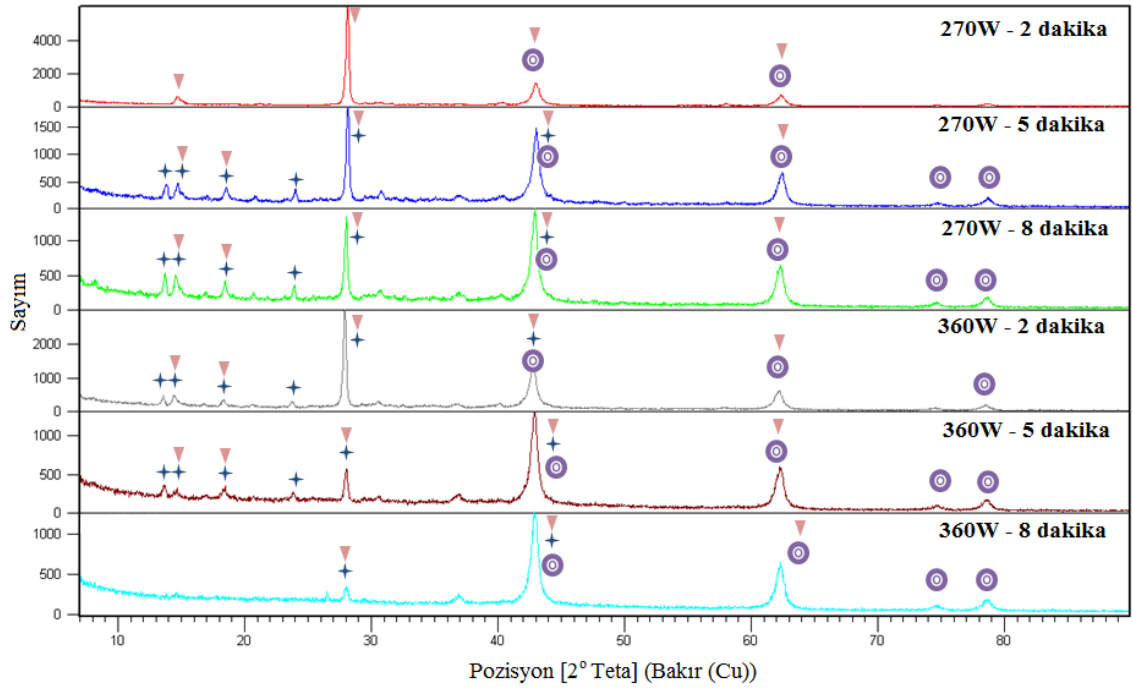
⊙ = Periklase, pdf # = 01-077-2179, MgO

▼ = Sassolit, pdf # = 01-073-2158, H₃BO₃

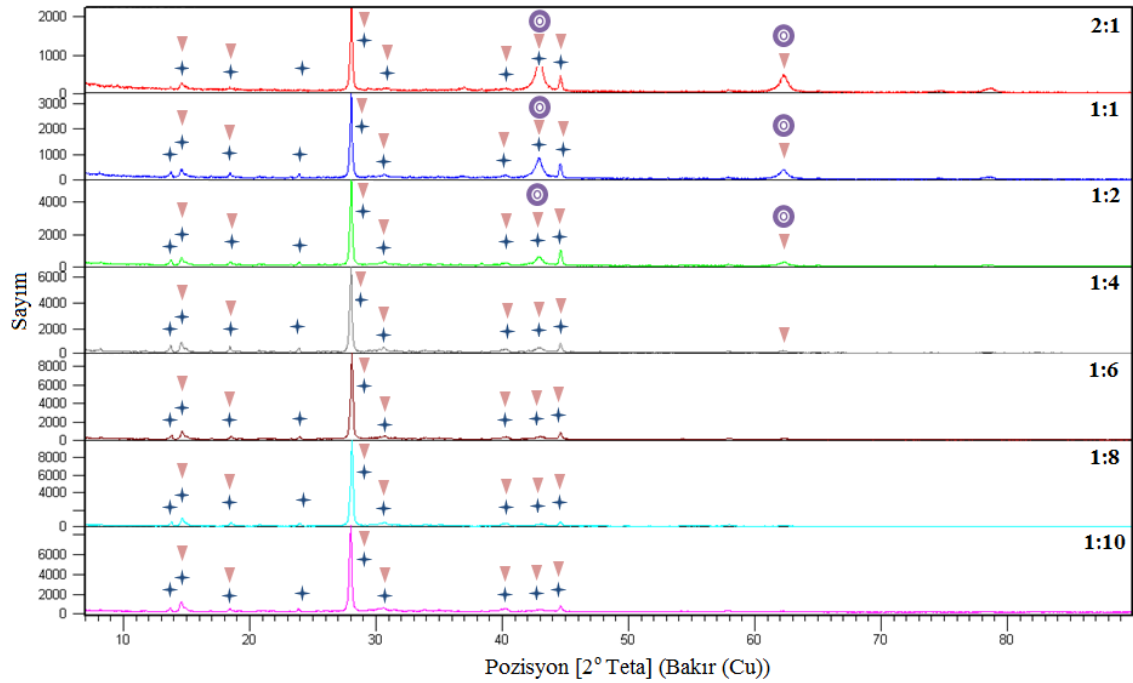
+= Magnezyum Borat Hidrat, pdf # 01-076-0539, MgO (B₂O₃)₃.6(H₂O)

Katı-hal mikrodalga yönteminde magnezyum:bor mol oranı 1:1 seçilerek, 270W ve 360W gücünde 2 dakika, 5 dakika ve 8 dakika sürelerinde ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ön denemelerde en yüksek magnezyum borat skoru 270W, 8 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Şekil 3.37). Elde edilen XRD sonuçlarında ürünlerde artan miktarda magnezyum oksit (periklase) ve borik asit (sassolit) olduğu gözle çarpılmaktadır.

Bundan sonra 2. Set denemelerde 270W, 8 dakika sabit tutulup, Mg:Bor oran taraması yapılmıştır [51]. Bu denemelerde en yüksek magnezyum borat skoru 1:4 oranında elde edilmiş ve sentezlenen ürünlerde 1:4 oranı ve sonrasında magnezyum oksit (periklase) piklerinin çok zayıfladığı ve ortadan kalktığı görülmüştür (Şekil 3.38).



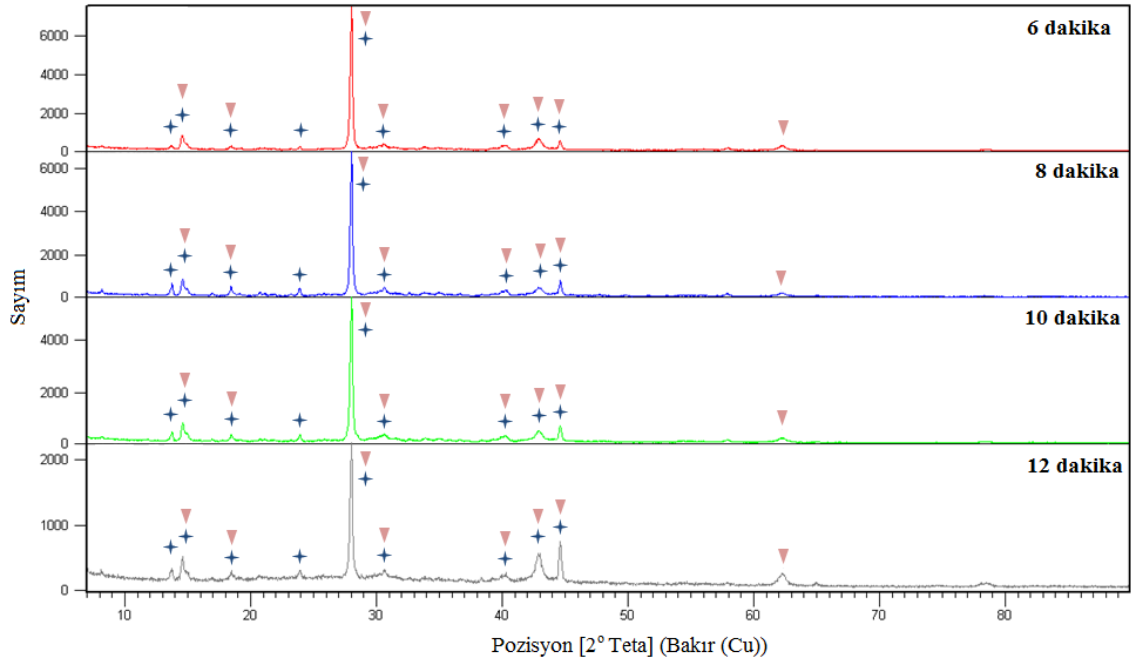
Şekil 3. 37 Y₄: M-H ile 1:1 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



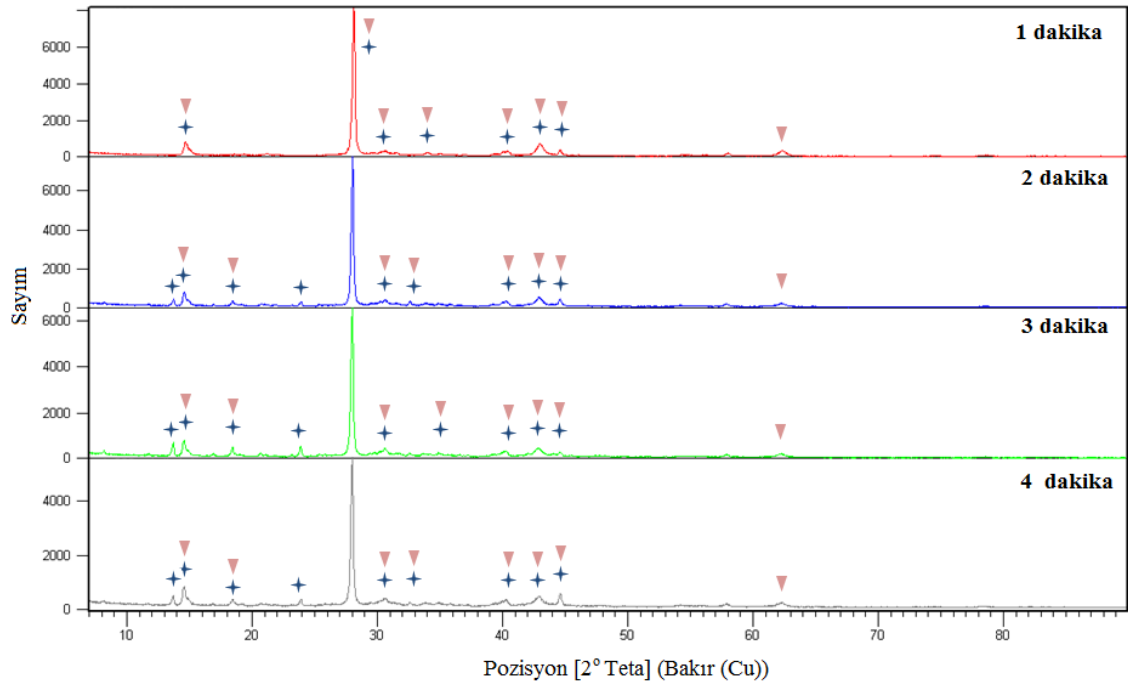
Şekil 3. 38 Y₄: M-H ile 270W, 8 dk'da sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3. Set denemelerde magnezyum:bor oranı 1:4 olarak sabit tutulup, süre ve güç taraması tekrardan yapılmıştır. Şekil 3.39, Şekil 3.40 ve Şekil 3.41'de sırası ile 270W, 360W ve 600W gücünde sentezlenen ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. 270W'da en yüksek magnezyum borat skoruna 8 dakikada, 360W'da en yüksek magnezyum borat

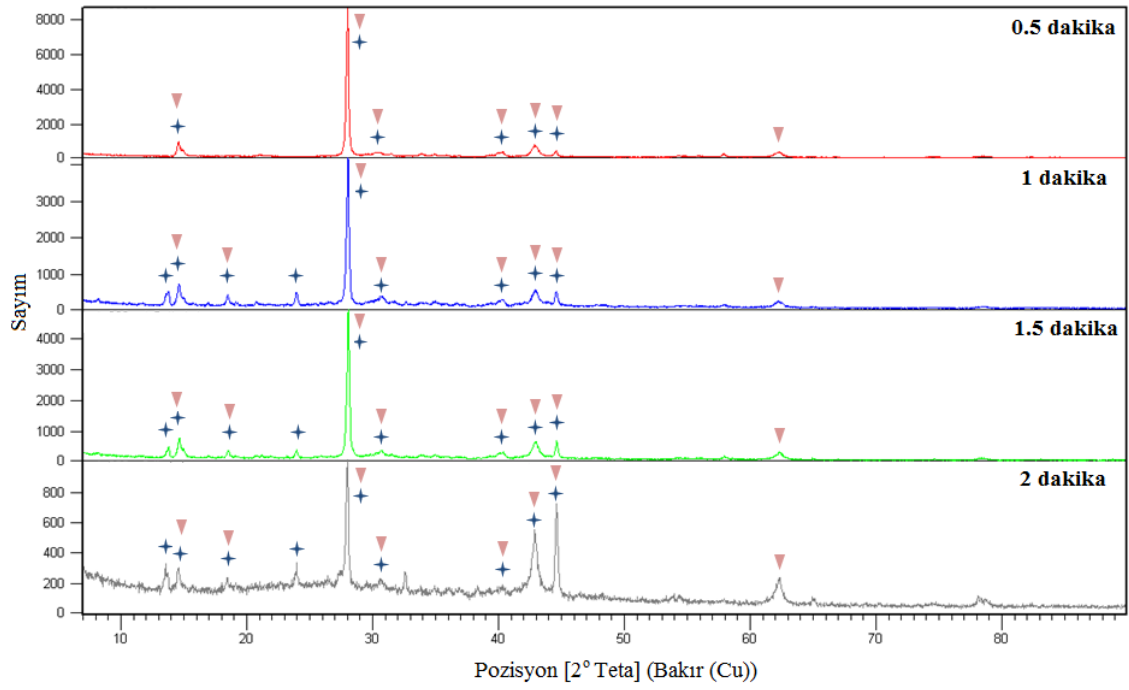
skoruna 3 dakikada ve 600W'da en yüksek magnezyum borat skoruna 1.5 dakikada ulaşılmıştır. Bu mineraller daha sonra fazla borik asitten (sassolit) arındırılmak için hidrotermal yöntemde anlatıldığı gibi yıkama sürecinden geçirilmiş ve saf olarak elde edilmiştir. Saf olarak elde edilen ürünlerin XRD patternleri Şekil 3.42'de verilmiştir.



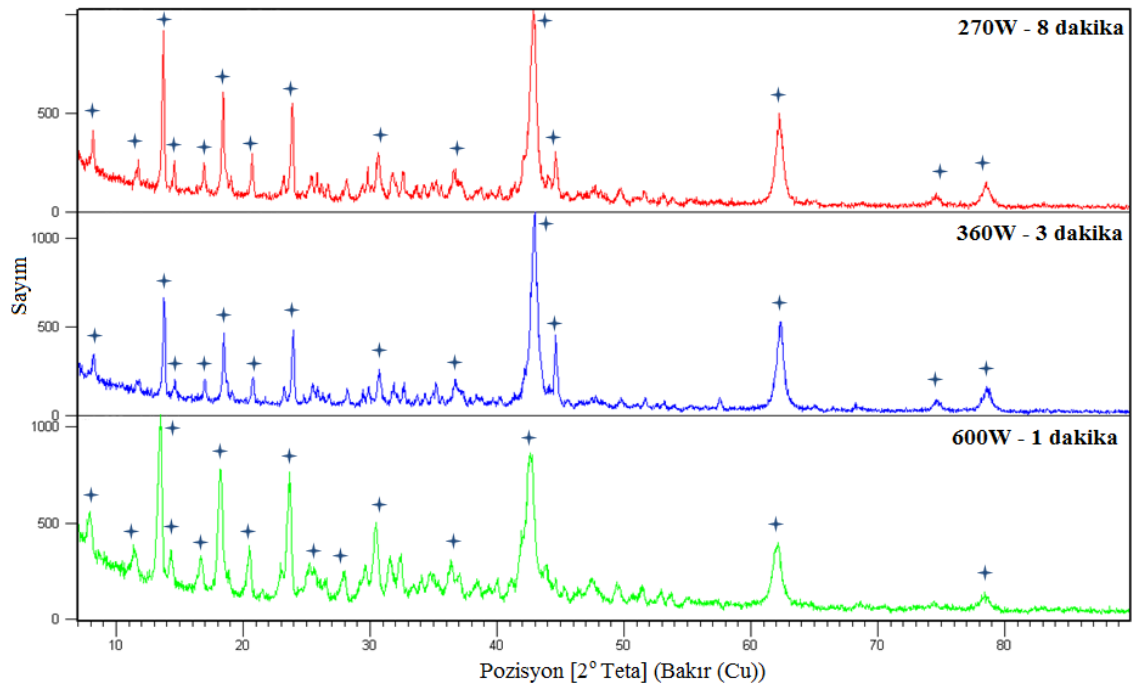
Şekil 3. 39 Y₄: M-H ile 270W, 1:4 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri [52]



Şekil 3. 40 Y₄: M-H ile 360W, 1:4 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



Şekil 3. 41 Y₄: M-H ile 600W, 1:4 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri



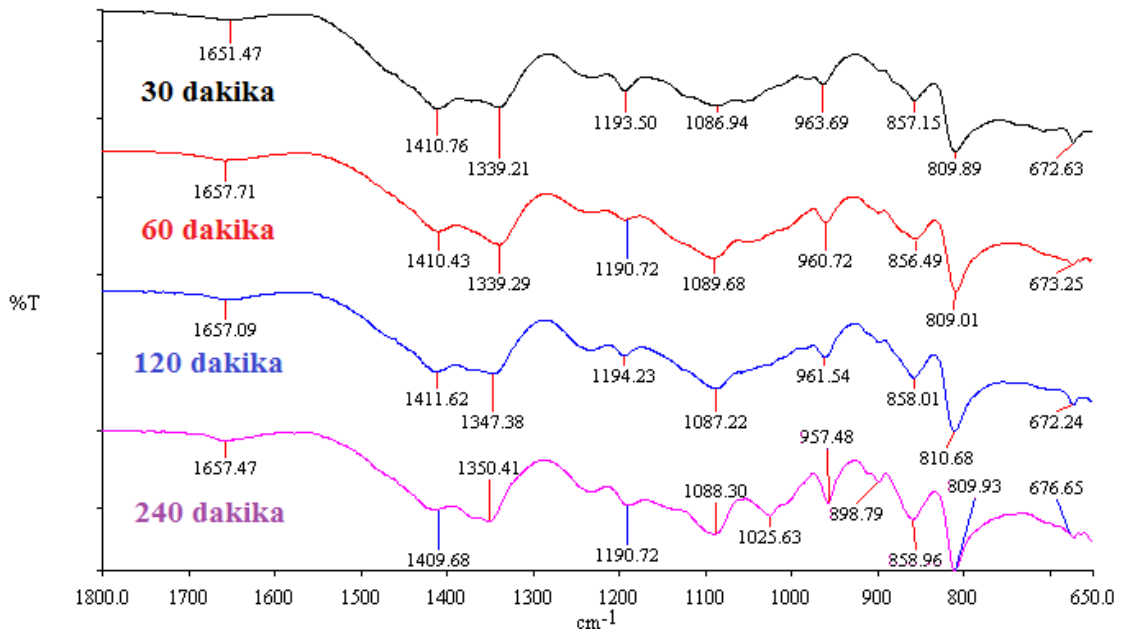
Şekil 3. 42 Y₄: M-H ile sentezlenen ürünlerin yıkama sonrası XRD paternleri

3.3 Sentezlenen Magnezyum Boratların FT-IR Sonuçları

3.3.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y₁)

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile magnezyum oksit - bor oksit, atık magnezyum - borik asit ve atık magnezyum - bor oksitten üretilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin yapısı birbirlerine çok benzemektedir [42-47]. Ayrıca Senberber'in [46] çalışmasındaki magnezyum oksit - borik asitten üretilen magnezyum borat bileşikleri ile de uyum içerisinde oldukları görülmüştür.

Şekil 3.43'de magnezyum oksit ve bor oksitin 90°C'de hidrotermal, manyetik karıştırma koşullarında üretilen magnezyum borat minerallerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Üretilen tüm minerallerin FT-IR spektrumları EK-A'da sunulmuştur.



Şekil 3. 43 Y₁: M-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

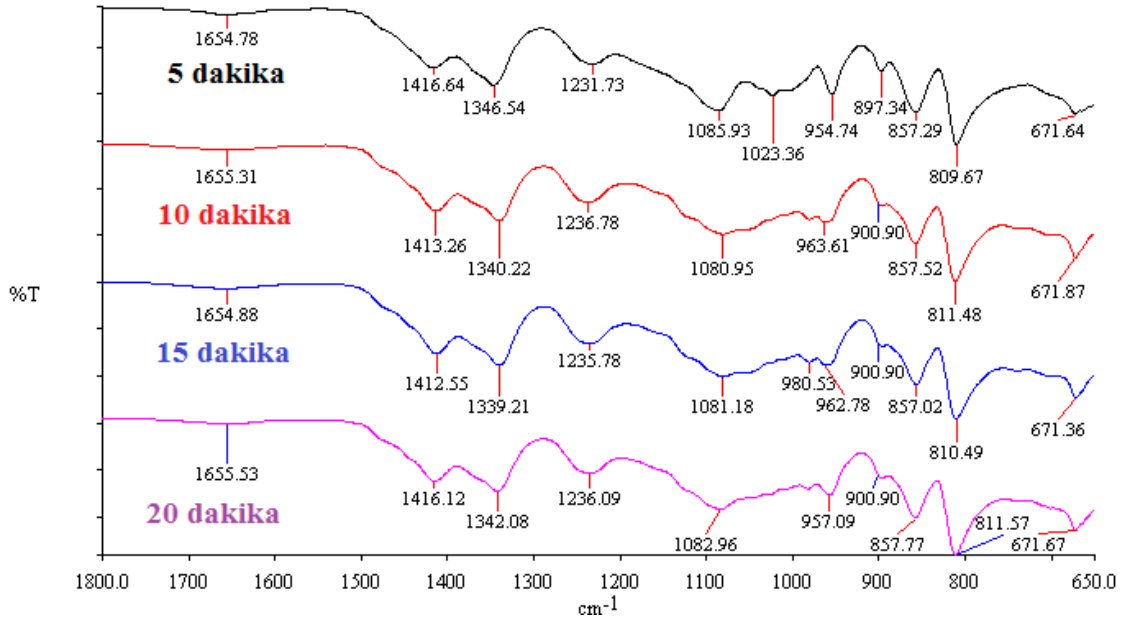
Genel olarak tüm FT-IR spektrumlarında 1660 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan pik mineralin yapısındaki serbest H₂O'dan meydana gelmektedir. 1600 cm⁻¹ - 1400 cm⁻¹ arasında üç koordinatlı borun (B₍₃₎-O) asimetrik gerilmesi ortaya çıkmıştır. 1400 cm⁻¹ - 1210 cm⁻¹ arasında düzlem içi hidroksil (OH⁻¹) eğilmesi ve 1210 cm⁻¹ - 940 cm⁻¹ arasında dört koordinatlı borun (B₍₄₎-O) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. 940 cm⁻¹ - 850 cm⁻¹ arasında B₍₃₎-O simetrik gerilme ile 850 cm⁻¹ - 720 cm⁻¹ arasında düzlem dışı OH⁻¹ eğilmesi gözlemlenmiştir. Son olarak 720 cm⁻¹ - 650 cm⁻¹ arasında ise B₍₃₎-O gerilmesinin olduğu

gözükmemektedir. 1800 cm^{-1} üzerinde herhangi bir pik bulunmadığı için tüm spektrumlar $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ arasında sunulmuştur.

3.3.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y_2)

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile magnezyum oksit - borik asit, magnezyum oksit - bor oksit, atık magnezyum - borik asit ve atık magnezyum - bor oksitten üretilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin yapısı birbirlerine çok benzemektedir. Elde edilen sonuçlar hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile elde edilenler ile de paralellik göstermektedir.

Şekil 3.44’de magnezyum oksit ve bor oksitin 70°C ’de hidrotermal, ultrasonik karıştırma koşullarında üretilen magnezyum borat minerallerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Üretilen diğer tüm minerallerin FT-IR spektrumları EK-A’da sunulmuştur.



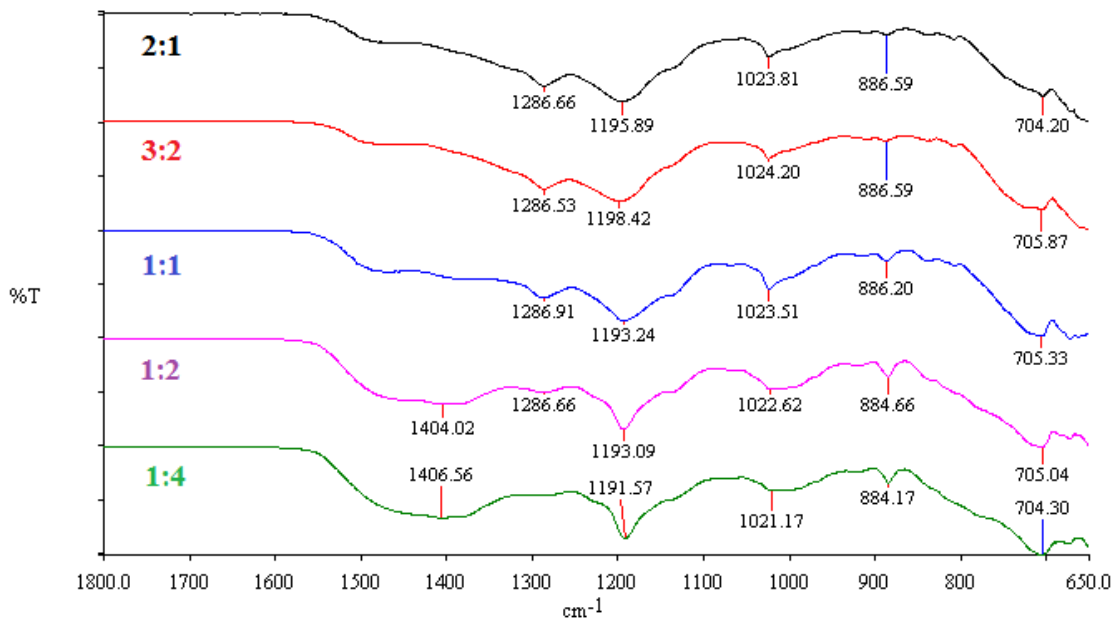
Şekil 3. 44 Y_2 : M-B ile 70°C ’de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

Hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminden elde edilen magnezyum boratlarda olduğu gibi, bu yöntemde de, 1660 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik mineralin yapısındaki serbest H_2O ’ dan meydana gelmektedir. $1600\text{ cm}^{-1} - 1400\text{ cm}^{-1}$ arasında üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi, $1400\text{ cm}^{-1} - 1210\text{ cm}^{-1}$ arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi ve $1210\text{ cm}^{-1} - 940\text{ cm}^{-1}$ arasında dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. $940\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$ arasında $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ simetrik gerilme ile

850 cm^{-1} - 720 cm^{-1} arasında düzlem dışı OH^{-1} eğilmesi gözlemlenmektedir. Son olarak 720 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında ise $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ gerilmesi oluşmuştur. Bu yöntemde de hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminde olduğu gibi, 1800 cm^{-1} üzerinde herhangi bir pik bulunmadığı için tüm spektrumlar 1800 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında sunulmuştur.

3.3.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y_3)

Katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile magnezyum oksit - bor oksitten, üretilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin yapısı birbirlerine çok benzemektedir [45-49]. Aynı zamanda Kaplan [45] ve Senberber'in [46] elde ettikleri magnezyum borat FT-IR spektrumları ile de paralellik göstermektedir. Magnezyum oksit ve bor oksitten 900°C, 240 dakikada sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 3.45'de verilmiş, üretilen diğer tüm minerallerin FT-IR spektrumları EK-A'da sunulmuştur.



Şekil 3. 45 Y_3 : M-B ile 900°C 240 dk'da sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

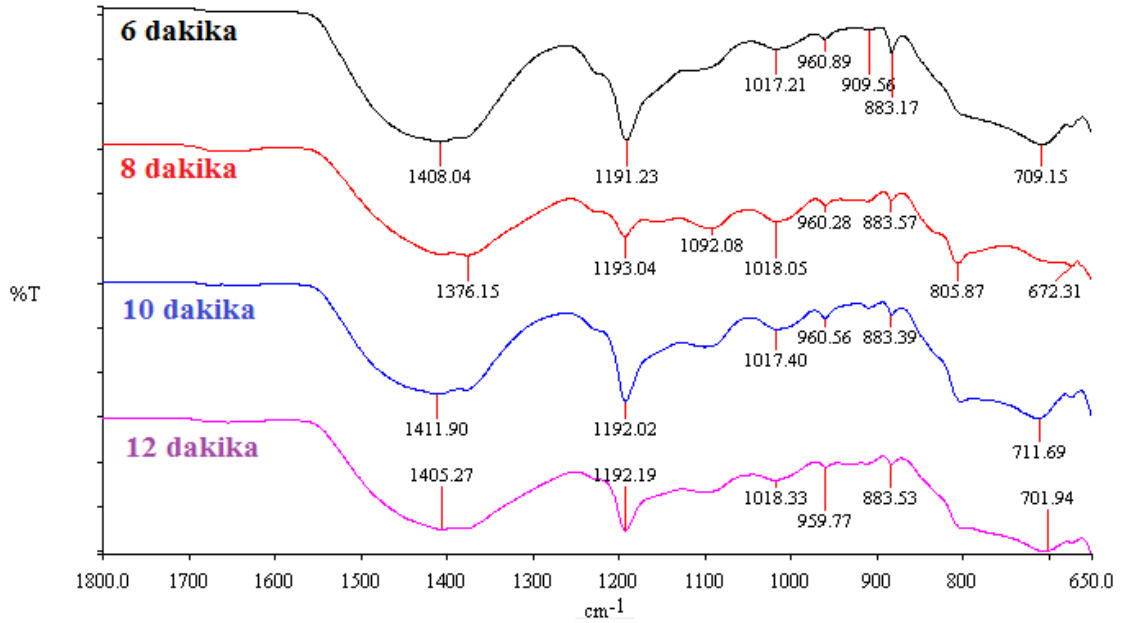
Katı-hal yüksek sıcaklık fırını yönteminde elde edilen magnezyum boratlarda, 1600 - 1400 cm^{-1} arasında üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi görülmektedir. Numunedeki nemden kaynaklanan 1400 cm^{-1} - 1210 cm^{-1} arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi ve 1210 cm^{-1} - 940 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. 940 cm^{-1} - 850 cm^{-1} arasında $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ simetrik gerilme ile 720 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında ise $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ gerilmesi oluşmuştur. Bu yöntemde de

hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminde olduğu gibi, 1800 cm^{-1} üzerinde herhangi bir pik bulunmadığı için tüm spektrumlar $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ arasında sunulmuştur.

3.3.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y_4)

Katı-hal mikrodalga fırını yöntemi ile magnezyum oksit - borik asit üretilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin yapısı diğer yöntemlerde elde edildiği gibi birbirlerine benzemektedir. Elde edilen sonuçlar katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yönteminden çok hidrotermal, manyetik karıştırma ve ultrasonik karıştırma yöntemi ile de paralellik göstermektedir [42-47].

Şekil 3.46'da magnezyum oksit ve borik asitin 270W güçte, 1:4 oranında yapılan 6 dakika, 8 dakika, 10 dakika ve 12 dakikalık üretimlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Üretilen diğer tüm minerallerin FT-IR spektrumları EK-A'da sunulmuştur.



Şekil 3. 46 Y_4 : M-H 270W, 1:4 oranında 6-12 dk'lık üretimlerin FT-IR spektrumları

$1600\text{ cm}^{-1} - 1400\text{ cm}^{-1}$ arasında üç koordinatlı borun ($B_{(3)}\text{-O}$) asimetric gerilmesi, $1400\text{ cm}^{-1} - 1210\text{ cm}^{-1}$ arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi ve $1210\text{ cm}^{-1} - 940\text{ cm}^{-1}$ arasında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}\text{-O}$) asimetric gerilmesi oluşmuştur. $940\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$ arasında $B_{(3)}\text{-O}$ simetric gerilme ile $850\text{ cm}^{-1} - 720\text{ cm}^{-1}$ arasında düzlem dışı OH^{-1} eğilmesi gözlemlenmektedir. Son olarak $720\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ arasında ise $B_{(3)}\text{-O}$ gerilmesi oluşmuştur. Bu yöntemde diğer yöntemlerde olduğu gibi, 1800 cm^{-1} üzerinde

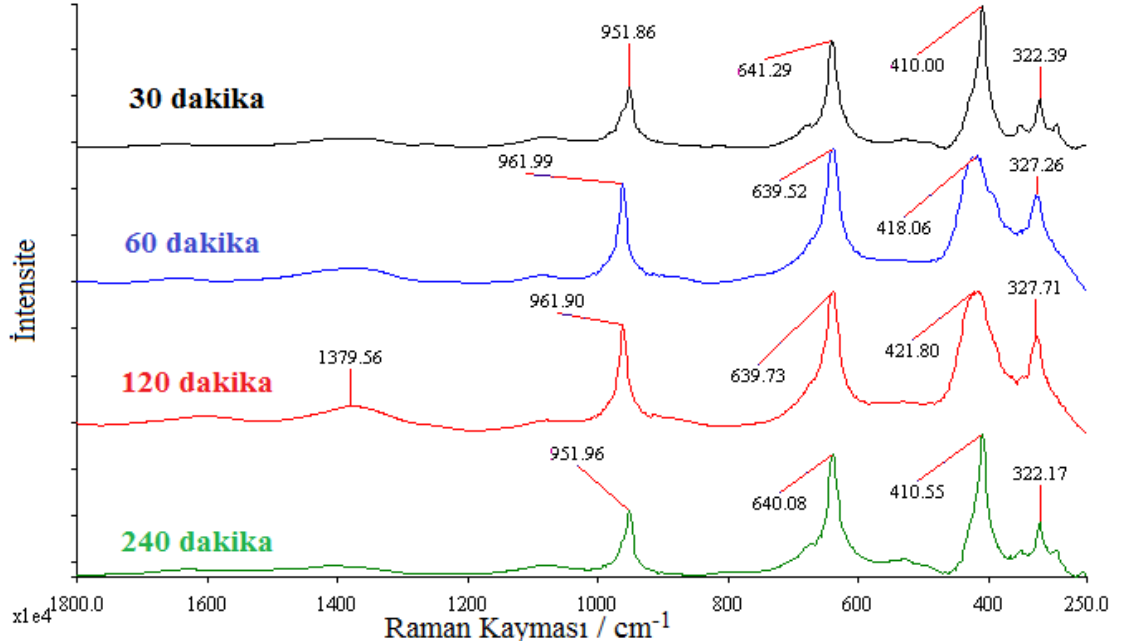
herhangi bir pik bulunmadığı için tüm spektrumlar 1800 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında sunulmuştur.

3.4 Sentezlenen Magnezyum Boratların Raman Sonuçları

3.4.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y_1)

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile elde edilen ürünlerin, Raman spektrum sonuçları da FT-IR spektrum sonuçları gibi birbirlerine yakın olarak elde edilmiştir [45], [46].

Şekil 3.47’de magnezyum oksit ve bor oksitin 90°C ’de hidrotermal, manyetik karıştırma koşullarda üretilen magnezyum borat minerallerinin Raman spektrumları verilmiştir. Diğer Raman spektrumları EK-B’de sunulmuştur.



Şekil 3. 47 Y_1 : M-B ile 90°C ’de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları

Raman spektrumlarında 1400 cm^{-1} civarında ortaya çıkan band $B_{(3)}\text{-O}$ asimetric gerilmesidir. 950 cm^{-1} - 960 cm^{-1} civarındaki bandlar ise $B_{(3)}\text{-O}$ un simetrik gerilmesi olarak ortaya çıkmışlardır. Bazı Raman spektrumlarında ortaya çıkan 880 cm^{-1} ’deki band da $B_{(3)}\text{-O}$ un simetrik gerilmesidir. 640 cm^{-1} ’deki band $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ve $B_{(3)}\text{-O}$ un simetrik gerilmesi, bazı spektrumlarda 520 cm^{-1} - 500 cm^{-1} deki bandlar $\nu_p[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$

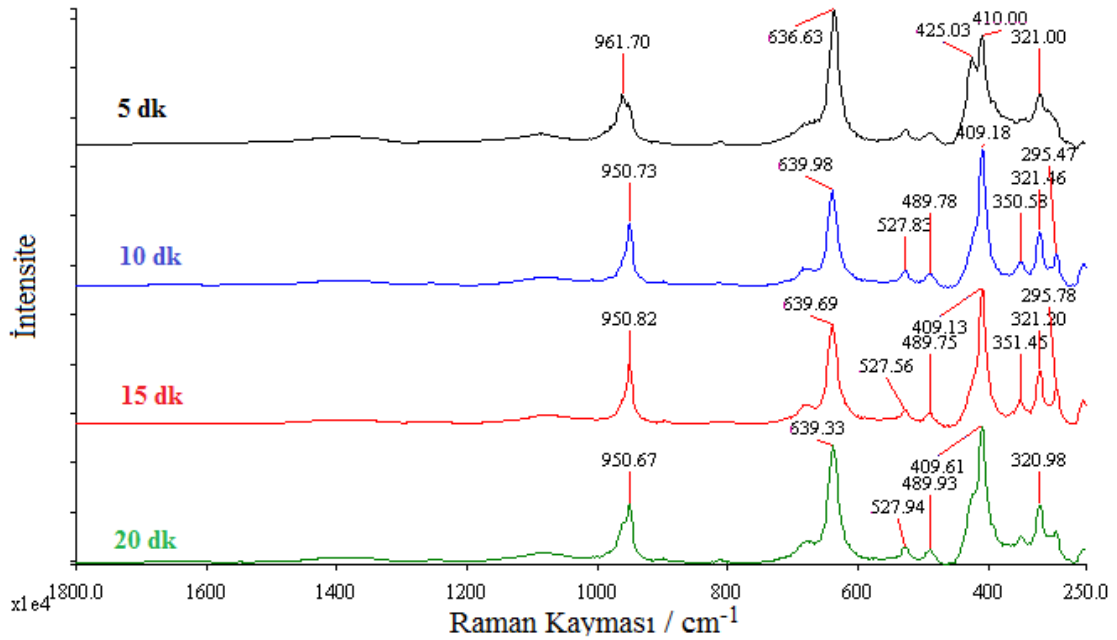
/ $\nu_p [B_3O_3(OH)_4]^-$, $\nu_p(B(OH)_4)^-$ karakteristik pikleridir. Son olarak $420\text{ cm}^{-1} - 320\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan bandlar $[B_5O_6(OH)_4]^-$ ve $B_{(4)}-O$ un gerilmesi olarak ortaya çıkmıştır.

3.4.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y_2)

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile elde edilen ürünlerin, Raman spektrum sonuçları da FT-IR spektrum sonuçları gibi birbirlerine çok yakındır.

Şekil 3.48’de magnezyum oksit ve bor oksitin 70°C ’de hidrotermal, ultrasonik karıştırma koşullarda üretilen magnezyum borat minerallerinin Raman spektrumları verilmiştir. Diğer Raman spektrumları EK-B’de sunulmuştur.

Raman spektrumlarında $950\text{ cm}^{-1} - 960\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen bandlar $B_{(3)}-O$ un simetrik gerilmesidir. 640 cm^{-1} civarındaki, band $[B(OH)_4]^-$ ve $B_{(3)}-O$ un simetrik gerilmesi, bazı spektrumlarda $520\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan bandlar $\nu_p[B_6O_7(OH)_6]^{2-}/\nu_p[B_3O_3(OH)_4]^-$, $\nu_p(B(OH)_4)^-$ karakteristik pikleridir. Son olarak $420\text{ cm}^{-1} - 320\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan bandlar $[B_5O_6(OH)_4]^-$ ve $B_{(4)}-O$ un gerilmesi olarak ortaya çıkmaktadır.

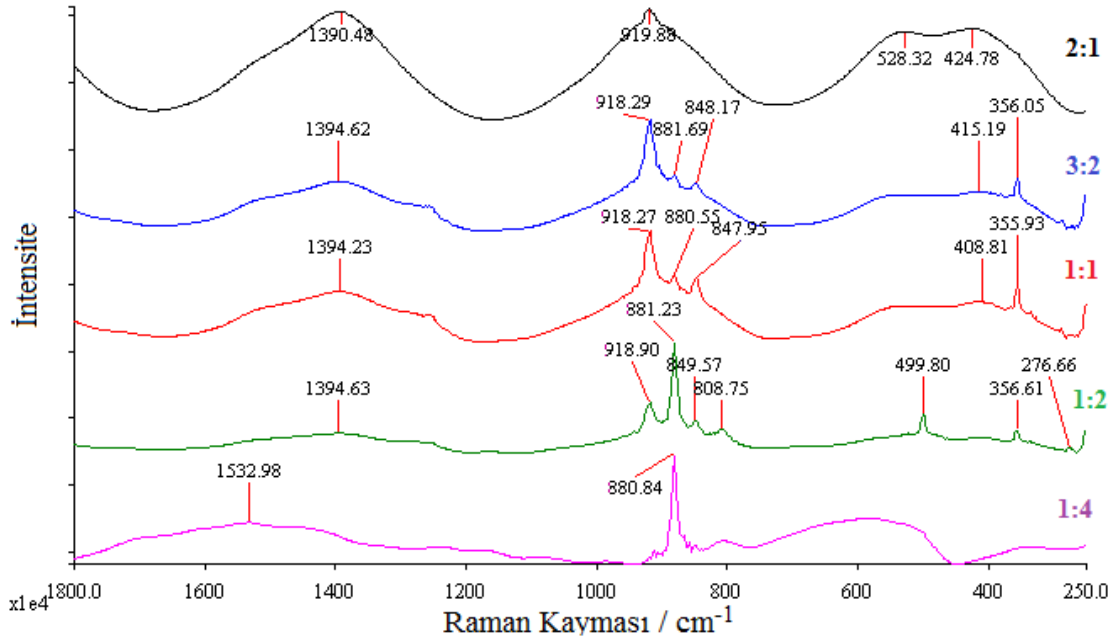


Şekil 3. 48 Y_2 : M-B ile 70°C ’de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları

3.4.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y_3)

Katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile elde edilen ürünlerin, Raman spektrum sonuçları da FT-IR spektrum sonuçları gibi birbirlerine çok benzemektedir [46].

Şekil 3.49'da magnezyum oksit ve bor oksitin 900°C, 240 dakikada katı-hal yöntemi ile üretilen magnezyum borat minerallerinin Raman spektrumları verilmiştir. Diğer Raman spektrumları EK-B'de sunulmuştur.



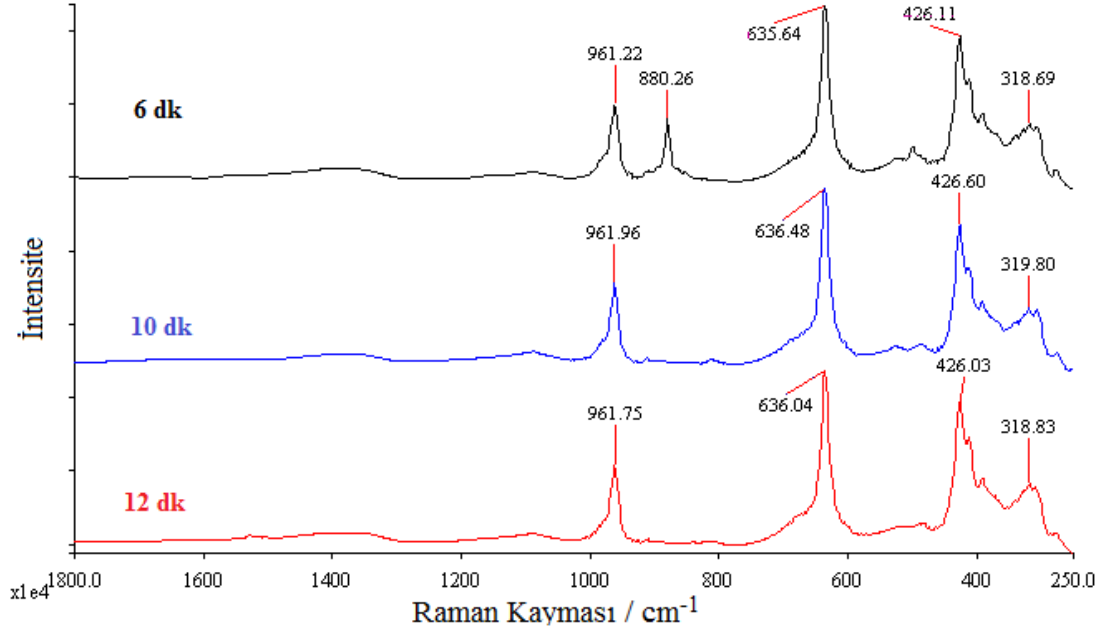
Şekil 3. 49 Y₃: M-B ile 900°C, 240 dk'da sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları

Ürünlerin Raman spektrumlarında 1400 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan band B₍₃₎-O asimetrik, 920 cm⁻¹ civarındaki bandlar ise B₍₃₎-O un simetrik gerilmesidir. Bazı Raman spektrumlarında ortaya çıkan 880 cm⁻¹ deki band da B₍₃₎-O un simetrik gerilmesidir. Bazı spektrumlarda 520 cm⁻¹ - 500 cm⁻¹ de ortaya çıkan bandlar ν_p [B₆O₇(OH)₆]²⁻/ ν_p [B₃O₃(OH)₄]⁻, ν_p (B(OH)₄)⁻ karakteristik pikleridir. Son olarak 420 cm⁻¹ - 320 cm⁻¹ de ortaya çıkan bandlar [B₅O₆(OH)₄]⁻ ve B₍₄₎-O un gerilmesi olarak tanımlanır.

3.4.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y₄)

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile elde edilen ürünlerin, Raman spektrum sonuçları da FT-IR spektrum sonuçları gibi birbirlerine çok yakın olmak ile birlikte aynı zamanda hidrotermal yöntemle elde edilen sonuçlara, yapısında bulunan kristal suyun da varlığı ile katı-hal, yüksek sıcaklık fırını metodundan daha çok benzemektedir.

Şekil 3.50’de magnezyum oksit ve borik asitin 900°C, 240 dakikada katı-hal yöntemi ile 270W güçte, 1:4 oranında üretilen magnezyum borat minerallerinin Raman spektrumları verilmiştir. Diğer Raman spektrumları EK-B’de sunulmuştur.



Şekil 3. 50 Y₄: M-H ile 270W, 1:4 oranındaki sentezlerin Raman spektrumları

Elde edilen Raman spektrumlarında 960 cm⁻¹ civarındaki bandlar ise B₍₃₎-O un simetrik gerilmesidir. Bazı Raman spektrumlarında ortaya çıkan 880 cm⁻¹ deki band da B₍₃₎-O un simetrik gerilmesidir. 640 cm⁻¹ civarındaki band, [B(OH)₄]⁻ ve B₍₃₎-O un simetrik gerilmesi olarak 430 cm⁻¹ - 310 cm⁻¹ de ortaya çıkan bandlar da [B₅O₆(OH)₄]⁻ ve B₍₄₎-O un gerilmesi olarak tanımlanır.

3.5 Sentezlenen Magnezyum Boratların B₂O₃ Sonuçları

3.5.1 Hidrotermal Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y₁)

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit sonuçları Çizelge 3.7’ de sunulmuştur.

Magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde bor oksit oranları en düşük 48.57%, en yüksek ise 50.89% olarak hesaplanmıştır [46]. Magnezyum oksit ve bor oksit ile sentezlenen deneylerde bor oksit oranları 46.94% ile

51.00% arasında değişim göstermiştir. Atık magnezyumla sırası ile borik asit ve bor oksit kullanılarak sentezlenen deneylerde, bor oksit miktarları 41.02% ile 50.26% arasında ve 37.33% ile 50.26% arasında sentezlenmiştir. Atık magnezyum ile sentezlenen minerallerin dönüşüm oranları saf madde (magnezyum oksit) ile sentezlenen deneylerden daha yüksek olduğu için M-H ve M-B grup ürünlerin bor oksit miktarları daha yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur. Teorik olarak magnezyum borat minerallerinin bor oksit miktarları 50% - 55% arasında değişmektedir.

Çizelge 3. 7 Y₁: Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B₂O₃ sonuçları [46]

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	M-H** (%)	M-B* (%)	A-H* (%)	A-B* (%)
80	30	49.99 ± 0.70	50.26 ± 1.05	50.26 ± 2.09	37.33 ± 0.52
	60	49.09 ± 0.35	49.89 ± 0.52	50.26 ± 1.05	46.94 ± 1.57
	120	50.89 ± 0.26	50.63 ± 1.57	48.41 ± 0.52	41.39 ± 2.09
	240	49.99 ± 0.25	53.96 ± 1.05	48.04 ± 2.09	38.07 ± 1.57
90	30	49.99 ± 0.39	48.78 ± 2.09	49.52 ± 1.05	50.26 ± 1.05
	60	49.09 ± 0.26	48.04 ± 1.05	49.15 ± 0.52	48.78 ± 1.05
	120	49.17 ± 0.16	50.82 ± 0.78	49.52 ± 1.05	49.15 ± 0.52
	240	48.57 ± 0.16	51.00 ± 1.05	41.02 ± 0.52	48.41 ± 0.52
100	30	49.61 ± 0.29	48.23 ± 0.78	48.41 ± 0.52	49.52 ± 3.14
	60	49.54 ± 0.25	50.08 ± 1.31	47.68 ± 0.52	53.22 ± 2.09
	120	49.91 ± 0.19	47.31 ± 1.05	48.41 ± 0.61	48.41 ± 0.52
	240	48.94 ± 0.34	46.94 ± 1.57	32.15 ± 0.52	44.72 ± 0.52

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

**M-H sonuçları [46] nolu referansdan alınmıştır.

3.5.2 Hidrotermal Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y₂)

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit sonuçları Çizelge 3.8’de sunulmuştur.

Magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde bor oksit oranları en düşük 30.70%, en yüksek ise 51.60% olarak hesaplanmıştır. Magnezyum oksit ve bor oksit ile sentezlenen deneylerde bor oksit oranları 31.56% ile 53.24% arasında değişim göstermiştir. Atık magnezyumla sırası ile borik asit ve bor oksit kullanılarak sentezlenen deneylerde, bor oksit miktarları 47.34% ile 51.33% arasında ve 41.97% ile 51.68% arasında sentezlenmiştir. Magnezyum oksit ile sentezlenen minerallerin bor oksit içerikleri atık magnezyum ile sentezlenen minerallerden, hidrotermal manyetik karıştırma metotunun aksine, daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi düşük sıcaklık ve düşük reaksiyon sürelerinde saf malzemelerden elde edilen magnezyum boratların reaksiyon mekanizmalarının daha tamamlanmamış olması olabilir.

Çizelge 3. 8 Y₂: Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B₂O₃ sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	M-H* (%)	M-B* (%)	A-H* (%)	A-B* (%)
60	5	50.80 ± 1.12	45.26 ± 0.74	51.33 ± 0.98	50.46 ± 0.25
	10	33.74 ± 2.81	50.29 ± 0.98	51.16 ± 1.72	44.91 ± 1.72
	15	37.90 ± 2.53	50.20 ± 1.59	49.42 ± 1.23	48.56 ± 0.49
	20	35.32 ± 0.56	52.20 ± 0.74	51.16 ± 1.23	48.56 ± 1.96
70	5	41.28 ± 1.12	49.42 ± 1.23	50.29 ± 0.98	41.97 ± 0.49
	10	40.88 ± 0.56	49.25 ± 3.43	50.64 ± 0.49	50.29 ± 2.45
	15	30.56 ± 1.68	31.56 ± 0.98	49.77 ± 1.72	49.42 ± 1.23
	20	48.82 ± 0.56	51.33 ± 1.47	49.60 ± 0.49	47.00 ± 2.21
80	5	51.60 ± 1.12	52.02 ± 0.98	48.38 ± 2.21	49.42 ± 1.23
	10	49.22 ± 1.12	53.24 ± 2.70	48.04 ± 1.23	50.64 ± 0.49
	15	48.42 ± 1.12	40.93 ± 0.98	50.12 ± 0.25	51.68 ± 0.98
	20	47.23 ± 0.56	41.27 ± 0.49	47.34 ± 0.74	50.98 ± 2.94

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

3.5.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y₃)

Katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit sonuçları Çizelge 3.9'da sunulmuştur. Bor oksit analizleri sadece reaksiyon süresi 240 dakika olan ürünler uygunlanmış ve bor oksit miktarları (%) hesaplanmıştır.

Magnezyum oksit ve borik asitten sentezlenen 600°C ve 700°C sonuçlarına bakıldığında bor oksit miktarlarının düşük kalması reaksiyonun tam oluşmadığını ifade etmekle birlikte XRD sonuçlarını da desteklemektedir. 800°C - 1000°C arasında Senberber'in yaptığı çalışmada [45], magnezyum oksit ve borik asit sonuçlarına bakıldığında, bor oksit oranlarının $20.79 \pm 0.55\%$ ile $55.97 \pm 0.27\%$ arasında değiştiği görülmektedir.

900°C reaksiyon sıcaklığında diğer sıcaklıklara oranla daha yüksek bor oksit içerikleri tespit edilmiştir. Sabit sıcaklıkta 2:1'den 1:4'e azalan reaktif mol oranlarında boroksit içeriklerinin artmasının sebebi, ortamdaki 1:1 mol oranından sonra reaksiyona girmeyen fazla borik asit miktarının artmasıyla açıklanabilir [46].

Magnezyum oksit ve bor oksit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde analiz sonuçları, 600°C ve 700°C'de oluşumun yine az olduğunu işaret etmektedir. Magnezyum oksit ve bor oksit başlangıç maddeleriyle sentezlenen tüm sıcaklıklar göz önüne alındığında, bor oksit oranları en düşük 26.43%, en yüksek ise 55.97% olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3. 9 Y₃: Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin B₂O₃ sonuçları

Sıcaklık (°C)	Mg:B oranı	M-H* (%)	M-B* (%)
600	2:1	24.20 ± 0.14	26.63 ± 0.27
	3:2	26.14 ± 0.14	30.03 ± 0.14
	1:1	31.58 ± 0.69	36.54 ± 0.55
	1:2	36.50 ± 0.60	44.70 ± 0.55
	1:4	43.44 ± 0.14	43.44 ± 0.27

Çizelge 3. 9 Y₃: Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin B₂O₃ sonuçları - devamı

Sıcaklık (°C)	Mg:B oranı	M-H* (%)			M-B* (%)		
700	2:1	23.13	±	1.10	30.03	±	0.14
	3:2	23.03	±	0.41	33.52	±	0.69
	1:1	22.93	±	0.55	28.28	±	0.41
	1:2	34.40	±	0.27	28.37	±	1.10
	1:4	39.73	±	0.39	28.28	±	0.41
800	2:1	36.93	±	0.27	32.46	±	0.27
	3:2	20.79	±	0.55	30.12	±	3.57
	1:1	40.33	±	0.69	44.99	±	0.41
	1:2	33.52	±	0.41	50.14	±	3.85
	1:4	37.22	±	0.14	54.42	±	2.75
900	2:1	38.97	±	0.14	31.68	±	0.27
	3:2	40.42	±	0.82	36.25	±	0.14
	1:1	47.13	±	0.14	40.62	±	4.67
	1:2	52.86	±	0.27	49.17	±	0.27
	1:4	55.97	±	0.27	55.97	±	1.10
1000	2:1	25.46	±	0.27	28.96	±	4.67
	3:2	28.67	±	0.41	37.51	±	0.27
	1:1	30.80	±	0.69	42.56	±	0.27
	1:2	33.43	±	0.27	47.61	±	0.82
	1:4	38.77	±	0.14	53.93	±	1.51

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃

En yüksek bor oksit oranları en yüksek yine 900°C’de elde edilmiş ve aynı sıcaklıkta artan mol oranı ile arttığı belirlenmiştir. Bunun sebebi de ortamdaki 1:1 mol oranından sonra reaksiyona girmeyen bor oksit miktarının artmasıyla açıklanabilir.

3.5.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y₄)

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile magnezyum oksit ve borik asitten, 270W, 360W ve 600W güçte, 1:4 mol oranında, yıkama sonrası elde edilen üç saf ürünün bor oksit miktarlarının analizleri yapılmış ve sonuçları Çizelge 3.10’da sunulmuştur. Boroksit sonuçlarına göre katı-hal mikrodalga yöntemine göre sentezlenen magnezyum boratların 51.73 ± 0.75% ile 55.17 ± 0.62% arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 3. 10 Y₄: Katı-Hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin B₂O₃ sonuçları

Güç (W)	Süre (Dakika)	Mg:B Oranı	M-H* (%)
270	8	1:4	53.23 ± 0.87
360	3	1:4	55.17 ± 0.62
600	1	1:4	51.73 ± 0.75

* M: MgO, H: H₃BO₃

3.6 Sentezlenen Magnezyum Boratların SEM Görüntüleri

3.6.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y₁)

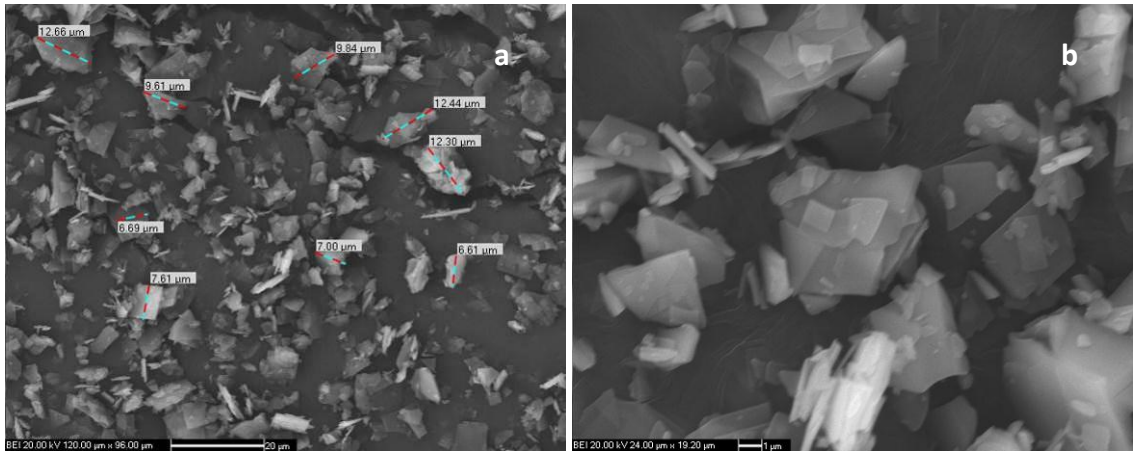
Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile saf olarak elde edilen numunelerin SEM yüzey morfolojileri incelenmiştir.

3.6.1.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit

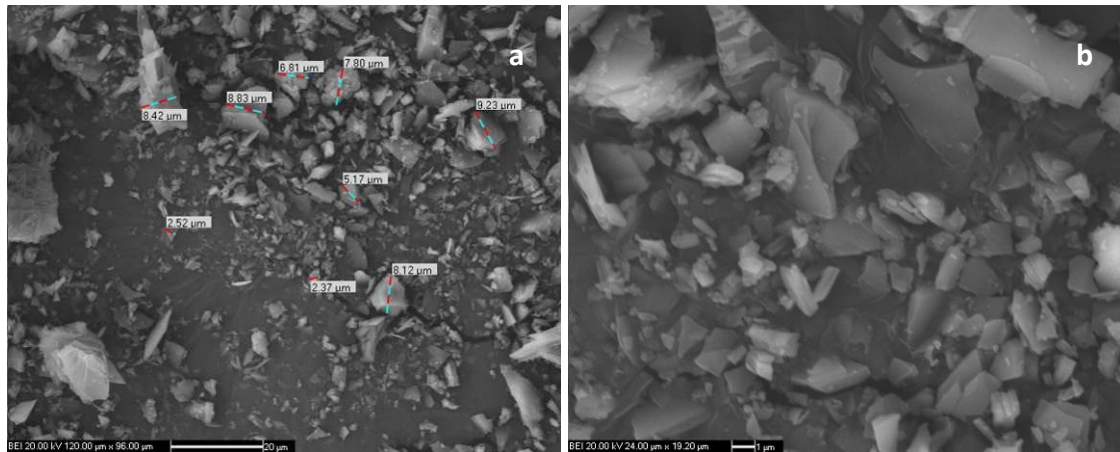
Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak sentezlenen admontit minerallerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.51 ve Şekil 3.52’de verilmiştir.

100°C, 120 dakika ve 240 dakikada sentezlenen admontit minerallerinin yapısına bakıldığında saydam ve köşeli yapıda oldukları görülmüştür [46].

Tane boyutlarının ise 120 dakikada sentezlenen admontitte 6.69 μm ile 12.66 μm arasında, 240 dakikada sentezlenen admontitte 2.37 μm ile 9.23 μm arasında değiştiği görülmüştür. Artan reaksiyon süresi ile birlikte tane boyutunda azalma meydana gelmiştir [46].



şekil 3. 51 Y₁: M-H'den 100°C ve 120 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri
a. 1000x, b. 5000x [46]



şekil 3. 52 Y₁: M-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri
a. 1000x, b. 5000x [46]

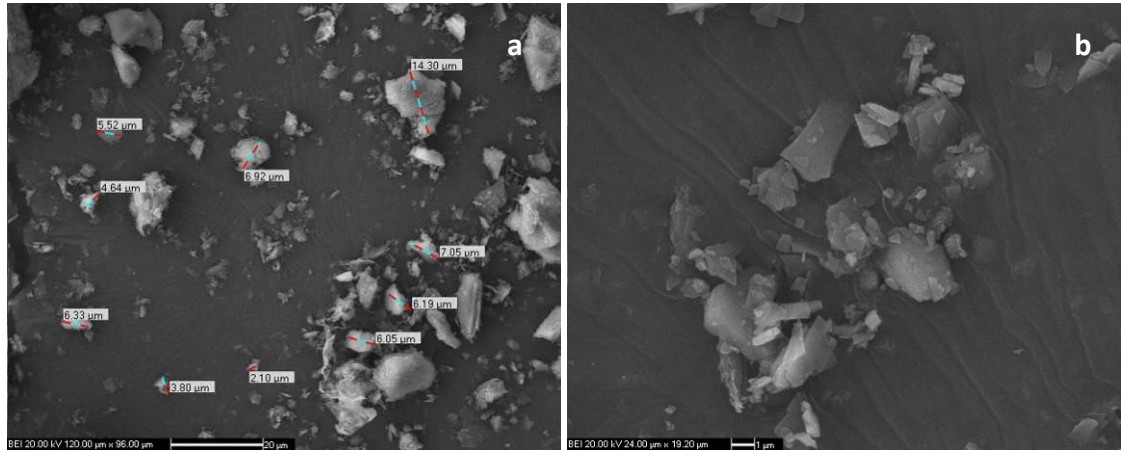
3.6.1.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit

Magnezyum oksit ve bor oksit kullanılarak sentezlenen minerallerde saf olarak admontit minerali elde edilememiştir.

3.6.1.3 Atık Magnezyum - Borik Asit

Atık magnezyum ve borik asit kullanılarak sentezlenen admontit mineralinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.53'de verilmiştir.

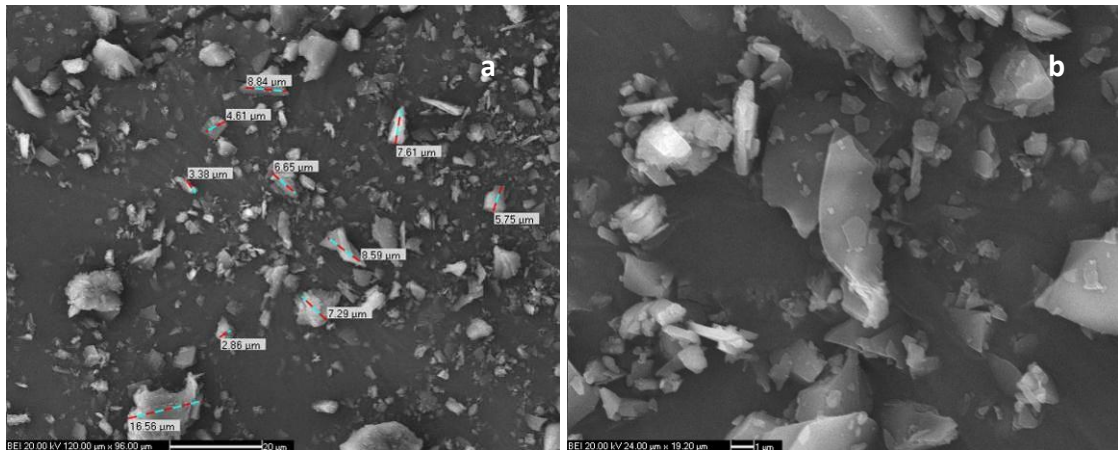
Yapılan analizler sonucunda elde edilen minerallerin tane boyutları 2.10µm ile 14.30µm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 53 Y₁: A-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri, a. 1000x, b. 5000x

3.6.1.4 Atık Magnezyum - Bor Oksit

Hidrotermal yöntem ile atık magnezyum ve bor oksit kullanılarak sentezlenen admontit mineralinin SEM yüzey görüntüsü Şekil 3.54'de verilmiştir.



Şekil 3. 54 Y₁: A-B'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin SEM görüntüleri, a. 1000x, b. 5000x

Atık magnezyum ile bor oksit deneyleri sonucu, 100°C ve 240 dakikada sentezlenen admontit minerallerinin yapısına bakıldığında diğerleri gibi saydam ve köşeli yapıda olduğu, tane boyutunun ise 2.86µm ile 16.58µm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

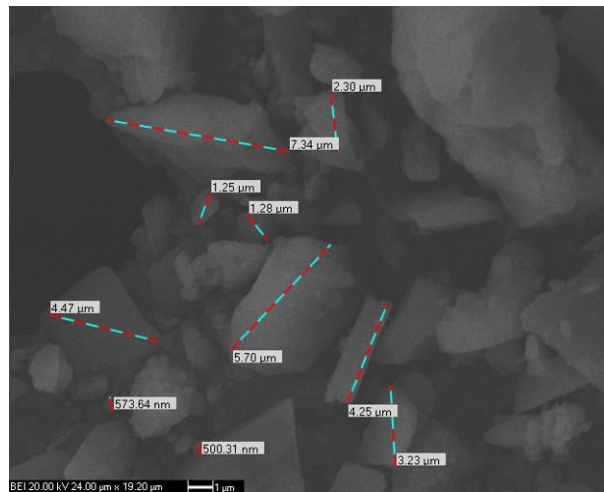
3.6.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y₂)

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile saf olarak üretilen ve yüksek XRD skoruna sahip ikili faz olarak elde edilen magnezyum borat minerallerinin SEM yüzey morfolojileri incelenmiştir.

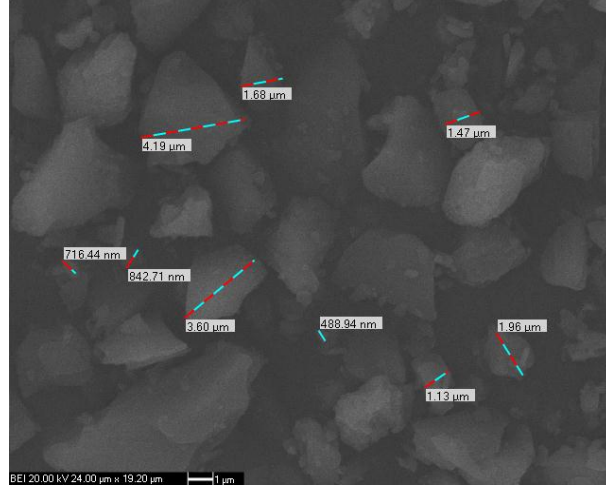
Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile üretilen magnezyum borat minerallerinin hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutlarına göre daha küçük oldukları Şekil 3.34 - Şekil 3.48 arasında açıkça görülmektedir.

3.6.2.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi ile magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak 60°C'de ve 15 dakikada, 70°C'de ve 20 dakikada, 80°C'de ve 10 dakikada sentezlenen magnezyum borat minerallerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.55 - Şekil 3.57 arasında verilmiştir.

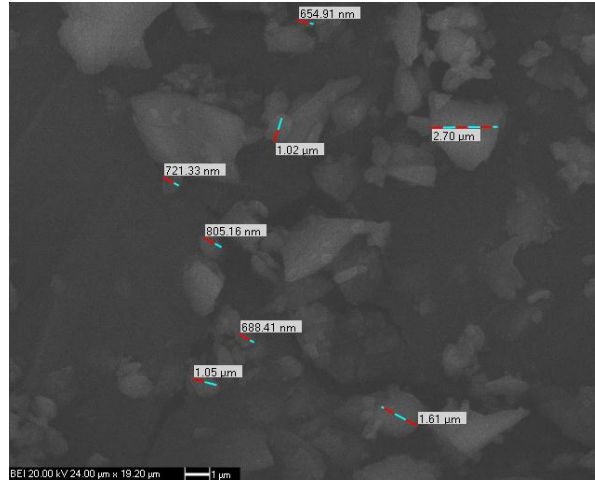


Şekil 3. 55 Y₂: M-H'den 60°C ve 15dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x



Şekil 3. 56 Y₂: M-H'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x

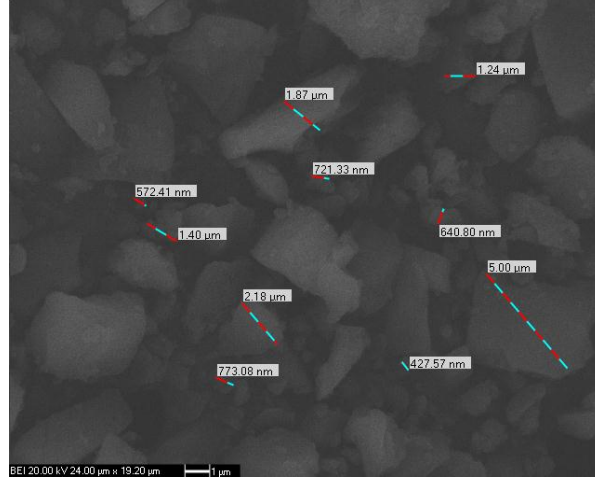
60°C de ve 15 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 500.31nm ile 5.70μm arasında, 70°C'de ve 20 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 488.94nm ile 4.19μm arasında, 80°C'de ve 10 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 654.91nm ile 2.70μm arasında değişmektedir. Maksimum tane boyutunun artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür.



Şekil 3. 57 Y₂: M-H'den 80°C ve 10dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x

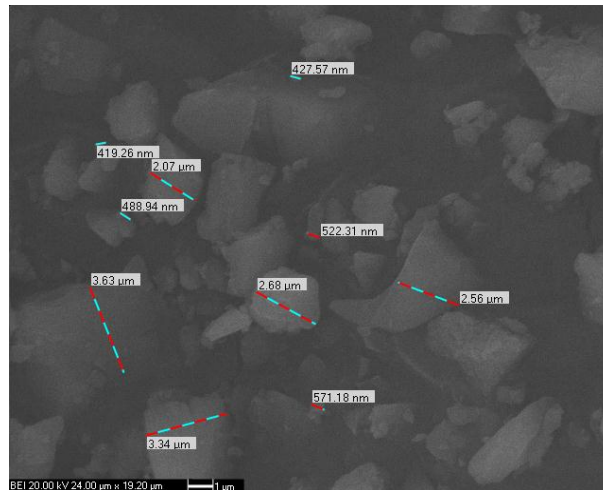
3.6.2.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit

Magnezyum oksit ve bor oksit kullanılarak 60°C ve 20 dakikada (Mkalisterit), 70°C ve 20 dakikada, 80°C ve 15 dakikada (Mkalisterit) sentezlenen magnezyum borat minerallerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.58 - Şekil 3.60 arasında verilmiştir.

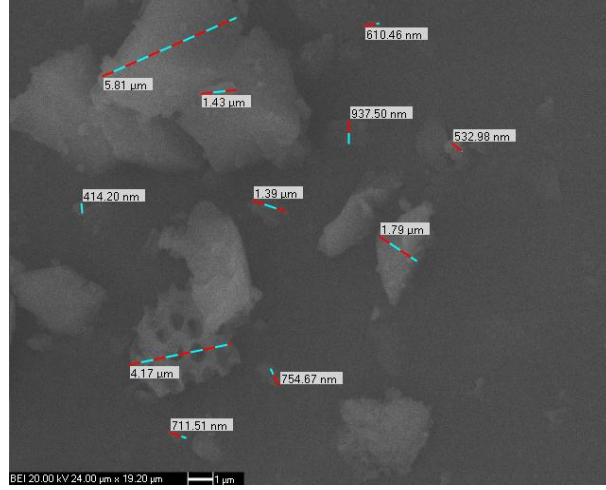


Şekil 3. 58 Y₂: M-B'den 60°C ve 20 dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x

60°C de ve 20 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 427.57nm ile 5.00µm arasında, 70°C'de ve 20 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 419.26nm ile 3.63µm arasında ve 80°C de ve 15 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 414.20nm ile 5.81µm arasında değişmektedir. Minimum tane boyutunun artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür.



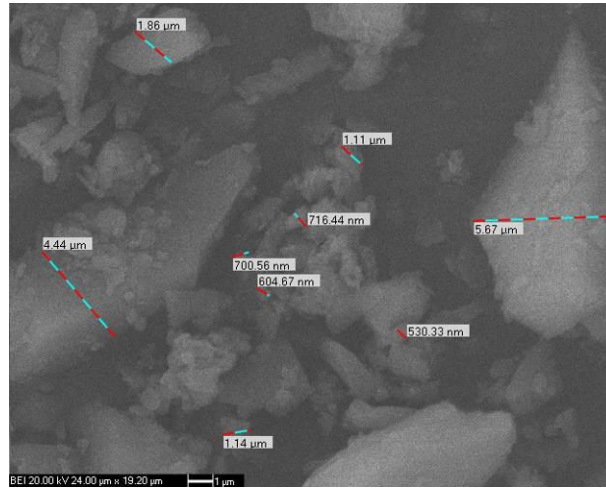
Şekil 3. 59 Y₂: M-B'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x



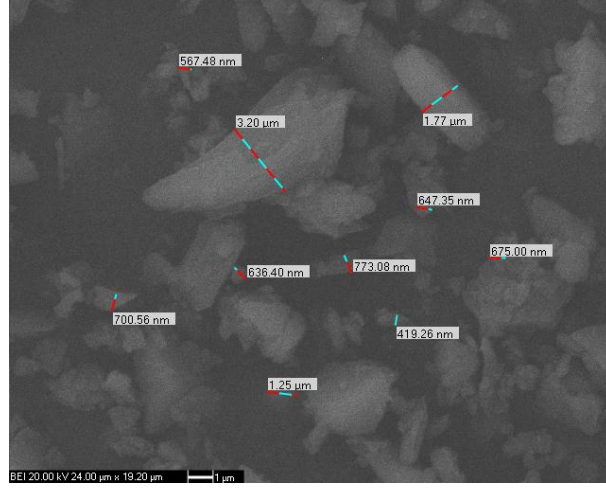
Şekil 3. 60 Y₂: M-B'den 80°C ve 15dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x

3.6.2.3 Atık Magnezyum - Borik Asit

Atık magnezyum ve borik asit kullanılarak 60°C ve 20 dakikada, 70°C ve 10 dakikada, 80°C ve 10 dakikada (Mkalisterit) sentezlenen magnezyum borat minerallerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.61 - Şekil 3.63 arasında verilmiştir.

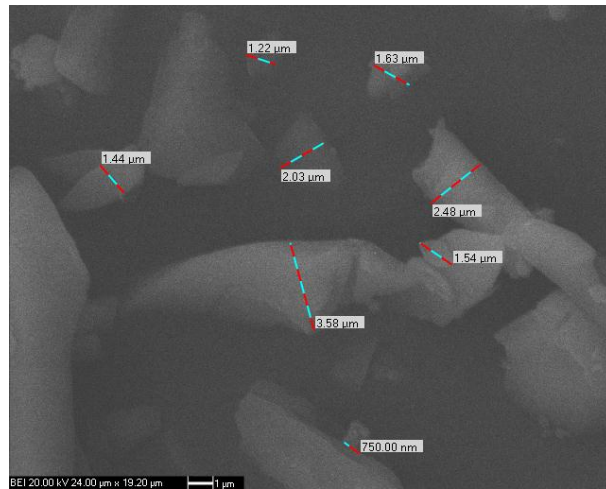


Şekil 3. 61 Y₂: A-H'den 60°C ve 20dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x



Şekil 3. 62 Y₂: A-H'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x

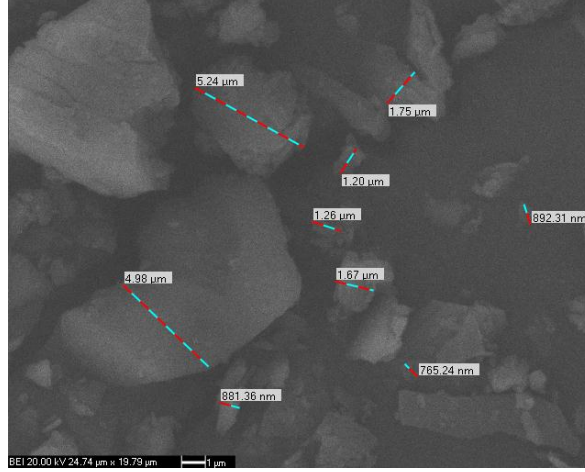
60°C'de ve 20 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 530.33nm ile 5.67μm arasında, 70°C'de ve 10 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 419.26nm ile 3.20μm arasında ve 80°C'de ve 10 dakikada üretilen magnezyum borat (Mkalisterit) minerallerinin tane boyutları, 750.00nm ile 3.58μm arasında değişmektedir. Maksimum ve minimum tane boyutu 60°C den 70°C azaldığı sonrasında 80°C'de arttığı görülmüştür.



Şekil 3. 63 Y₂: A-H'den 80°C ve 15dk'da sentezlenen mkalisteritin SEM görüntüsü 5000x

3.6.2.4 Atık Magnezyum - Bor Oksit

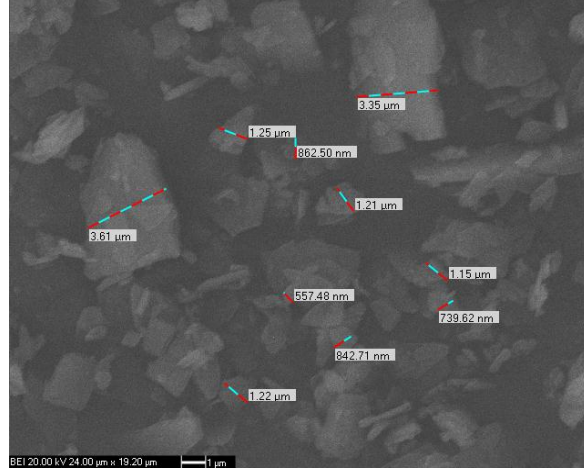
Atık magnezyum ve bor oksit kullanılarak 60°C ve 15 dakikada, 70°C ve 10 dakikada (Admontit), 70°C ve 20 dakikada (Admontit), 80°C ve 10 dakikada (Admontit), 80°C ve 15 dakikada (Admontit), 80°C ve 20 dakikada (Admontit) sentezlenen magnezyum borat minerallerinin SEM yüzey görüntüleri, Şekil 3.64 - Şekil 3.69 arasında verilmiştir.



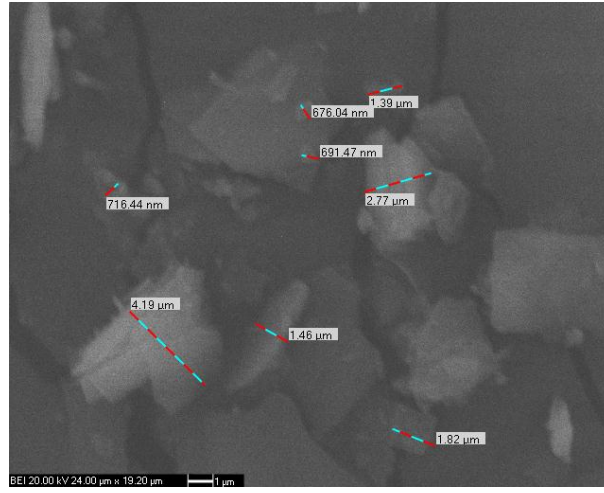
Şekil 3. 64 Y₂: A-B'den 60°C ve 15dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x

60°C'de ve 15 dakikada üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 765.24nm ile 5.24µm arasında, 70°C'de ve 10 dakikada üretilen magnezyum borat (Admontit) minerallerinin tane boyutları, 739.62nm ile 3.61µm arasında, 70°C'de ve 20 dakikada üretilen magnezyum borat (Admontit) minerallerinin tane boyutları, 676.04nm ile 4.19µm arasında değiştiği görülmektedir.

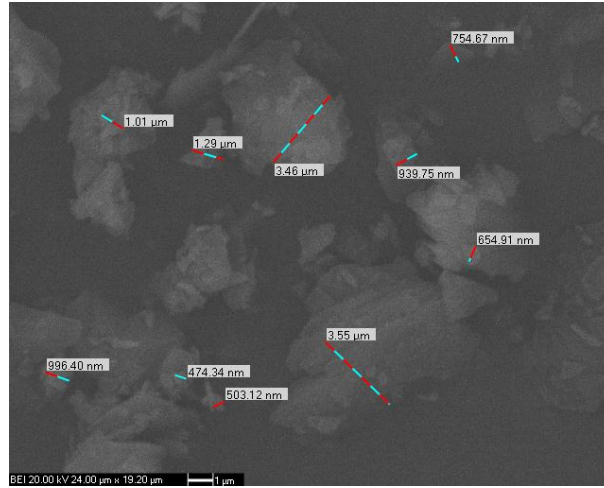
80°C'de ve 10 dakikada, 15 dakikada ve 20 dakikada üretilen magnezyum borat (Admontit) minerallerinin tane boyutları sırası ile 474.34nm ile 3.46µm, 638.60nm ile 2.55µm ve 676.04nm ile 5.10µm arasında değişmektedir. En düşük minimum tane boyutu 80°C'de ve 10 dakikada, en düşük maksimum tane boyutunu ise 80°C'de ve 15 dakikada elde edilmiştir.



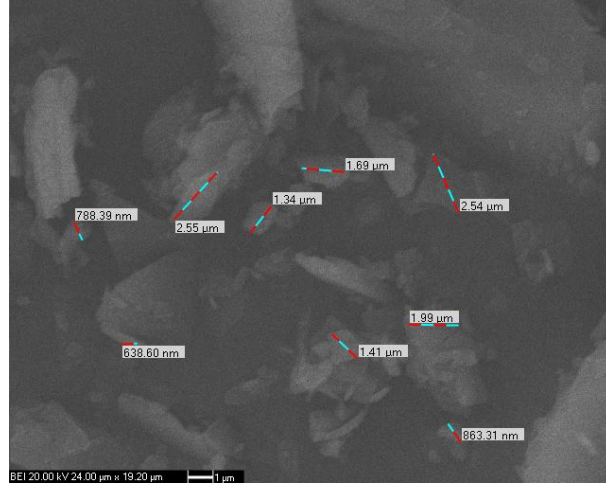
Şekil 3. 65 Y_2 : A-B'den 70°C ve 10dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x



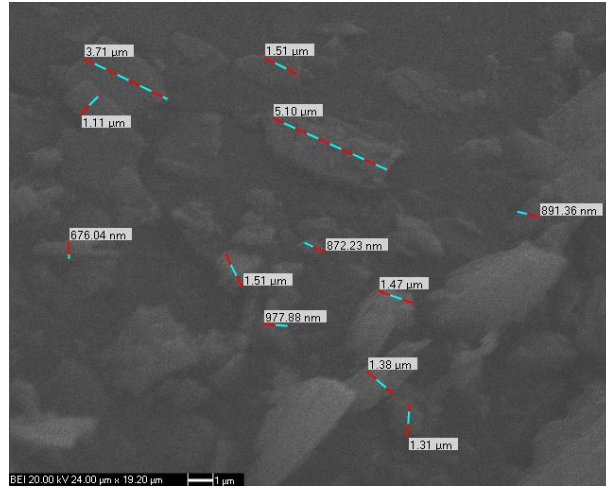
Şekil 3. 66 Y_2 : A-B'den 70°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x



Şekil 3. 67 Y_2 : A-B'den 80°C ve 10dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x



Şekil 3. 68 Y₂: A-B'den 80°C ve 15dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x



Şekil 3. 69 Y₂: A-B'den 80°C ve 20dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüsü 5000x

3.6.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y₃)

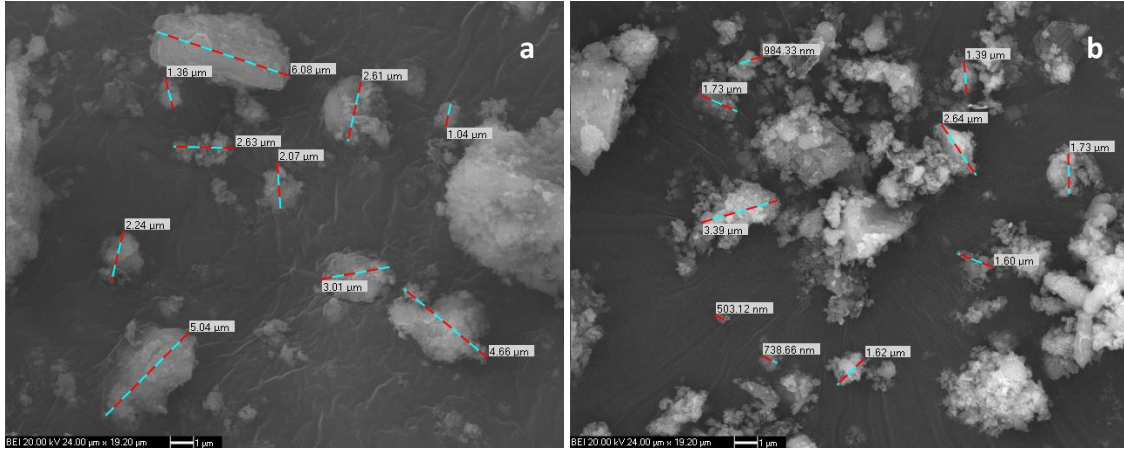
Katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yöntemi magnezyum oksit, borik asit ile magnezyum oksit, bor oksit den 800°C - 1000°C arası, 240 dakikada, 3:2 ve 1:1 oranı ile sentezlenen numunelerin SEM yüzey morfolojileri incelenmiştir. 600°C ve 700°C'de faz oluşumları tam oluşmadığı için SEM analizine gerek duyulmamıştır.

3.6.3.1 Magnezyum Oksit - Borik Asit

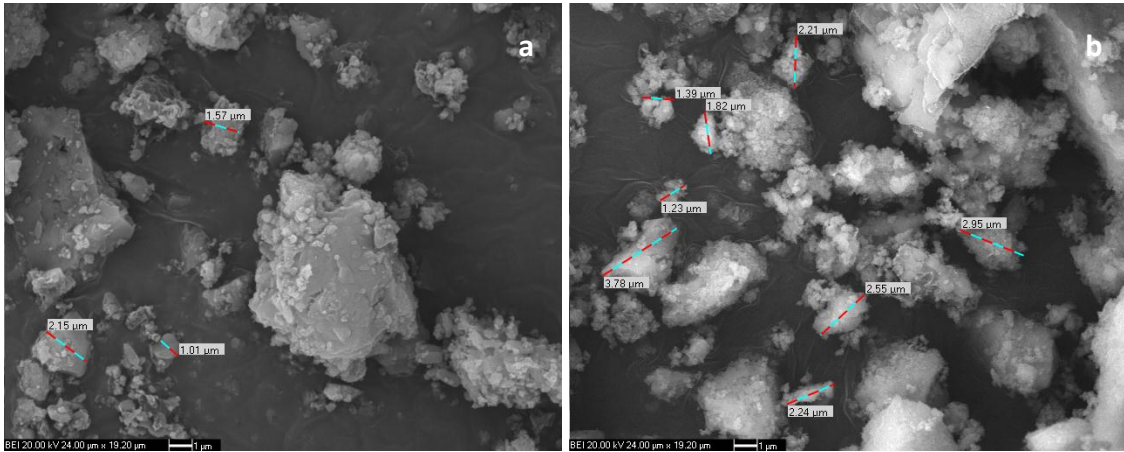
Magnezyum oksit ve borik asitten sentezlenen magnezyum borat minerallerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.70 - Şekil 3.72 arasında verilmiştir [46].

Magnezyum oksit ve borik asitten 800°C'de, 1:1 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları 1.04µm ile 3.61µm değişirken, 3:2 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları 503.12nm ile 3.39µm arasında değişiklik göstermiştir.

1000°C'de, 1:1 oranında 585.77nm ile 3.91µm tane boyutunda elde edilirken, 3:2 oranında ise 716.44nm ile 4.52µm arasında değişiklik göstermiştir.



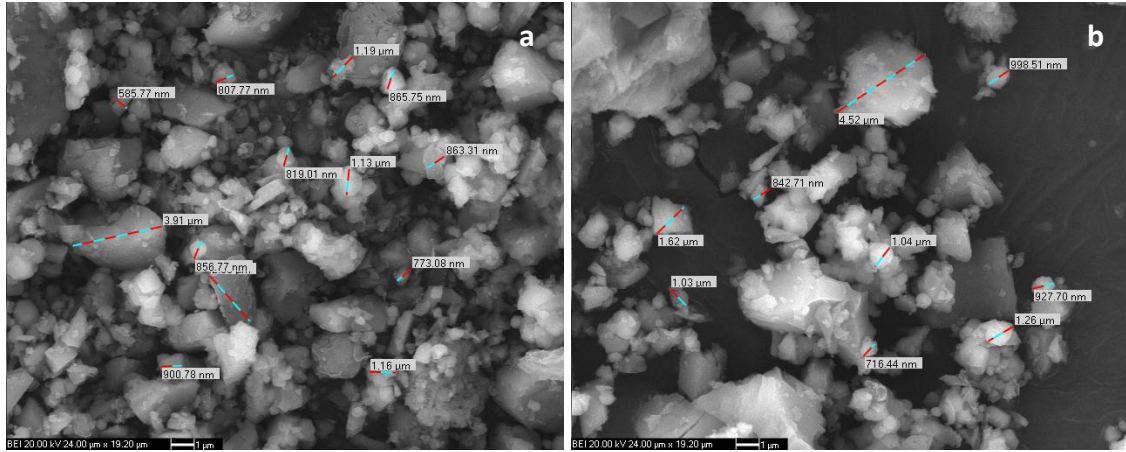
Şekil 3. 70 Y₃: M-H'den 800°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 5000x, mol oranları a. 1:1, b. 3:2 [46]



Şekil 3. 71 Y₃: M-H'den 900°C, 240 dk'da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 5000x, mol oranları a. 1:1, b. 3:2 [46]

900°C'de, 1:1 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin en küçük tane boyutu 1.01 µm olarak görülürken, maksimum tane boyutunun 6.00µm'den büyük olduğu görülmüştür. 3:2 oranında ise sentezlenen magnezyum borat minerallerinin

tane boyutlarının $1.23\mu\text{m}$ ile $3.78\mu\text{m}$ arasında değişiklik gösterdiği Şekil 3.71’de görülmektedir.

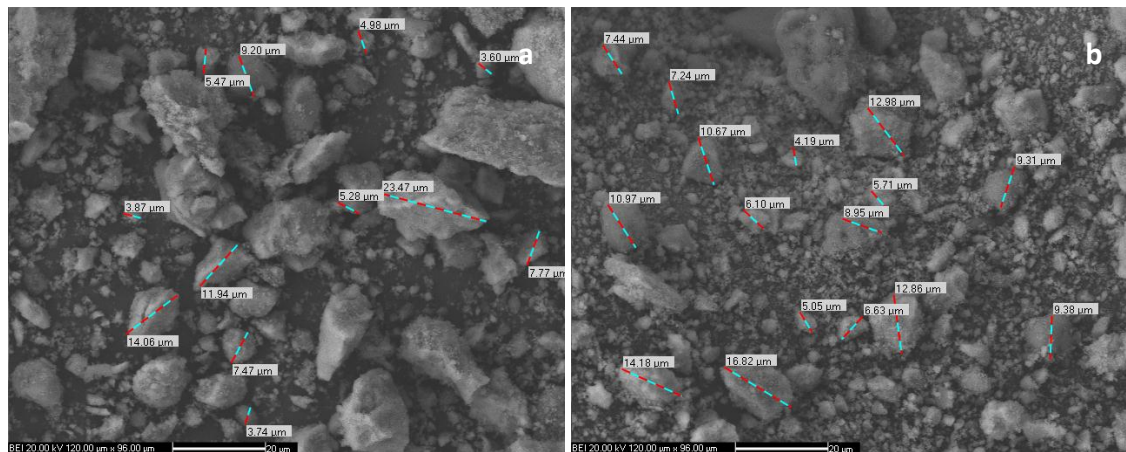


Şekil 3. 72 Y_3 : M-H’den 1000°C , 240 dk’da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 5000x, mol oranları a. 1:1, b. 3:2 [46]

3.6.3.2 Magnezyum Oksit - Bor Oksit

Magnezyum oksit ve bor oksitten sentezlenen minerallerin tane boyutları, magnezyum oksit ve borik asitten sentezlenen minerallerden daha büyük oldukları Şekil 3.73 ile Şekil 3.75 arasında görülmektedir.

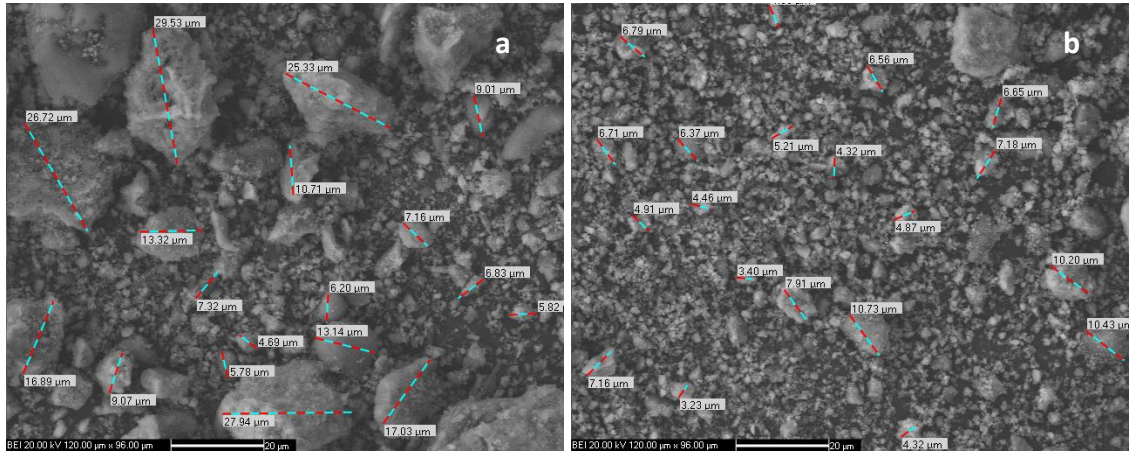
800°C ’de, 1:1 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, $3.60\mu\text{m}$ ile $23.47\mu\text{m}$ arasında değişirken, 3:2 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları $4.19\mu\text{m}$ ile $16.82\mu\text{m}$ arasında değişmiştir.



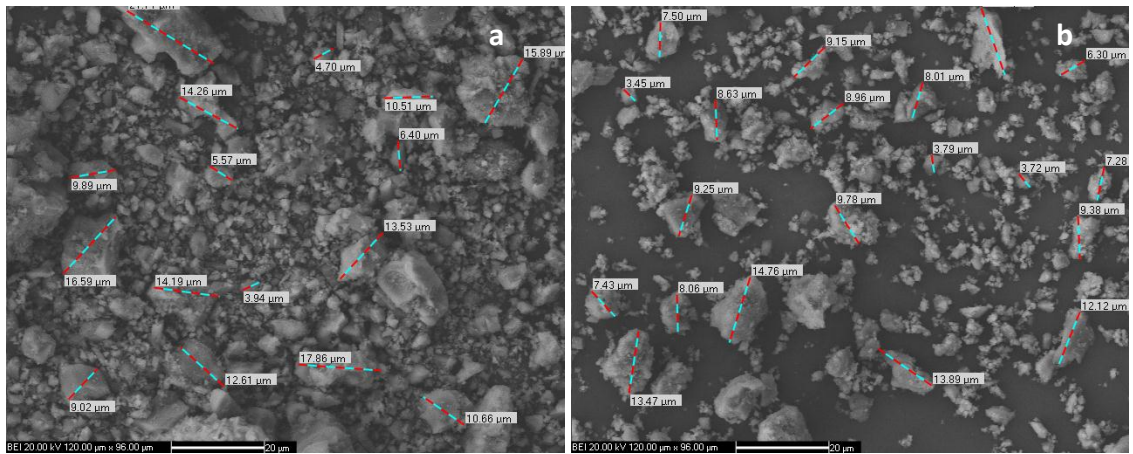
Şekil 3. 73 Y_3 : M-B’den 800°C , 240 dk’da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 1000x, mol oranları a. 1:1, b. 3:2

900°C’de sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları 800°C’ye göre daha düşük olarak elde edilmiştir. 900°C’de, 1:1 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları, 5.78µm ile 29.53µm arasında değişirken, 3:2 oranında sentezlenen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları 3.23µm ile 10.73µm arasında değişmiştir.

1000°C’ye gelindiğinde, 1:1 oranındaki sentezlerin tane boyutları, 3.94µm ile 17.86µm arasında değişirken, 3:2 oranındakilerin tane boyutları 3.72µm ile 13.89 µm arasında değişmiştir.



Şekil 3. 74 Y₃: M-B’den 900°C, 240 dk’da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 1000x, mol oranları a. 1:1, b. 3:2

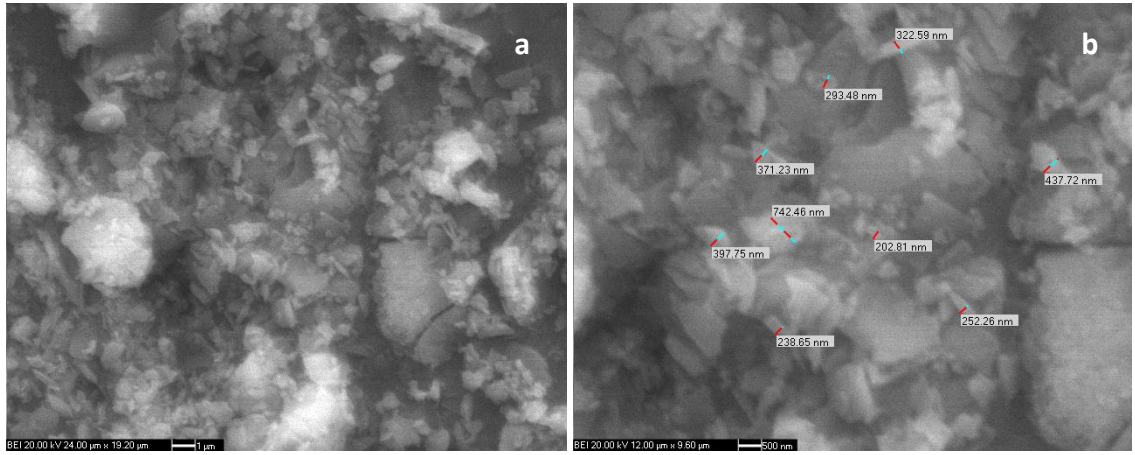


Şekil 3. 75 Y₃: M-B’den 1000°C, 240 dk’da sentezlenen magnezyum boratın SEM görüntüleri 1000x, mol oranları a. 1:1, b. 3:2

3.6.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y₄)

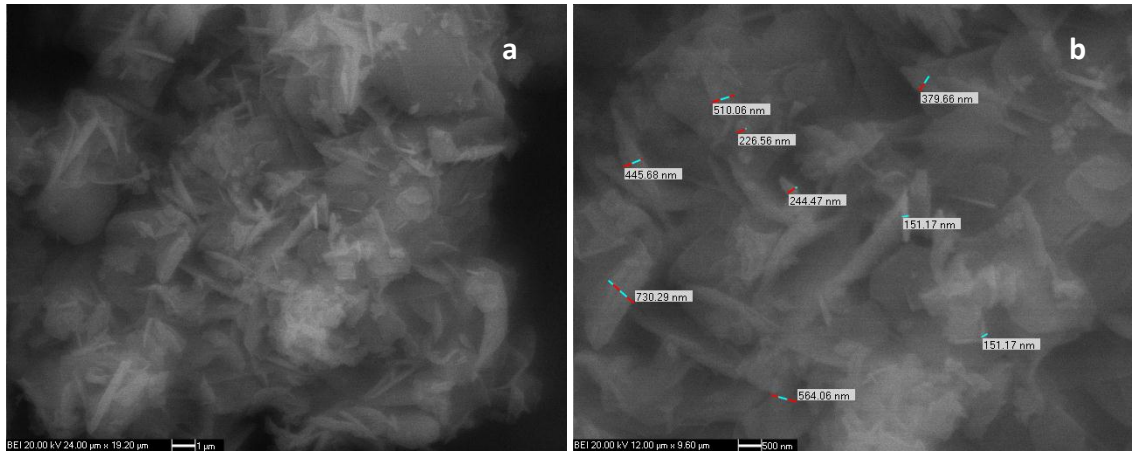
Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile magnezyum oksit ve borik asitten, 270W, 360W ve 600W güçte, 1:4 mol oranında, yıkama sonrası elde edilen üç saf ürünün SEM yüzey morfolojileri incelenmiştir (Şekil 3.76 - Şekil 3.78).

270W 1:4 oranında yapıda nano boyutlu transparan ince çubuk kristaller oluşmuştur. Oluşan kristallerin tane boyutları ise 238.65nm ile 742.46nm arasında değişmektedir (Şekil 3.76).



Şekil 3. 76 Y₄: M-H'den 270W 1:4 mol oranındaki üretimin SEM görüntüleri, a.5000x, b. 10000x

360W 1:4 oranında yapıda bu sefer 270W'dan daha ince nano boyutlu transparan ince çubuk kristaller oluşmuştur. Kristal tane boyutları 151.17nm ile 730.29nm arasında değişmektedir (Şekil 3.77).



Şekil 3. 77 Y₄: M-H'den 360W 1:4 mol oranındaki üretimin SEM görüntüleri, a.5000x, b. 10000x

600W'daki üretimde tane boyutları artarken 270W ve 360W'da oluşan ince transparan tane boyutlu çubuklar belirginliklerini kaybetmişlerdir. 600W'daki üretimde tane boyutu 293.99nm ile 1.19µm arasında değişmektedir.

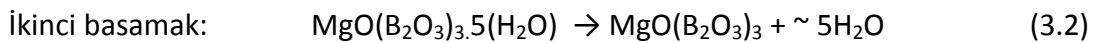
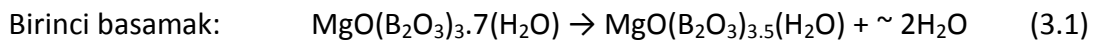


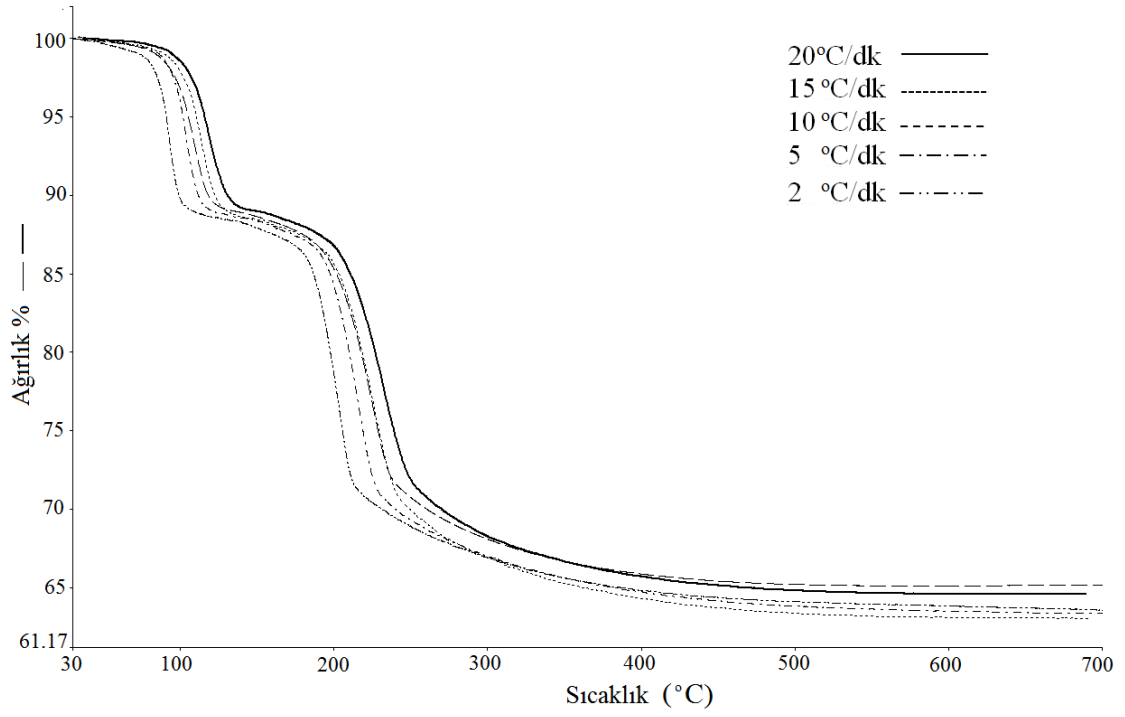
Şekil 3. 78 Y₄: M-H'den 600W 1:4 mol oranındaki üretimin SEM görüntüleri, a.5000x, b. 10000x

3.7 Admontit Mineralinin Dehidrasyon Kinetiğinin İncelenmesi

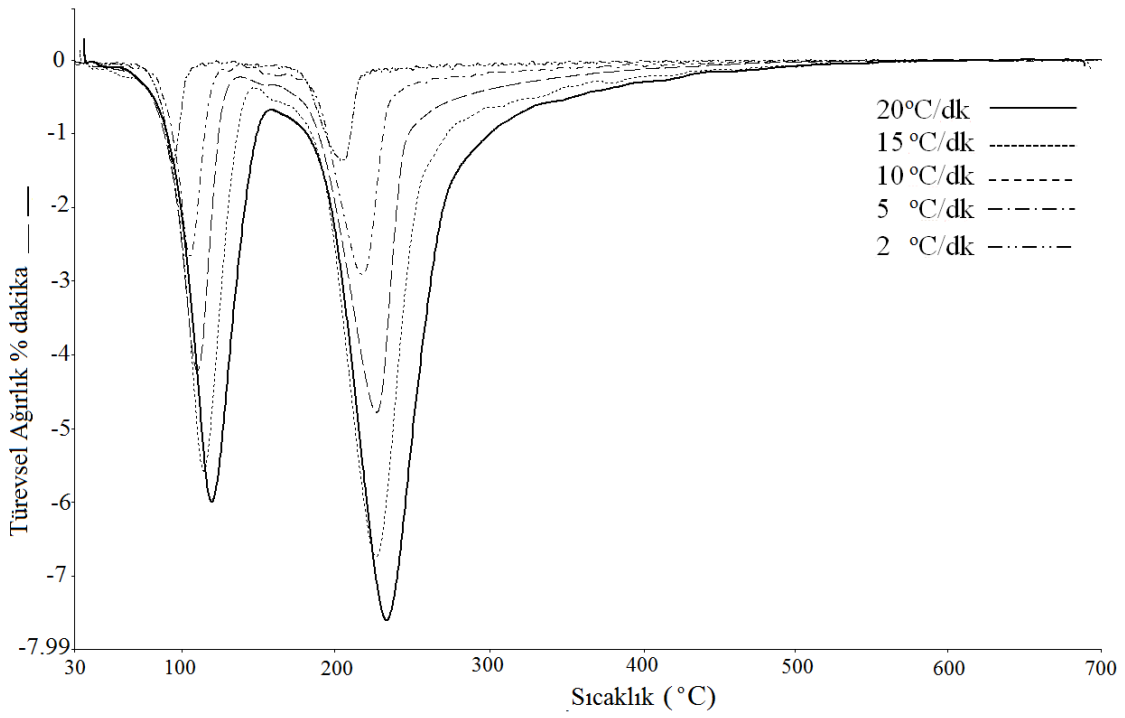
Şekil 3.79 ve Şekil 3.80'de magnezyum oksit ve borik asitten hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile 100°C ve 240 dakikada sentezlenen admontit mineralinin çeşitli sıcaklıklardaki TG ve DTA eğrileri verilmiştir. Elde edilen kinetik parametreler Çizelge 3.11'de sunulmuştur.

Şekil 3.80'den görüldüğü üzere, Admontit mineralinin termal ayrışması ile su kaybı iki basamakta gerçekleşmektedir. Şekil 3.79'da verilen termal gravimetri analizinden yola çıkarak reaksiyon mekanizmasının şu şekilde gerçekleştiği söylenebilir:





Şekil 3. 79 Y_1 : M-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin TG eğrileri

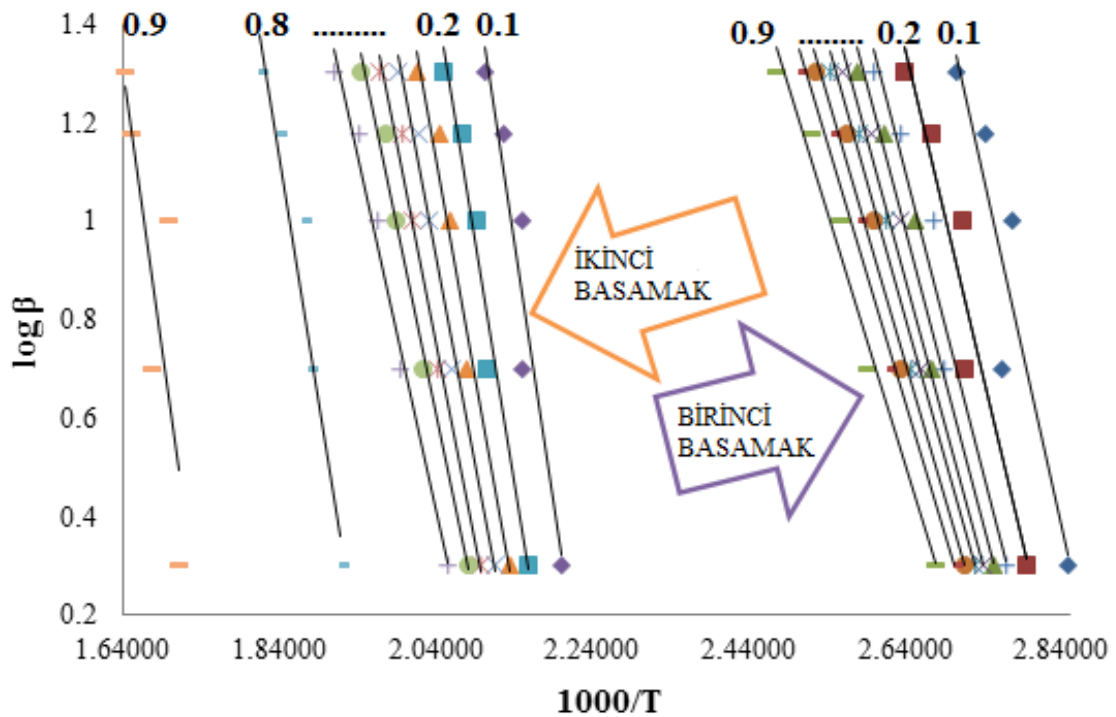


Şekil 3. 80 Y_1 : M-H'den 100°C ve 240 dk'da sentezlenen admontitin DTA eğrileri

Çizelge 3. 11 Admontit mineralinin Ozawa, Kissinger ve Doyle metodları ile hesaplanan kinetik parametreleri

Dehidrasyon Basamakları	Kinetik Parametreler					
	Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)			Önüstel Faktörü, k_0 (dk ⁻¹)		
	Ozawa	Kissinger	Doyle	Ozawa	Kissinger	Doyle
Birinci	107.72	88.79	90.48	-	5.98×10^{11}	4.01×10^{14}
İkinci	165.42	129.78	131.24	-	1.98×10^{13}	1.44×10^{16}

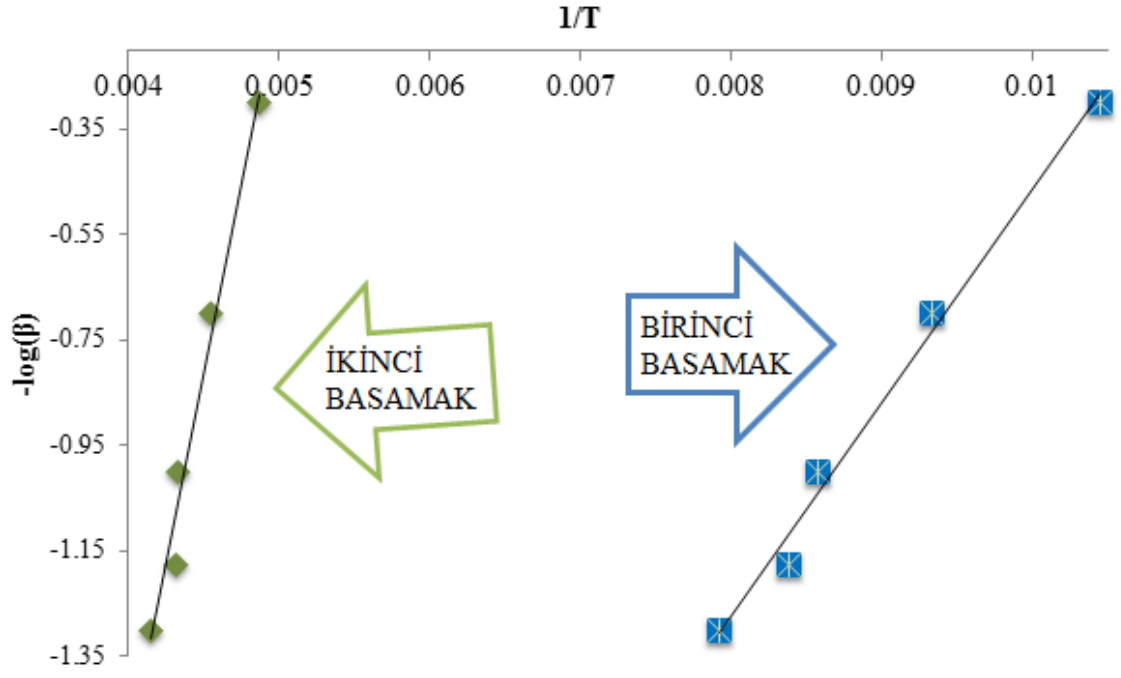
Ozawa metodu ile hesaplanan admontit mineralinin kinetik parametreleri Şekil 3.81'den elde edilmiştir. Bu metotta dönüşüm oranına göre aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Birinci ve ikinci dehidrasyon basamaklarından elde edilen aktivasyon enerjileri sırası ile 107.72 kJ/mol ve 165.42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



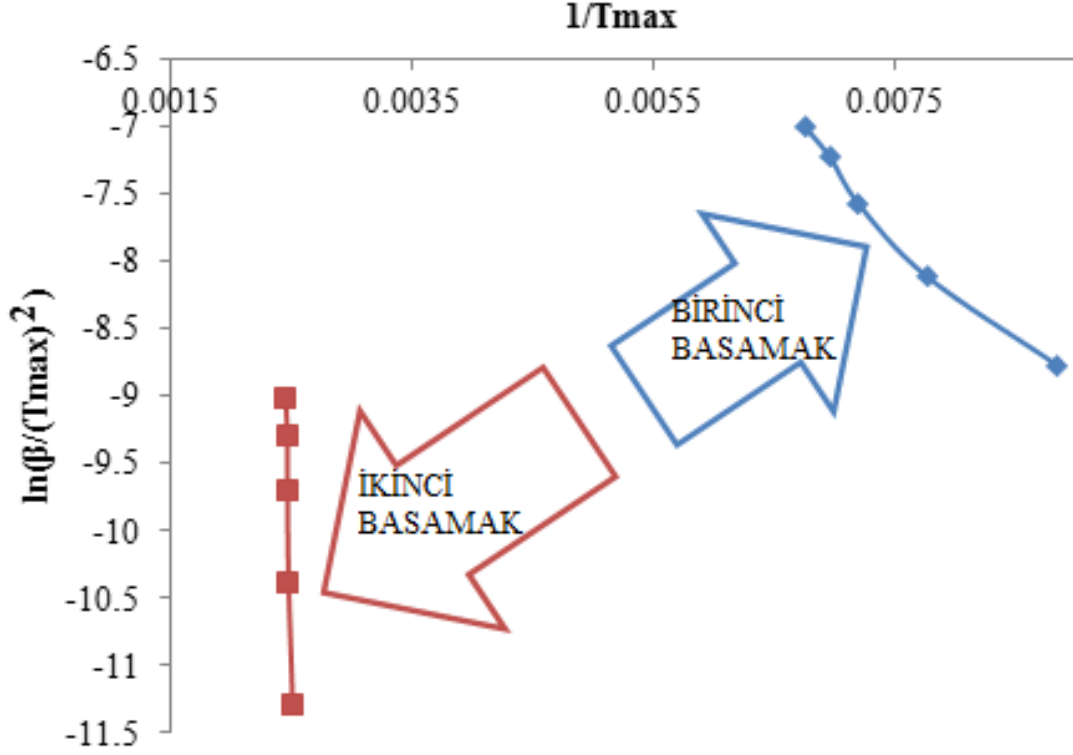
Şekil 3. 81 Ozawa metodu ile elde edilen dehidrasyon basamakları

Kissinger metodunu kullanarak, birinci ve ikinci dehidrasyon basamakları için aktivasyon enerjisi ve ön-üstel faktörü hesaplanmıştır (Şekil 3.81). Birinci basamak için, aktivasyon enerjisi ve önüstel faktörü 88.79 kJ/mol ve 5.98×10^{11} dk⁻¹ olarak, ikinci

basamak için, aktivasyon enerjisi ve ön-üstel faktörü 129.78 kJ/mol ve $1.98 \times 10^{13} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 82 Doyle metodu ile elde edilen dehidrasyon basamakları



Şekil 3. 83 Kissinger metodu ile elde edilen dehidrasyon basamakları

Doyle metoduna gelindiğinde ise birinci ve ikinci basamakta elde edilen aktivasyon enerjileri sırası ile 90.48 kJ/mol ve 131.24 kJ/mol, ön üstel faktörleri ise $4.01 \times 10^{14} \text{ dk}^{-1}$ ve $1.44 \times 10^{16} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Üç metotdan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, birinci ve ikinci basamaktaki aktivasyon enerjileri sırası ile, 89 kJ/mol ile 107 kJ/mol arasında ve 130 kJ/mol ile 165 kJ/mol, gerçekleştiği görülmektedir. Metotlardan elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirlerine olan yakınlığı göze çarpmaktadır.

3.8 Ra-Be Kaynağı ile Yapılan Nötron Geçirgenlik Sonuçları

3.8.1 Yapay Admontit Minerali

Magnezyum oksit ve borik asitten hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile 100°C ve 240 dakikada sentezlenen admontit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri Çizelge 3.12’de verilmiştir [80].

Çizelge 3. 12 Admontit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri [80]

Admonit miktarı (g)	x (mm)	I/I ₀ (%)	$\Sigma_t \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
10	6.0	68.8 ± 1.64	0.624 ± 0.0397
15	9.5	68.2 ± 2.22	0.403 ± 0.0343
20	15.0	63.1 ± 0.74	0.307 ± 0.0078

Nötron geçirgenlik deney sonuçlarından artan numune kalınlığına bağlı olarak nötron geçirgenliğinin ve toplam makroskopik tesir kesitlerinin beklendiği üzere azaldığı görülmektedir. En düşük nötron geçirgenlik değeri, 15mm olan mineralde görülmüş ve değeri $63.1 \pm 0.74\%$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek nötron geçirgenlik değeri $68.8 \pm 1.64\%$ ile 6mm’lik mineralde görülmüştür [80].

3.8.2 Kurnakovit Minerali

Kurnakovit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri Çizelge 3.13’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarından nötron geçirgenliklerinin ve toplam tesir kesitlerinin kalınlık arttıkça beklendiği gibi azaldığı görülmektedir. En düşük nötron geçirgenlik değeri 56.5

$\pm 0.20\%$ ile 15.1mm'lik pellet kalınlığında, en yüksek nötron geçirgenlik değeri ise 61.2 $\pm 1.52\%$ ile 5.3mm'lik pellet kalınlığında elde edilmiştir [81].

Çizelge 3. 13 Kurnakovit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri [81]

Tane boyutu (μm)	-90	+90, -150	+150, -250	+250, -400
x #1 (mm)	5.9	5.8	5.7	5.3
x #2 (mm)	8.7	-	8.2	8.2
x #3 (mm)	14.1	15.1	-	13.7
I/I_0 #1 (%)	60.4 ± 0.20	58.9 ± 0.48	61.0 ± 0.70	61.2 ± 1.52
I/I_0 #2 (%)	59.1 ± 0.43	-	59.9 ± 0.72	60.3 ± 0.78
I/I_0 #3 (%)	57.9 ± 0.24	56.6 ± 0.20	-	57.9 ± 0.41
Σ_t #1	0.855 ± 0.0056	0.913 ± 0.0141	0.867 ± 0.0201	0.862 ± 0.0436
Σ_t #2	0.605 ± 0.0084	-	0.625 ± 0.0147	0.617 ± 0.0158
Σ_t #3	0.388 ± 0.0029	0.377 ± 0.0023	-	0.362 ± 0.047

3.8.3 İnderit Minerali

İnderit mineralinin nötron geçirgenlik sonuçları Çizelge 3.14'de verilmiştir. Elde edilen bulgulardan yola çıkarak, nötron geçirgenliklerinin ve tesir kesitlerinin kalınlık arttıkça beklendiği gibi bu mineralde de azaldığı görülmektedir. En düşük nötron geçirgenlik değeri $57.3 \pm 0.34\%$ ile 13.8mm'lik pellet kalınlığında, en yüksek nötron geçirgenlik değeri ise $63.2 \pm 0.05\%$ ile 5.5mm'lik pellet kalınlığında elde edilmiştir [82].

Çizelge 3. 14 İnderit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri [82]

Tane boyutu (µm)	-90	+90, -150	+150, -250	+250, -400
x #1 (mm)	5.5	5.5	5.6	5.8
x #2 (mm)	8.3	8.2	8.8	8.2
x #3 (mm)	13.8	15.6	14.8	13.8
I/I_0 #1 (%)	62.7 ± 0.32	63.2 ± 0.05	61.7 ± 0.32	60.6 ± 0.03
I/I_0 #2 (%)	61.2 ± 0.49	60.6 ± 0.20	60.4 ± 0.74	59.0 ± 0.44
I/I_0 #3 (%)	57.3 ± 0.34	56.1 ± 0.23	56.0 ± 0.27	55.0 ± 0.67
Σ_t #1	0.849 ± 0.0093	0.834 ± 0.0014	0.862 ± 0.0093	0.864 ± 0.0009
Σ_t #2	0.592 ± 0.0096	0.611 ± 0.0040	0.573 ± 0.0139	0.615 ± 0.0089
Σ_t #3	0.404 ± 0.0043	0.371 ± 0.0026	0.391 ± 0.0033	0.420 ± 0.0087

3.8.4 Bor Karbür

Yerel bir fabrikadan edinilen borkarbür'ün XRD sonuçlarına göre aslında saf olmadığı görülmüştür. Üç farklı faz oluşan mineralin fazları sırası ile "01-071-0033" kodlu " $B_{13.7772} C_{1.4840}$ ", "00-023-0073" kodlu "Bor" ve "01-074-0945" kodlu "Bor" olarak bulunmuştur.

Nötron geçirgenlik değerleri Çizelge 3.15'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere, artan kalınlığa bağlı olarak nötron geçirgenlik düşmüş ve en düşük değeri 6.6mm kalınlığında $62.1 \pm 0.29\%$ ile almıştır.

Çizelge 3. 15 Bor karbürün nötron geçirgenlik değerleri [84]

Bor karbür miktarı (g)	Mineral Kalınlığı (mm)	I/I_0 (%)	Σ_t (cm ⁻¹)
5.2	2.9	64.9 ± 0.14	1.491 ± 0.0074
10.4	5.4	63.3 ± 0.22	0.847 ± 0.0064
12.5	6.6	62.1 ± 0.29	0.722 ± 0.0071

3.8.5 Minerallerin Kıyaslanması

Kipcak vd. yaptığı çalışmalarda, kurnakovit mineralinin, inderit mineraline göre nötron geçirgenliğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Sentezlenen admontit mineralinin nötron geçirgenlik değerleri Türkiye’de bulunan magnezyum borat mineralleri ve bor karbür ile kıyaslandığında aynı veya benzer kalınlıklarda admontit mineralinin nötron geçirgenliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 3.16). Bor karbür’ün deneylerde kullanılan kalınlığı diğerlerine göre ince olduğu için nötron geçirgenliği düşük gibi gelebilir, fakat inderit ve kurnakovit mineralinin 15.1mm ve 15.6mm’de gösterdiği geçirgenlik değerini sadece 6.6mm’de elde etmektedir [80-84].

Çizelge 3. 16 Admontit, kurnakovit, inderit ve bor karbürün nötron geçirgenlik değerleri [80-84]

Mineral	Mineral Kalınlığı (mm)	I/I ₀ (%)
Admontit	6.0 - 15.0	63.1 - 68.8
Inderit	5.5 - 15.6	57.3 - 63.2
Kurnakovit	5.3 - 15.1	56.6 - 61.2
Bor karbür	2.9 - 6.6	62.1 - 64.9

Kipcak vd. yaptığı çalışmada mineralin su içeriğinin artması ile nötron geçirgenliğinin düştüğünü irdelenmiştir. Kurnakovite ve inderit minerallerine bakıldığında ($Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$) her iki mineralin yapısında 15 mol kristal su olduğu görülmektedir. Admontit mineralinde ise ($MgB_6O_{10} \cdot 7H_2O$) 7 mol kristal su bulunmaktadır. Su (H_2O) iyi bir nötron tutucu olduğu için, admontit mineralinin nötron geçirgenlik değerinin kurnakovit ve inderit mineralinden düşük olması beklenen bir sonuçtur [66].

3.9 Am-Be Kaynağı ile Yapılan Nötron Geçirgenlik Sonuçları

Magnezyum oksit ve bor oksitten katı-hal, yüksek sıcaklık fırını ile 100°C ve 240 dakikada, 3:2 ve 1:1 oranında sentezlenen susuz magnezyum borat minerallerinin nötron geçirgenlik değerleri Çizelge 3.17’de verilmiştir.

Çizelge 3. 17 Katı-Hal, yüksek sıcaklık fırını ile sentezlenen ürünlerin nötron geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	M-B*, 3-2	M-B*, 1-1
x #1 (mm)	5.5	5.5
x #2 (mm)	7.5	7.5
x #3 (mm)	12.5	12.5
I/I ₀ #1 (%)	65.5 ± 2.66	84.3 ± 2.54
I/I ₀ #2 (%)	62.6 ± 2.98	81.3 ± 3.07
I/I ₀ #3 (%)	61.8 ± 2.93	77.2 ± 4.02
Σ _t #1	0.771 ± 0.0739	0.311 ± 0.0548
Σ _t #2	0.626 ± 0.0635	0.277 ± 0.0504
Σ _t #3	0.386 ± 0.0380	0.208 ± 0.0417

* M: MgO, B: B₂O₃

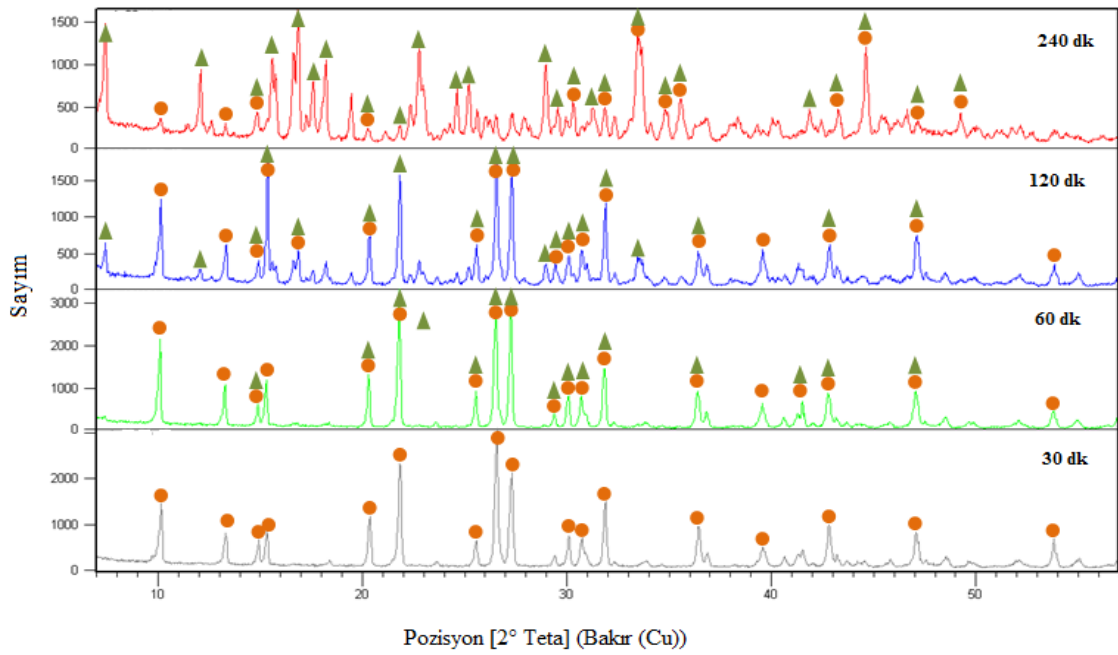
Sonuçlardan görüldüğü gibi, 3:2 oranında sentezlenen mineralin 1:1 oranında sentezlenen minerallere göre nötron geçirgenlikleri daha düşüktür. XRD sonuçları incelendiğinde 3:2 oranında sentezlenen mineralin “K” kristal skoru 61, “MB³” kristal skoru 38’dir. 1:1 oranında sentezlenen mineralin “K” kristal skoru 58, “MB³” kristal skoru ise 55’dir. “K” ve “MB³” mineralleri sırası ile kotoit ve açık formülü “Mg₃(BO₃)₂”, magnezyum borat ve açık formülü “Mg₂(B₂O₅)” dir. 3:2 oranında sentezlenen minerallerde 1:1 oranında sentezlenenlere göre, kotoit skoru yüksek, magnezyum borat skoru ise düşüktür. Nötron geçirgenlik sonuçlarından anlaşıldığı gibi kotoit minerali magnezyum borat mineralinden daha iyi nötron tutucu özellik göstermiştir. 3:2 oranındaki sentezlerde de kotoit kristal skorları yüksek olduğu için 1:1 oranında sentezlenen minerallere göre daha iyi nötron tutma performansı göstermiştir. Her iki oranda da kalınlık arttıkça nötron geçirgenliği ve toplam makroskopik tesir kesitleri düşmüştür.

3.10 Magnezyum Boratlar ile İlgili Yapılan Diğer Sentezlerin XRD Sonuçları

3.10.1 Düşük Sıcaklıklarda Magnezyum Borat Sentezleri XRD Sonuçları

Çalışmada elde edilen XRD sonuçları Şekil 3.84, Şekil 3.85 ve Çizelge 3.18’de, verilmiştir.

60°C sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen hidrotermal sentezlerde reaksiyonun ilk 30 dakikasında sadece mkalisterit oluşumu gözlemlenmiştir. 60 dakika, 120 dakika ve 240 dakikalık reaksiyonlarda ise mkalisterit ve admontit oluşmuştur. Reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak admontit skoru artmış ve düzenli kristal yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Mkalisterit skorları ise artan süre ile birlikte düşmüştür.



Şekil 3. 84 60°C’deki sentez ürünlerinin XRD patternleri [44], [45]

70°C sıcaklıkta hidrotermal koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonların ilk 60 dakikasında sadece mkalisterit oluşumu gözlemlenmiştir. 30 dakika, 120 dakika ve 240 dakikalık reaksiyonlarda ise mkalisterit ve admontit oluşmuştur. Reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak mkalisterit skoru azalırken admontit skoru artış göstermiştir. 240 dakikalık

reaksiyonda ise magnezyum borat hidrat oluşumu gözlemlenmiştir ve en yüksek verim 120 dakikalık reaksiyonda meydana gelmiştir.

Çizelge 3. 18 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile düşük sıcaklıklarda sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları [44], [45]

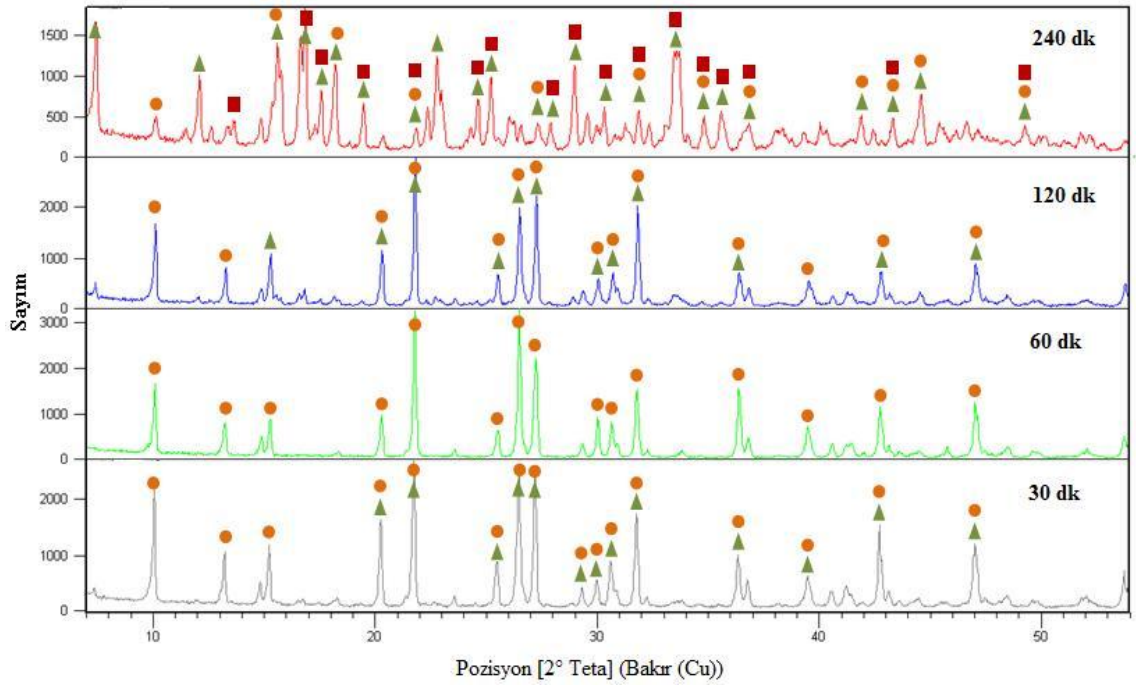
Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları		
		M-H*		
		▲	●	■
60	30	-	84	-
	60	16	89	-
	120	63	85	-
	240	82	49	-
70	30	18	87	-
	60	-	85	-
	120	56	85	-
	240	84	57	23

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

▲ = Admontit, pdf # = 01-076-540, MgO(B₂O₃)₃·7(H₂O)

● = Mkalisterit, pdf # = 01-070-1902, Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂·9(H₂O)

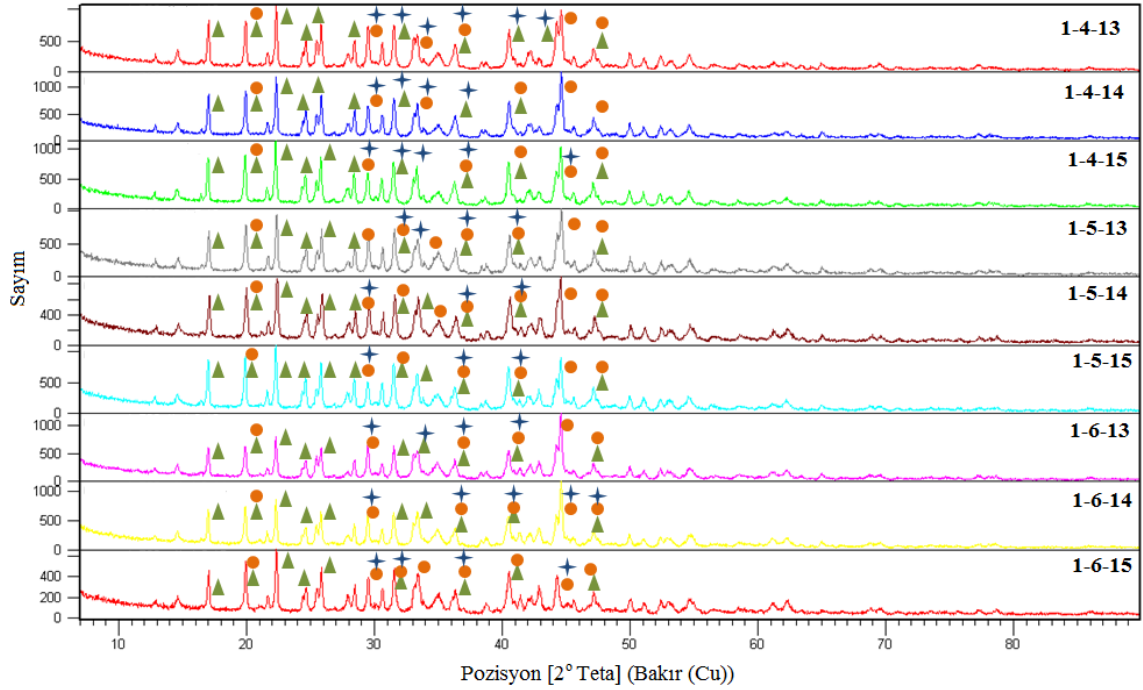
■ = Magnezyum bor hidrat, pdf # = 01-073-0638, MgB₆O₇(OH)₆·3(H₂O)



Şekil 3. 85 70°C'deki sentez ürünlerinin XRD patternleri [45]

3.10.2 Klor İçerikli Magnezyum Borat Sentezleri XRD Sonuçları

Çalışmada elde edilen XRD sonuçları Şekil 3.86'da ve Çizelge 3.19'da verilmiştir [50].



Şekil 3. 86 600°C'de sentezlenen ürünlerin XRD patternleri [50]

600°C sıcaklıkta, magnezyum oksit, magnezyum klorür ve borik asit bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda, klor içerikli magnezyum borat olan borasit, XRD verilerine göre skorları 48-62 arasında değişmektedir. En düşük değer olan 48 skorunu 1:4:15 kodlu numunede alırken en yüksek olan 62 skorunu ise 1:4:13, 1:5:13, 1:6:13 ve 1:6:14 oranlarında almıştır. Yan ürün olarak suanit ve magnezyum borat oluşmuştur. Suanit skorları 17-31 arasındadır. Suanitin en yüksek skoru 1:6:13 oranında, en düşük skoru ise 1:4:15 numunesinde elde edilmiştir. Diğer yan ürün olan magnezyum borat ın düşük skoru 71 ile 1:5:13 kodlu numunede, en yüksek skoru da 79 ile 1:4:14 oranlı numunede almıştır. Yan ürün olarak suanit magnezyum borattan bütün denemelerde daha düşük skorda elde edilmiştir [49].

Çizelge 3. 19 Katı-Hal yüksek sıcaklık fırını yöntemi ile 600°C sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları [50]

Sıcaklık (°C)	MgCl ₂ :MgO:H ₃ BO ₃	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları		
	mol oranı	✚	▲	●
600	1:4:13	62	74	23
	1:4:14	52	79	22
	1:4:15	48	74	17
	1:5:13	62	71	19
	1:5:14	60	75	22
	1:5:15	51	78	27
	1:6:13	62	74	31
	1:6:14	62	72	29
	1:6:15	59	74	28

✚ = Borasit, pdf # = 01-071-0750, Mg₃B₇O₁₃Cl

▲ = Magnezyum Borat, pdf # = MgB₄O₇

● = Magnezyum bor hidrat, pdf # = 01-073-2107, Mg₂B₂O₅

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

4.1 XRD Skor Model Grafikleri

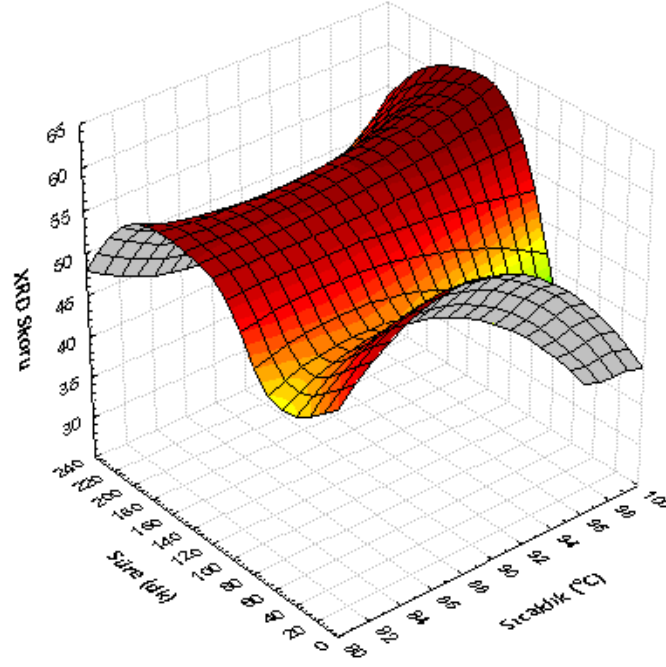
Tez çalışmasının “Bölüm 3, Analiz Sonuçları” kısmında deneysel olarak elde edilen XRD skorlarından Statistica programı kullanılarak model grafikleri elde edilmiştir.

4.1.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y₁)

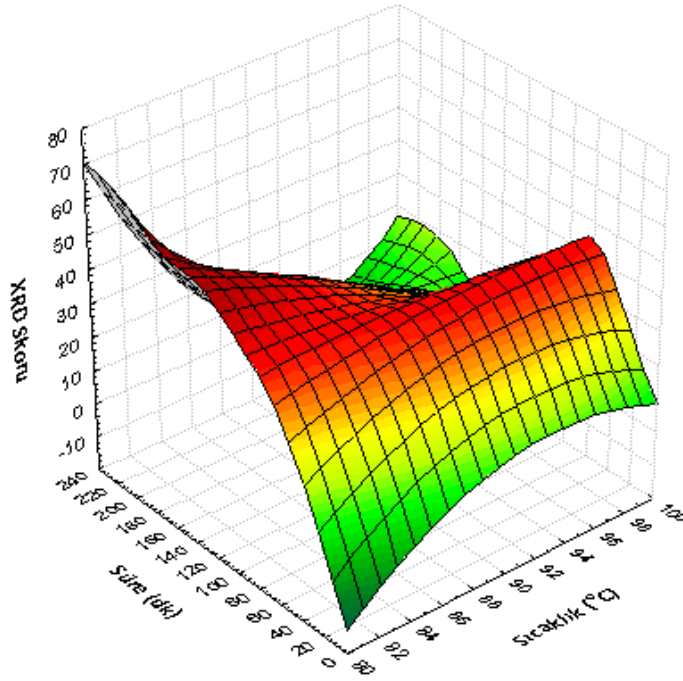
Magnezyum oksit, atık magnezyum, borik asit ve bor oksit kullanılarak elde edilen admontit mineralinin XRD kristal skorlarına göre kristalizasyon grafikleri Şekil 4.1 ile Şekil 4.4 arasında verilmiştir.

Şekil 4.1’den görüldüğü üzere magnezyum oksit ve borik asitten elde edilen magnezyum boratların admontit fazlarının en yüksek kristal skorları 80°C ve 100°C sıcaklıklarında görülmekle birlikte artan süre ile birlikte 120 dakika deney süresine kadar artma eğilimi göstermiş, 240 dakika sonunda düşüş yaşanmıştır.

Şekil 4.2’ye bakıldığında magnezyum oksit ve bor oksitten elde edilen magnezyum boratların admontit fazlarının en yüksek kristal skorları 80°C sıcaklıklarında görülmekle birlikte artan süre ile birlikte artma eğilimi göstermiştir.

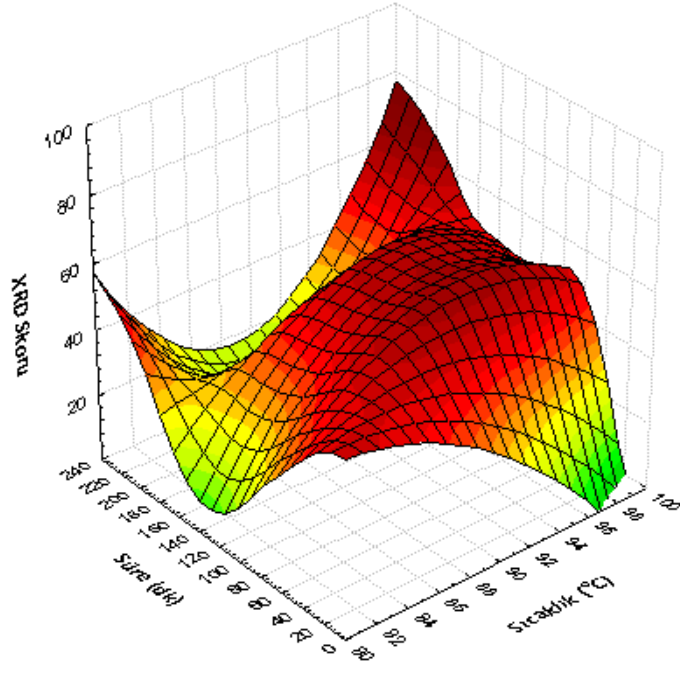


Şekil 4. 1 Y₁: M-H'den admontit oluşumu

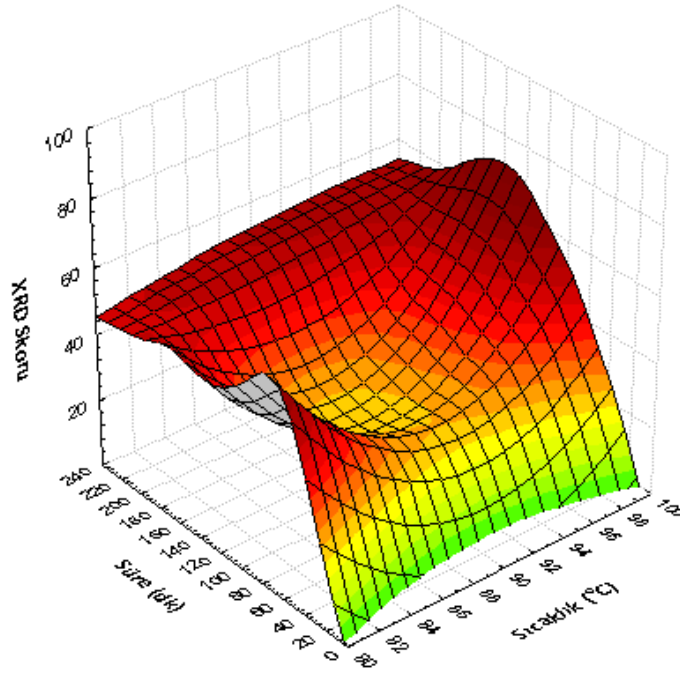


Şekil 4. 2 Y₁: M-B'den admontit oluşumu

Atık magnezyum kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde ise, admontit kristal oluşum skoru, borik asitli reaksiyonda 100°C'de en yüksek değerlere ulaştığı ve 240 dakika reaksiyon süresinde maksimum olduğu görülmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4. 3 Y₁: A-H'den admontit oluşumu

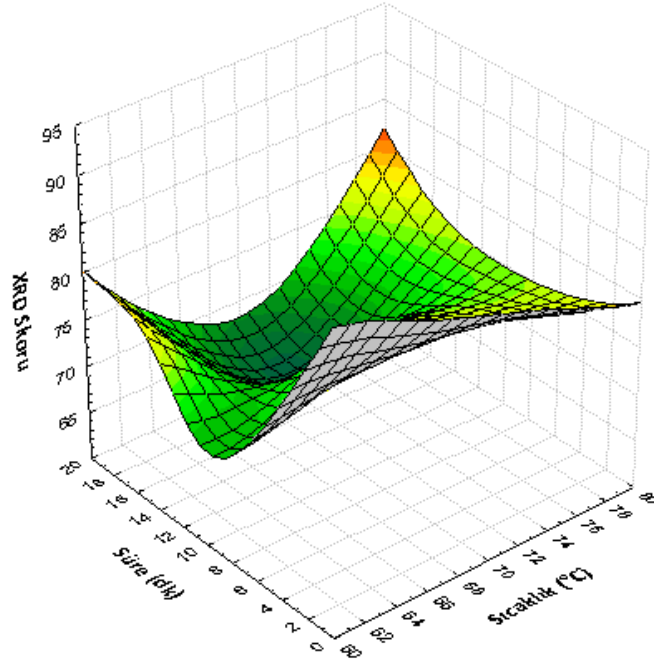


Şekil 4. 4 Y₁: A-B'den admontit oluşumu

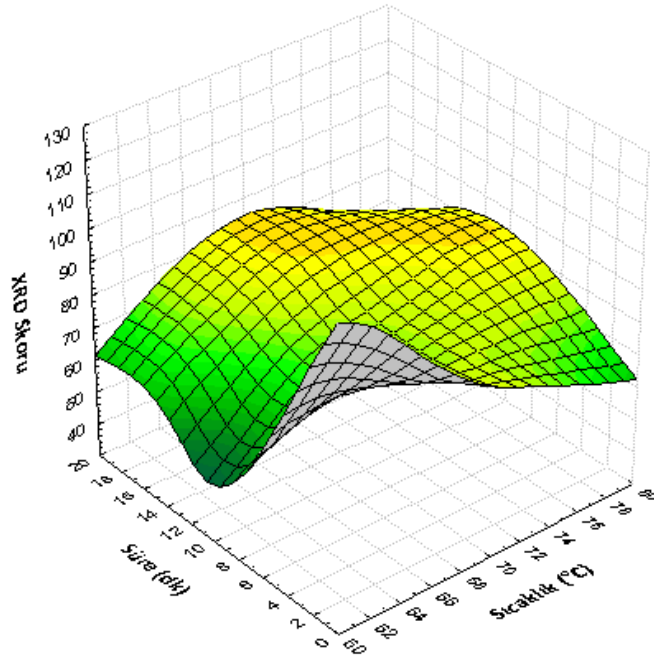
Atık magnezyum ve bor oksitli reaksiyonda yine 100°C civarında admontit fazının skorunun en yüksekler de olduğu ve bu skorun 120 dakika reaksiyon süresine kadar artma sonrasında düşme eğilimi gösterdiği Şekil 4.4'den görülmektedir.

4.1.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y_2)

Bu yöntemde ürünler hem admontit formunda hemde mkalisterit formunda oluşmuştur. XRD kristal skorlarına göre kristalizasyon grafikleri Şekil 4.5 ile Şekil 4.12 arasında verilmiştir.

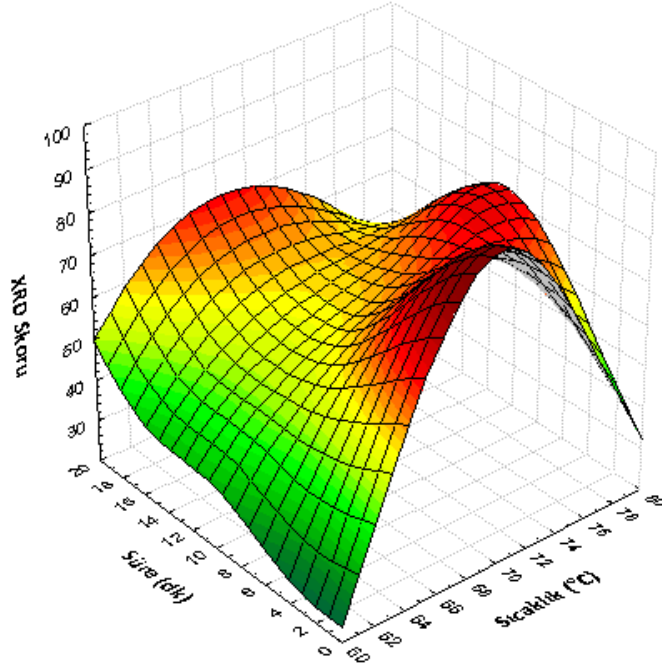


Şekil 4. 5 Y_2 : M-H'den admontit oluşumu

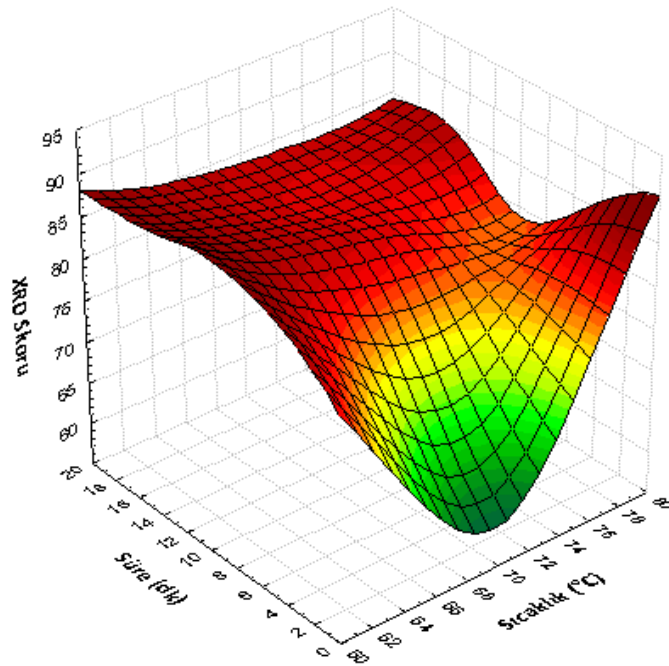


Şekil 4. 6 Y_2 : M-H'den mkalisterit oluşumu

Magnezyum oksit ve borik asitten elde edilen model grafiğinde, admontit oluşum eğilimi 60°C ve 80°C sıcaklıklarda artmış ve artan süre ile birlikte maksimum değerlerine ulaşmıştır (Şekil 4.5). Mkalisterit oluşumunda ise oluşum eğilimi 70°C ve 80°C sıcaklıklarda artmış ve artan süre ile birlikte 70°C’de düşüş, 80°C’de ise 10 dakika reaksiyon süresine kadar artış, sonrasında düşüş yaşandığı görülmüştür (Şekil 4.6).

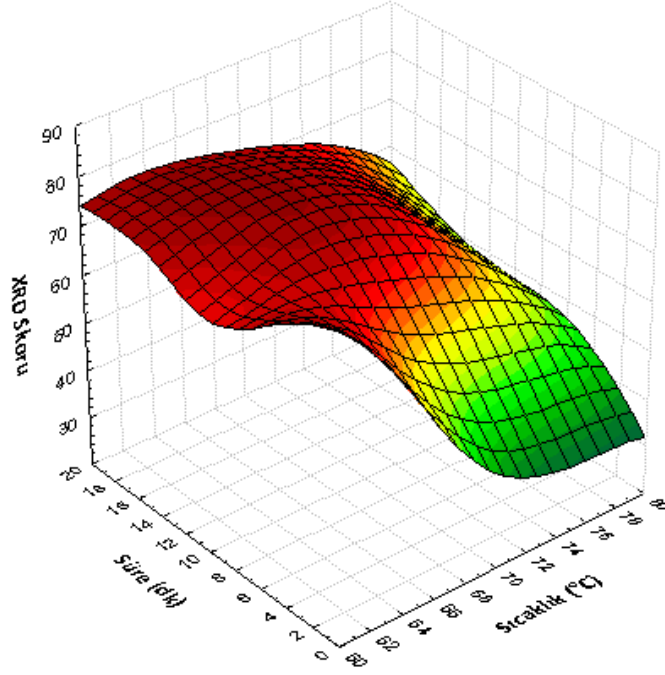


Şekil 4. 7 Y₂: M-B’den admontit oluşumu

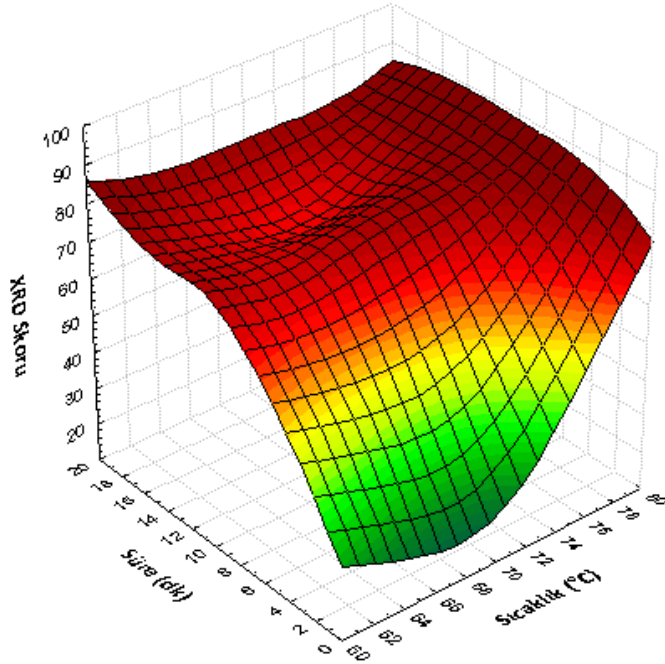


Şekil 4. 8 Y₂: M-B’den mkalisterit oluşumu

Magnezyum oksit ve bor oksit kristal skor grafiğinde, admontit oluşum eğilimi 70°C sıcaklıkta kümelenmiş ve artan süre ile birlikte düşmüştür (Şekil 4.7). Mkalisterit oluşumunda ise sıcaklık arttıkça kristal skorları düşmüş ve en iyi skorlar 60°C'de elde edilmiştir. Süre ile birlikte kristal skoru ciddi bir şekilde değişmemiştir (Şekil 4.8).

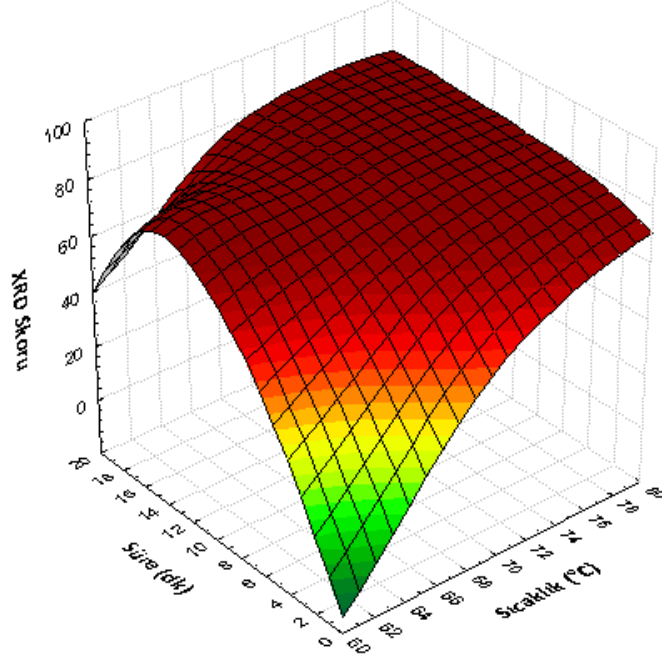


Şekil 4. 9 Y_2 : A-H'den admontit oluşumu

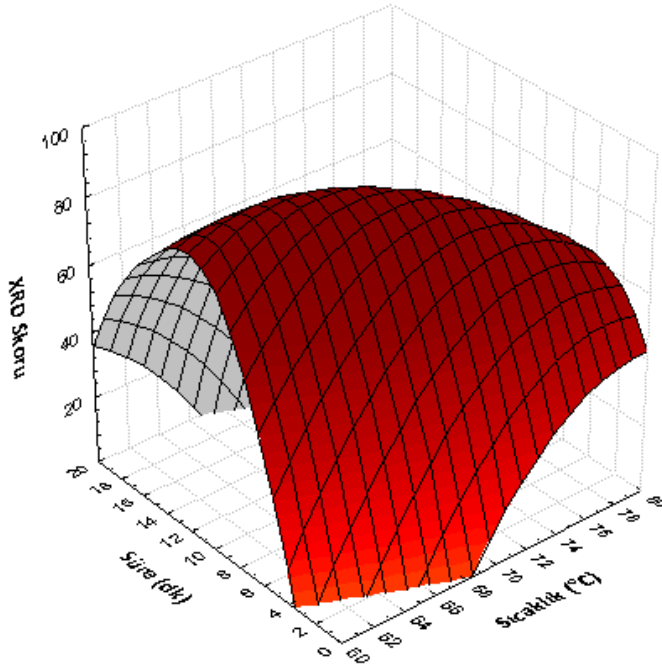


Şekil 4. 10 Y_2 : A-H'den mkalisterit oluşumu

Atık magnezyum ve borik asitten elde edilen grafikte, admontit oluşum eğilimi 60°C sıcaklıkta yoğunlaşmış ve artan süre ile birlikte, 10 dakika deney süresinde düşüş yaşamasına rağmen çok değişmemiştir (Şekil 4.9). Mkalisterit oluşumunda ise oluşum eğilimi artan süre ile birlikte artmış ve tüm sıcaklıklarda maksimum olma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4. 11 Y₂: A-B'den admontit oluşumu



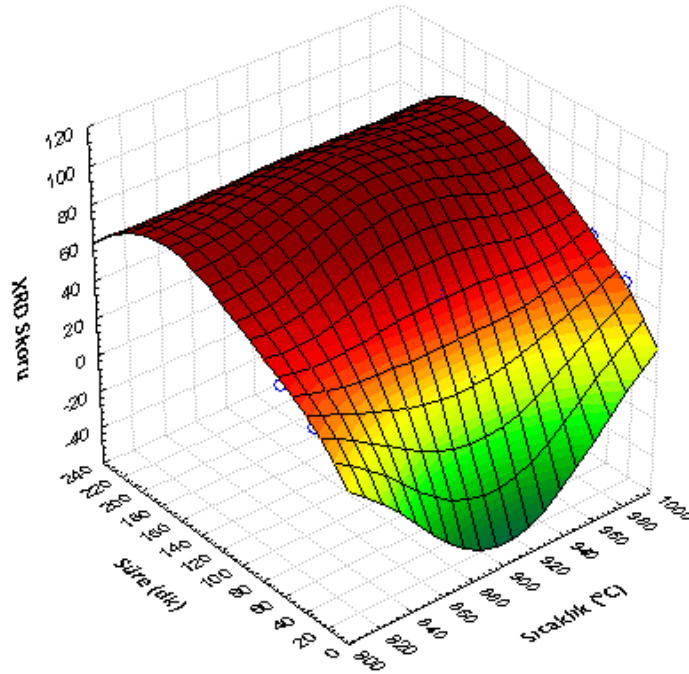
Şekil 4. 12 Y₂: A-B'den mkalisterit oluşumu

Son olarak atık magnezyum ve bor oksitten elde edilen modelde, admontit oluşum eğilimi 70°C ve 80°C sıcaklıklarında kümelenmiş ve artan süre ile birlikte, çok değişmemiştir (Şekil 4.11). Mkalisterit oluşumunda ise 60°C sıcaklıkta ve düşük reaksiyon sürelerinde maksimuma ilerlemiştir (Şekil 4.12).

4.1.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y₃)

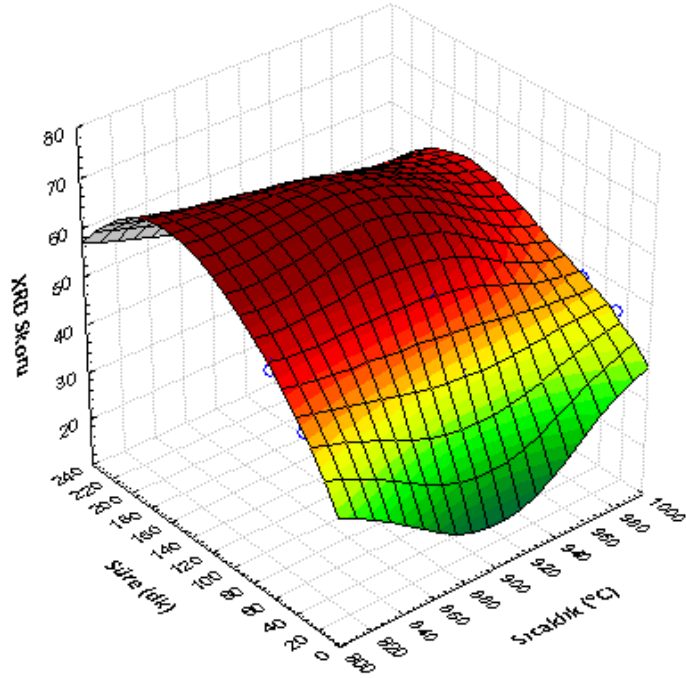
Magnezyum oksit, borik asit ve bor oksit kullanılarak elde edilen kotoit mineralinin XRD kristal skorlarına göre kristalizasyon grafikleri Şekil 4.13 ile Şekil 4.17 arasında verilmiştir.

Magnezyum oksit ve borik asitten Mg:B oranı 3:2 ile yapılan deneylerde, kotoit kristal oluşumu 900°C dolaylarında en yüksek skorları alırken artan reaksiyon süresi ile birlikte kristal skorunun arttığı görülmüştür (Şekil 4.13).



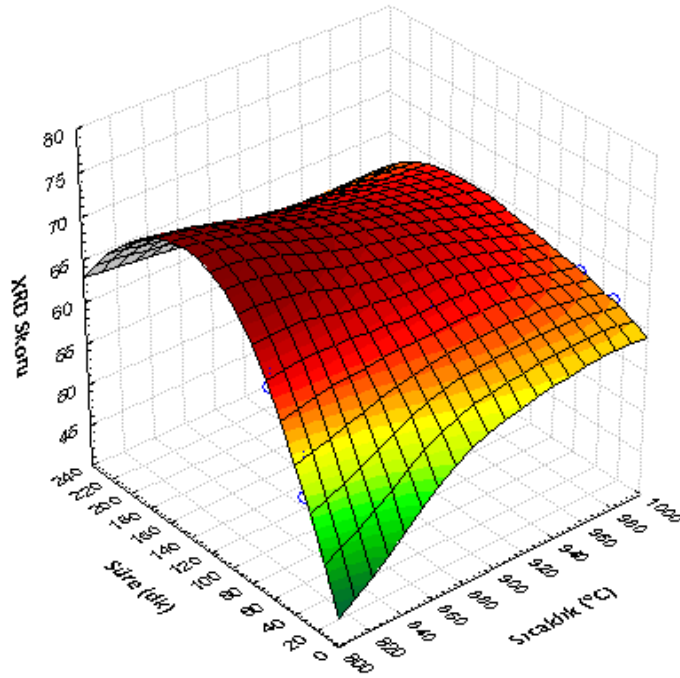
Şekil 4. 13 Y₃: M-H'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 3-2

Mg:B oranı 1:1 ile yapılan deneylerde, kotoit kristal oluşumu gene 900°C dolaylarında en yüksek skorları alırken 3:2 mol oranında yapılan reaksiyonlardaki gibi artan reaksiyon süresi ile birlikte kristal skorunun arttığı görülmüştür (Şekil 4.14).



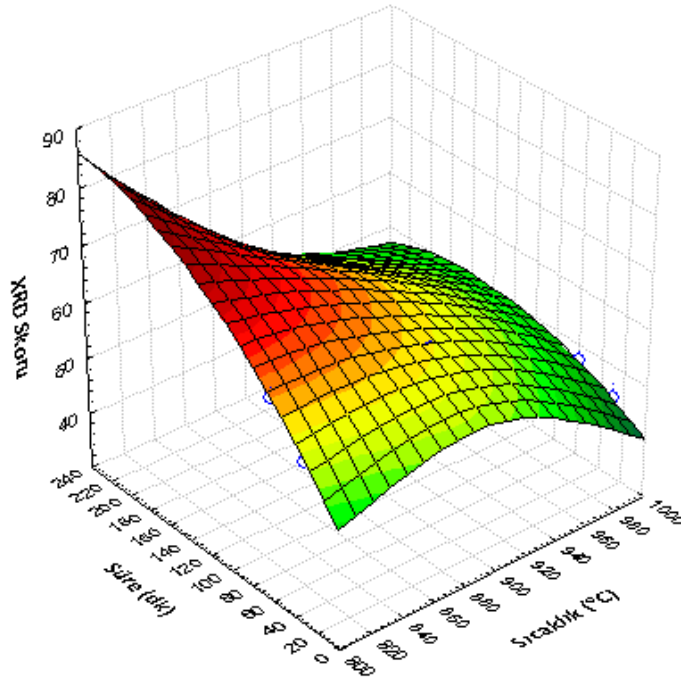
Şekil 4. 14 Y_3 : M-H'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 1-1

Magnezyum oksit ve bor oksitten Mg:B oranı 3:2 ile yapılan deneylerde, kotoit kristal oluşumu artan sıcaklıkla birlikte artma eğilimi gösterirken reaksiyon süresinin kristal skoruna etkisi olmamıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4. 15 Y_3 : M-B'den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 3-2

Magnezyum oksit ve bor oksitten Mg:B oranı 1:1 ile yapılan sentezlerde, kotoit kristal oluşumu en fazla 800°C’de artan reaksiyon süresinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4. 16 Y_3 : M-B’den kotoit oluşumu, Mg:Bor oranı 1-1

4.2 Verim Hesapları

4.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi (Y_1)

İkili veya üçlü faz olarak elde edilen numunelerde verim hesapları en yüksek molekül ağırlığı olan faza göre yapılmıştır. Saf yani tek faz çıkan numunelerde dört paralel deney tekrar edilmiş ve ortalama sonuçlar verilmiştir (Çizelge 4.1).

Sonuçlar incelendiğinde M-H ile elde edilen verimlerin çok yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Atıklar ile yapılan deneyler incelendiğinde ise atığın heterojen yapısından kaynaklanan değişik verimler ortaya çıkmıştır. Atık bor oksit ile daha iyi reaksiyona girmiş ve borik asitten daha yüksek verimde ürünler oluşturmuştur.

Çizelge 4. 1 Y₁: Sentezlenen ürünlerin verimleri [46]

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin En Düşük Verimleri (%)			
		M-H**	M-B*	A-H*	A-B*
80	30	90	56	79	83
	60	92	78	47	69
	120	91	63	44	73
	240	92	80	39	73
90	30	92	78	84	76
	60	93	78	54	76
	120	91	75	52	74
	240	99	78	58	71
100	30	96	63	53	59
	60	91	66	47	68
	120	89.98 ± 3.05	62	37	67
	240	89.07 ± 1.28	55	81.45 ± 3.20	74.56 ± 3.20

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

** M-H sonuçları [46] nolu referansdan alınmıştır.

4.2.2 Hidrotermal, Ultrasonik Karıştırma Yöntemi (Y₂)

Bu yöntemde de ikili veya üçlü faz olarak elde edilen numunelerde verim hesapları en yüksek molekül ağırlığı olan faza göre yapılmıştır (Çizelge 4.2).

Sonuçlar incelendiğinde çok düşük reaksiyon sürelerinde bile yüksek verimlerin elde edildiği görülmüştür. Atık deneylerindeki verimler saf maddelere göre biraz daha düşük elde edilmiştir. Atığın heterojen yapısı bu deney setinde de dikkate alındığında, atık deneylerindeki verimlerin birbirlerinden farklı çıkması beklenen bir sonuçtur. Bu deney setinde de atık magnezyum bor oksit ile daha yüksek verimde reaksiyona girmiştir.

Çizelge 4. 2 Y₂: Sentezlenen ürünlerin verimleri

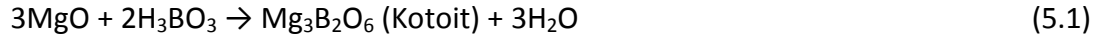
Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin En Düşük Verimleri (%)			
		M-H*	M-B*	A-H*	A-B*
60	5	79	75	51	51
	10	80	77	47	44
	15	79	67	35	43
	20	75	67	32	38
70	5	85	71	44	47
	10	88	71	40	45
	15	72	73	38	47
	20	79	70	25	32
80	5	82	74	42	42
	10	81	73	43	40
	15	80	75	24	32
	20	78	71	22	25

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃, A: Atık Mg

4.2.3 Katı-Hal, Yüksek Sıcaklık Fırını Yöntemi (Y₃)

Katı-hal yüksek sıcaklık fırını kullanılarak yapılan deneylerde ana fazın kotoit fazı olarak ortaya çıktığı XRD sonuçlarında görülmektedir. Bundan yola çıkarak teorik olarak reaksiyonun Mg:Bor oranının 3:2 olduğunu kabul ederek, 2:1, 3:2 ve 1:1 oranlarında verim hesapları yapılmıştır. 2:1 oranında elde edilen üründen fazla magnezyum oksit miktarları düşülerek, 1:1 oranında ise fazla borik asit veya bor oksit miktarları düşülerek teorik olarak hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve Çizelge 4.3’de sunulmuştur. Bütün hesaplamalar magnezyum oksit ve bor kaynağının (5.1) ve (5.2) de verilen reaksiyonuna göre gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardan genelleme yapılacak olursa

magnezyum oksit ile bor oksitin, reaksiyon verimleri, magnezyum oksit borik asite oranla daha düşük olarak elde edilmiştir. En yüksek teorik verimler 900°C’de görülmektedir.



Çizelge 4. 3 Y₃: Sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (°C)	Mg:Bor Oranı	Sentezlenen Ürünlerin En Düşük Verimleri (%)					
		30 dk		60 dk		240 dk	
		M-H*	M-B*	M-H*	M-B*	M-H*	M-B*
800	2:1	88	81	84	81	83	84
	3:2	94	84	87	84	86	88
	1:1	74	52	72	50	36	49
900	2:1	93	80	94	81	82	83
	3:2	94	84	94	82	85	84
	1:1	76	53	79	51	76	53
1000	2:1	89	82	89	79	84	85
	3:2	91	85	91	83	85	84
	1:1	77	53	77	46	66	53

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃

4.2.4 Katı-Hal, Mikrodalga Fırını Yöntemi (Y₄)

Bu yöntemde saf olarak elde edilen magnezyum borat minerallerinin reaksiyon verimleri artan teorik magnezyum oksit ve deneysel olarak hesaplanan yıkama sonrası artan borik asit miktarları göz önünde bulunarak hesaplanmıştır. 270W ve 360W güçte elde edilen saf ürünlerin verimleri Çizelge 4.4’de sunulmuştur. 600W güçte yıkama sonrası çok az ürün elde edildiği için reaksiyon verimi çok düşük çıkmış ve

değerlendirmeye alınmamıştır. 270W ve 360W güçte elde edilen reaksiyon verimleri %67 dolayında çıkmıştır.

Çizelge 4. 4 Y₄: Sentezlenen ürünlerin verimleri

Güç (W)	Süre (dk)	Oran	Sentezlenen Ürünlerin Verimleri
			M-H*
270	8	1:4	67.37 ± 0.02
360	3	1:4	67.54 ± 0.33

* M: MgO, H: H₃BO₃, B: B₂O₃

4.3 Yöntemlerin Karşılaştırılması, Sonuç ve Öneriler

Hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminin en büyük avantajı yüksek reaksiyon verimleri olmakla birlikte, reaksiyon sürelerinin diğer metotlara göre yüksek ve üretim sonrası 40°C’de kristallenme süresinin uzun olması dezavantaj oluşturmaktadır. Yöntemin bir başka büyük avantajı ise reaksiyon sonrasında ilk süzme işleminde reaksiyona girmeyen magnezyum kaynağının üründen ayrılması ve kristalizasyon sonrası bor kaynağının sistemden etil alkol ile yıkama sonrası ayrıştırılmasıdır. Sonuç olarak saf magnezyum borat mineralleri elde edilmektedir. Elde edilen ürünlerin verimleri %55 ile %99 arası elde edilirken kristal skorları 87’lere kadar çıkmaktadır.

Hidrotermal, manyetik karıştırma yönteminin sağladığı bütün avantajları hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemi de sağlarken düşük reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri ile de göze çarpmaktadır. Düşük reaksiyon süreleri ürünlerin verimlerinde biraz düşüş sağlasa da enerji maliyeti bakımından düşünüldüğünde, daha uygun bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Ürünlerin verimleri %22 ile %85 arası elde edilirken, kristal skorları 90’lara kadar çıkmaktadır. Genel olarak ultrasonik karıştırma yöntemi ile elde edilen ürünlerin kristal skorları manyetik karıştırma yöntemine göre daha yüksektir. Aynı zamanda elde edilen minerallerin tane büyüklükleri 400nm civarına kadar düşmektedir. Manyetik karıştırma yönteminde tane büyüklükleri 2µm’nin altına düşmemiştir. 40°C’deki uzun kristallenme süresi bu yöntemin tek dezavantajıdır.

Uygulanan iki hidrotermal yöntemde de (manyetik ve ultrasonik karıştırma) kristal su içerikli magnezyum borat bileşikleri elde edilmiştir.

Katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yönteminde ortalama 900°C ve 60 dakika deney sürelerinde istenilen susuz magnezyum borat bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin kristal skorlarının 40 ve 60 arasında değiştiği görülmüştür. Reaksiyon verimleri ise seçilen mol oranlarında %94'e kadar ulaşmıştır. Tane boyutlarının, 1-3µm arasında değiştiği görülmekle birlikte 500nm'ye kadar düştüğü görülmektedir. Bu yöntemde en büyük dezavantaj yüksek enerji gereksinimidir.

Katı-hal, mikrodalga fırın yönteminde, saf olarak elde edilen ürünlerin verimleri, 270W ve 360W'da %67 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon süreleri çok kısa olmak ile birlikte kristal skorları da 61 ile 69 arasında elde edilmiştir. Bu yöntemde de elde edilen ürünler kristal suya sahip magnezyum borat mineralleridir. Bu yöntemde elde edilen şeffaf nanoboyutlu çubukların çapları 150nm'ye kadar inmektedir. Üstelik çok kısa sürelerde ve çok az bir enerji gereksinimi ile bu yöntemde magnezyum borat minerali üretmek mümkündür.

Sonuç olarak; bu tez çalışmasında üç farklı yöntemde kristal suya sahip magnezyum borat mineralleri yüksek verimlerde elde edilmiştir. İstenilen özelliklere (verim, kristal skoru ve tane boyutu) göre her üç yöntemin de tercih edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Susuz magnezyum borat elde edilebilmesi için, katı-hal yüksek sıcaklık fırını metodu kullanılması önerilmektedir.

Nötron geçirgenlik deneylerinin sonucunda yapay olarak sentezlenen admontit mineralinin nötron geçirgenlik performansının, inderit ve kurnakovitten düşük ama yakın bir performans gösterdiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Mordike, B.L. ve Ebert, T., (2001) "Magnesium: Properties - Applications - Potential", Materials Science and Engineering: A, 302: 1: 37-45.
- [2] Magnezyumun Özellikleri, <http://www.nkfu.com/magnezyum-nedir-magnezyum-elementinin-ozellikleri/>, 01 Aralık 2012.
- [3] Avrupa Komisyonu, (2010). Çimento, Kireç ve Magnezyum Oksit İmalat Sanayilerinde, Mevcut En İyi Teknikler Referans Dokümanı.
- [4] T.C. Sayıştay Bakanlığı, (2007). Türkiye’de atık yönetimi, uluslararası düzenlemeler ve uygulama sonuçlarının değerlendirilmesi, Performans denetim raporu.
- [5] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, (2012). Bor Sektör Raporu.
- [6] Davies, T.W., Colak, S. ve Hooper R.M., (1991). "Boric Acid Production by the Calcination and Leaching of Powdered Colemanite", Powder Technology, 65: 433-440.
- [7] Eymir, C. ve Okur, H., (2005). "Dehydration of Ulexite by Microwave Heating", Thermochimica Acta, 428: 125-129.
- [8] Erdogan, Y., Zeybek, A., Sahin, A. ve Demirbas, A., (1999), "Dehydration Kinetics of Howlite, Ulexite, and Tunnelite Using Termogravimetric Data", Thermochimica Acta 326:99-103.
- [9] Tunc, M., Ersahan, H., Yapici, S. ve Colak, S., (1997), "Dehydration Kinetics of Ulexite From Termogravimetric Data", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 48: 403-411.
- [10] DPT, (2006). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu Raporu.
- [11] Cecen. D., (1969). "Bor Cevherleri ve Bor’un Çağımız ve Gelecekteki Önemi", Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayını 8:1: 10-18.
- [12] Jun, L., Shiyang, G., Shuping, X., Bing, L. ve Rongzu, H., (1997). "Thermochemistry of Hydrated Magnesium Borates", The Journal of Chemical Thermodynamics, 29: 491-497.
- [13] Adams, R., (1964). Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Interscience Publishers.

- [14] Sarihan, E., (2006). Bor Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası, 28.
- [15] Helvacı, C., (2004). "Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası", 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- [16] Koklu, M., Ozyetis, O., Maraslioglu, D., Yavuklu, E., Celen, B., Tufan, T. ve Gunduz, M., (2003). "Kalsiyum Borat Analizlerinde Gelişmeler", Türkiye 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, 10-13 Haziran 2003, Antalya, Türkiye.
- [17] Kilinc, E., Mordogan, H. ve Tanriverdi, M., (2001). "Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi", 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 18-19 Ekim 2001, İzmir.
- [18] Mineral Database, Mineral Bilgileri ve Resimleri, <http://www.mindat.org> 06.12.2012.
- [19] Mineralogy Database, Mineral Bilgileri, <http://www.webmineral.com/> 06.12.2012
- [20] Obut, A. ve Girgin, I., (2004). "Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması", 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir, Türkiye, 133-138.
- [21] Zhihong, L. ve Mancheng, H., (2003). "Synthesis and Thermochemistry of $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ ", Thermochimica Acta, 403: 181-184.
- [22] Zhihong, L. ve Mancheng, H., (2004). "New Synthetic Method and Thermochemistry of Szaibelyite", Thermochimica Acta, 411: 27-29.
- [23] Zhu, W., Zhang, X., Xiang, L. ve Zhu, S., (2009). "Hydrothermal Formation of the Head-to-Head Coalesced Szaibelyite $MgBO_2(OH)$ Nanowires", Nanoscale Research Letters, 4: 724-731.
- [24] Zhu, W., Li, G., Zhang, Q., Xiang, L. ve Zhu, S., (2010). "Hydrothermal Mass Production of $MgBO_2(OH)$ Nanowhiskers and Subsequent Thermal Conversion to $Mg_2B_2O_5$ Nanorods For Biaxially Oriented Polypropylene Resins Reinforcement", Powder Technology, 203: 265-271.
- [25] Zhihong, L., Mancheng, H. ve Shiyang, G., (2004). "Studies on Synthesis, Characterization and Thermochemistry of $Mg_2[B_2O_4(OH)_2] \cdot H_2O$ ", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 75: 73-78.
- [26] Dou, L., Zhong, J. ve Wang, H., (2010). "Preparation and Characterization of Magnesium Borate for Special Glass", Physica Scripta, T139: 014010.
- [27] Yılmaz, A., (2005). Magnezyum ve Bakır Boratların Sentez ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Koruk, M., (2006). Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [29] Koruk, M. ve Girgin, I., (2009). "Syhthesis of Magnesium Borates Using Sodium Borate and Magnesium Sulfate", Journal of Non-Crystalline Solids, 355: 965-969.
- [30] Dosler, U., Krzmann, M.M. ve Suvorov, D., (2010). "The Synthesis And Microwave Dielectric Properties of $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$ Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 30: 413-418.
- [31] Guler, H., Kurtulus, F., Ay, E., Celik, G. ve Dogan, I., (2009). " $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3(BO_3)_2$ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları", 4. Uluslararası Bor Sempozyumu, 15-17 Ekim, 2009, Eskişehir.
- [32] Qasrawi, A.F., Kayed, T.S., Mergen, A. ve Gürü, M., (2005). "Synthesis and Characterization of $Mg_2B_2O_5$ ", Material Research Bulletin, 40: 583-589.
- [33] Ellsfah, E.M., Enousi, A., Zhang, J., Song, H.S. ve Tang, C., (2007). "Synthesis of Magnesium Borate Nanorods", Materials Letters, 61: 4358-4361.
- [34] Li, S., Fang, X., Leng, J., Shen, H., Fan, Y. ve Xu, D., (2010). "A New Route For The Synthesis of $Mg_2B_2O_5$ nanorods by Mechano-Chemical and Sintering Process", Material Letters, 64: 151-153.
- [35] Erdogan, H., (2008). Çözültide Yanma Yöntemiyle Magnezyum Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [36] Ay, E., (2006). Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [37] Zhang, J., Li, Z. ve Zhang, B., (2006). "Formation and Structure of Single Crystalline Magnesium Borate($Mg_3B_2O_6$) Nanobelts", Material Chemistry and Physics 98: 195-197.
- [38] Zeng, Y., Yang, H., Qiao, L., Chang, L., Chen, J., Zhu, H., Li, M. ve Zou, G., (2008). "Synthesis of Magnesium Borate ($Mg_2B_2O_5$) Nanowires, Growth Mechanism and Their Lubricating Properties", Materials Research Bulletin, 43: 2239-2247.
- [39] Zhiyong, F., Li, Y., Lu, G. ve Chang, R.P.H., (2004). "Synthesis of Magnesium Borate ($Mg_2B_2O_5$) Nanowires by Chemical Vapor Deposition Method", Chemical Materials, 16: 2512-2514.
- [40] Ma, R., Bando, Y. ve Sato. T., (2002) "Nanowires of Metal Borates" Applied Physics Letter, 81: 3467-3469.
- [41] Stolyarova, V.L., Lopatin, S.I., Shugurov, S.M. ve Shilov, A.L., (2010). "Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VII.¹ $MgO-B_2O_3-SiO_2$ ", Russian Journal of Chemistry, 80: 2405-2413.
- [42] Kipcak, A.S., Senberber F.T., Moroydor Derun E. ve Piskin S., (2011). "Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and

H₃BO₃ at 80°C”, 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, ISBN: 978-0-9806811-9-2, November: 47-55.

- [43] Kipcak, A.S., Senberber, F.T., Moroydor Derun, E., ve Piskin, S., (2012). “Evaluation of the Magnesium Wastes with Boron Oxide in Magnesium Borate Synthesis”, ICEBESE 2012: International Conference on Environmental, Biological, and Ecological Sciences, and Engineering, 25-26 July, Amsterdam.
- [44] Kaplan, A., Hacikoglu M., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Magnezyum Borat Minerallerinin Düşük Sıcaklıkta (60°C) Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Sentez Ürünlerinin Karakterizasyon Çalışmaları”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [45] Kaplan, A. ve Hacikoglu M., (2012). Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Düşük Sıcaklıkta Magnezyum Boratların Üretimi ve Karakterizasyonu, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [46] Senberber, F.T., (2012). Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] Senberber, F.T., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “80°C’de Hidrotermal Koşullarda Magnezyum Oksit ve Bor Oksitten Magnezyum Borat Üretimi ve Reaksiyon Süresinin Üretime Etkisi”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [48] Kipcak, A.S., Senberber F.T., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011). “Solid State Synthesis of Magnesium Borates at 800°C from Periclase and Sassolite”, International Review of Chemical Engineering (IRECHE), ISSN 2035-1763, 3:6: 750-754.
- [49] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Farklı Bor Kaynaklarının Termal Koşullarda (800°C) Üretilen Magnezyum Boratların Oluşumuna Etkisi”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [50] Ibroska, T., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Klor İçerikli Magnezyum Borat Minerallerinin Katı Hal Yöntemi ile 600°C Sıcaklıkta Üretimi ve Konsantrasyon Farkının Üretim Üzerine Etkisi”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [51] Gurel, S.E., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Klor İçerikli Magnezyum Borat Üretiminde 1000°C’deki Kalsinasyon Süresinin Üretime Etkisi”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [52] Moroydor Derun, E., Kipcak, A.S., Gurel, S.E. ve Piskin, S., (2012) “Microwave Assisted Solid-State Synthesis of Magnesium Borate Hydrates at 270W”, ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, 28-29 November 2012, Paris.
- [53] Piskin, S., (1983). Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, İstanbul.

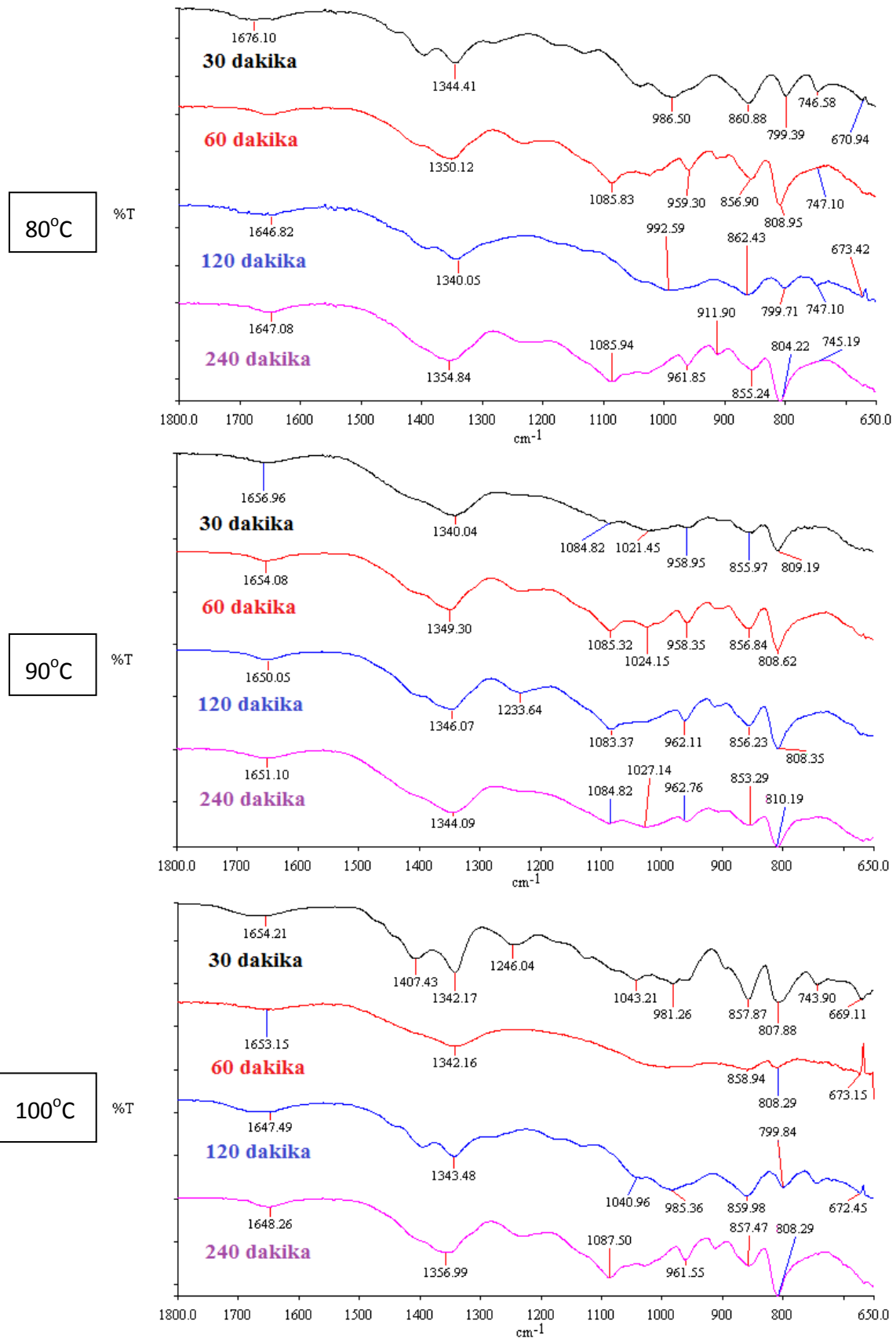
- [54] Sener, S., Ozbayoglu, G. ve Demirci, S., (2000). "Changes in the Structure of Ulexite On Heating", *Thermochimica Acta* 362: 107-112.
- [55] Gulensoy, H. ve Teberdar, T., (1972). "Tunelit (Stronsiyum Borat) Minerali Üzerinde Çalışmalar", *Maden Tetkit ve Arama Dergisi*, 79: 31-50.
- [56] Wacławska, I., (1997). "Structural mechanism of thermal reactions of larderellite", *Journal of Alloys and Compounds*, 257: 191-195.
- [57] Wacławska, I., (1997), "Thermal Behaviour of Mechanically Amorphized Colemanite: I. Thermal Decomposition of Ground Colemanite", *Journal of Thermal Analysis*, 48: 145-154.
- [58] Gwaily, S.E., Badawy, M.M., Hassan, H.H. ve Madani, M., (2002). "Natural Rubber Composites as Thermal Neutron Radiation Shields I. B₄C/NR Composites", *Polymer Testing*, 21: 129-133.
- [59] Adib, M. ve Kilany, M., (2003). "On the Use of Bismuth as a Neutron Filter", *Radiation Physics and Chemistry*, 66: 81-88.
- [60] Singh, N., Singh, K.J., Singh, K. ve Singh H., (2004). "Comparative Study of Lead Borate and Bismuth Lead Borate Glass Systems as Gamma-Radiation Shielding Materials", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 225: 305-309.
- [61] Sakuraia, Y., Sasakib, A. ve Kobayashi T., (2004). "Development of Neutron Shielding Material Using Metathesis-Polymer Matrix", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 522: 455-461.
- [62] Ersez, T., Braoudakis, G. ve Osborn, J.C., (2006). "Radiation Shielding for Neutron Guides", *Physica B* 385-386: 1268-1270.
- [63] Cellia, M., Grazzia, F. ve Zoppia, M., (2006). "A New Ceramic Material for Shielding Pulsed Neutron Scattering Instruments", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 565: 861-863.
- [64] Morioka, A., Sakurai, S., Okuno, K., Sato, S., Verzirov, Y., Kaminaga, A., Nishitani, T., Tamai, H., Kudo, Y., Yoshida, S. ve Matsukawa M., (2007). "Development of 300°C Heat Resistant Boron-Loaded Resin for Neutron Shielding", *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 1085-1089.
- [65] Chichester, D.L. ve Blackburn, B.W., (2007). "Radiation Fields from Neutron Generators Shielded with Different Materials", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 261: 845-849.
- [66] Elbeyli, I.Y., Moroydor Derun, E., Gulen, J. ve Piskin, S., (2003). "Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 33: 1729-1735.
- [67] Kipcak, A.S., (2009). Bazı Bor Bileşiklerinin Nötron Zırhlamasında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [68] Moroydor Derun, E. ve Kipcak, A.S., (2012). "Characterization of Some Boron Minerals Against Neutron Shielding and 12 Year Performance of Neutron

- Permeability”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, ISSN 0236-5731, 292:2: 871-878.
- [69] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin S., (2010). “Evaluation of Tincalconite as a Neutron Shielding Material and Confront with Borax and Colemanite”, *International Review of Chemical Engineering Rapid Communications (IRECHE)*, ISSN 2035-1755 2:7: 845-851.
- [70] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2010). “Characterization and Evaluation of Borax as a Neutron Shielding Material”, *2009 Annual Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials*, USBN: 978-0-9806811-3-0, 149-156.
- [71] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2010). “The Evaluation of the Secondary Ulexite Mineral as a Neutron Shielding Material”, *International Review of Chemical Engineering Rapid Communications (IRECHE)*, ISSN 2035-1755 2:1: 115-122.
- [72] Moroydor Derun, E. ve Kipcak, A.S., (2011). “Neutron Absorption Capabilities of Turkish Colemanite Minerals”, *2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2011)*, 07-09 May 2011, Bangkok.
- [73] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2010). “Characterization and Investigation of the Primary and Secondary Ulexite Minerals Against Neutron Radiation”, *2nd International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources*, 04-07 July 2010, Ankara.
- [74] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2010). “Investigation on the Neutron Absorption of Boron Minerals”, *The Fourth International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST)*, 25-26 May 2010, İzmir.
- [75] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2009). “Evaluation of Borax as a Neutron Shielding Material and confront with Colemanite”, *2009 Multilingual Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering (2009 ICCMME) with Virtual Participation*, 07-20 December, Melbourne.
- [76] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Piskin, M.B. ve Tugrul, N., (2009). “The Evaluation of the Inyoite Mineral as a Neutron Shielding Material”, *3rd Balkan Mining Congress*, 01-03 October 2009, İzmir.
- [77] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2009). “Betonda Pandermit’in ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Nükleer Soğurma Amaçlı Değerlendirilmesi”, *7th International Mineral Symposium and Exhibition*, 25-27 February 2009, Kuşadası.
- [78] Kipcak, A.S., Piskin, M.B., Tugrul, N. ve Moroydor Derun, E., (2009). “Üleksit’in ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) Nükleer Soğurma Amacıyla Beton Üretiminde Kullanılması”, *7th International Mineral Symposium and Exhibition*, 25-27 February 2009, Kuşadası.

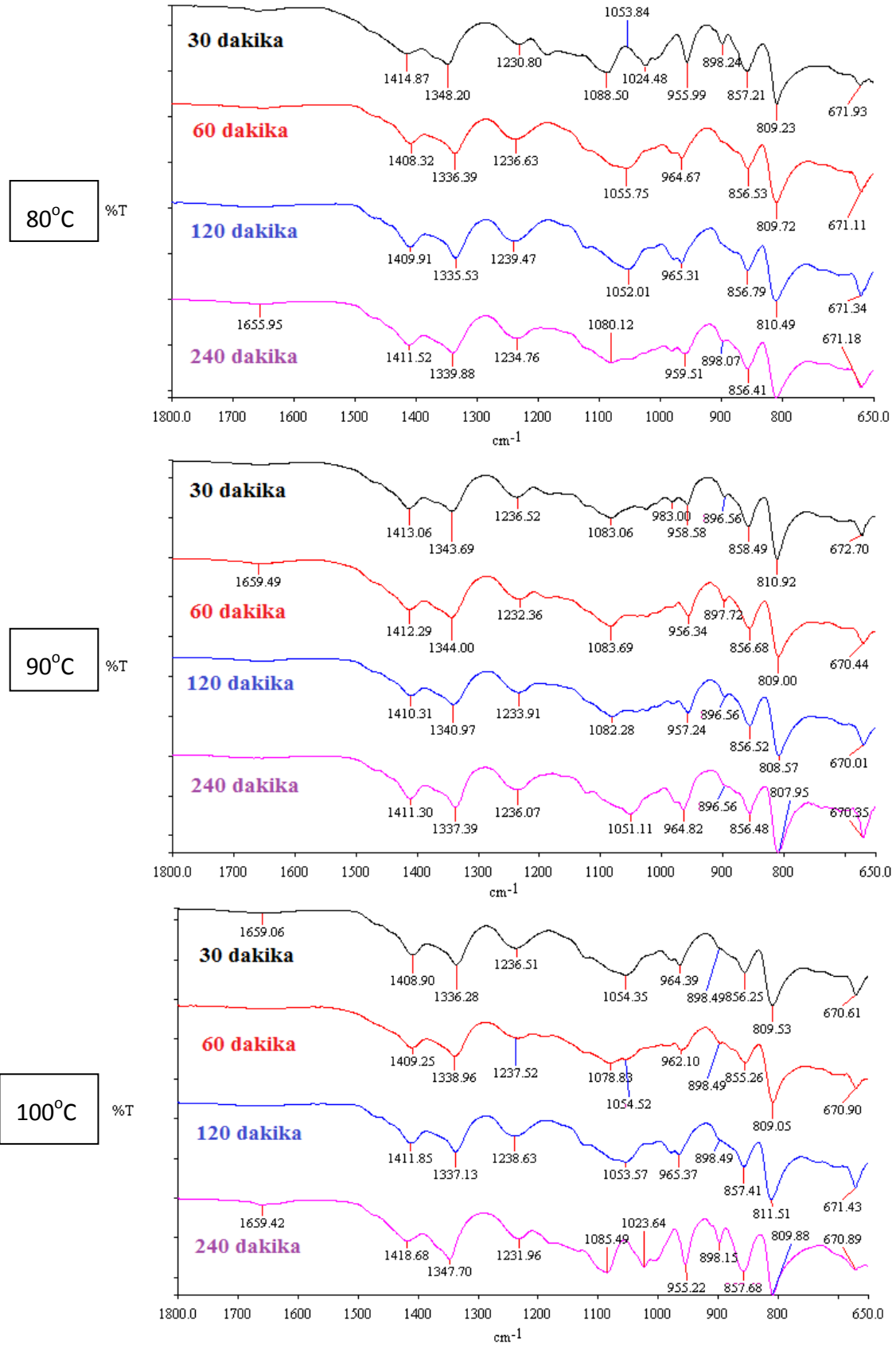
- [79] Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E., Piskin, M.B. ve Tugrul, N., (2009). "Pandermit ve Üleksit'in Nötron Zırh Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi ve Kolemanit ile Kıyaslanması", Uluslararası Katılımlı Nükleer ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, 28-29 Eylül 2009, Ankara.
- [80] Kipcak, A.S., Senberber, F.T., Yilmaz Baysoy, D., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2012). "Characterization of the Synthesized Admontite Mineral and Investigation of its Neutron Permeability", 3. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resources (Nurer 2012), 20-23 May 2012, İstanbul.
- [81] Kipcak, A.S., Yilmaz Baysoy, D., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011). "Characterization of the Kurnacovite Mineral and its Absorption Behavior due to Neutron Radiation", 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, November: 38-46.
- [82] Kipcak, A.S., Yilmaz Baysoy, D., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011). "The Evaluation of the Neutron Radiation Absorption Capacities of Inderite Minerals", 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, November: 28-38.
- [83] Kipcak, A.S., Gurses, P., Moroydor Derun, E., Tugrul ve N., Piskin, S., (2012). "Characterization of Boron Carbide Particles and its Shielding Behavior Against Neutron Radiation", 3. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resources (Nurer 2012), 20-23 May 2012, İstanbul.
- [84] Kipcak, A.S., Gurses, P., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2012). "Characterization of Boron Carbide Particles and Its Shielding Behavior Against Neutron Radiation", Energy Conversion and Management (Basımda).
- [85] Kanturk Figen, A., (2011). Farklı Kompozisyonlardaki Borat Bileşiklerinden, Hidrojen Depolama Ortamı Olarak Metal Borhidrür Üretimi ve Üretim Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [86] Ozawa, T., (1965). "A new method of analyzing thermogravimetric data", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38: 1881.
- [87] Wang, S., Tan Z., Li Y., Li Y., Shi Q. ve Tong B., (2007). "Heat Capacity And Thermodynamic Properties Of Benzyl Disulfide ($C_{14}H_{14}S_2$)", Thermochimica Acta, 463 (1-2): 21-25.
- [88] Doyle, C.D., (1962). Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data, Journal of Applied Polymer Science, 6:24: 639-642.

FT-IR SPEKTRUMLARI

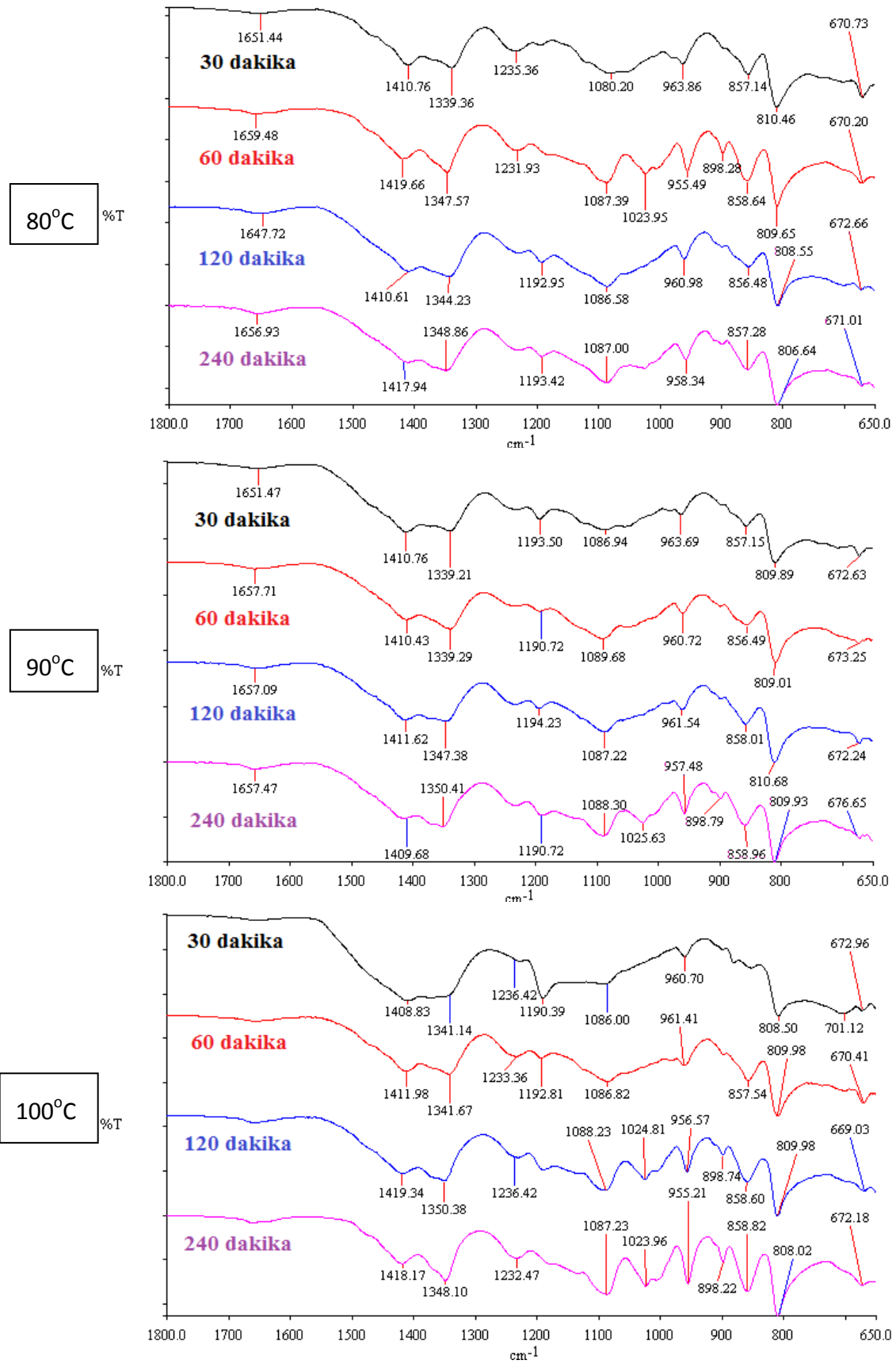
EK-A'da dört farklı yöntemle (Y₁: Hidrotermal-manyetik karıştırma, Y₂: hidrotermal-ultrasonik karıştırma, Y₃: katı-hal-yüksek sıcaklık fırını ve Y₄: katı-hal-mikrodalga fırın) elde edilen tüm minerallerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



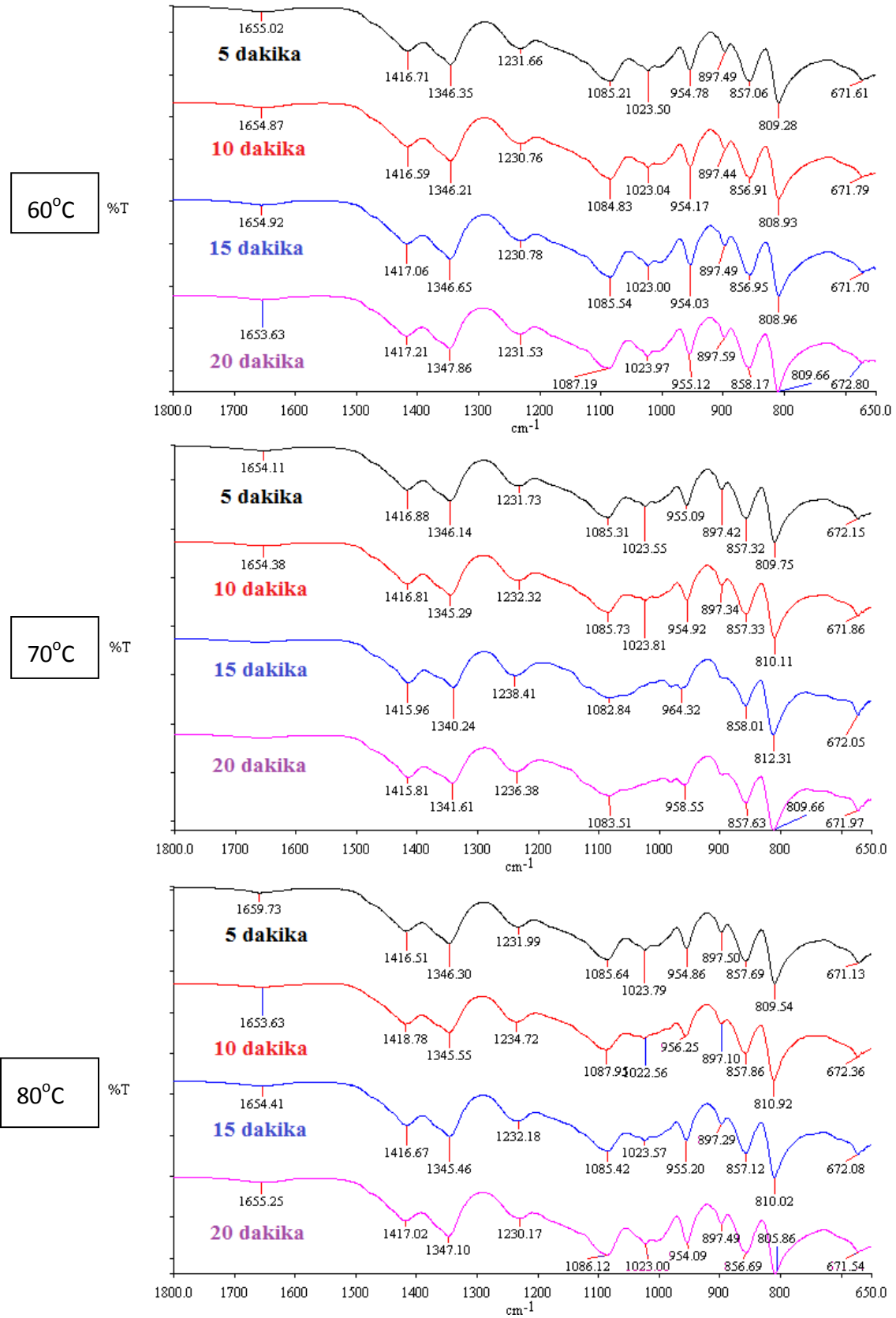
Şekil EK-A. 1 Y₁: M-B ile 80°C, 90°C ve 100°C’de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



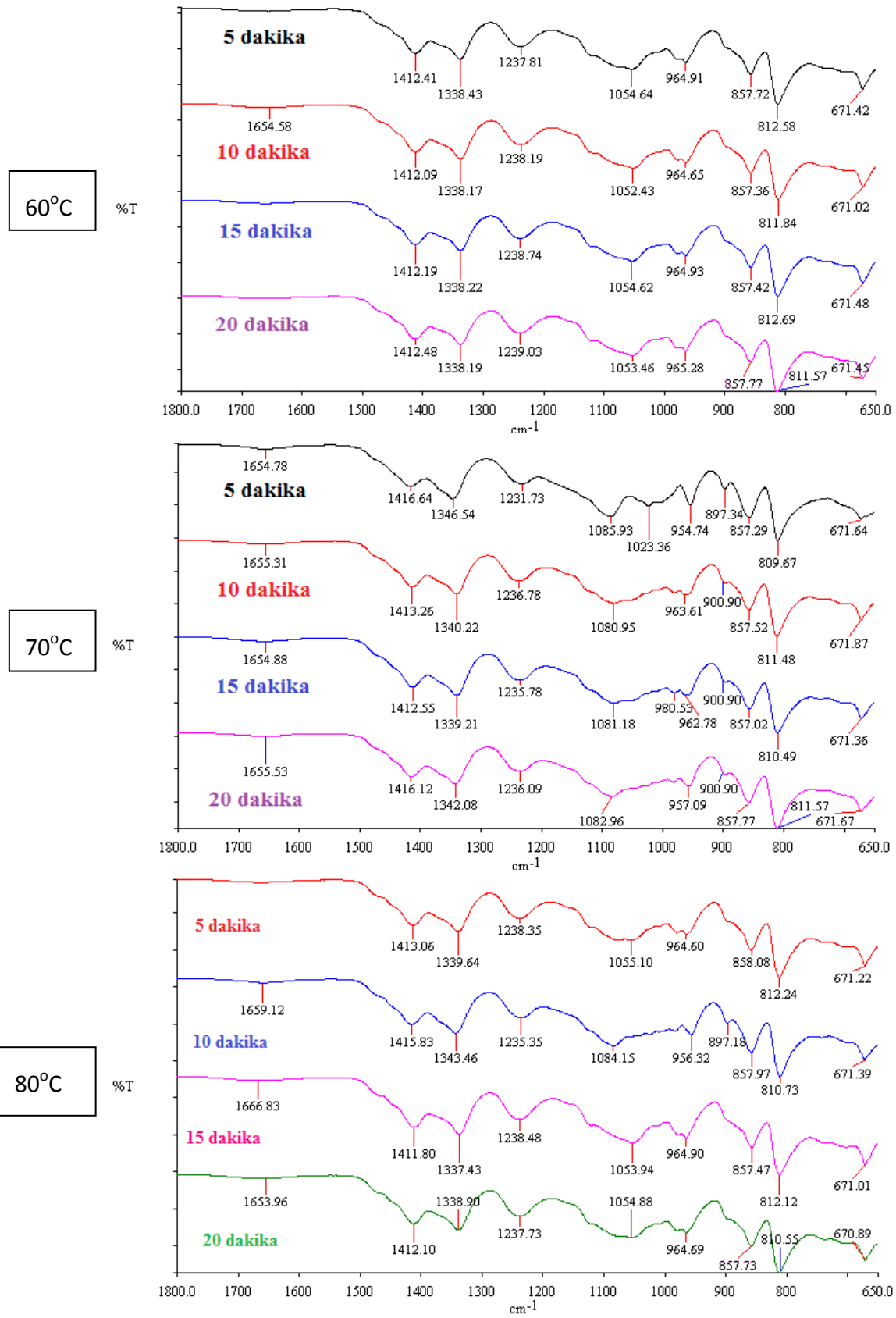
Şekil EK-A. 2 Y₁: A-H ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



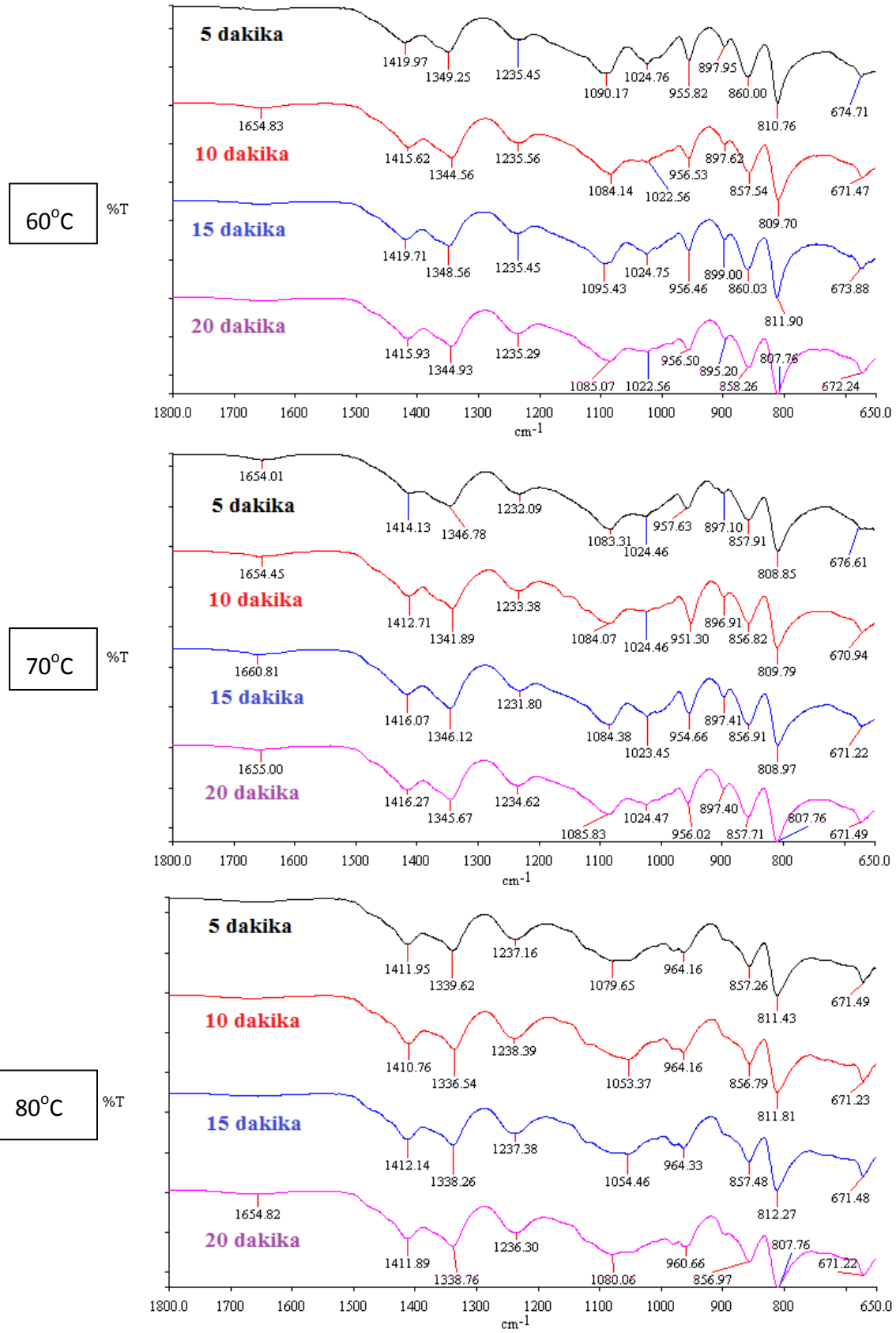
Şekil EK-A. 3 Y₁: A-B ile 80°C, 90°C ve 100°C’de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



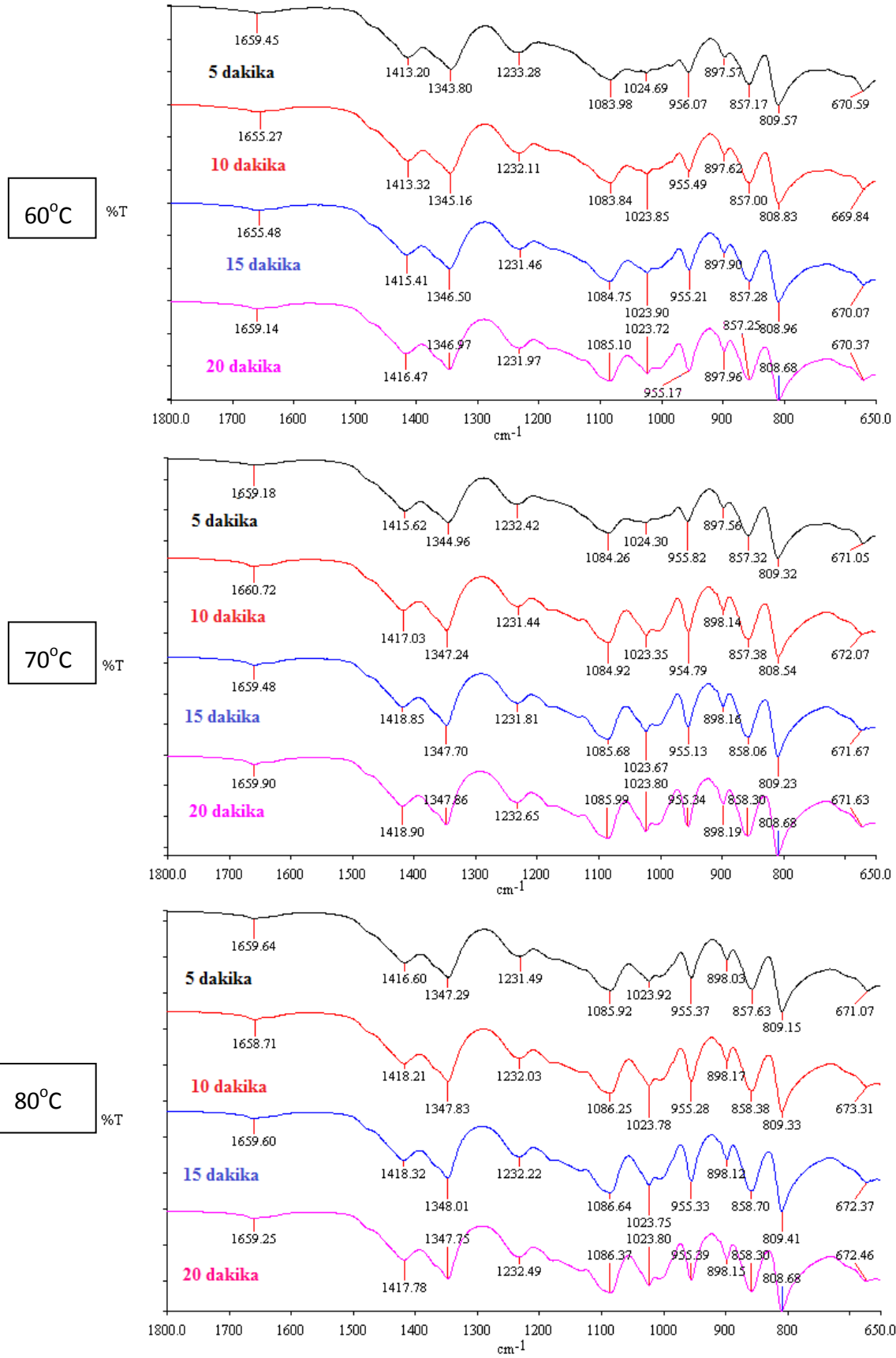
Şekil EK-A. 4 Y₂: M-H ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



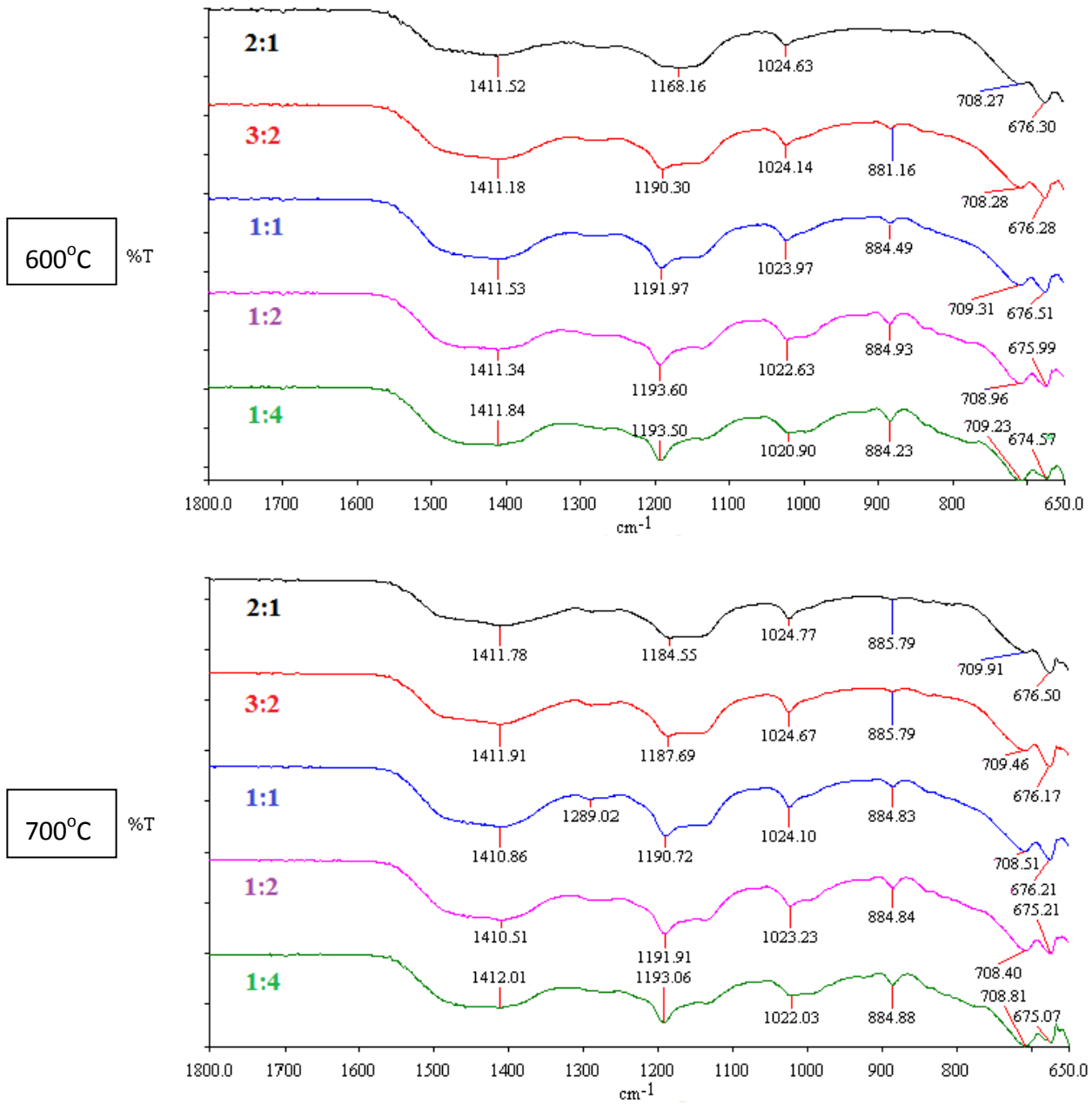
Şekil EK-A. 5 Y₂: M-B ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



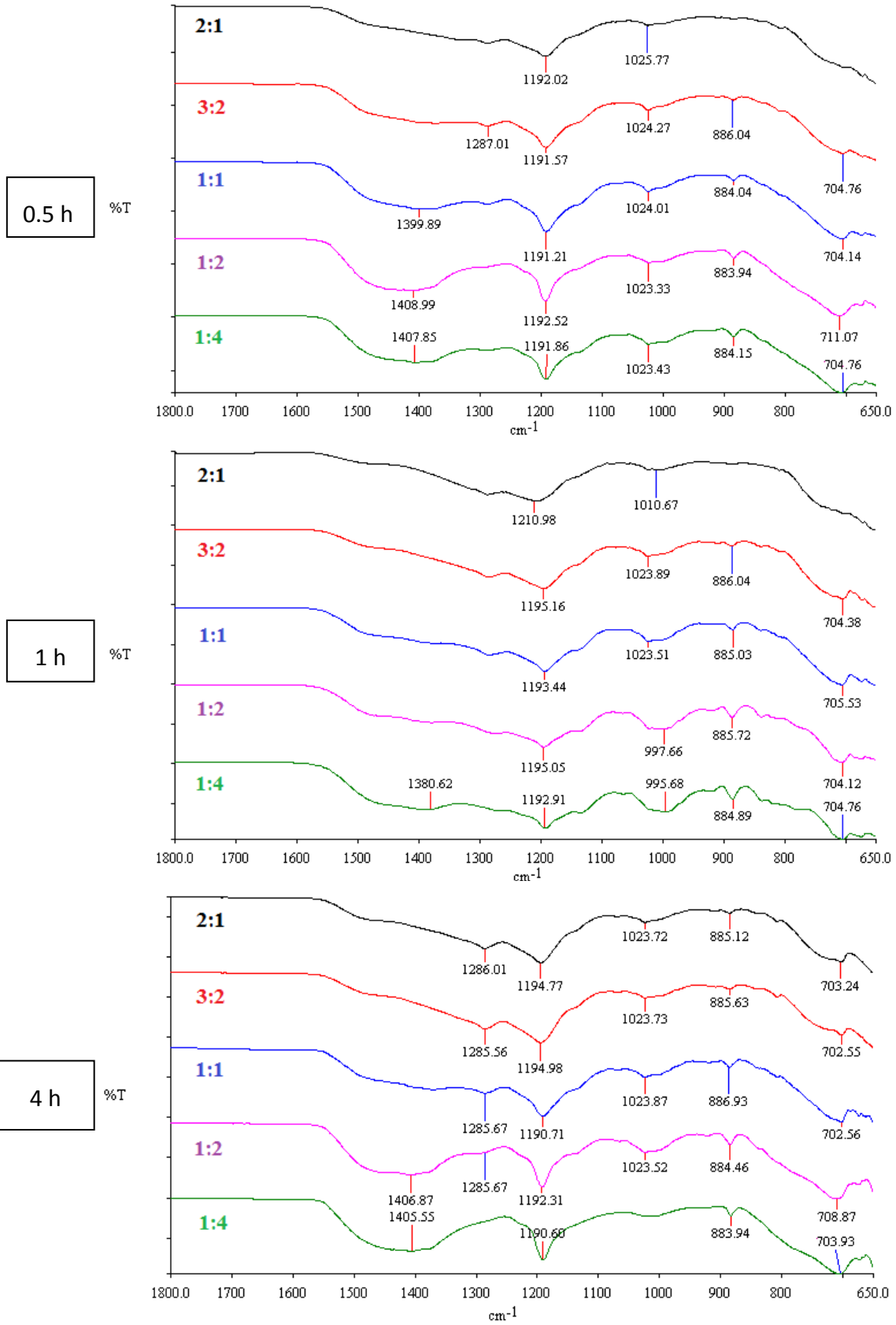
Şekil EK-A. 6 Y₂: A-H ile 60°C, 70°C ve 80°C’de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



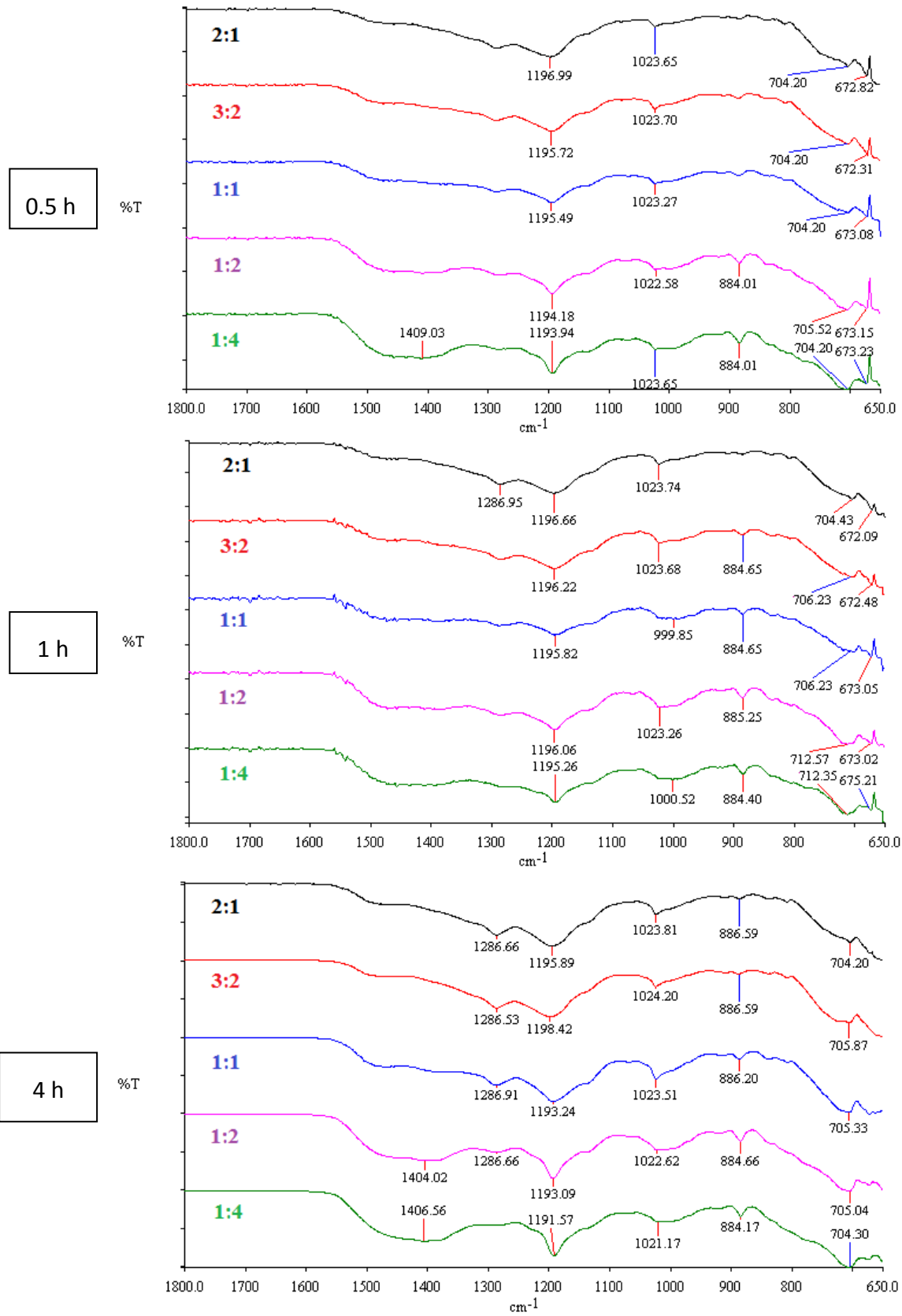
Şekil EK-A. 7 Y₂: A-B ile 60°C, 70°C ve 80°C’de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



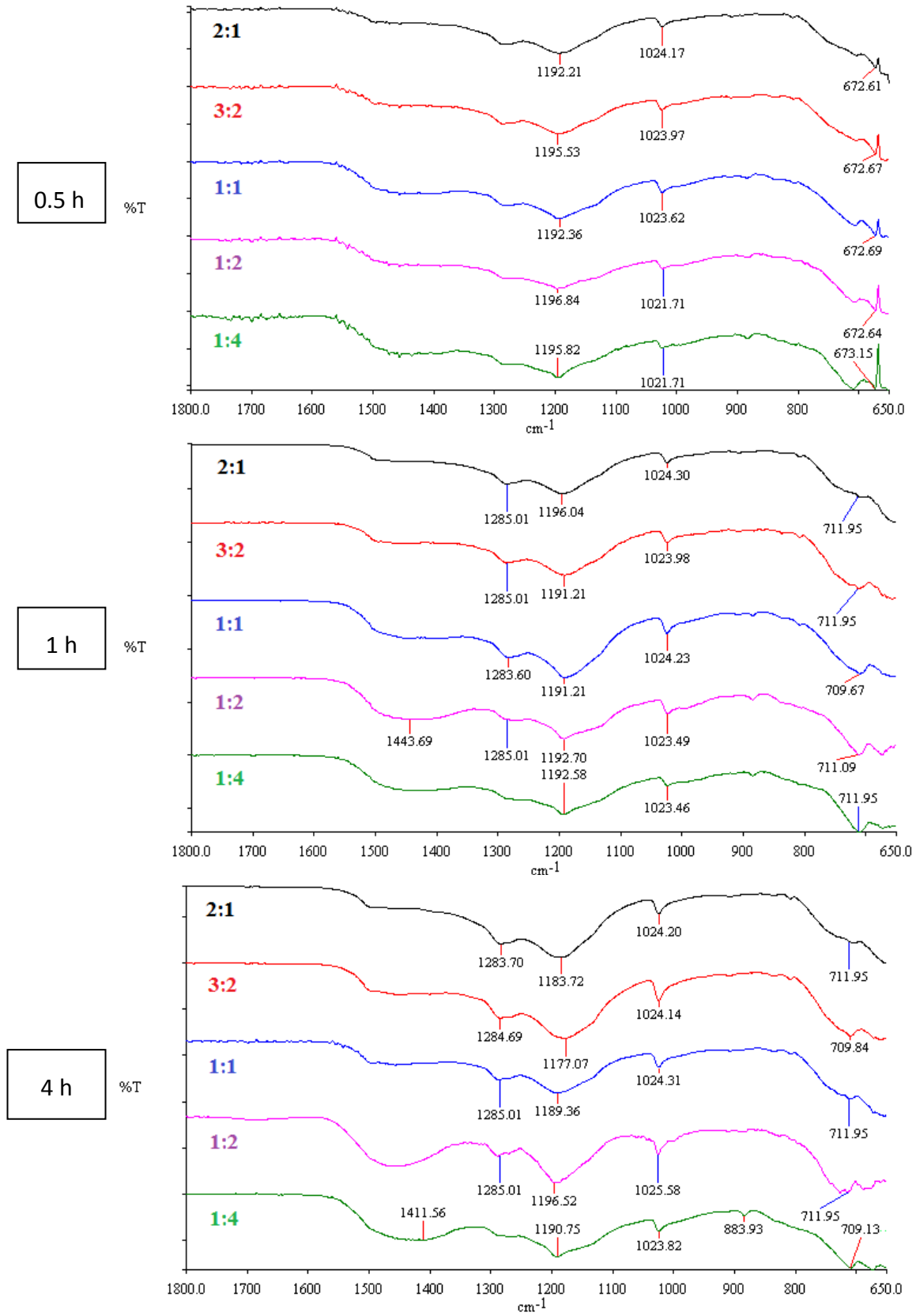
Şekil EK-A. 8 Y₃: M-B ile 600°C ve 700°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



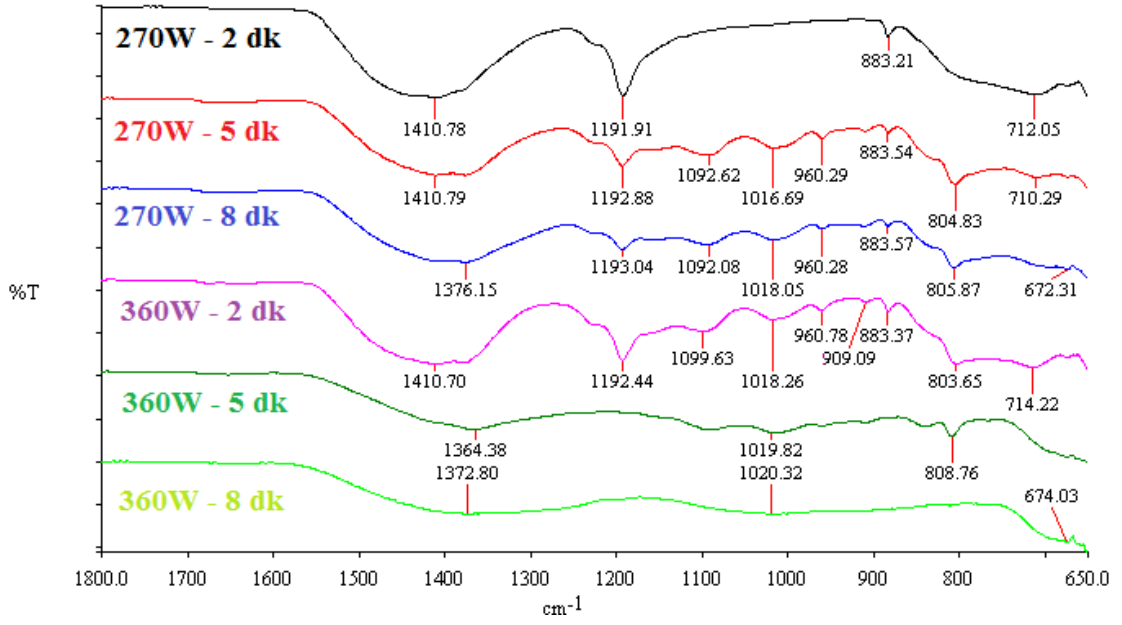
Şekil EK-A. 9 Y₃: M-B ile 800°C’de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



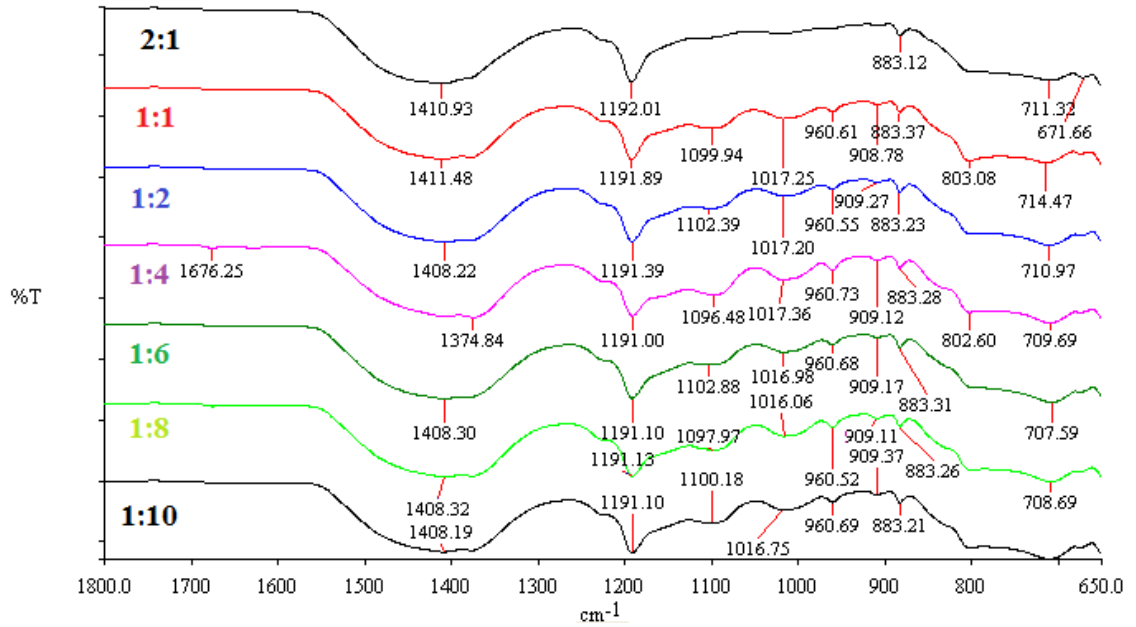
Şekil EK-A. 11 Y₃: M-B ile 900°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



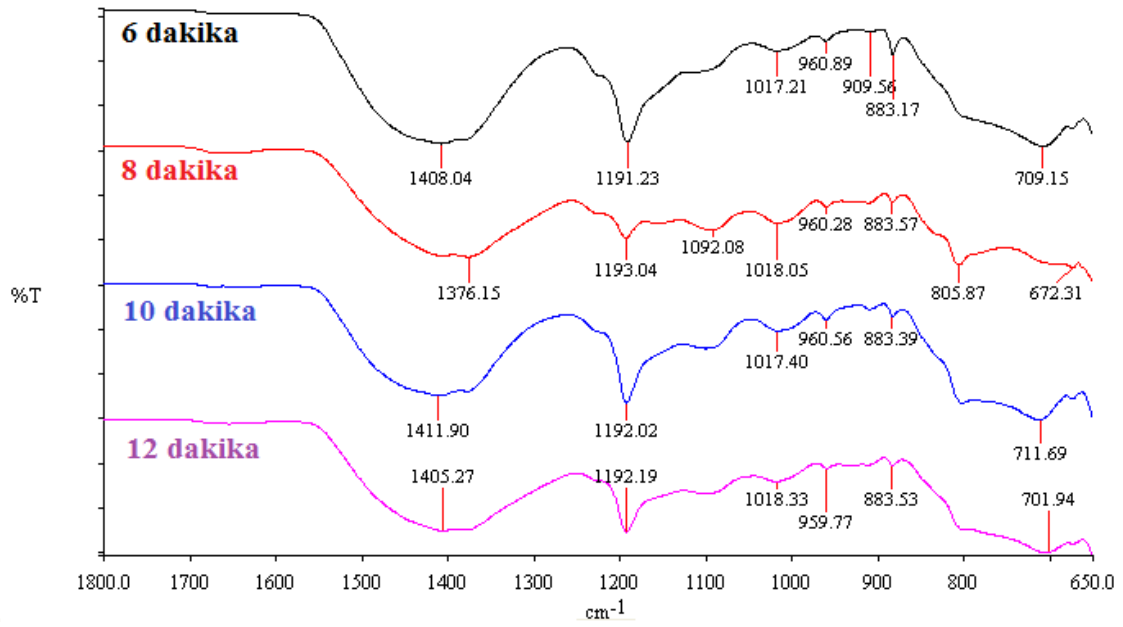
Şekil EK-A. 12 Y₃: M-B ile 1000°C'de sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



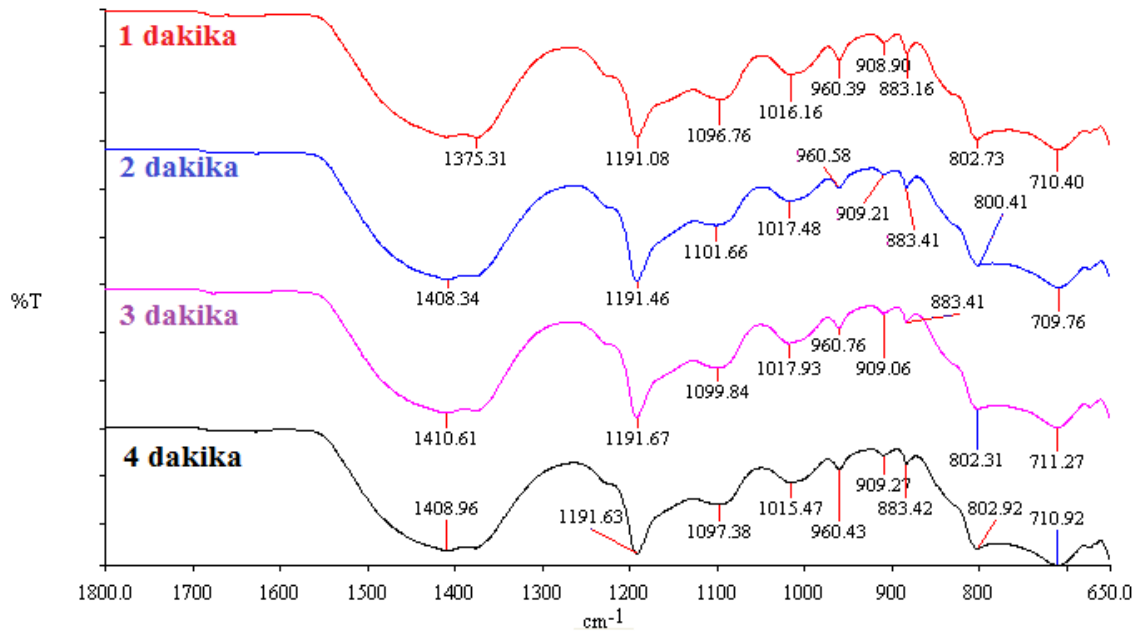
Şekil EK-A. 13 Y_4 : M-H ile 270W, 360W güçte ve 1:1 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



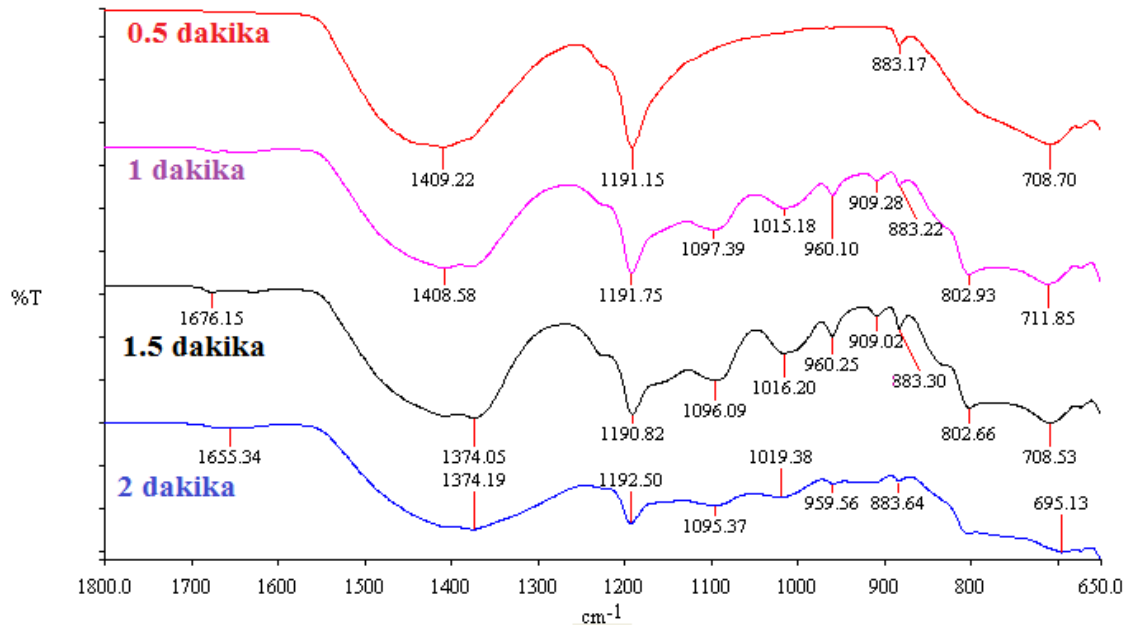
Şekil EK-A. 14 Y_4 : M-H ile 270W güçte, 8 dk'da sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



Şekil EK-A. 15 Y₄: M-H ile 270W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



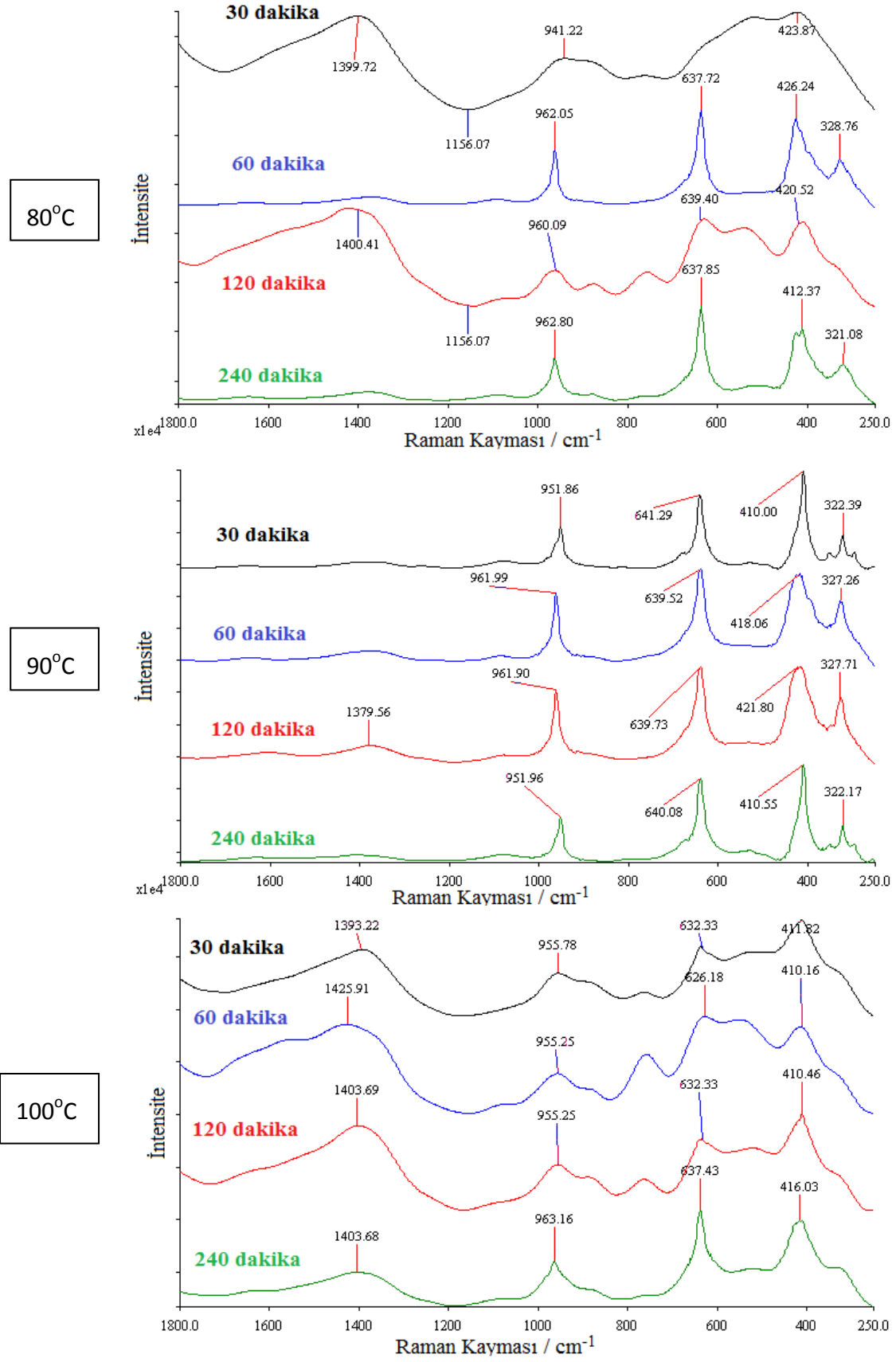
Şekil EK-A. 16 Y₄: M-H ile 360W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları



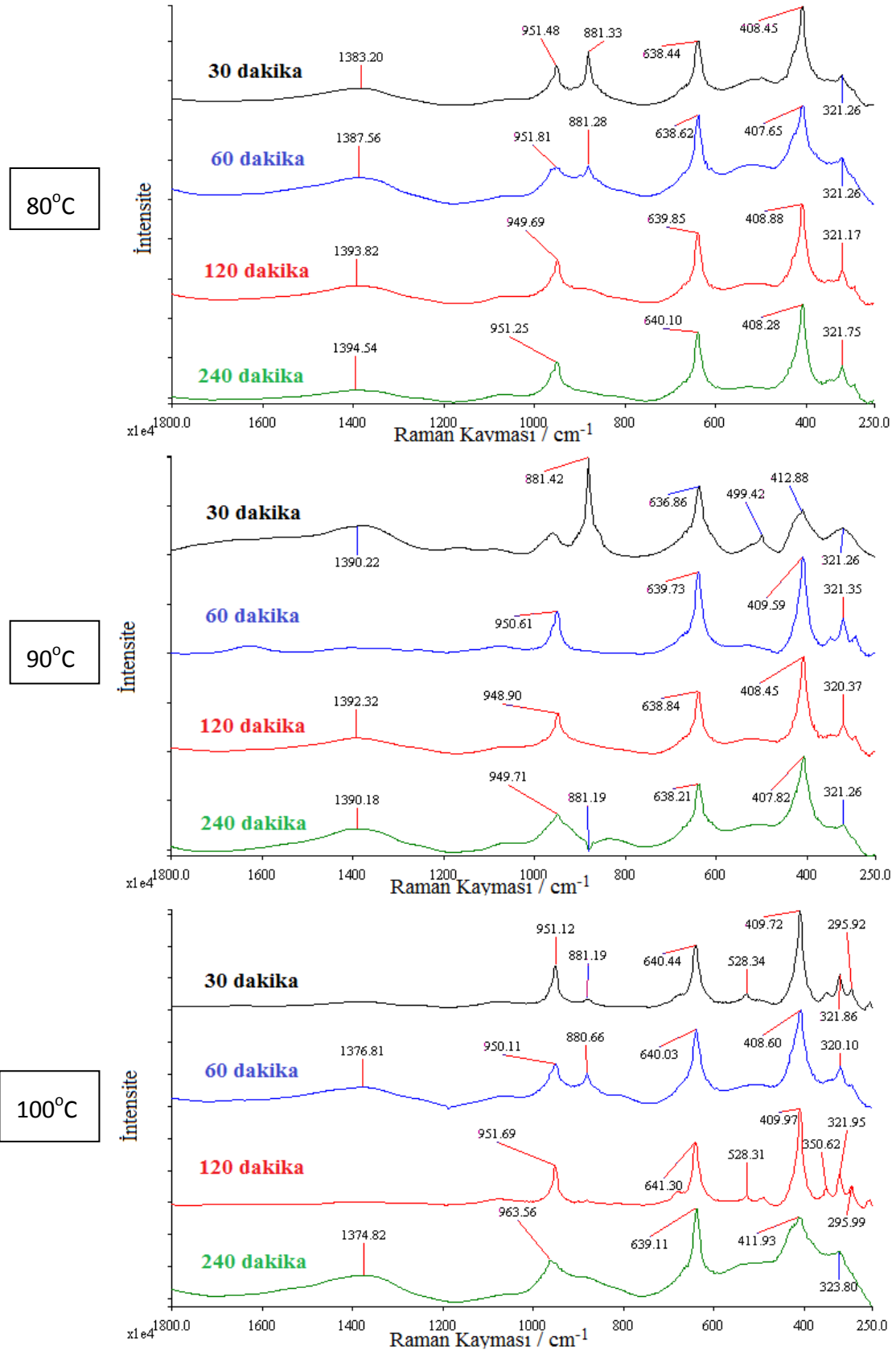
Şekil EK-A. 176 Y₄: M-H ile 600W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların FT-IR spektrumları

RAMAN SPEKTRUMLARI

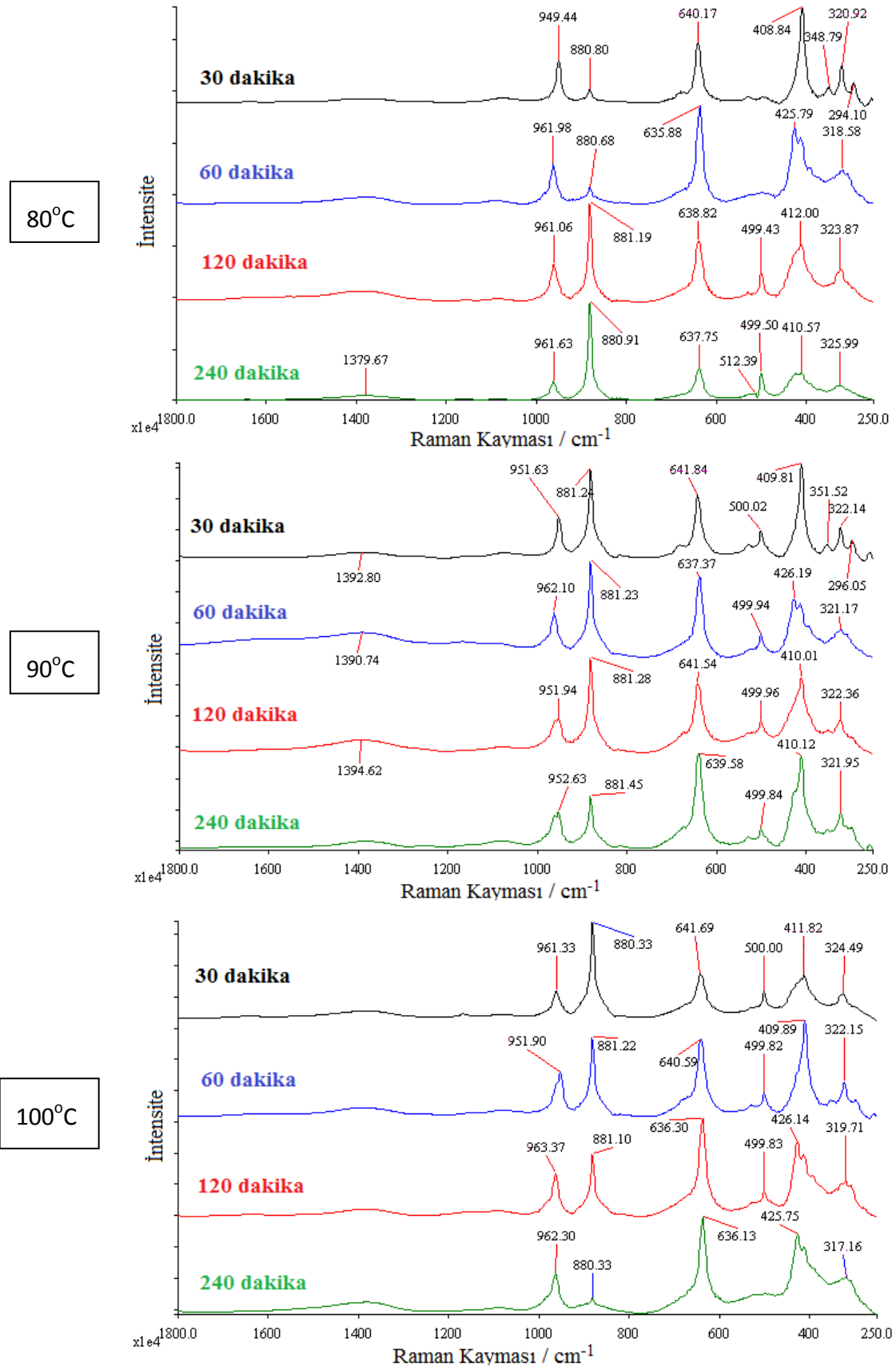
EK-B’de dört farklı yöntemle (Y_1 : Hidrotermal-manyetik karıştırma, Y_2 : hidrotermal-ultrasonik karıştırma, Y_3 : katı-hal-yüksek sıcaklık fırını ve Y_4 : katı-hal-mikrodalga fırın) elde edilen tüm minerallerin Raman spektrumları verilmiştir.



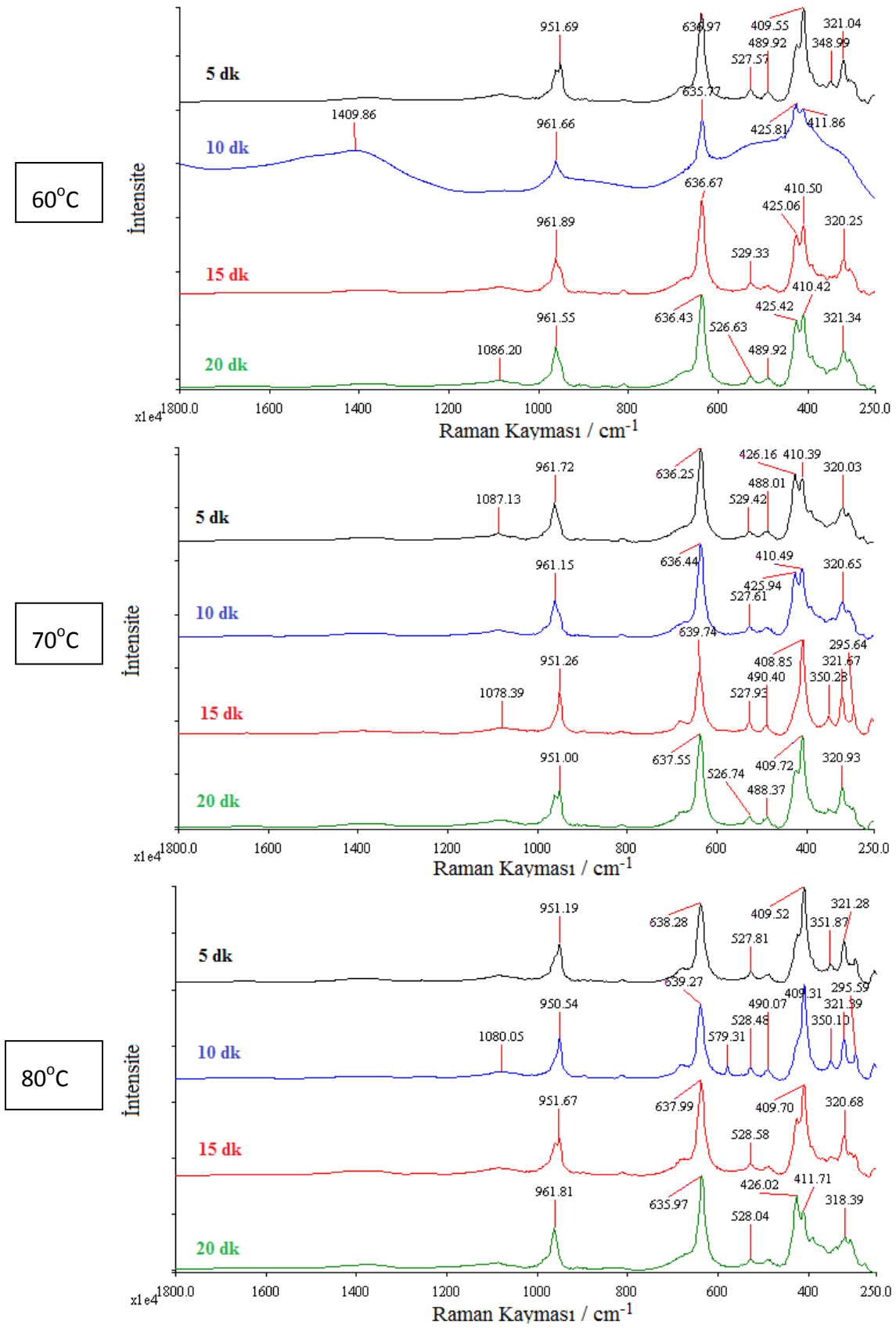
Şekil EK-B. 1 Y₁: M-B ile 80°C, 90°C ve 100°C’de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



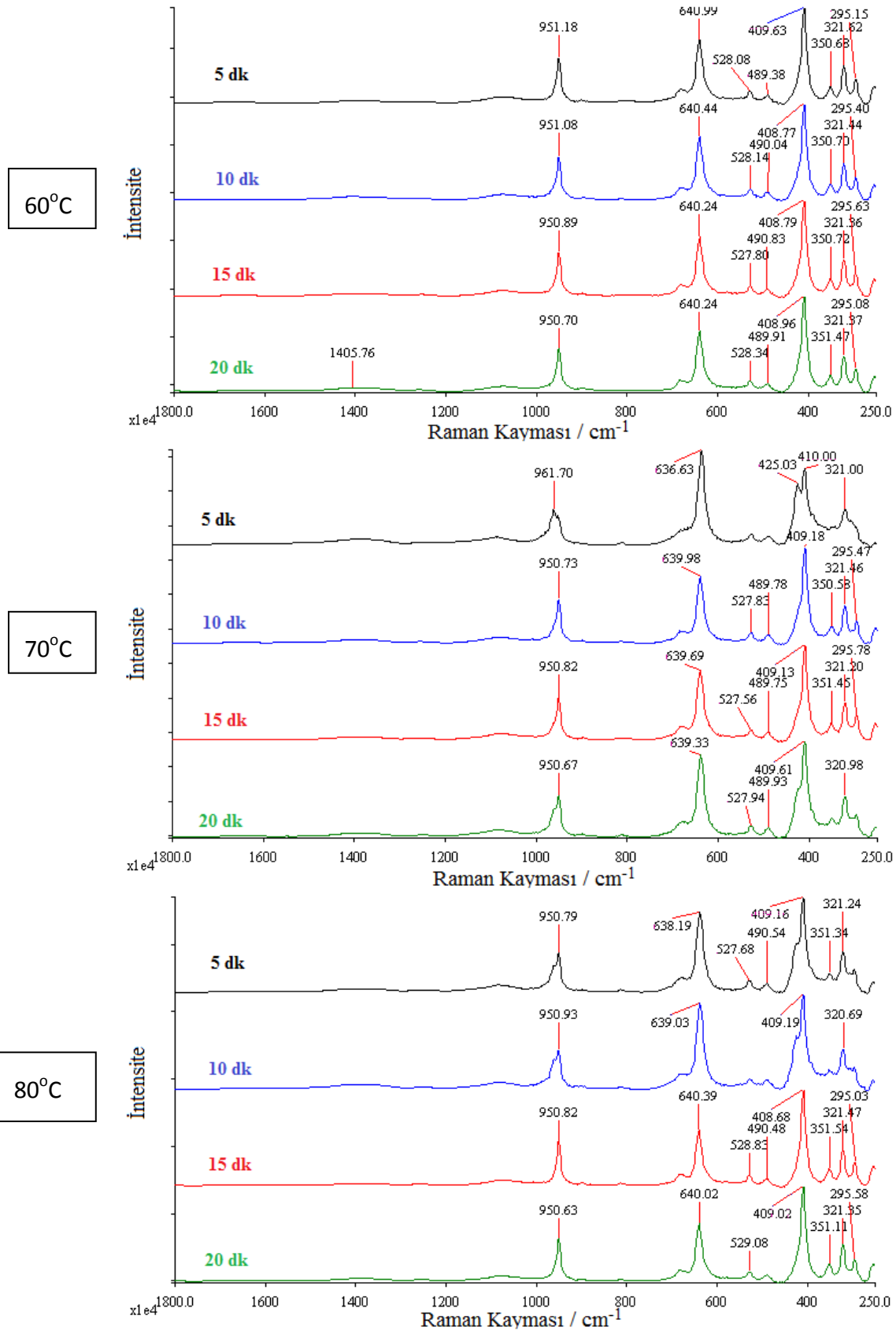
Şekil EK-B. 2 Y₁: A-H ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



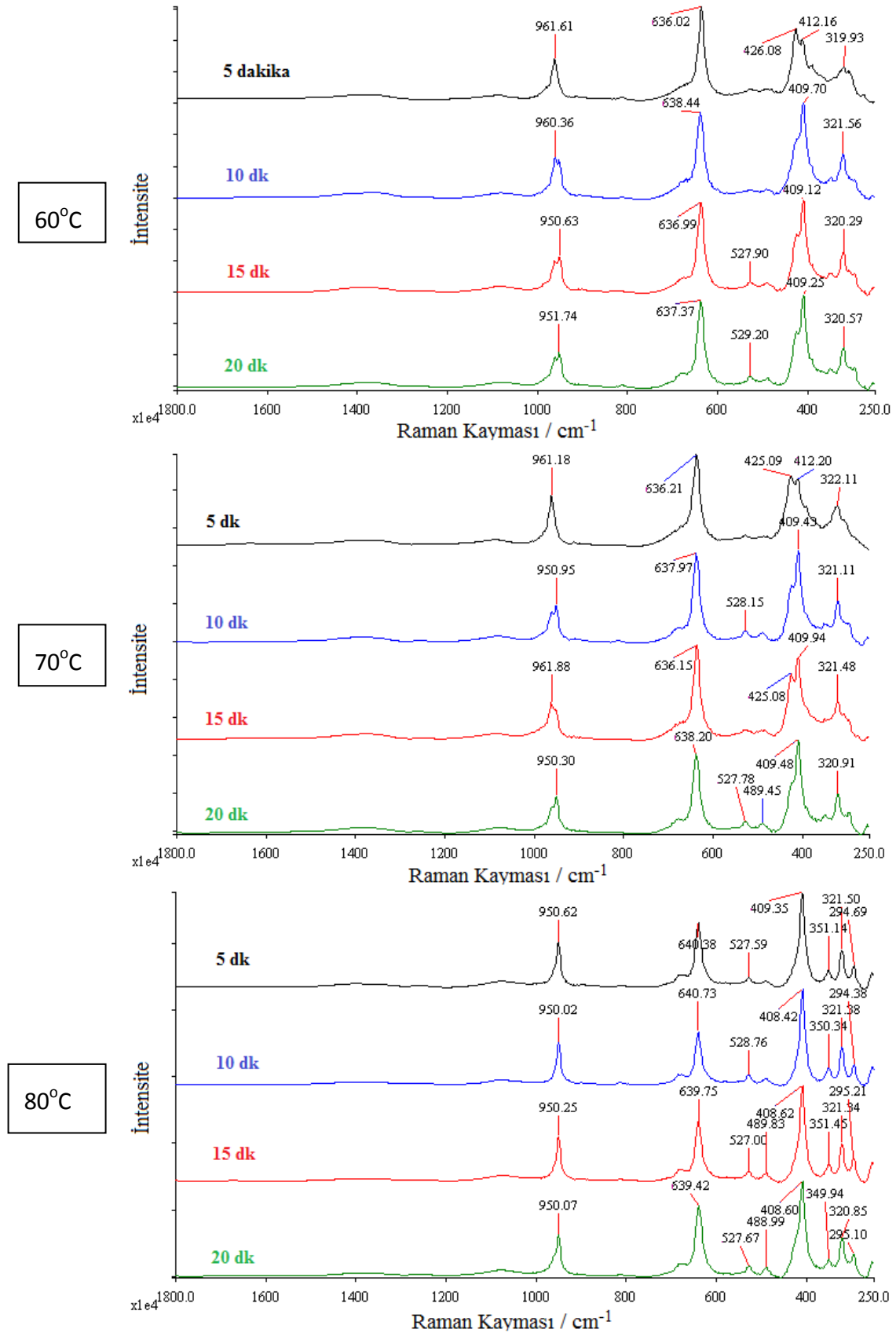
Şekil EK-B. 3 Y₁: A-B ile 80°C, 90°C ve 100°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



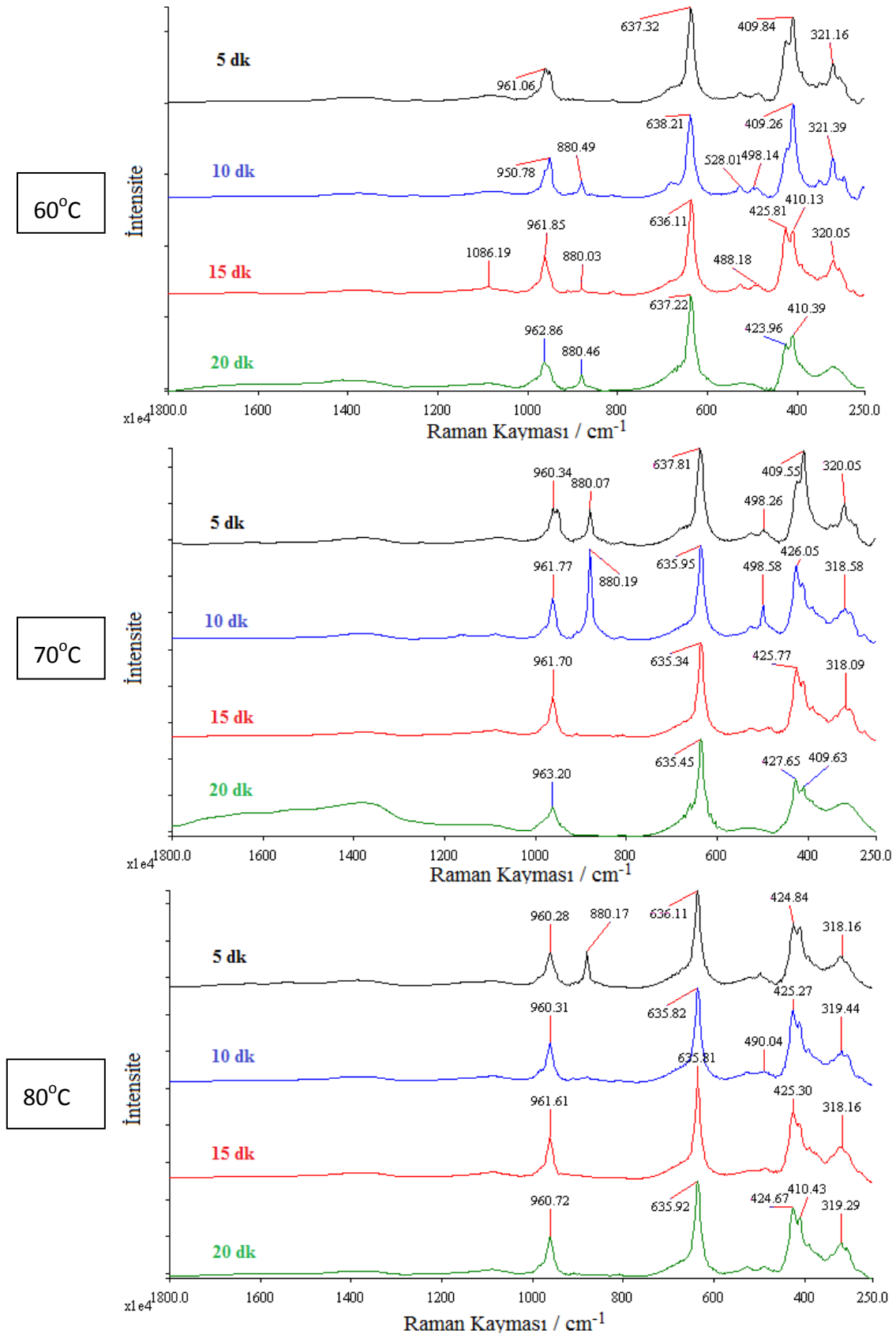
Şekil EK-B. 4 Y₂: M-H ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



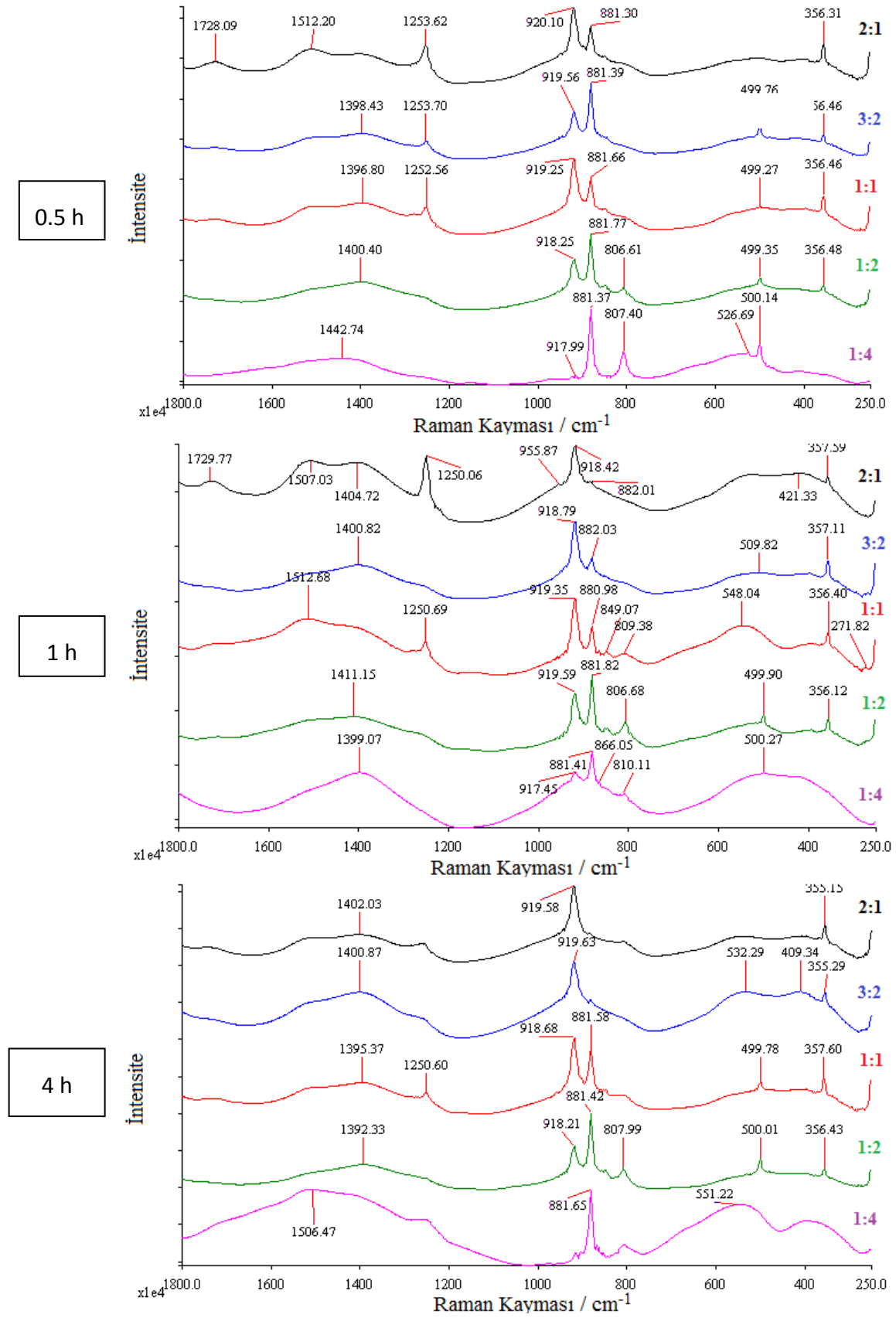
Şekil EK-B. 5 Y₂: M-B ile 60°C, 70°C ve 80°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



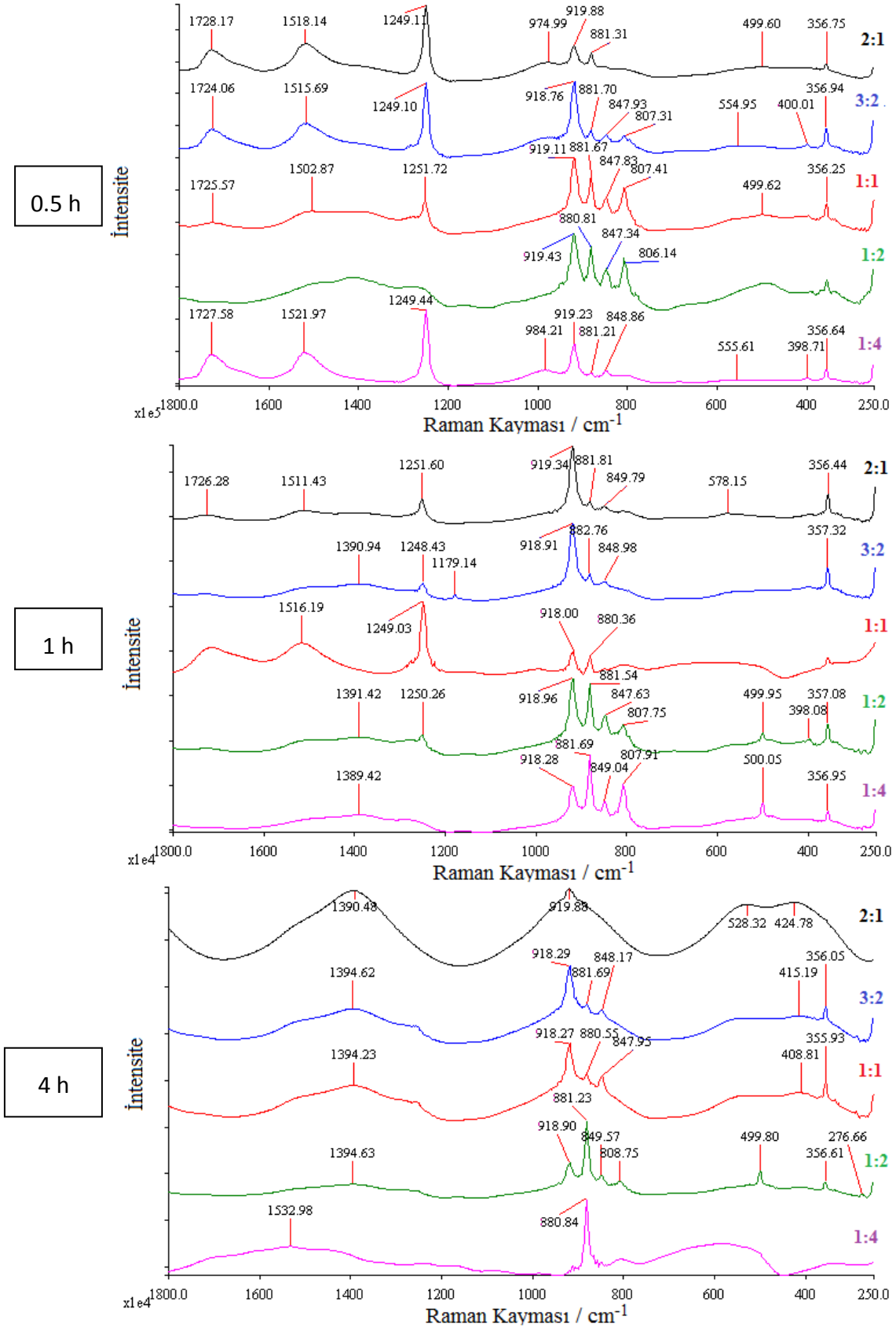
Şekil EK-B. 6 Y₂: A-H ile 60°C, 70°C ve 80°C’de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



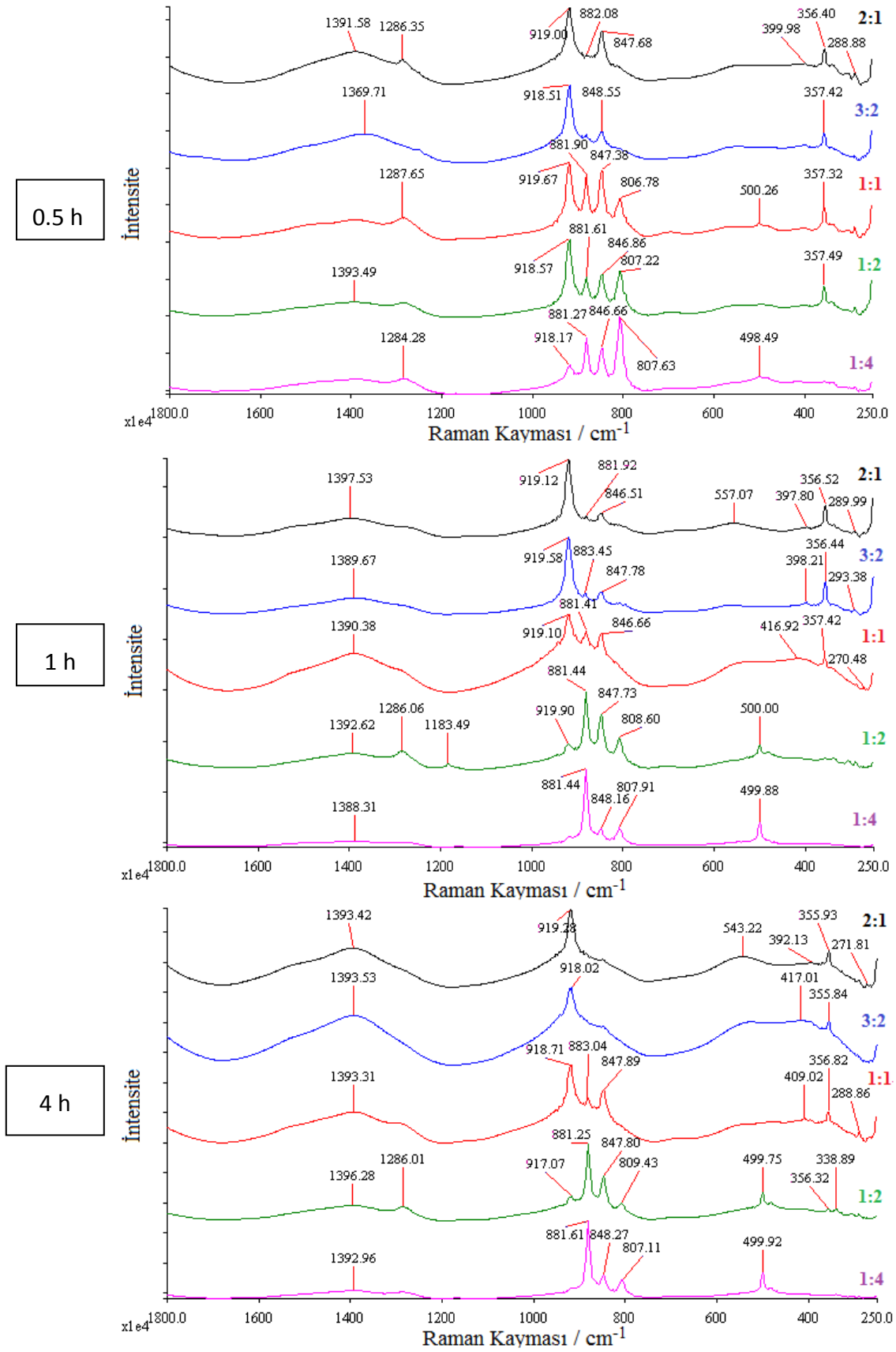
Şekil EK-B. 7 Y₂: A-B ile 60°C, 70°C ve 80°C’de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



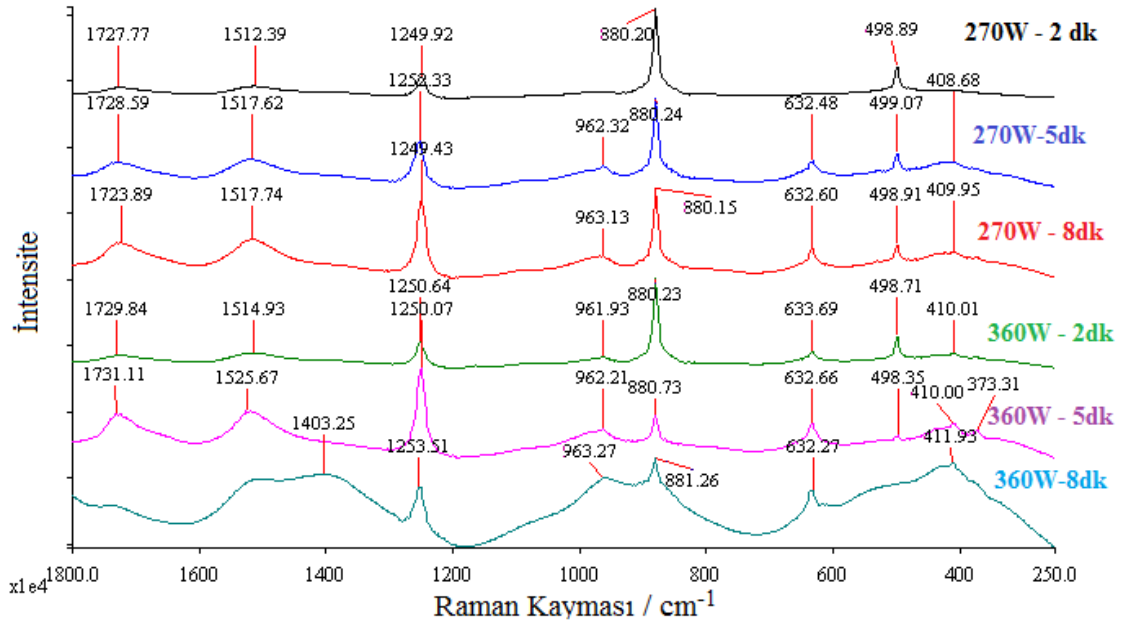
Şekil EK-B. 8 Y₃: M-B ile 800°C'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



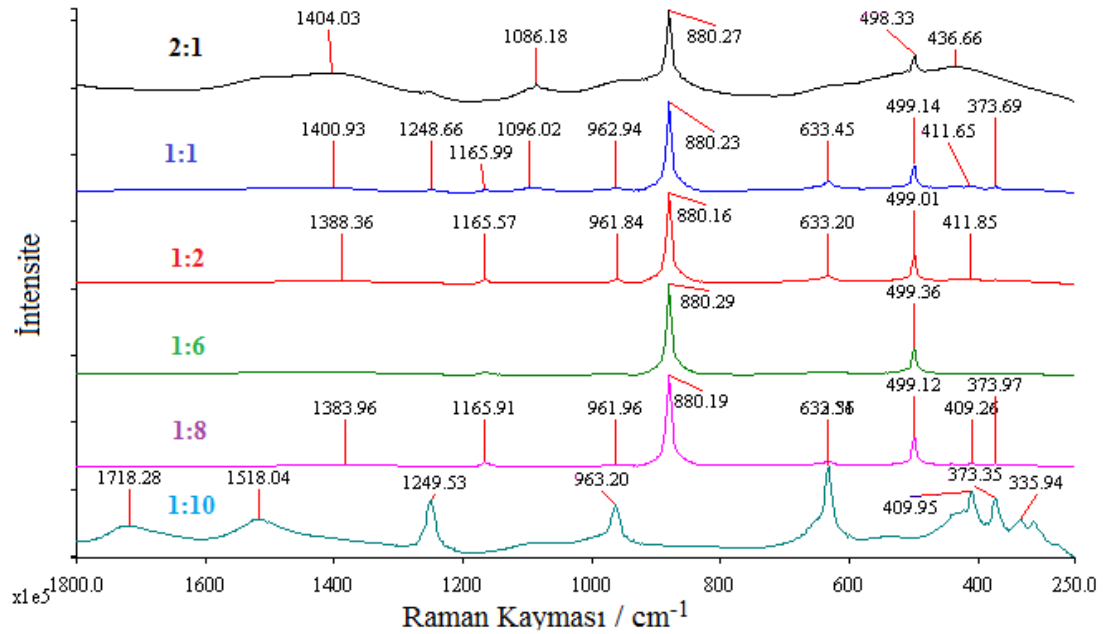
Şekil EK-B. 9 Y_3 : M-B ile 900°C 'de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



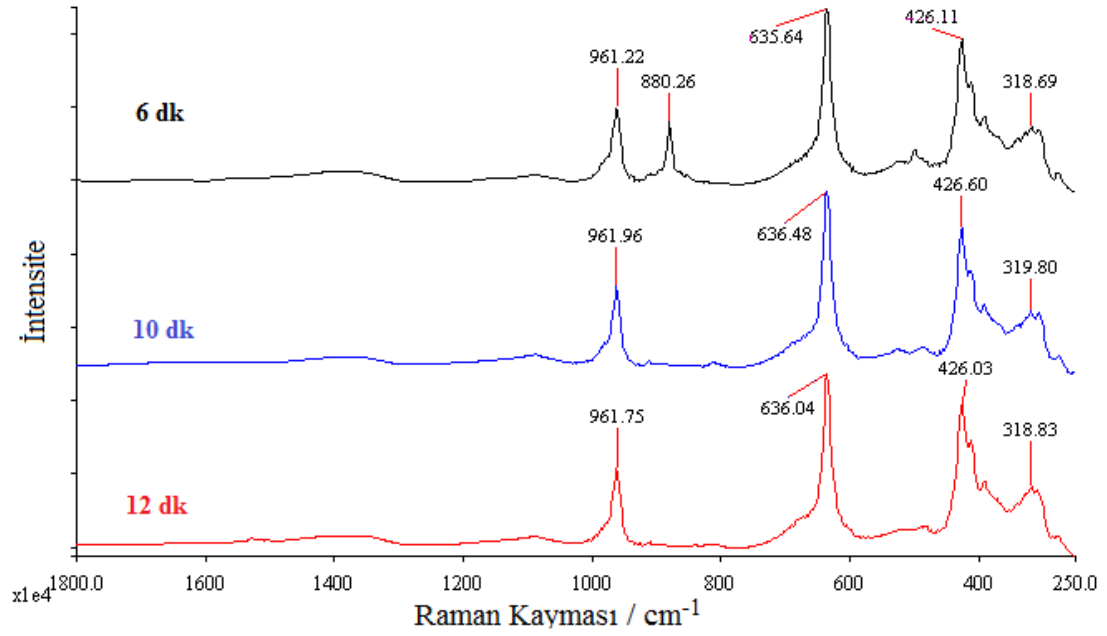
Şekil EK-B. 10 Y₃: M-B ile 1000°C’de sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



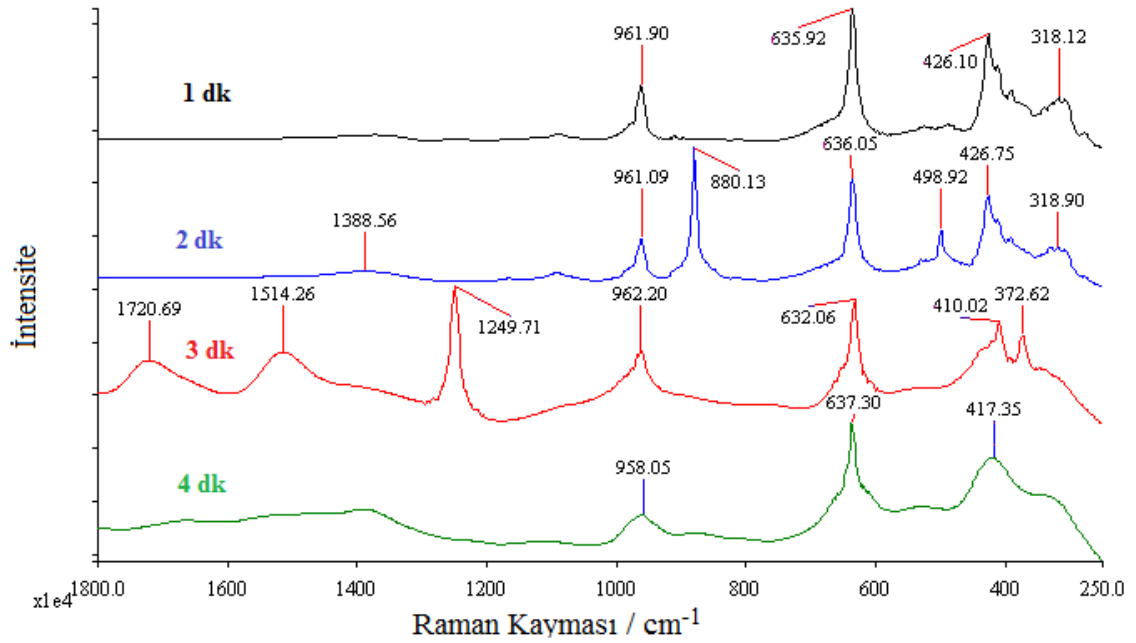
Şekil EK-B. 11 Y_4 : M-H ile 270W, 360W güçte ve 1:1 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



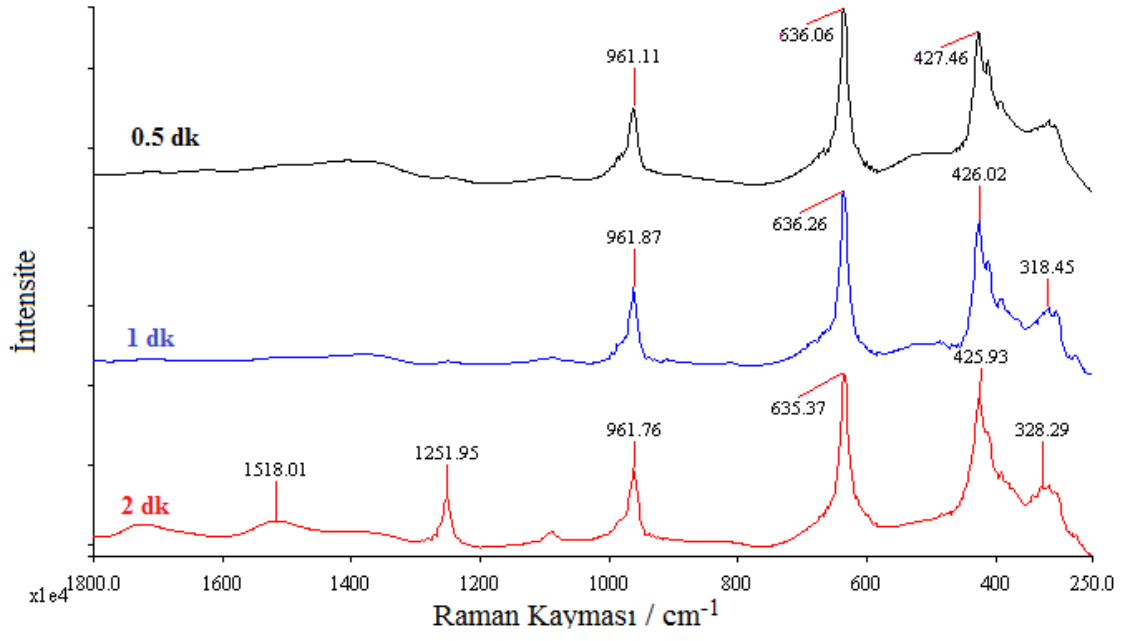
Şekil EK-B. 12 Y_4 : M-H ile 270W güçte, 8 dk'da sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



Şekil EK-B. 13 Y_4 : M-H ile 270W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



Şekil EK-B. 14 Y_4 : M-H ile 360W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları



Şekil EK-B. 15 Y₄: M-H ile 600W güçte ve 1:4 mol oranında sentezlenen magnezyum boratların Raman spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Azmi Seyhun KIPÇAK
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.07.1980 / İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : seyhunkipcak@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Y. Lisans	İşletme (İng) - MBA	Bilgi Üniversitesi	2004
Lisans	Kimya Mühendisliği (İng)	Ege Üniversitesi	2002
Lise	Fen	Özel Kültür Fen Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2007	İstanbul Kültür Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale (SCI/SCI-exp)

1. [Kipcak, A.S.](#), Gurses, P., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2013). "Characterization of Boron Carbide Particles and Its Shielding Behavior Against Neutron Radiation", Energy Conversion and Management (Basimda).
2. Ismail, O., [Kipcak, A.S.](#) ve Piskin, S., (2012). "Modeling of Absorption Kinetics of Poly(Acrylamide) Hydrogels Crosslinked by EGDMA and PEGDMA's", Research on Chemical Intermediates, ISSN 0922-6168, DOI 10.1007/s11164-012-0604-z.
3. Moroydor Derun, E. ve [Kipcak, A.S.](#), (2012). "Characterization of Some Boron Minerals Against Neutron Shielding and 12 Year Performance of Neutron Permeability", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, ISSN 0236-5731, DOI 10.1007/s10967-011-1528-6, 292:2: 871-878.

Makale (Diğer Uluslararası Hakemli Dergiler)

1. Piskin, M.B., [Kipcak, A.S.](#), Dere Ozdemir, O. ve Moroydor Derun, E., (2013). "Determination of Boron in Black and Herbal Teas", Advanced Science Letters (Basimda).
2. Piskin, M.B., Dere Ozdemir, O., [Kipcak, A.S.](#), Tugrul, N. ve Moroydor Derun, E. (2013). "Some Essential Element Concentrations of Turkish Rosehip Teas", Advanced Science Letters (Basimda).
3. [Kipcak, A.S.](#), Senberber, F.T., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011). "Solid State Synthesis of Magnesium Borates at 800°C from Periclase and Sassolite", International Review of Chemical Engineering (IRECHE), ISSN 2035-1763, 3:6: 750-754.
4. [Kipcak, A.S.](#), Senberber, F.T., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011). "Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and H₃BO₃ at 80°C", 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, pp.47-55, November 2011.
5. [Kipcak, A.S.](#), Yilmaz Baysoy, D., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011) "Characterization of the Kurnacovite Mineral and its Absorption Behavior due to Neutron Radiation", 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, November: 38-46.
6. [Kipcak, A.S.](#), Yilmaz Baysoy, D., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2011). "The Evaluation of the Neutron Radiation Absorption Capacities of Inderite Minerals", 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, November: 28-38.
7. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2010). "Evaluation of Tincalconite as a Neutron Shielding Material and Confront with Borax and

Colemanite”, International Review of Chemical Engineering Rapid Communications (IRECHE), ISSN 2035-1755, 2:7: 845-851.

8. Dere Ozdemir, O., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M. B., (2010). “The Analysis of the Boron Amounts in Coffees By The Method of ICP-OES”, International Review of Chemical Engineering Rapid Communications (IRECHE), ISSN 2035-1755, 2:2: 326-328.
9. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2010). “Characterization and Evaluation of Borax as a Neutron Shielding Material”, 2009 Annual Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, USBN: 978-0-9806811-3-0, March: 149-156.
10. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2010). “The Evaluation of the Secondary Ulexite Mineral as a Neutron Shielding Material”, International Review of Chemical Engineering Rapid Communications (IRECHE), ISSN 2035-1755 2:1: 115-122.

Makale (Ulusal Hakemli Dergiler)

1. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2013). M.B “Evaluation Of Hydrated Calcium Borate Minerals with Neutron Absorption Properties”, Chimica Acta Turcica (Basımda).

Bildiri (Uluslararası-Tam Metin)

1. Moroydor Derun, E., [Kipcak, A.S.](#), Dere Ozdemir, O. ve Piskin M.B., (2012). “Cr, Fe and Se Contents of the Turkish Black and Green Teas and the Effect of Lemon Addition” ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, 28-29 November 2012, Paris.
2. Moroydor Derun, E., [Kipcak, A.S.](#), Gurel, S.E. ve Piskin, S., (2012). “Microwave Assisted Solid-State Synthesis of Magnesium Borate Hydrates at 270W”, ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, 28-29 November 2012, Paris.
3. [Kipcak, A.S.](#), Senberber, F.T., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S. (2012). “Evaluation of the Magnesium Wastes with Boron Oxide in Magnesium Borate Synthesis”, ICEBESE 2012: International Conference on Environmental, Biological, and Ecological Sciences, and Engineering, 25-26 July 2012, Amsterdam.
4. [Kipcak, A.S.](#), Dere Ozdemir O, Moroydor Derun, E. ve Piskin, M.B. (2012). “Lemon Effect on Some Elements in Turkish Teas”, ICFAE 2012: International Conference on Food and Agricultural Engineering, 25-26 July 2012, Amsterdam.
5. [Kipcak, A.S.](#), Baran Acarali, N., Kolemen, S., Tugrul, N., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2012). “Study on Characterization of Tuncbilek Fly Ash”, ICESE 2012: International Conference on Environmental Science and Engineering, 25-26 July

2012, Amsterdam.

6. [Kipcak, A.S.](#), Gurses, P., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2012). "Characterization of Boron Carbide Particles and its Shielding Behavior Against Neutron Radiation", III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resources (Nurer 2012), 20-23 May 2012, İstanbul.
7. [Kipcak, A.S.](#), Senberber, F.T., Yilmaz Baysoy, D., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2012). "Characterization of the Synthesized Admontite Mineral and Investigation of its Neutron Permeability", III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resources (Nurer 2012), 20-23 May 2012, İstanbul.
8. Moroydor Derun, E. ve [Kipcak, A.S.](#), (2011)., "Neutron Absorption Capabilities of Turkish Colemanite Minerals", 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2011), 07-09 May 2011, Bangkok.
9. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin S., (2010). "Characterization and Investigation of the Primary and Secondary Ulexite Minerals Against Neutron Radiation", 2nd International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources, 04-07 July 2010, Ankara.
10. Moroydor Derun, E., [Kipcak, A.S.](#) ve Dere Ozdemir, O., (2010). "The Determination of the Boron Amounts of Teas That Are Sold In Turkey by Using the ICP-OES Technique", World Congress on Engineering (WCE 2010), 30 June-2 July 2010, London.
11. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2010). "Investigation on the Neutron Absorption of Boron Minerals", The Fourth International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST), 25-26 May 2010, Ege University, İzmir.
12. [Kipcak, A.S.](#) ve Demircioglu, M., (2010). "Activity Coefficient Calculation Based on the Method UNIFAC", The Fourth International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST), 25-26 May 2010, Ege University, İzmir.
13. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2009). "Evaluation of Borax as a Neutron Shielding Material and confront with Colemanite", 2009 Multilingual Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering (2009 ICCMME) with Virtual Participation, 07-20 December 2009, Melbourne, Australia.
14. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Piskin, M.B. ve Tugrul, N., (2009). "The Evaluation of the Inyoite Mineral as a Neutron Shielding Material", 3rd Balkan Mining Congress, 01-03 October 2009, İzmir.
15. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin, M.B., (2009). "Betonda Pandermit'in ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Nükleer Soğurma Amaçlı Değerlendirilmesi", 7th International Mineral Symposium and Exhibition, 25-27 February 2009, Kuşadası.

16. [Kipcak, A.S.](#), Piskin, M.B., Tugrul, N. ve Moroydor Derun, E., (2009). “Üleksit’in ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) Nükleer Soğurma Amacıyla Beton Üretiminde Kullanılması”, 7th International Mineral Symposium and Exhibition, 25-27 February 2009, Kuşadası.
17. Sarier, N., Onder, E. ve [Kipcak, A.S.](#), (2007). “Design and Development of a Transport Box with Dynamic Thermal Management Capability”, Fifth International Congress and Exhibition on Packaging, İzmir Tepekule Congress and Exhibition Center, 22-24 October 2007, İzmir.
18. Sarier, N., Onder, E. ve [Kipcak, A.S.](#), (2006). “Computer Modeling of Dynamic Thermal Management in Buildings”, Seventh International Congress On Advances in Civil Engineering Proceedings, Yıldız Technical University, 11-13 October 2006, İstanbul.

Bildiri (Uluslararası-Özet/Poster)

1. [Kipcak, A.S.](#), Dere Ozdemir, O., Hafizoglu, S., Moroydor Derun, E. ve Piskin, M.B., (2011). “Determination Of Some Essential Element Concentrations in Turkish Teas”, The 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 15-18 November 2011, Barcelona (Poster).
2. [Kipcak, A.S.](#), Senberber, F.T., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2011). “Characterization of Magnesium Borate Hydrates, Produced from MgO and H_3BO_3 at 80^{oC}, for Two Different Drying Temperatures”, The 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 15-18 November 2011, Barcelona (Poster).
3. Yilmaz Baysoy, D., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2011). “Comparison of Experimental and Numerical Studies of the Thermal Neutron Absorption Coefficients for Kurnakovite”, 28th International Physics Congress, 06-09 September 2011, Bodrum. pp. 699 (Poster).
4. Dilsizoglu, N., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2010). “A Review Study on the Production of B_4C ”, The Fourth International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST), 25-26 May 2010, Ege University, İzmir, Turkey (Poster).

Bildiri (Ulusal-Tam Metin)

1. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E., Piskin, M.B. ve Tugrul, N., (2009). “Pandemit ve Üleksit’in Nötron Zırh Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi ve Kolemanit ile Kıyaslanması”, Uluslararası Katılımlı Nükleer ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, 28-29 Eylül 2009, Ankara.

Bildiri (Ulusal-Özet/Poster)

1. [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Farklı Bor Kaynaklarının Termal Koşullarda (800^{oC}) Üretilen Magnezyum Boratların Oluşumuna Etkisi”, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim 2012, Muğla (Özet).

2. Senberber, F.T., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “80°C’de Hidrotermal Koşullarda Magnezyum Oksit ve Bor Oksitten Magnezyum Borat Üretimi ve Reaksiyon Süresinin Üretime Etkisi”, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim 2012, Muğla (Özet).
3. Kaplan, A, Hacikoglu M., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Magnezyum Borat Minerallerinin Düşük Sıcaklıkta (60°C) Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Sentez Ürünlerinin Karakterizasyon Çalışmaları”, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim 2012, Muğla (Özet).
4. Ibroška, T., [Kipcak, A. S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Klor İçerikli Magnezyum Borat Minerallerinin Katı Hal Yöntemi ile 600°C Sıcaklıkta Üretimi ve Konsantrasyon Farkının Üretim Üzerine Etkisi”, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim 2012, Muğla (Özet).
5. Gurel, S.E., [Kipcak, A. S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Klor İçerikli Magnezyum Borat Üretiminde 1000°C’deki Kalsinasyon Süresinin Üretime Etkisi”, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim 2012, Muğla (Özet).
6. Yalcin, T., Altunay, B., [Kipcak, A. S.](#), Dere Ozdemir, O., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Bergamut Çayında Demir Element İçeriğinin İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi Kullanılarak Belirlenmesi”, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim 2012, Muğla (Özet).
7. Aygun, A., Gurses P., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2011). “İleri Teknoloji Ürünü Olan Bor Karbür’ün Alternatif Metotlar İle Üretilmesi, Bir Derleme Çalışması”, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-1), 12-14 Mayıs 2011, Çorum, (Poster).
8. Gurses, P., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2011). “Karbotalmal Metodu İle Yüksek Teknoloji Ürünü Olan B₄C Üretimi, Bir Derleme Çalışması”, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-1), 12-14 Mayıs 2011, Çorum, (Poster).
9. Sogukkanli, S., [Kipcak, A.S.](#), Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., (2011). “Teknik Seramik Bir Malzeme Olan Bor Nitrür’ün Üretim Teknolojileri, Bir Derleme Çalışması”, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-1), 12-14 Mayıs 2011, Çorum (Poster).
10. Sarier, N. ve [Kipcak, A.S.](#), (2007). “Türkiye’de Mühendislik Birinci Sınıf Öğrencilerinin Kimya Öğretimine Yaklaşımları”, 1 Ulusal Kimya Sempozyumu, 20-22 Haziran 2007, İstanbul, Türkiye.

Proje (Devam Eden)

1. Farklı Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi (KAP), Proje no:

2012-07-01-KAP03, 15.11.2012 - 15.11.2015, Araştırmacı.

2. Hidrojen Depolama için Amonyum Boran (NH_3BH_3) Üretimi ve Proses Optimizasyonu, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), Proje no: 2012.Ç0324, 15.03.2012 - 15.12.2012, Araştırmacı.
3. Farklı Bölgelerden Alınan Uçucu Küllerin Ağır Metal İyonlarının Adsorbansı Üzerinde Etkilerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi (KAP), Proje no: 2011-07-01-KAP01, 09.05.2011 - 09.05.2014, Araştırmacı.

Proje (Biten)

1. Bor Katkılı Yarı İletken Alaşımlar Kullanılarak Nanokompozit ve Nanokristal Malzemelerin Üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi (BAP), Proje no: 29-07-01-03, 04.05-2009 - 04.05.2012, Araştırmacı.
2. Düşük Maliyetli Yüksek Verimli Hidrofobik ve Nano Yapılı Yeni inko Borat Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi (ODAP), Proje no: 29-07-01-ODAP02, 15.05.2010 - 08.10.2012, Araştırmacı.